Karakterizacija procjedne vode s odlagališta komunalnog otpada Bikarac Šibensko-kninske županije

Gavrić, Kristina

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:072765

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

KARAKTERIZACIJA PROCJEDNE VODE S ODLAGALIŠTA KOMUNALNOG OTPADA BIKARAC ŠIBENSKO-KNINSKE ŽUPANIJE

DIPLOMSKI RAD

KRISTINA GAVRIĆ

Mat. br. 181

Split, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA

KARAKTERIZACIJA PROCJEDNE VODE S ODLAGALIŠTA KOMUNALNOG OTPADA BIKARAC ŠIBENSKO-KNINSKE ŽUPANIJE

DIPLOMSKI RAD

KRISTINA GAVRIĆ
Mat. br. 181

Split, listopad 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIROMENTAL PROTECTION

CHARACTERIZATION OF LANDFILL LEACHATE FROM MUNICIPAL WASTE LANDFILL BIKARAC OF ŠIBENIK-KNIN COUNTY

DIPLOMA THESIS

KRISTINA GAVRIĆ
Parent number: 181
Split, October 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije: Zaštita okoliša

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Tema rada je prihvaćena na 3. Sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta od 29.11.2017.

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

KARAKTERIZACIJA PROCJEDNE VODE S ODLAGALIŠTA KOMUNALNOG OTPADA BIKARAC ŠIBENSKO-KNINSKE ŽUPANIJE

Kristina Gavrić, broj indeksa181

Sažetak:

U radu je provedena karakterizacija uzorka procjedne vode s odlagališta komunalnog otpada Bikarac u Šibensko-kninskoj županiji. Karakterizacija je obuhvatila ispitivanje fizikalnih, kemijskih i bioloških pokazatelja (boja, pH, električna provodnost, mutnoća, ukupno raspršene tvari, ukupno otopljene tvari, BPK_5, KPK_{Cr}, dušik po Kjeldahlu, amonijakalni dušik, ukupni fosfor, Cl^-, CN^-, fenoli, As, Cr, Hg, Ni, Cu, Zn, Pb, ukupni koliformi) te izračunavanje indeksa onečišćenja procjedne vode. Dobiveni rezultati, pH=8,5, BPK_5=28 mg O_2/L, KPK_{Cr}=2060 mg O_2/L, BPK_5/KPK_{Cr}=0,014 i visoke koncentracije amonijaka i dušika po Kjeldahlu ukazuju da je procjedna voda stabilizirana te sadrži visoke koncentracije biološki nerazgradljivih tvari. Izračunati indeks onečišćenja procjedne vode u iznosu od 16,626 ukazuje da je procjedna voda relativno stabilizirana.

Ključne riječi: odlagalište otpada, procjedne vode, karakterizacija procjedne vode

Rad sadrži: 46 stranica, 7 slika, 7 tablica, 34 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović - predsjednica
2. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - član
3. Dr. sc. Marin Ugrina – član - mentor

Datum obrane: 16. listopada 2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology in Split
Graduate study of Chemical Technology: Enviromental Protection

Scientific area: Technical science
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 3 from 29th November 2017.

Mentor: PhD Marin Ugrina, Research Associate
Technical assistance: PhD Marin Ugrina, Research Associate

CHARACTERIZATION OF LANDFILL LEACHATE FROM MUNICIPAL WASTE LANDFILL BIKARAC OF ŠIBENIK-KNIN COUNTY

Kristina Gavrić, index number 181

Abstract:

In this paper, characterization of the leachate from the municipal waste landfill Bikarac in Šibenik-Knin County is conducted. The characterization included examination of physical, chemical and biological parameters (colour, pH, electrical conductivity, turbidity, total suspended solids, total dissolved solids, BOD_5, COD_{Cr}, Kjeldahl nitrogen, ammonia nitrogen, total phosphorus, Cl^-, CN^-, phenol, As, Cr, Hg, Ni, Cu, Zn, Pb and total coliforms) and calculation of the pollutant pollution index. The obtained results of pH=8,5, BOD_5=28 mg O_2/L, COD_{Cr}=2060 mg O_2/L, BOD_5/COD_{Cr}=0.014 and high concentrations of ammonia and Kjeldahl nitrogen indicate that the landfill leachate is stabilized and contains high concentrations of bio-nondegradable substances. The calculated contamination index of landfill leachate equals 16,626, which indicates that the leachate is relatively stabilized.

Keywords: waste landfill, landfill leachate, characterization of landfill leachate

Thesis contains: 46 pages, 7 figures, 7 tables, 34 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD Nediljka Vukojević Medvidović, Full professor - chair person
2. PhD Miroslav Labor, Associate professor - member
3. PhD Marin Ugrina, Research Associate - supervisor

Defence date: October 12 2018

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

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

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

Zahvaljujem se mentoru dr. sc. Marinu Ugrini koji je svojim znanstvenim i stručnim savjetima oblikovao ideju te mi pomogao pri izradi ovog diplomskog rada.
Najveća hvala mojoj obitelji na bezuvjetnoj potpori, strpljenju i vjeri u mene tijekom studiranja.

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

ZADATAK

1. Uzorkovati procjednu vodu s odlagališta otpada Bikarac, 26. i 27. travnja 2017.
2. Odrediti fizikalne, kemijske i biološke pokazatelje procjedne vode.
3. Rezultate fizikalnih, kemijskih i bioloških pokazatelja usporediti s graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari procjednih voda iz odlagališta neopasnog otpada propisanih Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 80/13, za ispust u površinske vode i u sustav javne odvodnje.
4. Rezultate fizikalnih, kemijskih i bioloških pokazatelja usporediti s vrijednostima pokazatelja karakterističnim za starost odlagališta.
5. Izračunati indeks onečišćenja procjednih voda odlagališta otpada Bikarac prema Kumaru i Alappatu te izvesti zaključke.

SAŽETAK

U radu je provedena karakterizacija uzorka procjedne vode s odlagališta komunalnog otpada Bikarac u Šibensko-kninskoj županiji. Karakterizacija je obuhvatila ispitivanje fizikalnih, kemijskih i bioloških pokazatelja (boja, pH, električna provodnost, mutnoća, ukupno raspršene tvari, ukupno otopljene tvari, BPK_5, KPK_{Cr}, dušik po Kjeldahlu, amonijakalni dušik, ukupni fosfor, Cl^-, CN^-, fenoli, As, Cr, Hg, Ni, Cu, Zn, Pb, ukupni koliformi) te izračunavanje indeksa onečišćenja procjedne vode. Dobiveni rezultati, pH=8,5, BPK_5=28 mg O_2/L, KPK_{Cr}=2060 mg O_2/L, BPK_5/KPK_{Cr}=0,014 i visoke koncentracije amonijaka i dušika po Kjeldahlu ukazuju da je procjedna voda stabilizirana te sadrži visoke koncentracije biološki nerazgradljivih tvari. Izračunati indeks onečišćenja procjedne vode u iznosu od 16,626 ukazuje da je procjedna voda relativno stabilizirana.

Ključne riječi: odlagalište otpada, procjedne vode, karakterizacija procjedne vode

SUMMARY

In this paper, characterization of the leachate from the municipal waste landfill Bikarac in Šibenik-Knin County is conducted. The characterization included examination of physical, chemical and biological parameters (colour, pH, electrical conductivity, turbidity, total suspended solids, total dissolved solids, BOD_5, COD_{Cr}, Kjeldahl nitrogen, ammonia nitrogen, total phosphorus, Cl^-, CN^-, phenol, As, Cr, Hg, Ni, Cu, Zn, Pb and total coliforms) and calculation of the pollutant pollution index. The obtained results of pH=8,5, BOD_5=28 mg O_2/L, COD_{Cr}=2060 mg O_2/L, BOD_5/COD_{Cr}=0.014 and high concentrations of ammonia and Kjeldahl nitrogen indicate that the landfill leachate is stabilized and contains high concentrations of bio-nondegradable substances. The calculated contamination index of landfill leachate equals 16,626, which indicates that the leachate is relatively stabilized.

Keywords: waste landfill, landfill leachate, characterization of landfill leachate

SADRŽAJ

UVOD……...1

1. OPĆI DIO……..……...2

1.1. Otpad……...…….....3

1.2. Gospodarenje otpadom…….……..4

1.3. Odlagalište otpada……..…….6

1.3.1. Odlagalište otpada Bikarac 9

1.3.2. Procesi koji se odvijaju na odlagalištu komunalnog otpada ..... …….11

1.4. Procjedne vode……..…13

1.5. Metode obrade procjednih voda……..14

1.5.1. Fizikalne metode 15

1.5.2. Fizikalno-kemijske metode 15

1.5.3. Biološke metode..... 17

1.5.4. Membranske metode 18

1.5.5. Elektrokemijske metode..... 19

2. EKSPERIMENTALNI DIO I REZULTATI 20

2.1. Uzorkovanje procjedne vode ……...21

2.2. Fizikalna, kemijska i mikrobiološka analiza procjedne vode…….…….21

3. RASPRAVA 27

3.1. Fizikalna, kemijska i mikrobiološka karakterizacija procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac……..28

3.1.1. Usporedba pokazatelja procjedne voda s odlagališta otpada Bikarac s vrijednostima pokazatelja klasificiranim prema starosti odlagališta…..…33

3.1.2. Osvrt na fizikalnu, kemijsku i mikrobiološka karakterizaciju procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac……...34

3.2. Ocjena kakvoće procjedne vode odlagališta otpada Bikarac preko indeksa onečišćenja odlagališta……...…35

3.2.1. Izračunavanje indeksa onečišćenja procjednih voda prema Kumaru i Alappatu..... ….35

4. ZAKLJUČAK 41

5. LITERATURA..... 43

UVOD

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

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

Odlagališta otpada su bioreaktori u kojima se otpad razgrađuje pri čemu nastaju procjedne vode i odlagališni plinovi. Pri tome se razgradnja otpada odvija sukcesivno kroz aerobnu, kiselu, inicijalnu metanogenu te stabilnu metanogenu fazu, a nastaju procjedne vode različitog kemijskog sastava. Stoga će odabir metode obrade procjednih voda ovisiti o starosti odlagališta.

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

U ovom radu će se ispitati fizikalni, kemijski i biološki pokazatelji procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac te će se usporediti s graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari procjednih voda iz odlagališta neopasnog otpada propisanih Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda kao i s vrijednostima pokazatelja karakterističnim za starost odlagališta. Rezultati će dati uvid o učinkovitosti postojeće metode obrade procjedenih voda na odlagalištu kao i eventualne procjene korištenja drugih metoda obrade.

1. OPĆI DIO

1.1. Otpad

Otpad se definira kao tvar ili predmet koju neki posrednik odbacuje, namjerava ili mora odbaciti. Nastaje kao posljedica ljudskih aktivnosti, a njegovo djelovanje može uzrokovati emisije u vode, zrak i tlo, koje mogu štetno utjecati na zdravlje ljudi i okoliš. Pojmovi „otpad“ i „smeće“ nisu istoznačnice te ih je potrebno razlikovati. Otpad je razvrstano smeće, koje se primjenom različitih tehnika prerade može gotovo potpuno iskoristiti, a „smeće“ je mješavina neodgovorno odbačenih otpadnih tvari. Otpad se razvrstava ovisno o njegovim svojstvima te mjestu nastanka.[1]

Ovisno o svojstvima otpada, dijelimo ga na opasni, neopasni i inertni.[2-4]

Opasni otpad je po svojstvima eksplozivan, zapaljiv, kancerogen, nadražljiv, infektivan, toksičan, mutagen, ekotoksičan, itd. Nastaje u gospodarskim djelatnostima, prvenstveno industriji, dok manje količine nastaju u kućanstvima, poput ulja, boja, lakova, baterija, akumulatora, lijekova, itd.

Neopasni otpad je otpad koji nema svojstva opasnog otpada.

Inertni otpad je otpad koji ne podliježe značajnim fizikalnim, kemijskim ili biološkim promjenama. Nije topljiv, zapaljiv, reaktivan, biorazgradljiv, a time nije ni štetan za zdravlje ljudi i ekosustav.

Prema mjestu nastanka, otpad dijelimo na komunalni i proizvodni otpad.[2-5]

Komunalni otpad je otpad iz kućanstva te otpad iz proizvodne i/ili uslužne djelatnosti koji je po svojstvima i sastavu sličan otpadu iz kućanstva.

Proizvodni otpad je otpad koji nastaje u proizvodnim procesima u industriji, obrtu te drugim djelatnostima, a po sastavu i svojstvima se razlikuje od komunalnog otpada.

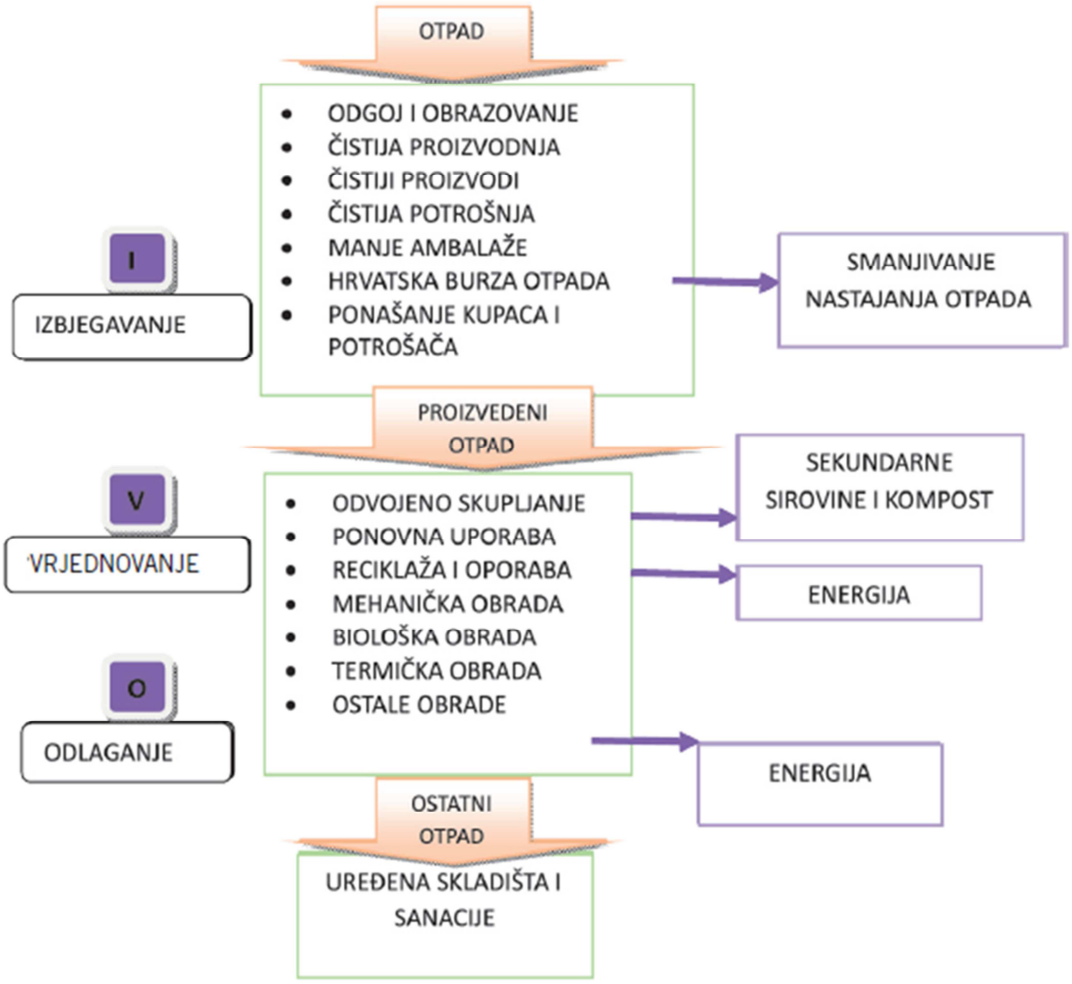
1.2. Gospodarenje otpadom

Gospodarenje otpadom je skup aktivnosti, odluka i mjera usmjerenih na sprječavanje nastanka otpada, smanjivanje njegove količine i/ili njegovog štetnog utjecaja na okoliš kroz sakupljanje, prijevoz, oporabu i zbrinjavanje otpada. Provodi se na način da se ljudsko zdravlje ne dovede u opasnost te da se ne upotrebljavaju postupci koji bi mogli na bilo koji način štetno djelovati na okoliš (pojava buke i neugodnih mirisa, rizik onečišćenja voda, zraka i tla, ugrožavanje biljnog i životinjskog svijeta, nastajanje eksplozija i požara, štetan utjecaj na kulturnu baštinu, estetske i prirodne vrijednosti).[1]

Suvremeni trend rješavanja problema s otpadom podrazumijeva primjenu cjelovitog sustava gospodarenja otpadom čija provedba u Republici Hrvatskoj obuhvaća hijerarhijski navedene mjere:[1,6]

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

Hijerarhija gospodarenja otpadom temelji se na *4R konceptu* čiji naziv dolazi od četiri engleske riječi: *Reduction*, *Reuse*, *Recycling* i *Recovery*, a u samoj Strategiji Republike Hrvatske usvojen je *IVO koncept* u kojem na vrh dolazi izbjegavanje nastajanja otpada, a potom slijedi vrednovanje i odlaganje otpada.[3,6] Na slici 1.1. prikazana je shema *IVO koncepata* gospodarenja otpadom.



Slika 1.1. Shematski prikaz *IVO koncepta.*[7]

Izbjegavanje nastanka otpada ima za cilj smanjiti količinu i štetna svojstva otpada na samom izvoru nastanka otpada, kako bi što manje otpada ušlo u sustav gospodarenja otpadom.

Vrednovanje otpada ima za cilj iskoristiti materijalna i energetska svojstva otpada za proizvodnju sekundarnih sirovina i energije u granicama tehničkih mogućnosti te ekološke i ekonomske dobrobiti.

Odlaganje ostatnog otpada kojeg nije moguće ni materijalno ni energetski iskoristiti te njegovo spaljivanje uz iskorištenje energije je zadnji korak *IVO koncepta.*

Dakle, cilj *IVO koncepta* je:[1,3]

- smanjivanje nastanka otpada
- smanjivanje količine otpada koji se odlaže na odlagalištima otpada tijekom primarnog odvajanja korisnog otpada
- smanjivanje udjela biorazgradljivog otpada u odloženom komunalnom otpadu
- smanjivanje negativnog utjecaja odloženog otpada na okoliš, klimu i ljudsko zdravlje
- gospodarenje proizvedenim otpadom prema principima održivog razvoja
- energetska oporaba otpada s ciljem proizvodnje korisne energije.

Konačni cilj je napuštanje odlaganja otpada i ostvarivanje tzv. koncepta nula otpada, čime ovaj sustav pretpostavlja dugoročnije prilagodbe društva i gospodarstva, a da bi se to postiglo potreban je stalni odgoj i obrazovanje svih građana te ciljanih grupa od prve zamisli sve do konačnog rješenja.

1.3. Odlagalište otpada

Zbrinjavanje otpada, odlaganjem na odlagališta otpada predstavlja najstariji i najzastupljeniji način tretiranja komunalnog otpada. Odlagalište otpada je građevina namijenjena odlaganju otpada na površinu ili ispod zemlje, pri čemu razlikujemo:[3]

- inertno odlagalište na kojem proizvođač otpada odlaže otpad na samom mjestu nastanka
- stalno odlagalište ili neki njegov dio koji se može iskoristiti za privremeno odlagalište otpada
- iskorištene površinske kopove ili dijelove nastale istraživanjima i/ili rudarskom eksploatacijom koji su pogodni za odlaganje otpada.

Odlagališta otpada se mogu kategorizirati prema veličini, svojstvima otpada, stanju aktivnosti, opremljenosti te kvaliteti izgradnje. Prema kvaliteti izgradnje, dijele se na nesanitarna i sanitarna odlagališta otpada.

Nesanitarna odlagališta, tzv. „smetlišta“ su neuređena odnosno nekontrolirana „divlja“ odlagališta otpada, koja ugrožavaju okoliš te nemaju svu potrebnu dokumentaciju pa kao takva nisu izgrađena prema zakonskoj regulativi.

Sanitarna odlagališta otpada su izgrađena prema zakonskim propisima, ne ugrožavaju okoliš te imaju svu potrebnu dokumentaciju. Izgrađena su i opremljena za trajno, kontrolirano i sigurno odlaganje otpada, bez eventualne mogućnosti od kontaminacije okolnog područja. Sastoje se od tri komponente: lokacije odlagališta, zaštitnih sustava te samog otpada. Povezanost svih komponenti mora biti dobro projektirana kako bi se spriječile emisije onečišćujućih tvari, odnosno kako bi se emisije smanjile na minimalnu vrijednost.[3]

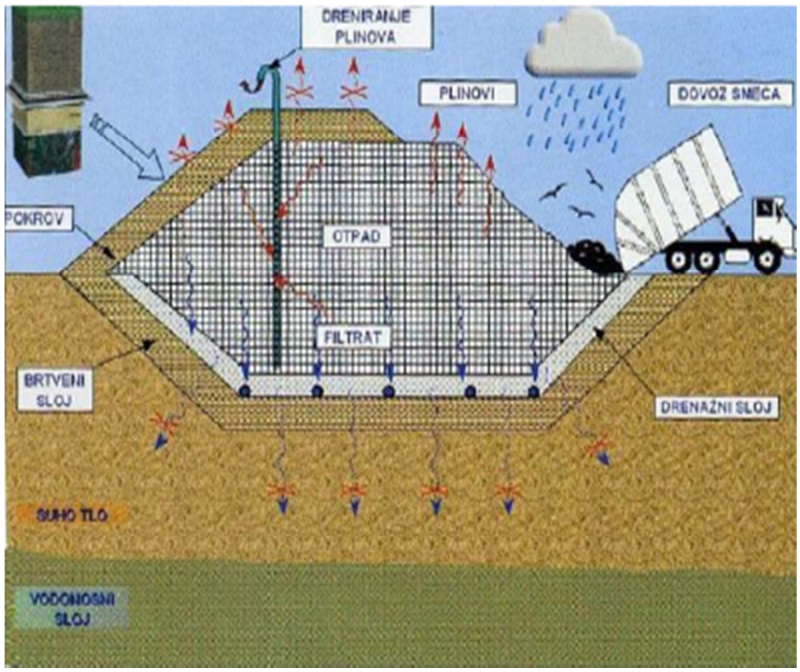
Tijekom izgradnje sanitarnog odlagališta otpada potrebno je voditi računa o:[3]

- lokaciji (optimalna udaljenost od grada, izgrađene pristupne ceste, mogućnost korištenja nakon zatvaranja odlagališta)
- dovoljnoj količini tla za dnevno prekrivanje
- dovoljno velikoj površini za prihvat otpada u predviđenom roku
- dovoljno velikoj površini za osiguravanje prostora za obradu otpada (razvrstavanje, mehaničko–biološka obrada, itd.)
- topografiji (manji nagib terena osigurava manji utjecaj erozije, stoga su povoljne visoravni, blage padine, eventualno doline)
- geologiji tla (povoljnije je ukoliko tlo sadrži nepropusne stijene poput glina, škriljevaca, itd.)
- hidrologiji (Povoljnija je što niža razina podzemne vode, sa što manje oscilacija. Ne preporučuje se vodoplavno područje te nije poželjno da se podzemne vode oko odlagališta koriste za vodoopskrbu).

Svako sanitarno odlagalište otpada mora imati:

- vodonepropusnu podlogu
- drenažni sustav za prikupljanje procjednih voda i odlagališnog plina
- sustav nadzora kakvoće procjednih voda.

Na slici 1.2. prikazano je sanitarno odlagalište otpada s njegovim osnovnim dijelovima.



Slika 1.2. Sanitarno odlagalište otpada.[8]

Procjedne vode na odlagalištima otpada prikupljaju se preko poprečnih i uzdužnih površina za odlaganje otpada. Na temeljni brtveni sloj, stavlja se drenažni sloj šljunka debljine 50 cm, koji treba imati potrebna hidraulička svojstva putem kojih se provodi odvodnja. U taj sloj stavljaju se cijevi od polietilena visoke gustoće i to pod nagibom od 1% te međusobnim razmakom od maksimalnih 30 m. Plohe su razdvojene nasipom visine 1 m te određenog nagiba kako bi se vode na svakoj plohi odvodile same za sebe. Do vanjskih šahtova voda se odvodi probojem kroz nasip, koji mora omogućiti kontrolu protoka odlagališnih plinova te čišćenje samih cjevovoda. Punim vanjskim cjevovodom procjedna se voda dovodi do šahta koji se izvodi u sklopu same sanacije, a potom dalje ide do bazena za prihvat procjednih voda.[9,10]

Nakon iskopa odlagališnog bazena postavljaju se slojevi temeljnog brtvenog sustava koji se sastoji od sljedećih dijelova:

- geomreže
- sloja šljunka
- zaštitnog sloja geomembrane
- HDPE *(engl. high density polyethylene*) geomembrane
- glinene geotekstilne membrane *(engl. geosynthetic clay liner, gcl*)
- podloge (pijeska).

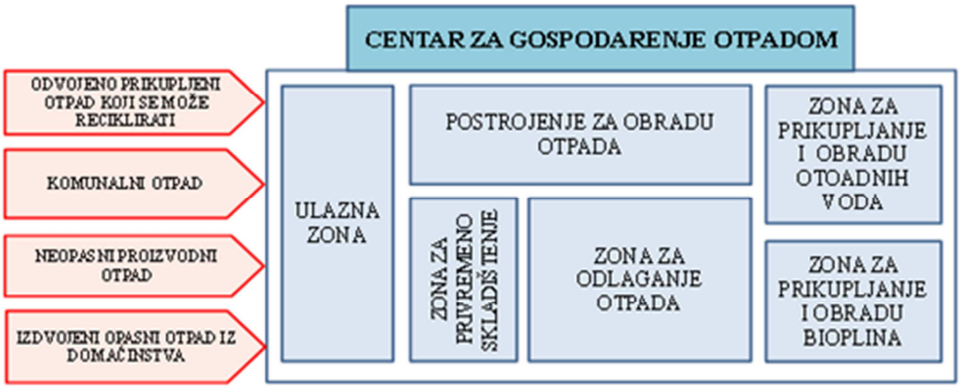
1.3.1. Odlagalište otpada Bikarac

Odlagalište otpada Bikarac smješteno je na nenaseljenom području, oko 7 km od središta grada Šibenika, odnosno oko 3,5 km jugoistočno od rubnog dijela građevinskog područja grada Šibenika. Lokacija je smještena u blizini ceste Šibenik - Podi (industrijska zona) i na udaljenosti od oko 1,5 km sjeveroistočno od ceste Šibenik - Trogir. Najbliže naseljeno veće mjesto je Vrpolje na udaljenosti oko 1 km. U neposrednoj okolici lokacije Bikarac nema mjesta koja imaju značajnu povijesnu ni turističku vrijednost. Nalazi se na nadmorskoj visini od 115-135 mnm, zauzima površinu od 20 ha, a prosječne godišnje oborine su oko 1000 mm. Samo odlagalište nalazi se u vlasništvu grada Šibenika. U uporabi je od 70-tih godina prošlog stoljeća, a danas odlagalište predstavlja Regionalni centar za gospodarenje otpadom, RCGO Bikarac.[11]

Regionalni centar gospodarenja otpadom sastoji se od:[12]

- ulazne zone
- postrojenja za obradu otpada
- zone za privremeno skladištenje
- zone za odlaganje otpada
- zone za prikupljanje i obradu bioplina
- zone za prikupljanje i obradu otpadnih voda.

Na slici 1.3. shematski je prikazan sadržaj centra za gospodarenje otpadom Bikarac.



Slika 1.3. Sadržaj Regionalnog centra za gospodarenje otpadom Bikarac.[6]

Ulazna zona - sastoji od platoa za pranje kotača i vozila, vage na kojoj se otpad koji ulazi u centar važe, portirnice, upravne zgrade, parkirališta i objekta za održavanje opreme i vozila.

Postrojenje za obradu otpada - predstavlja tehnološku liniju za obradu otpada. Odabir tehnološkog postupka za obradu otpada temelji se na analizi isplativosti, uz uvažavanje mjera gospodarenja otpadom prema najboljoj dostupnoj tehnologiji koja ne obuhvaća visoke financijske troškove. Metoda koja se koristi je mehaničko- biološka obrada (MBO) putem koje se omogućuje da se postupkom separacije recikliraju korisne sirovine te da se dobije visoko kvalitetno kruto gorivo (gorivo iz otpada - GIO ili *engl. Refuse Derived Fuel, RDF*), dok se biološkom obradom, biorazgradljivi otpad prevodi u kompost te bioplin za proizvodnju topline i/ili eklektične energije.

Zona za privremeno skladištenje - predstavlja prostor za prihvat i obradu građevinskog otpada. U sklopu nje nalazi se prostor za sakupljanje glomaznog otpada koji se nakon izdvajanja i privremenog skladištenja, predaje ovlaštenom sakupljaču te prostor za privremeno skladištenje opasnog otpada koji se izdvaja tijekom prethodnog pregleda otpada.

Zona za odlaganje otpada - sadrži odlagalište za neopasni otpad te obrađeni neopasni proizvodni otpad.

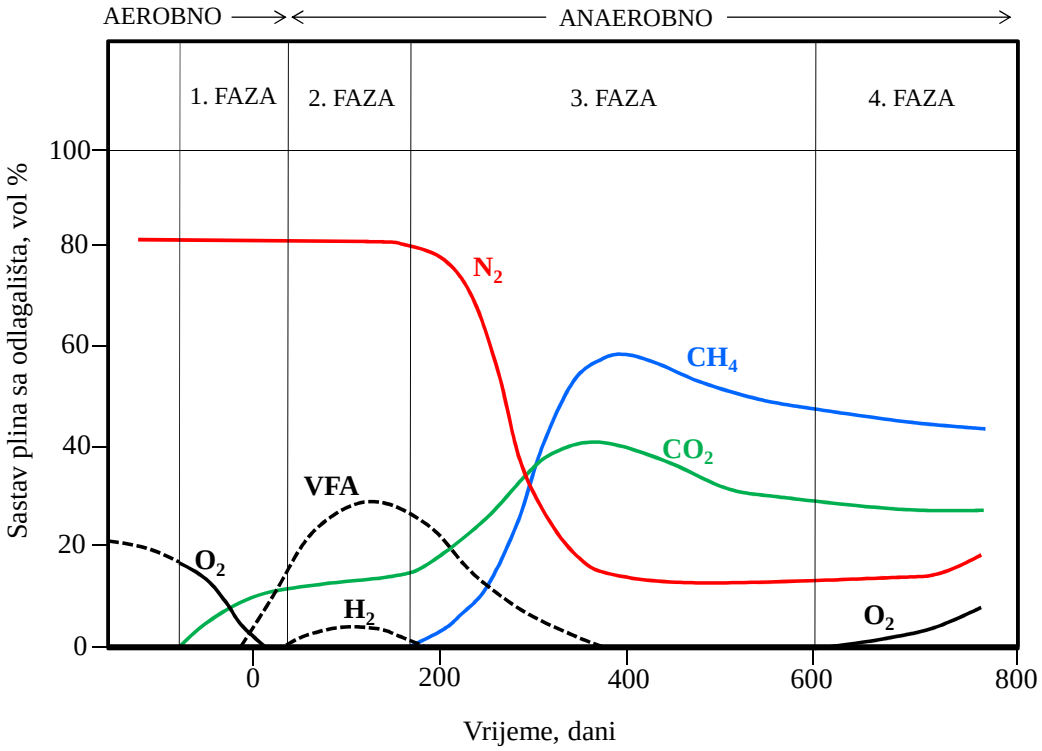
Zona za energetsko iskorištavanje otpada - odlagalište neopasnog otpada na kojem se odlaže obrađeni komunalni otpad s visokim udjelom biorazgradljive tvari provodi se na način da se omogući sakupljanje plinova nastalih u metanogenoj fazi razgradnje otpada. U postrojenju za proizvodnju električne energije, sakupljeni plinovi se pretvaraju u električnu energiju. Ako količine nastalog plina u pojedinim zonama nisu dovoljne, on se sakuplja i spaljuje na baklji plinsko-crpne stanice.

Zona za prihvat i obradu otpadnih voda - sve otpadne vode koje nastanu na odlagalištu sakupljaju se i obrađuju SBR tehnikom, (*engl. Sequencing batch reactor*). SBR predstavlja diskontinuirani postupak obrade procjedne vode aktivnim muljem, u kojem se u jednom bazenu, (bioreaktoru) sekvencijalno odvija biološka obrada procjedne vode te taloženje aktivnog mulja. Proces se može podijeliti na 4 faze:

punjenje, obrada, taloženje i ispuštanje. Prednost SBR postupka je fleksibilnost koja je posebno važna uzimajući u obzir da procjedne vode imaju različit kemijski sastav.[12]

1.3.2. Procesi koji se odvijaju na odlagalištu komunalnog otpada

Odlagalište otpada je bioreaktor u kojemu se odvijaju mikrobiološki, fizikalni i kemijski procesi. U njegovom tijelu dolazi do razgradnje komunalnog biorazgradljivog otpada pri čemu nastaju odlagališni plinovi te procjedne vode koje se uslijed oborina procjeđuju kroz tijelo odlagališta te se njihov sastav mijenja tijekom vremena. Razgradnja otpada se odvija kroz 4 glavne faze: aerobnu, kiselu, anaerobnu i ustaljenu metanogenu fazu što je prikazano na slici 1.4.



Slika 1.4. Nastajanje odlagališnih plinova po fazama starenja otpada na odlagalištu.[4,13]

Faza 1 - aerobna faza

Aerobna faza je najkraća, a traje dok se kisik unutar otpada ne potroši. Može trajati od nekoliko dana do nekoliko mjeseci, ovisno o uvjetima vlage i temperature. Aerobni mikroorganizmi koji su tu prisutni troše kisik i razgrađuju organsku tvar na

ugljikov(IV) oksid, vodu, djelomično razgrađenu organsku tvar (DROT) uz oslobađanje značajne količine topline prema reakciji:[13]

$$biorazgradljivi\ otpad + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + biomasa + toplina + DROT \quad . \qquad (1\text{-}1)$$

Faza 2 - kisela faza anaerobne razgradnje (acetogena)

U ovoj fazi vladaju anaerobni uvjeti. Nastanak ugljikovog(IV) oksida i velike količine organskih kiselina smanjuju pH vrijednost što uzrokuje razgradnju drugih organskih spojeva i otapanje anorganskih tvari, raste koncentracija CO_2 i proizvodi se mala količina H_2. Ova faza može trajati od nekoliko tjedana pa do više mjeseci ili godina. Naziva se još i acetogena jer pH pada do 4 zbog stvaranja organskih kiselina. Kao rezultat se dobiva agresivna procjedna voda s visokom električnom provodnošću.

$$biorazgradljivi\ otpad \rightarrow CO_2 + H_2O + DROT + organske\ kiseline \quad . \qquad (1\text{-}2)$$

Faza 3 - anaerobna razgradnja (metanogena)

Na početku ove faze razgradnje, smanjuje se redoks potencijal i počinje rad metanogenih bakterija. Ovi mikroorganizmi stvaraju ugljikov(IV) oksid, metan i vodu, a kao ishod i nešto topline prema reakciji:

$$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad (1\text{-}3)$$

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 \quad . \qquad (1\text{-}4)$$

Faza 4 - ustaljena anaerobna razgradnja (metanogena)

Ovdje je karakterističan lagani, ali učinkovit rad metanogenih mikroorganizama koji kroz nekoliko godina razgrade cijelu organsku tvar. Moguća je i proizvodnja dušika i sumporovodika. Na rad mikroorganizama ne utječe samo pH već i temperatura pa tako pri temperaturama ispod 100 – 150 °C gotovo nema nastajanja metana.

1.4. Procjedne vode

Procjedne vode nastaju procjeđivanjem oborinskih voda kroz tijelo odlagališta prilikom čega dolazi do ekstrakcije topljivih, koloidnih i suspendiranih tvari iz otpada. Uslijed čega procjedne vode sadrže visoke koncentracije organskih i hranjivih tvari, patogena i teških metala koji mogu uzrokovati onečišćenje okolnog područja i podzemnih voda. Stoga, sakupljanje i obrada procjednih voda predstavlja jedan od osnovnih problema upravljanja otpadom koji se susreće na odlagalištu otpada.[4,14]

Karakteristike procjednih voda mijenjaju se s vremenom, starenjem otpada pri čemu razlikujemo:

- procjedne vode aerobne razgradnje otpada – karakterizirane su niskom vrijednosti pH zbog nastajanja velike količine ugljikovog(IV) oksida i njegovog otapanja u vodi
- procjedne vode anaerobne razgradnje otada (acetogena) – karakterizirane su daljnjim snižavanjem pH na vrijednost 5-6 te jakim i neugodnim mirisom zbog visoke koncentracije amonijaka. Za ovu fazu karakteristične su visoke vrijednosti BPK_5 > 10000 mg/L i visok omjer BPK_5/KPK_{Cr} > 0,3 što znači da je velik dio topljivih organskih tvari biorazgradljiv. Sadržaj teških metala u procjednim vodama je visok
- procjedne vode metanogene faze - često se nazivaju „stabiliziranim procjednim vodama“, premda je odlagalište u biološkom smislu najaktivnije. Vrijednosti BPK_5 su niske, kao i omjer BPK_5/KPK_{Cr}. Amonijak je prisutan u visokim koncentracijama, a također se nastavlja izdvajanje teških metala i hranjivih soli
- u zadnjoj četvrtoj fazi, stabilnom dijelu metanogene faze, nema nekih značajnijih promjena u odnosu na metanogenu fazu.[15]

S obzirom da se karakteristike procjednih voda mijenjaju starenjem otpada, u literaturi se mogu pronaći tablice u kojima su navedene vrijednosti odabranih fizikalno-kemijskih pokazatelja u procjednim vodama ovisno o starosti odlagališta. Veće razlike nalazimo među procjednim vodama s različitih lokacija i to ne samo na različitim odlagalištima već i na različitim dijelovima istog odlagališta. Karakterizacija procjednih voda prema starosti odlagališta prikazana je u tablici 1.1.

Tablica 1.1. Vrijednosti odabranih fizikalno-kemijskih pokazatelja kakvoće procjednih voda prema starosti odlagališta.[4]

Parametar	Mlado odlagalište	Srednje odlagalište	Staro (stabilizirano) odlagalište
Starost odlagališta	<5 godina	5-10 godina	>10 godina
pH	<6,5	7	>7,5
KPK, mg O_2/L	>20000	3000-15000	<2000
BPK_5/KPK	>0,3	0,1-0,3	<0,1
TOC/KPK	0,3	-	0,4
Organske tvari	70-90% hlapljive masne kiseline	20-30% hlapljive masne kiseline	Humusne i fluvinske velike molekulske mase
Metali, mg/L	2000	<2000	<2000
Dušik, mg/L	100-2000	100-2000	100-2000
gdje je: KPK – kemijska potrošnja kisika, BPK_5 – biokemijska potrošnja kislika, TOC – ukupni organski ugljik (*engl. Total Organic Carbon*)			

Dakle, procjedne vode odlagališta otpada predstavljaju medij čiji se sastav i količina značajno mijenjaju tijekom životnog vijeka odlagališta. Ubrajaju se među najkompleksnije vrste otpadnih voda, gledano sa aspekta toksičnosti, kao i u smislu izbora odgovarajućih metoda za njihovo pročišćavanje.

1.5. Metode obrade procjednih voda

Obrada procjednih voda moguća je primjenom različitih fizikalnih, fizikalno-kemijskih, bioloških, membranskih i elektrokemijskih metoda. U navedene metode spadaju[15]:

- fizikalne: sedimentacija
- fizikalno-kemijske: flotacija, koagulacija/flokulacija, kemijsko taloženje, kemijska oksidacija, stripiranje, adsorpcija
- biološke metode: aerobna i anaereobna razgradnja
- membranske metode: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza
- elektrokemijske metode: elektrokemijska oksidacija, elektrokoagulacija, elektrokemijska redukcija.

Za obradu se koristi najčešće kombinacija nekoliko metoda, a odabir same metode ovisi o karakteristikama procjednih voda te promjenama u sastavu i količini tijekom radnog vijeka odlagališta značajno utječu na izbor procesa njihovog pročišćavanja.[15]

Osnovni elementi pomoću kojih definiramo metode za obradu su:

- kakvoća i količina procjedne vode
- veličina i starost odlagališta
- zahtjevna čistoća efuenta
- ekonomska analiza.

1.5.1. Fizikalne metode

Sedimentacija

Sedimentacijom se pod djelovanjem sile gravitacije iz procjedne vode uklanjaju suspendirane tvari.[16]

1.5.2. Fizikalno-kemijske metode

Fizikalno-kemijske metode uključuju više postupaka u koje ubrajamo smanjenje količine raspršenih (suspendiranih) tvari, koloidnih čestica, boje i toksičnih spojeva, flotacijom, kombinacijom koagulacija/flotacija, adsorpcijom, kemijskom oksidacijom i aeracijom. Ove metode se koriste kao dodatak procesu obrade (predobrada ili posljednje pročišćavanje) ili za obradu specifičnih onečišćujućih tvari poput amonijaka.[17]

Flotacija

Flotacijom se iz procjedne vode odjeljuju hidrofobne od hidrofilnih tvari pomoću mjehurića zraka. Provodi se propuhivanjem zraka kroz suspenziju u koju su dodane tvari za lakše stvaranje pjene, time se stvaraju mjehurići zraka koji se hvataju na hidrofobnu tvar i iznose je na površinu.[18]

Koagulacija/ flokulacija

Koagulacijom/flokulacijom se iz procjedne vode uklanjaju koloidne tvari. Koagulacija je destabilizacija naboja koloidne čestice dok je flokulacija proces u kojem se čestice međusobno privlače slabim silama ili pak povezuju u flokule preko

adsorbiranih molekula flokulanta makromolekularne prirode. Imaju široku primjenu kao metode za predobradu prije biološke ili membranske obrade ili kao završni korak kako bi se uklonile biološki nerazgradljive organske tvari. Nedostaci ove metode uključuju visoke troškove rada zbog visoke potrošnje kemikalija te osjetljivost postupka na promjene pH i stvaranje mulja kojeg je potrebno zbrinuti.[19]

Kemijsko taloženje

Zbog visoke učinkovitosti, jednostavnosti procesa i jeftine procesne opreme, kemijsko taloženje se često koristi za uklanjanje teških metala iz procjednih voda. Primjenjuje se i kao metoda predobrade kako bi se uklonile visoke koncentracije amonijakalnog dušika. Nedostatak procesa je veliki trošak kemikalija, osjetljivost postupka na promjene pH, nastanak sekundarnog mulja i potreba za zbrinjavanjem nastalog mulja.[20]

Kemijska oksidacija

Primjenjuje se za obradu otpadnih voda koje sadrže topljive organske biološki nerazgradljive i/ili toksične tvari. Najčešće se koriste oksidansi poput klora, ozona, kalijevog permanganata, kalcijeva hipoklorita što rezultira smanjenjem KPK za 20–50%. Većina procesa se temelji na izravnoj reakciji oksidansa s onečišćujućim tvarima ili putem generiranih hidroksilnih radikala. Hidroksilni radikal je drugi najjači oksidans (iza fluora) te je nespecifični oksidans (u odnosu na O_3), stoga može brzo oksidirati veliki broj molekula.[21,22]

Stripiranje

Stripiranje se temelji na protustrujnom cirkuliranju zraka i onečišćene vode uz povećanje međufazne površine pomoću punila te se najčešće primjenjuje za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva (*engl. Volatile Organic Compounds* - VOC) i amonijaka iz procjedne vode. Nedostatak ove metode za uklanjanje amonijaka je u tome što se provodi u lužnatom pH području i relativno visokoj temperaturi.[23]

Adsorpcija

Adsorpcija se primjenjuje za uklanjanje teško razgradljivih organskih tvari i niskih koncentracija teških metala primjenom različitih adsorbenata. Najčešće korišteni adsorbent je aktivni ugljen, granulirani ili praškasti. Adsorpcija na aktivnom ugljenu

omogućava smanjenje KPK i amonijakalnog dušika za 50–70% te ima za cilj osigurati konačnu razinu uklanjanja teških metala ili organskih tvari te mikroorganizma. Od ostalih adsorbenata koriste se zeoliti, gline, aktivna glinica ili pepeo od spaljivanja komunalnog otpada.[24]

1.5.3. Biološke metode

Biološka obrada uključuje anaerobnu i aerobnu biološku obradu procjednih voda. Primarni cilj je smanjiti sadržaj organskih tvari i dušika u procjednoj vodi. Ove metode koriste mikroorganizme koji su sposobni razgraditi neželjene tvari i spojeve u biomasu i plinove. Budući da su pouzdane, jednostavne i ekonomične, ova metoda je obično korištena za obradu procjednih voda koje imaju velike vrijednosti BPK_5 pokazatelja.[17]

Anaerobne metode

Anaerobne metode su biološke metode u kojima se pomoću mikroorganizama bez prisustva kisika, otopljeni sastojci i netopljive čestice organskog porijekla u vodi ili mulju razgrađuju u bioplin kojeg čine metan i ugljikov(IV) oksid. Ova metoda je posebno pogodna za procjedne vode s novijih odlagališta otpada i druge otpadne vode opterećene organskim spojevima te predstavlja završetak biokemijskih procesa započetih na odlagalištu. Za procjedne vode koje su karakterizirane vrijednostima BPK_5 do nekoliko tisuća miligrama po litri, mogu se koristiti reaktori, poput AF (*engl. Anaerobic Filters*), SBR uređaj (e*ngl. Sequencing Batch Reactor*) ili UASB (*engl. Up-flow Anaerobic Sludge Blanket*). Prednost primjene anaerobne digestije je iskorištavanje nastalog metana kao energenta.[25]

Aerobne metode

Aerobnom obradom procjednih voda postiže se djelomično uklanjanje biorazgradljivih organskih tvari pri čemu dolazi i do nitrifikacije amonijaka. Procesi koji se temelje na rastu biomase, stvaranja aktivnog mulja. Obradom procjedne vode procesom s aktivnim muljem postiže se zadovoljavajuće uklanjanje organskih tvari i amonijevih spojeva. Nedostaci koji umanjuju njezinu učinkovitost su: osjetljivost na visoke koncentracije amonijakalnog dušika i teških metala te na niske vrijednosti BPK_5/KPK, dugo vrijeme aeracije i vrlo sporo taloženje nastalog mulja.

Od sustava s imobiliziranom biomasom ističu se prokapnici (*engl. Trickling filters*) i reaktor s pokretnim slojem nosača s biofilmom (*engl. Moving– bed biofilm reactor* (MBBR)). Kombinacija tehnologije odvajanja pomoću membrana i aerobnih bioreaktora, najčešće zvanih membranski bioreaktori (*engl. Membrane Bio Reactor* (MBR)) također predstavlja novitet u obradi procjednih voda.[25]

1.5.4. Membranske metode

Membranske metode primjenjuju se kako bi se uklonili organski spojevi i teški metali iz procjednih voda. One se definiraju kao metode gdje se pomoću membrane procjedna voda dijeli na dvije struje (pojna kapljevina): permeat – dio ulazne struje koji je prošao kroz membranu i retentat – dio ulazne struje koji je membrana zadržala). Najmanja jedinica koja sadrži jednu ili više membrana i potporne elemente kao što su razdjelnici membrana, porozni potporni slojevi za skupljanje i izvod permeata, ulazni i izlazni priključci zove se modul.[25] Membranskim metodama se iz vode uklanjaju otopljene, emulgirane i raspršene tvari do iznimno niskih koncentracija, a otpadne tvari se mogu iskoristiti kao vrijedne sekundarne sirovine. Svaka membranska metoda je karakterizirana prirodom membrane i pokretačkom silom procesa. Membrana ima sposobnost propustiti jednu komponentu puno lakše od drugih zbog razlika u fizičkim i/ili kemijskim svojstvima. Prijenos kroz membranu se odvija djelovanjem pokretačke sile koje mogu biti razlika:

- tlaka
- koncentracija/ aktiviteta
- električnog potencijala.

Glavne membranske metode koje se primjenjuju za obradu procjednih voda s odlagališta otpada su: mikrofiltriracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza.

Mikrofiltracija je učinkovita metoda potrebna za uklanjanje koloida i suspendiranih tvari. Koristi se kao prethodna obrada za druge membranske procese ili u kombinaciji s kemijskom obradom, ali se ne može koristiti samostalno.

Ultrafiltracija je učinkovita metoda za uklanjanje makromolekula i čestica, ali iznimno ovisi o vrsti materijala od kojeg je konstruirana membrana. Koristiti se za razdvajanje organskih tvari iz procjednih voda.

Nanofiltracijom se postiže visoki stupanj uklanjanja organskog, anorganskog i mikrobiološkog onečišćenja. Nanofiltracijske membrane su obično izrađene od polimernih filmova. U studijama koje su koristile nanofiltraciju kao metodu obrade procjednih voda, koncentracija amonijaka se smanjila za 50%, a KPK 60-70% bez obzira na materijal i geometriju membrane.

Reverzna osmoza spada u najperspektivnije i najučinkovitije metode među novim postupcima obrade procjednih voda. Glavni nedostatak provedbe reverzne osmoze, za obradu procjednih voda s odlagališta je onečišćenje membrana i stvaranje velikog volumena retentata.

1.5.5. Elektrokemijske metode

Ove metode primjenjuju električno polje na jedan ili više setova elektroda sa ili bez korištenja polupropusnih membrana ili dodatnih elektrolita, u svrhu uklanjanja anorganskog, organskog i mikrobiološkog onečišćenja prisutnog u vodi. Razlikujemo elektrokoagulaciju, elektroflotaciju, elektrooksidaciju te elektrodijalizu. Spomenute metode ne razlikuju se od klasične koagulacije, flotacije i oksidacije po mehanizmu pročišćavanja, nego po tome što se potrebne tvari za provođenje postupka nastaju *in situ*, u reakcijskoj posudi dizajniranoj kao elektrokemijska ćelija. Od svih elektrokemijskih metoda najčešće se koristi elektrokemijska oksidacija. Ona omogućava direktnu oksidaciju teško razgradljive organske tvari do CO_2 i H_2O.[26]

2. EKSPERIMENTALNI DIO I REZULTATI

Karakterizacija dvadesetčetverosatnog kompozitnog uzorka procjedne vode s odlagališta komunalnog otpada Šibensko-kninske županije, Bikarac provedena je u eksperimentalnom dijelu rada.

2.1. Uzorkovanje procjedne vode

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

2.2. Fizikalna, kemijska i mikrobiološka analiza procjedne vode

Karakterizacija procjedne vode izvršena je temeljem sljedećih fizikalnih, kemijskih i bioloških pokazatelja:, boja, pH vrijednost, električna vodljivost, mutnoća, ukupno raspršene tvari, ukupno otopljene tvari, petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK_5), kemijska potrošnja kiksa (KPK_{Cr}), dušik po Kjeldahlu, amonijakalni dušik, ukupni fosfor, kloridi, cijanidi, fenoli, arsen, ukupni krom, živa, nikal, bakar, cink, olovo i ukupni koliformi. Rezultati analiza prikazani su u tablici 2.1.

Boja

Boja uzorka se određuje vizualno.

Analiza pH vrijednosti

pH vrijednost određena je metodom HRN ISO 10523:2012. Određivanje se provodi potenciometrijski primjenom pH-metra i pH elektrode.

Određivanje električne vodljivosti

Električna vodljivost se mjeri konduktometrom, a izražava u S/m (siemens/metru). Električna vodljivost je pokazatelj prisutnost otopljenih soli u ispitivanom uzorku.

Određivanje mutnoće

Mutnoća vode proizlazi od suspendiranih anorganskih i dispergiranih organskih čestica (alge, nečistoće, minerali, proteini, ulja) u vodi. Mutnoća se određuje nefelometrijskom metodom koja se zasniva na efektu raspršivanja svijetlosti koje nastaje pri prolasku svijetlosti kroz ispitivani uzorak. Količina raspršene svijetlosti je proporcionalna mutnoći. Mjerenje se vrši turbidimetrom uspoređivajući količinu raspršene svijetlosti kroz uzorak i kroz standardne otopine, a izražava se u nefelometrijskim jedinicama mutnoće, NTU, (*engl*. **N**ephelometric **T**urbidity **U**nits).

Određivanje ukupnih raspršenih i ukupnih otopljenih tvari

Ukupne otopljene tvari (*engl*. Total Disolved Solids, TDS) određene su metodom HRN EN 872:2008. Uzorak se filtrira kroz filtar od staklenih vlakana te isparava na 180°C. Vaganjem osušenog taloga određuju se ukupno otopljene tvari u vodi. Rezultat se izražava u mg/L. Ukupne raspršene tvari (*engl*. Total Suspended Solids, TSS) se određuju u određenom volumenu uzorka koji se filtrira te se filtar papir stavi sušiti pri 105 °C. Vaganjem filtar papira prije i nakon sušenja odrede se ukupno raspršene tvari. Rezultat se izražava u mg/L.

Određivanje petodnevne biokemijske potrošnje kisika, BPK_5

Petodnevna biokemijska potrošnja kisika, BPK_5 određena je metodom HRN EN8 1899-1:2004/ HRN EN25813:2003. Vrijednost BPK_5 predstavlja količinu kisika koja je potrebna za biološku razgradnju organskih tvari pod utjecajem mikroorganizama u prisustvu kisika, pri 20°C u trajanju od 5 dana i izražava se u mg O_2/L. Određivanje je provedeno je metodom po Winkleru, a BPK_5 se izračunava iz razlike koncentracije O_2 određenog u trenutku pripreme uzorka i koncentracije O_2 određenog nakon pet dana inkubacije.

Princip određivanja kisika metodom po Winkleru:

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

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

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

$$MnO(OH)_2 + 2I^- + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + 3H_2O \quad (2\text{-}2)$$

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

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-} \quad . \quad (2\text{-}3)$$

Određivanje kemijske potrošnje kisika, KPK_{Cr}

Kemijska potrošnja kisika (KPK_{Cr}) određena je bikromatnom metodom HRN EN 15705:2003. Metoda je primjenjiva za nerazrijeđene uzorke s vrijednostima KPK do 1000 mg O_2/L i koncentracijom klorida do 1000 mg/L. Vrijednost KPK predstavlja masenu koncentraciju kisika ekvivalentnu količini bikromata koju potroši tvar podložna oksidaciji s jakim oksidacijskim sredstvom.

Određivanje KPK bikromatnom metodom provodi se oksidacijom uzorka otpadne vode s oksidansom, $K_2Cr_2O_7$ uz H_2SO_4. Reakcija se katalizira s Ag_2SO_4, a $HgSO_4$ služi za uklanjanje intereferencija, klorida jer se oni također mogu oksidirati s bikromatom. Oksidans $Cr_2O_7^{2-}$ se dodaje u suvišku, a neutrošeni dio (suvišak) se određuje mjerenjem apsorbancije nastalog Cr^{3+} pri valnoj duljini od 600 nm ± 20 nm.

Proces se može opisati slijedećim reakcijama:

Oksidacija uzorka s $K_2Cr_2O_7$, uz njegovu redukciju do Cr^{3+}:

Oksidacija:

$$organska\ tvar \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (2\text{-}4)$$

$$anorg.\ tvar\ nižeg\ stupnja\ oksidacije \rightarrow anorg.\ tvar\ višeg\ stupnja\ oksidacije \quad (2\text{-}5)$$

Redukcija:

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

Određivanje dušika po Kjeldahl-u

Dušik po Kjeldahl-u (organski i amonijakalni dušik, ne uključujući nitrate i nitrite) određen je metodom HRN EN 25663:2008. Uzorak (organska tvar) se mineralizira u kiselom mediju (sumporna kiselina), uz prisutnost katalizatora (bakrov

sulfat, titanov oksid, stearinska kiselina i kalijev sulfat) pri temperaturi većoj od 330 °C. Nakon konverzije dušika u amonijak, provodi se destilacija amonijaka. U destilatu se određuje količina prisutnog amonijaka i dušika titrimetrijski, tako što se otopini doda 2%-tna borna kiselina uz prisutnost indikatora te titrira s klorovodičnom kiselinom poznate koncentracije.

Određivanje amonijakalnog dušika

Amonijakalni dušik određen je spektrofotometrijskom metodom, HRN EN 7150-1:1998. Određivanje se zasniva na mjerenju apsorbancije plavog spoja pri 655 nm koji nastaje u reakciji amonijaka sa salicilatnim i hipokloritnim ionima u prisustvu natrij-nitrozopentacijanoferata(III) (natrij- nitroprusid).

Određivanje ukupnog fosfora

Ukupni fosfor određen je spektrofotometrijskom metodom s amonijevim molbidatom, HRN EN ISO 6878:2008.

Određivanje klorida

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

Određivanje cijanida

Cijanidi su određeni metodom HACH LANGE LCK 315.

Određivanje fenola

Fenoli su određeni metodom HRN ISO 6439:1998. Fenolni indeks se određuje spektrometrijskom metodom s 4-aminoantipirinom nakon destilacije.

Određivanje se temelji na reakciji između fenola i pirazolona pri pH 10 ± 0,2 u prisutnosti kalijevog heksacijanoferata pri čemu nastaje obojani kompleks. Nastali spoj ekstrahira se iz vode s kloroformom te se koncentracija ukupnih fenolnih spojeva određuje na temelju intenziteta boje kompleksa koja je proporcionalna koncentraciji fenolnih spojeva u uzorcima mjerenjem apsorbancije pri 460 nm.

Određivanje arsena, ukupnog kroma, nikala, bakra i olova

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

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

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

Određivanje ukupnih koliforma

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

Tablica 2.1. Rezultati fizikalnih, kemijskih i bioloških pokazatelja procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac u Šibeniku.

Parametar	Mjerna jedinica	Rezultat analize	Mjerna nesigurnost
Boja	-	tamno smeđa	-
pH,	-	8,50	±0,09
Električna vodljivost	mS/cm	14,30	-
Mutnoća	NTU	15,30	-
TSS	mg/L	557	-
TDS	mg/L	9294	±1,200000
BPK_5	mg/L	28	±4,000000
KPK	mg/L	2060	±2,860000
N po Kjeldahlu	mg/L	627,2900	±1,600000
Amonijakalni dušik	mg/L	508,8000	±0,010000
Ukupni fosfor	mg/L	6,1600	±0,006000
Kloridi	mg/L	866	±2,100000
Cijanidi	mg/L	0,1820	-
Fenoli	mg/L	0,0215	±0,000700
Arsen	mg/L	0,0850	±0,000850
Ukupni krom	mg/L	0,2836	±0,000460
Živa	mg/L	<0,0003	-
Nikal	mg/L	0,0996	±0,00092
Bakar	mg/L	0,1088	±0,000853
Cink	mg/L	0,0460	±0,004000
Olovo	mg/L	0,0048	±0,000600
Ukupni koliformi	cfu/100 mL	4100	-

3. RASPRAVA

3.1. Fizikalna, kemijska i mikrobiološka karakterizacija procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac

Sastav otpada, klimatski uvjeti te starost odlagališta utječu na fizikalno, kemijske i mikrobiološke karakteristike procjednih voda s odlagališta otpada. Rezultati fizikalne, kemijske i mikrobiološke analize procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac iz tablice 2.1. uspoređeni su s graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u procjednim vodama s odlagališta neopasnog otpada za ispuštanje u površinske vode ili sustave javne odvodnje propisane Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 80/13 (Prilog 16)[27] i prikazani su u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Usporedba rezultata fizikalnih, kemijskih i bioloških pokazatelja u uzorku procjedne vode s Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda.

Parametar	Mjerna jedinica	Rezultat analize	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
Boja	-	tamno smeđa	-	-
pH	-	8,50	6,0-9,0	6,5-9,5
Električna provodnost	mS/cm	14,30	-	-
Mutnoća	NTU	15,30	-	-
TSS	mg/L	557	25	-
TDS	mg/L	9294,00	-	-
BPK_5	mg O_2/L	28,00	20,00	250,00
KPK_{Cr}	mg O_2/L	2060,00	100,00	700,00
N po Kjeldahlu	mg/L	627,29	15,00	50,00
Amonijakalni dušik	mg/L	508,80	5	-
Ukupni fosfor	mg/L	6,16	2,00	10,00
Kloridi	mg/L	866,00	-	1000,00
Cijanidi	mg/L	0,1820	-	-
Fenoli	mg/L	0,0215	0,1000	10,0000
Arsen	mg/L	0,0850	0,1000	0,1000
Ukupni krom	mg/L	0,2836	0,5000	0,5000
Živa	mg/L	<0,0003	0,0100	0,0100
Nikal	mg/L	0,0996	0,5000	0,5000
Bakar	mg/L	0,1088	0,5000	0,5000
Cink	mg/L	0,0460	2,0000	2,0000
Olovo	mg/L	0,0048	0,5000	0,5000
Ukupni koliformi	cfu/100 mL	4100	-	-

Boja i Miris

Uzorak procjedne vode bio je bez mirisa i tamnosmeđe boje. Boja i miris procjedne vode ukazuju na starost odlagališta. Kako odlagalište stari boja procjedne vode se mijenja od žute, žuto smeđe (aerobni uvjeti) do smeđe i crne (anaerobni uvjeti). Tamna obojenost procjedne vode povezana je s visokom koncentracijom otopljenih koloidnih tvari. Neugodan miris procjedne vode proizlazi zbog prisutnosti organskih kiselina te prisutnosti amonijaka, koji nastaju razgradnjom složenih organskih tvari. Procjedna voda bez mirisa ukazuje da u njoj, odnosno tijelu odlagališta nisu prisutni biološki razgradljivi spojevi ukazujući na stabilizirane procjedne vode tj. staro odlagalište. Stabilizirane procjedne vode imaju nisku biološku aktivnost i često sadrže visoke koncentracije organskih tvari poput humusnih i fluvični spojeva, što uzrokuje tamno obojenje.

pH

Izmjerena pH vrijednost uzorka procjedne vode je 8,49 i unutar je intervala propisanog Pravilnikom te nije potrebna njena neutralizacija. pH>7,5 ukazuju da je procjedna voda stabilizirana, porijeklom iz stabiliziranog, starog odlagališta.

pH vrijednost procjedne vode ovisi o starosti odlagališta, obično raste sa porastom starosti odlagališa zbog smanjenja koncentracije slobodnih masnih kiselina. pH procjedne vode mladog odlagališta je manji od 7 zbog visoke koncentracije hlapivih masnih kiselina uslijed biološke razgradnje složenih organskih spojeva. Stabilizirane procjedne vode pokazuje prilično konstantan pH, s malim varijacijama u granicama između 7,5<pH<9. Stabilno stanje se postiže zbog ravnoteže između procesa proizvodnje kiselina (npr. zbog razgradnje celuloze i lignina) i potrošnje nastalih kiseline (npr. zbog stvaranja metana) u tijelu odlagališta.

Budući da pH vrijednost procjedne vode značajno utječe na različite kemijske reakcije u samom tijelu odlagališta, pH se izdvaja kao važan pokazatelj koji utječe na reakcije degradacije organskih tvari kao i potrošnje nastalih kiselina. Također, pH utječe i na topljivost iona teških metala koji dodatno onečišćuju procjednu vodu.[28,29]

Električna provodnost

Električna provodnost je direktan pokazatelj prisustva tvari koje provode električnu struju, najčešće anorganskog porijekla. Također je pokazatelj stupnja slanosti i sadržaja minerala u procjednoj vodi. Izmjerena visoka vrijednost električne

provodnosti od 12,73 mS/cm ukazuje na opće onečišćenje i moguću prisutnosti različitih soli.

Mutnoća

Izmjerena vrijednost mutnoće uzoraka procjedne vode odlagališta je 8,88 NTU. Mutnoća je posljedica prisutnosti koloidnih najčešće organskih tvari.

Ukupno raspršene i ukupno otopljene tvari

Ukupno raspršene tvari (TSS) u procjednoj vodi mogu biti čestice u obliku koloida (veličina čestica 10^{-6} do 10^{-3} mm) ili suspendirane (> 10^{-3} mm), organskog (mikroorganizmi, ostaci uginulih organizama) ili anorganskog porijekla (pijesak, glina, ilovača). Ukupno otopljene tvari (TDS) čine kationske i anionske specije otopljene u vodi. Određena TSS vrijednost od 557 mg/L je iznad maksimalno dopuštene vrijednosti prema Pravilniku za ispust u površinske vode te ukazuje na potrebu obrade procjedne vode. Visoka vrijednost TDS ukazuje na veliku količinu otopljenih ionskih vrsta.

BPK_5

BPK_5 je mjera biorazgradljivih organskih tvari u procjednoj vodi i ukazuje na starost odlagališta otpada, pri čemu BPK_5 opada s vremenom. Izmjerena vrijednost BPK_5 je 28 mg O_2/L, što je malo više od maksimalno dopuštene vrijednosti prema Pravilniku za ispust u površinske vode, dok je ispod vrijednosti za ispust u površinske vode. Za mlada odlagališta, BPK_5 vrijednosti je 2000-30000 mg O_2/L, a za stara odlagališta, 100-200 mg O_2/L.

KPK_{Cr}

KPK_{Cr} predstavlja količinu svih organskih i anorganskih tvari u uzorku koji su podložni oksidaciji. Određena KPK_{Cr} vrijednosti je 2060 mg O_2/L što je znatno iznad maksimalno dopuštene vrijednosti prema Pravilniku za ispust u sustav javne odvodnje i površinske vode te ukazuje na potrebu obrade procjedne vode.

Omjer BPK_5/KPK_{Cr}

Omjer BPK_5/KPK_{Cr} predstavlja razinu biorazgradljivosti i opisuje stupanj biološke razgradnje i daje informacije o starosti odlagališta. U tablici 3.2. prikazane su vrijednosti KPK_{Cr}, BPK_5/KPK_{Cr} ovisno o starosti odlagališta otpada.

Tablici 3.2. Vrijednosti KPK, BPK_5/KPK_{Cr} ovisno o starosti odlagališta otpada.[29]

BPK_5/KPK_{Cr}	Starost odlagališta	KPK mg/L
≥ 0,5	mlado (<5 god.)	> 10 000
0,1 - 0,5	srednje (5 -10 god.)	500 - 10 000
< 0,1	staro (>10 god.)	< 500

Niski omjer BPK_5/KPK_{Cr} pokazuje visoku koncentracije biološki nerazgradljivih organskih spojeva. Omjer BPK_5/KPK_{Cr} za analiziranu procjednu vodu iznosi 0,014 što ukazuje da procjedne vode sadrže biološki nerazgradljive tvari te pokazuje da je uzorak procjedne vode prikupljen s odlagališta starosti više od 5 godina.

N po Kjeldahlu

Dušik po Kjeldahlu predstavlja organski i amonijakalni dušik (ne uključuje nitrate i nitrite). Određena vrijednost od 627,29 mg N/L je iznad maksimalno dopuštene vrijednosti prema Pravilniku za ispust u sustav javne odvodnje i površinske vode te ukazuje na potrebu obrade procjedne vode.

Amonijakalni dušik

Biorazgradnjom složenih organskih molekula i organskog dušika nastaju amonijevi ioni. Određena vrijednost amonijakalnog dušika je 508,80 mg N/L. Ovo ukazuje da u uzorku ima malo organskog dušika temeljem rezultata dobivenih određivanjem N po Kjeldahlu. Izmjerena vrijednost je iznad maksimalno dopuštene vrijednosti prema Pravilniku za ispust u sustav javne odvodnje što ukazuje na potrebu obrade procjedne vode.

Ukupni fosfor

Fosfor je jedan od ključnih elemenata potreban za rast biljaka i životinja i predstavlja okosnicu za Krebov ciklus u sintezi deoksiribonukleinske kiseline (DNA). Prisutnost fosfora u procjednim vodama posljedica je prisutnosti otpada s poljoprivrednih površina, detergenata, itd. Fosfati negativno utječu na površinske vode jer izazivaju eutrofikaciju.[28,29] Određena vrijednost ukupnog fosfora je 6,16 mg/L što je iznad maksimalno dopuštene vrijednosti prema Pravilniku za ispust u sustav javne odvodnje te ukazuje na potrebu obrade procjedne vode.

Anioni

Količina aniona u procjednoj vodi ovisi o lakoći ispiranja anorganskih sastojaka prisutnih u otpadu i starosti odlagališta. Mlada odlagališta imaju znatno veće koncentracije aniona poput klorida, nitrata i sulfata u odnosu na staro zbog pH vrijednosti procjedne vode. Određena visoka koncentracija kloridnih iona u uzorku procjedne vode, 866,00 mg/L ukazuje na prisutnost topivih soli iz otpadnog materijala dok je vrijednost cijanidnih iona iznosila 0,1280 mg/L. Određene koncentracije aniona u procjednoj vodi su ispod maksimalno dopuštene vrijednosti prema Pravilniku.

Teški metali

Prisutnost teških metala u procjednim vodama posljedica je prisustva u komunalnom otpadu: baterija, elektroničkih uređaja, keramike, žarulja, boja i lakova, plastike, itd. Koncentracija teških metala na odlagalištu je općenito veća u ranijim fazama zbog veće topljivost metala kao rezultat niskog pH uzrokovanog produkcijom organskih kiselina.[28,29]

Koncentracija određenih teških metala (arsen, krom, živa, nikal, bakar, cink i olovo) u procjednoj vodi je prilično niska, gotovo u tragovima. U najvećoj koncentraciji prisutni su ukupni krom i bakar, a koncentracije svih navedenih metala se nalaze ispod graničnih vrijednosti propisanih Pravilnikom.

Europska unija je u svojim preporukama za kakvoću procjednih voda uvela parametar koji ograničava ukupnu koncentraciju teških metala, i to olova, kadmija, kroma, bakra, nikla, žive i cinka koja mora biti manja od 5 mg/L. U uzorku procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac određene su koncentracije svih navedenih metala osim kadmija. Suma koncentracija ostalih teških metala kao što su olovo, krom, bakar, nikal, živa i cink iznosi 0,54278 mg/L. Suma koncentracija teških metala (izuzev kadmija) je manja od 5 mg/L, što ukazuje da procjedne vode s RCGO Bikarac, prema navedenom parametru, zadovoljavaju preporuku EU za kakvoću procjednih voda.

3.1.1. Usporedba pokazatelja procjedne voda s odlagališta otpada Bikarac s vrijednostima pokazatelja klasificiranim prema starosti odlagališta

Rezultati određenih pokazatelja u uzorku procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac uspoređeni su s vrijednostima parametara na temelju kojih se provodi klasifikacija procjednih voda prema starosti odlagališta (tablica 1.1.). Usporedba je prikazana u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Vrijednosti pokazatelja kakvoće procjednih voda prema starosti odlagališta[4].

Parametri	Mlado odlagalište	Srednje odlagalište	Staro (stabilizirano) odlagalište	CGO Bikarac
Starost odlagališta	<5 godina	5-10 godina	>10 godina	-
pH	<6,5	7	>7,5	8,5
KPK, mg O_2/L	>20000	3000-15000	<2000	2060,00
BPK_5/KPK	>0,3	0,1-0,3	<0,1	0,014
TOC/KPK	0,3	-	0,4	-
Organske tvari	70-90% hlapljive masne kiseline	20-30% hlapljive masne kiseline	Humusne i fluvinske velike molekulske mase	-
Metali, mg/L	2000	<2000	<2000	*
Dušik, mg/L	100-2000	100-2000	100-2000	627,29
gdje je: TOC – ukupni organski ugljik (*engl. Total Organic Carbon*) *ispod dopuštene granične vrijednosti prema Pravilniku				

Usporedba vrijednosti ispitivanih parametra procjednih voda s vrijednostima pokazatelja na temelju kojih se provodi klasifikacija procjednih voda prema starosti odlagališta prikazanih u tablici 3.2. ukazuju da prema vrijednosti pH i BPK_5/KPK odlagalište Bikarac spada u stabilizirano, staro odlagalište otpada, dok prema vrijednosti KPK odlagalište je u prijelaznoj fazi iz srednje starosne dobi prema starosnoj/stabilnoj.

Dakle, temeljem analiziranih i uspoređenih parametara u tablici 3.3. otpad s odlagališta Bikarac je prošao kroz četiri uzastopne faze, aerobnu, acetogenu, metanogenu i stabilizacijsku te se klasificira u stabilizirano/staro odlagalište otpada.

3.1.2. Osvrt na fizikalnu, kemijsku i mikrobiološka karakterizaciju procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (Prilog 16), parametri TSS, BPK_5, KPK_{Cr}, N po Kjeldahlu i NH_3-N su iznad dopuštenih vrijednosti za ispuštanje procjedne vode u površinske vode ili sustav javne odvodnje (uključujući ukupni fosfor), dok su vrijednosti ostalih parametara ispod dopuštenih vrijednosti.

Tamno smeđa boja uzorka i zamućenje je povezano s visokom koncentracijom organske tvari kao što su humusni i fluvični spojevi. Koncentracije teških metala su vrlo niske, omjer BPK_5/KPK iznosi 0,014 što ukazuje prisutnost visoke koncentracije biološki nerazgradljivih spojeva. Amonijakalni dušik (NH_3-N) koji iznosi 508,80 mg/L ukoliko usporedimo s dušikom po Kjeldahlu koji iznosi 627,29 mg/L ukazuje da je dušik uglavnom prisutan u obliku amonijaka.

Sve navedeno ukazuje da se procjedna voda treba obraditi na odgovarajući način prije ispuštanja u prirodni recipijent. Odabir metode obrade trebao bi se temeljiti na smanjenju parametara koje su iznad dopuštenih vrijednosti prema Pravilniku, poglavito TSS, KPK_{Cr}, i NH_3-N po Kjeldahlu.

Iako je procjedna voda stabilizirana, rezultati pokazuju da je koncentracija amonijakalnog dušika, N po Kjeldahlu, KPK_{Cr} (uglavnom biološki nerazgradljivi organski spojevi) iznad maksimalno dopuštene vrijednosti prema Pravilniku. Budući da su procjedne vode po sastavu biološki nerazgradljive postojeća obrada procjednih voda primjenom SBR reaktora nije učinkovita.

Visoke koncentracije amonijakalnog dušika mogu se smanjiti primjenom zeolita, poznatog sorbenta za amonijev ion. Za uklanjanje biološki nerazgradljivih organskih spojeva mogu se preporučiti tehnike poput naprednih oksidacijskih procesa, membranski postupci i elektrokemijske tehnike, naročito kod starih procjednih voda.[28,30-32] Odabir postupka procjedne vode mora se temeljiti na analizi isplativosti, uzimajući u obzir najbolju dostupnu tehnologiju koja ne zahtijeva pretjerane troškove.

3.2. Ocjena kakvoće procjedne vode odlagališta otpada Bikarac preko indeksa onečišćenja odlagališta

Procjedne vode odlagališta otpada spadaju u najkompleksnije vrste otpadnih voda čiji se sastav i količina značajno mijenjaju tijekom životnog vijeka samog odlagališta. Svima koji se bave problematikom procjednih voda, od posebnog je interesa kako sva onečišćenja prisutna u porocjednim vodama prikazati na jednostavniji način, po mogućnosti samo jednim brojem, a koji će biti usporediv s procjednim vodama drugih odlagališta otpada. Jedno od rješenja je izračunavanje indeksa onečišćenja procjednih voda. U literaturi je predloženo više načina izračunavanja indeksa onečišćenja, a u ovom diplomskom radu će se primijeniti izračunavanje indeksa onečišćenja prema Kumar i Alappatu.

3.2.1. Izračunavanje indeksa onečišćenja procjednih voda prema Kumaru i Alappatu

Kumar i Alappat[33,34] su predložili izračunavanje indeksa onečišćenja procjednih voda, *LPI (engl. LPI, Lechate Pollution Index)* na temelju kojeg se iz rezultata analiza procjednih voda više različitih odlagališta u različitim fazama starenja (mlado, srednje, stabilizirano ili zatvoreno odlagalište) dobiva uvid o utjecaju nastalih procjednih voda na okoliš.

LPI se izračuna pomoću sljedeće jednadžbe[33,34]:

$$LPI = \sum_{i=1}^{n} w_i \cdot p_i \tag{3-1}$$

gdje je:

LPI - zbirni težinski indeks onečišćenja procjednih voda

w_i - maseni koeficijent i-tog pokazatelja onečišćenja procjednih voda

p_i - vrijednost *"Sub Index Score"* i-tog pokazatelja onečišćenja procjednih voda

n - broj pokazatelja.

Kumar i Alappat[33,34] su temeljem podataka procjednih voda dobivenih od velikog broja odlagališta odabrali ukupno 18 različitih pokazatelja (pH, TDS, BPK_5, KPK, N po

Kjeldahlu, NH_3-N, Cl^- , CN^-, ukupni fosfor, fenoli, As, ukupni krom, Hg, Ni, Cu, Zn, Pb i ukupni koliformi. Izračunali su i težinski koeficijent za svaki pokazatelj onečišćenja, a njihove vrijednosti su prikazane u tablici 3.4.

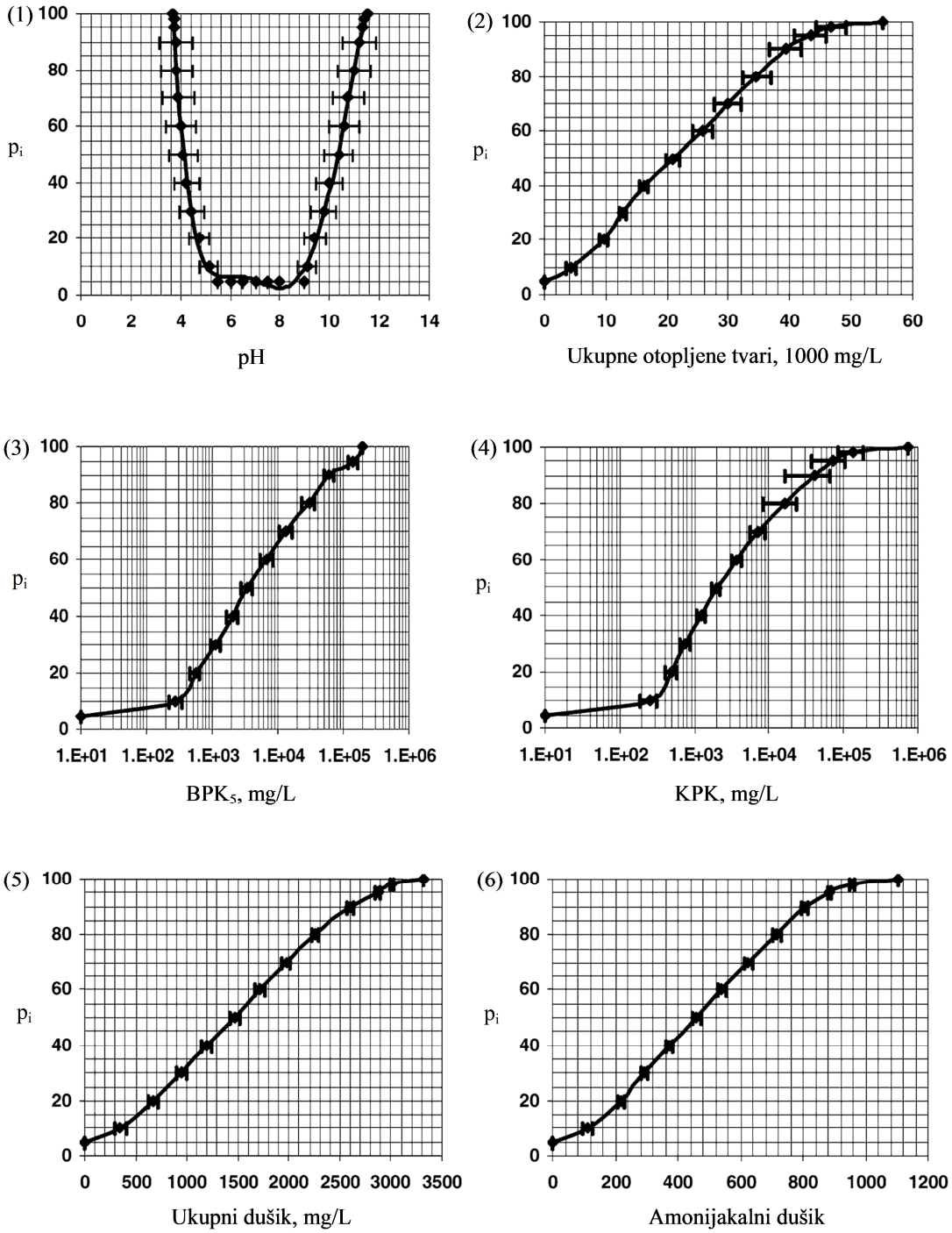
Tablica 3.4. Vrijednosti težinskih koeficijenata pokazatelja onečišćenja procjednih voda prema Kumaru i Alappatu[33,34].

Broj pokazatelja	Pokazatelj	Mjera važnosti pokazatelja	Težinski koeficijent pokazatelja, w_i
1.	pH	3,509	0,055
2.	TDS	3,196	0,050
3.	BPK_5	3,902	0,061
4.	KPK	3,963	0,062
5.	Ukupni dušik	3,367	0,053
6.	Amonijakalni dušik	3,250	0,051
7.	Ukupno željezo	2,830	0,045
8.	Bakar	3,170	0,050
9.	Nikal	3,321	0,052
10.	Cink	3,585	0,056
11.	Olovo	4,019	0,063
12.	Ukupni krom	4,057	0,064
13.	Živa	3,923	0,062
14.	Arsen	3,885	0,061
15.	Fenolni spojevi	3,627	0,057
16.	Kloridi	3,078	0,048
17.	Cijanidi	3,694	0,058
18.	Ukupni koliformi	3,289	0,052
	Ukupno	**63,165**	**1**

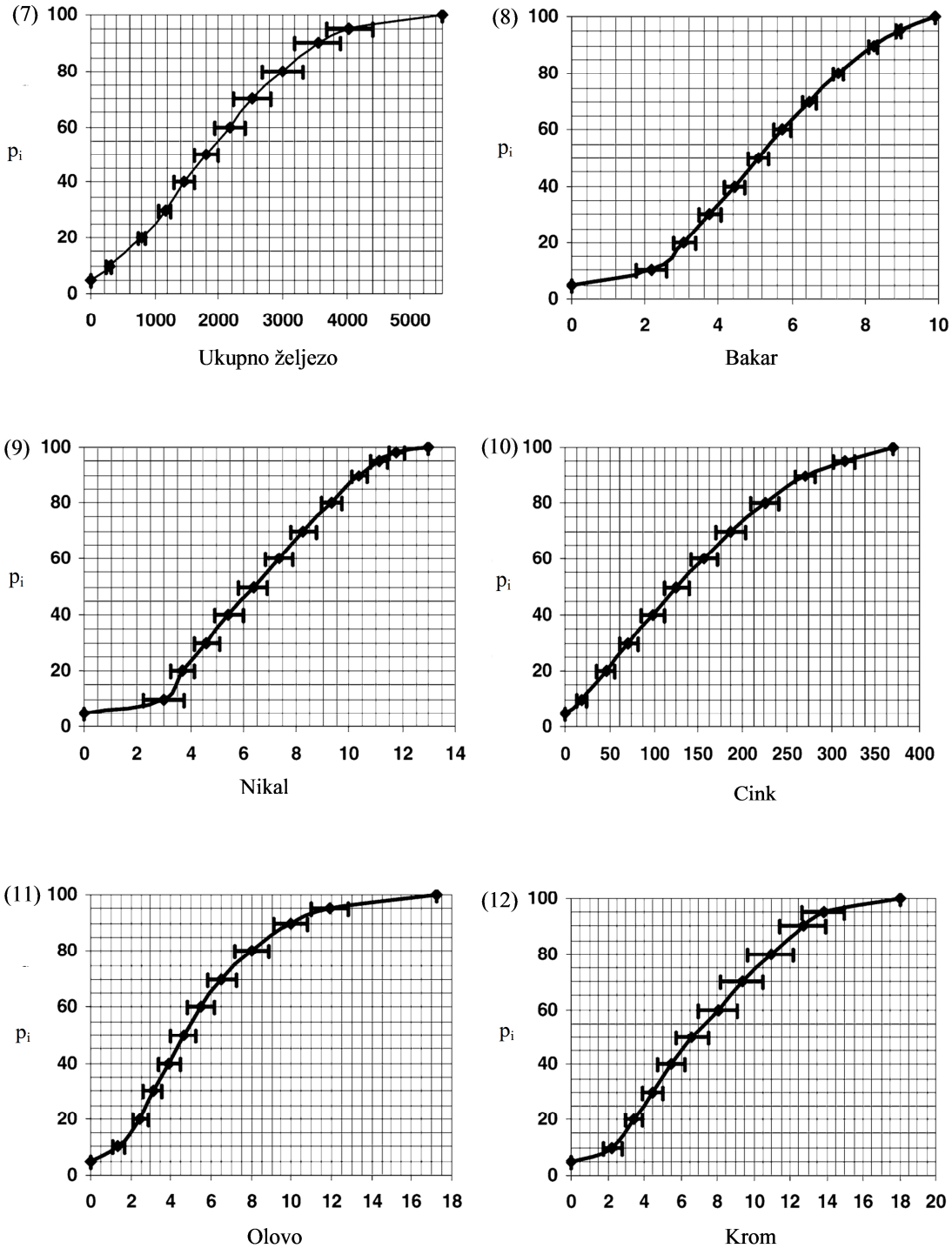
"Sub index score" predstavlja mjeru ili jedinicu onečišćenja procjednih voda, a može imati vrijednost od 5-100 jedinica. Minimalna vrijednost od 5 "Sub Index Score" osigurava da se pri izračunavanju *LPI* indeksa ne dobije vrijednost nula ako jedan od osamnaest odabranih pokazatelja ima vrijednost nula.

"Sub Index Score" (p_i) za svaki pojedini pokazatelj očitava se iz krivulja koje su Kumar i Alappat razvili za osamnaest pokazatelja onečišćenja procjednih voda. Krivulje za pokazatelje onečišćenja procjednih voda odlagališta otpada prikazane su na slikama 3-5. Vrijednost p_i se određuje na način da se iz grafičkog prikaza za poznatu vrijednost

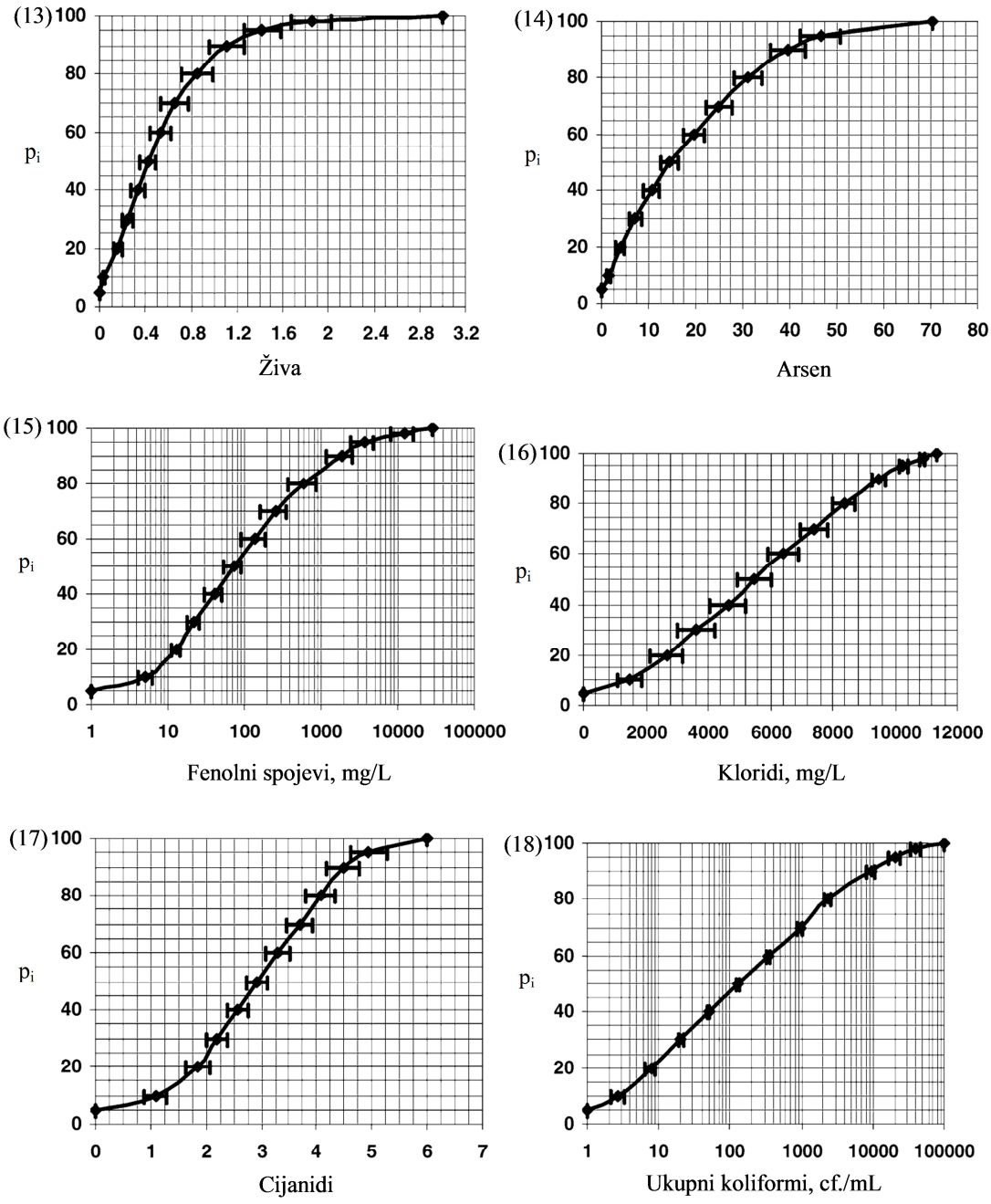
pokazatelja (x vrijednost) očita odgovarajuća vrijednost "Sub Index Score" (y vrijednost).



Slika 3.1. Vrijednosti "Sub Index Score" za pokazatelje onečišćenja procjednih voda prema Kumaru i Alappatu za: (1) pH, (2) ukupne otopljene tvari, (3) BPK_5, (4) KPK, (5) N po Kjeldahlu i (6) amonijakalni dušik.[33,34]



Slika 3.2. Vrijednosti "Sub Index Score" za pokazatelje onečišćenja procjednih voda prema Kumaru i Alappatu za: (7) ukupno željezo (8) bakar, (9) nikal, (10) cink, (11) olovo i (12) krom[33,34].



Slika 3.3. Vrijednosti "Sub Index Score" za pokazatelje onečišćenja procjednih voda prema Kumaru i Alappatu za: (13) živu (14) arsen, (15) fenolne spojeve (16) kloride (17) cijanide i (18) ukupne koliforme[33,34].

Međutim, ukoliko vrijednosti svih pokazatelja navedenih u tablici 3.4 nisu dostupne, *LPI* se može izračunati iz vrijednosti dostupnih pokazelja prema jednadžbi[33,34]:

$$LPI = \frac{\sum_{i=1}^{m} w_i p_i}{\sum_{i=1}^{m} w_i} \qquad (3\text{-}2)$$

gdje je:

- m – broj pokazatelja onečišćenja za koje su podaci dostupni, te je m≤17 i $\sum_{i=1}^{m} w_i < 1$.

Izračunata vrijednost LPI indeksa na temelju 17 parametara primjenom jednadžbe (3-2), vrijednosti težinskih koeficijenta, w_i kao i izračunate vrijednosti p_i i $p_i w_i$ prikazane su u tablici 3.5.

Tablica 3.5. *LPI* indeks za odlagalište otpada Bikarac[32].

Broj pokazatelja	Pokazatelj	Mjerna jedinica	Rezultat analize	p_i	w_i	$w_i p_i$
1	pH	-	8,50	4	0,055	0,220
2	TDS	mg/L	9294	18	0,050	0,900
3	BPK_5	mg O_2/L	28	6	0,061	0,560
4	KPK_{Cr}	mg O_2/L	2060	50	0,062	3,100
5	N po Kjeldahlu	mg/L	627,29	18	0,053	0,954
6	NH_3-N	mg/L	508,80	55	0,051	2,805
7	CN^-	mg/L	0,1820	5	0,058	0,290
8	Cl^-	mg/L	866	7	0,048	0,336
9	Phenols	mg/L	0,0215	5	0,057	0,285
10	As	mg/L	0,0850	5	0,061	0,305
11	Cr	mg/L	0,2836	5	0,064	0,320
12	Hg	mg/L	0,0003	5	0,062	0,310
13	Ni	mg/L	0,0996	5	0,052	0,260
14	Cu	mg/L	0,1088	5	0,050	0,250
15	Zn	mg/L	0,0460	5	0,056	0,280
16	Pb	mg/L	0,0048	5	0,063	0,315
17	Total coliform	CFU/100 mL	4100	84	0,052	4,368
*18	Fe	mg/L	-	-	0,045	-
				Total	0,955	15,878
*nije određen					LPI = 16,626	

Izračunata vrijednost *LPI* indeksa iznosi 16,626. Prema Kumar i Alappat, ova vrijednost je niska, što ukazuje da je procjedna voda iz s odlagališta Bikarac relativno stabilizirana i ima neznatan negativan utjecaj na okoliš.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju određenih fizikalnih, kemijskih i bioloških pokazatelja procjedne vode sa odlagališta otpada Bikarac u Šibensko-kninskoj županiji izvode se sljedeći zaključci:

- Vrijednosti TSS, BPK_5, KPK_{Cr}, N po Kjeldahlu i NH_3-N u izvornom uzorku su iznad dopuštenih vrijednosti prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (Prilog 16) što ukazuje na obaveznu obradu procjedne vode prije ispuštanja u površinske vode ili sustav javne odvodnje.

- Temeljem parametara (pH, KPK_{Cr}, BPK_5/KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu) ustanovljeno je da odlagalište otpada Bikarac spada u stabilizirano/staro odlagalište čije procjedne vode sadrže visoke koncentracije biološki nerazgradljivih tvari.

- Procjedne vode su po sastavu biološki nerazgradljive te je preporuka primjena tehnika poput naprednih oksidacijskih procesa, membranskih postupaka i elektrokemijskih tehnika za obradu procjedne vode.

- Izračunati indeks onečišćenja procjedne vode prema Kumaru i Alappatu u iznosu od 16,626 potvrdio je rezultate karakterizacije procjedne vode da je procjedna voda relativno stabilizirana.

5. LITERATURA

1. Zakon o otpadu Republike Hrvatske NN 178/04, 153/05, 111/06, 110/07, 60/08, 87/09.
2. Uredba o kategorijama, vrstama i klasifikaciji otpada s katalogom otpada i listom opasnog otpada NN 50/05.
3. *I. Smoljko*, Recikliranje krutog otpada, Interna skripta, Kemijsko–tehnološki fakultet Split, 2016.
4. *M. Ugrina*, Laboratorijske Vježbe iz gospodarenja otpadom, Interna skripta, Kemijsko–tehnološki fakultet Split, 2016.
5. Pravilnik o vrstama otpada NN 27/96.
6. Strategija gospodarenja otpadom Republike Hrvatske NN 130/05.
7. *S. Kalambura, N. Jovičić, A. Pehar*, Sustav gospodarenja otpadom s osvrtom na Bjelovarsko-bilogorsku županiju, Radovi Zavoda za znanstvenoistraživački i umjetnički rad u Bjelovaru, **6** (2012) 167-177.
8. *E. Ivković*, Zbrinjavanje otpada, Srednja škola Antuna Matije Reljkovića, Slavonski Brod, 2012.
9. URL:http://www.fzoeu.hr/hr/gospodarenje_otpadom/odlagalista_otpada_i_sanacije /(11. 06. 2018.)
10. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Odlagali%C5%A1te_otpada (11.06. 2018.)
11. URL: http://mzoip.hr/doc/elaborat_zastite_okolisa_84.pdf (14.06. 2018.)
12. https://www.ips-konzalting.hr/index.php/hr/usluge-menu-hr/prociscavanje-voda-menu-hr?id=138:sbr-tehnologija&catid=14 (24.09.2018.)
13. *M. Zoričić*, Fizikalno–kemijska karakterizacija procjednih voda s odlagališta otpada Bikarac, Diplomski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet Split, ožujak 2014.
14. *T. L. Dragičević*, Biorazgradnja otpadne vode deponija (procjedna voda), (URL:https://www.google.com/search?q=biorazgranja+otpadne+vode+deponija&ie=utf-8&oe=utf-8&client=firefox-b (20.06.2018.)
15. *M. Jahić, D. Hamustafić*, Tretman filtrata na sanitarnim odlagalištama, „Voda i mi“ Časopis Agencija za vodno područje rijeke Save, Sarajevo (2009) 10-13.
16. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Talo%C5%BEenje (10. 09. 2018.)
17. *S. Renou, J. G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, P. Moulin*, Landfill leachate treatment: Review and opportunity, J. Hazard. Mater. **150** (2008) 468-493.
18. URL: http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=flotacija.(20.06.2018.)
19. URL:http://www.gfv.unizg.hr/modules/m_gfv/zavrsni_diplomski_radovi/Aleksandra_Mikic_diplomski.pdf.(20.06.2018.)

20. *J. Perić*, *N. Vukojević Medvidović*, *I. Nuić*, Inženjerstvo otpadnih voda, *Priručnik za laboratorijske vježbe*, Kemijsko–tehnološki fakultet Split, 2012.
21. URL: https://www.thoughtco.com/definition-of-oxidation-in-chemistry-605456 (20.06.2018.)
22. *J. Wiszniowski*, *D. Robert*, J. *Surmacz-Gorska*, *K. Miksch*, *J. V. Weber*, Landfill leachate treatment methods: A review, Environ. Chem. Lett. **4** (2006) 51-61.
23. URL:https://www.accessscience.com/content/stripping-chemical-engineering/660700 (21.06. 2018.)
24. URL:www.pbf.unizg.hr/content/download/2616/25105/version/1/file/ADSORPCIJA.pdf (21. 06. 2018.)
25. *T. Jovanović*, Uklanjanje amonijakalnog dušika iz procjednih voda s odlagališta otpada fizikalno kemijskim postupcima, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, siječanj 2016.
26. *K. Nađ*, Razvoj sustava za pripremu pitke vode primjenom elektrokemijskih metoda obrade i naprednih oksidacijskih procesa, Tehnički fakultet, Doktorski rad, 2015.
27. URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_80_1681.html 31.08.2018.
28. *B. Bhalla*, *M. S. Saini*, *M. K. Jha*, Characterization of leachate from municipal solid waste (MSW) landfilling sites of Ludhiana, India: A comparative study, Int. J. Eng. Res. Appl. **2** (2012) 732-745.
29. B. P. Naveen, P.V. Sivapullaiah, T.G. Sitharam, Characteristics of a municipal solid waste landfill leachate, Proceedings of Indian Geotechnical Conference IGC (2014).
30. *K.Y. Fo*, An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process, J. Hazard. Mater. **171** (2009) 54-60.
31. *F. N. Ahmed*, *C.Q. Lan*, Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review, Desalination **287** (2012) 41-54.
32. *M. Ugrina*, *N. Vukojević Medvidović*, *M. Trgo*, *I. Nuić*, *S. Slavica Matešić*, *K. Gavrić*, Characterization of leachate from the municipal solid waste landfill of the Šibenik-Knin County, Croatia, Proceedings of Eurasia Waste Management Symposium 2018. Istanbul (2018) 713-719.

33. *D. Kumar*, *B. J. Alappat*, Evaluating leachate contamination potential of landfill sites using leachate pollution index, Clean. Techn. Environ. Policy **7** (2005) 190-197.
34. *D. Kumar*, *B. J. Alappat*, A technique to quantify landfill leachate pollution, In: Proceedings of the 9th international landfill symposium, T. H Christensen, R. Cossu, R. Stegmann (Eds.). Cagliari, Sardinia, Paper No. 400, 2003.