Višestupanjska obrada procjedne vode odlagališta otpada Bikarac primjenom vapna, aeracije i Fenton procesa

Crnjak, Dina

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:167:172220

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-28**

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

VIŠESTUPANJSKA OBRADA PROCJEDNE VODE ODLAGALIŠTA OTPADA BIKARAC PRIMJENOM VAPNA, AERACIJE I FENTON PROCESA

DIPLOMSKI RAD

DINA CRNJAK
Matični broj: 239

Split, listopad 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA

VIŠESTUPANJSKA OBRADA PROCJEDNE VODE ODLAGALIŠTA OTPADA BIKARAC PRIMJENOM VAPNA, AERACIJE I FENTON PROCESA

DIPLOMSKI RAD

DINA CRNJAK
Matični broj: 239

Split, listopad 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIROMENTAL PROTECTION

MULTI-STAGE LEACHATE TREATMENT FROM MUNICIPAL WASTE LANDFILL BIKARAC USING LIME, AERATION AND FENTON-LIKE PROCESS

DIPLOMA THESIS

DINA CRNJAK
Parent number: 239

Split, October 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Diplomski studij Kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta od 25. 9. 2019.

Mentor: Doc. dr. sc. Marin Ugrina

VIŠESTUPANJSKA OBRADA PROCJEDNE VODE ODLAGALIŠTA OTPADA BIKARAC PRIMJENOM VAPNA, AERACIJE I FENTON PROCESA

Dina Crnjak, broj indeksa 239

Sažetak: U ovom radu je provedena fizikalno-kemijska karakterizacija procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac te njena obrada primjenom vapna, aeracije i Fenton procesa. Rezultati su pokazali da nakon obrade vapnom i aeracije vrijednosti pokazatelja pH i KPK su iznad MDK vrijednosti propisanih Pravilnikom te se obrađena procjedna voda ne može ispustiti u sustav javne odvodnje. Ispitan je utjecaj pH, koncentracije Fe^{2+} iona i H_2O_2, molarnog koncentracijskog omjera Fe^{2+}:H_2O_2 te vremena kontakta na smanjenje KPK vrijednosti primjenom Fenton procesa. Najučinkovitije smanjenje KPK primjenom Fenton procesa u iznosu od 40% postignuto je pri optimalnim uvjetima procesa: pH = 3 i molarnom koncentracijskom omjeru Fe^{2+}:H_2O_2=1:20 te koncentracije Fe^{2+} od 9 mg/L. Kinetički rezultati su ukazali da je kinetika razgradnje organskih tvari iz procjedne vode iznimno složena. Primjenom Fenton procesa postigli su se uvjeti za ispust obrađene procjedne vode u površinske vode.

Ključne riječi: odlagalište otpada, procjedna voda, aeracija, Fenton proces

Rad sadrži: 84 stranice, 24 slike, 16 tablica, 56 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc Marina Trgo, član, predsjednik
2. Doc. dr. sc. Maša Buljac, član
3. Doc. dr. sc. Marin Ugrina, član - mentor

Datum obrane: 26 listopada 2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Study: graduate Study of Chemical Technology

Scientific area: Tehnical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session No. 28 on September 25th 2019

Mentor: PhD Marin Ugrina, Assistant professor

MULTI-STAGE LEACHATE TREATMENT FROM MUNICIPAL WASTE LANDFILL BIKARAC USING LIME, AERATION AND FENTON PROCESS

Dina Crnjak, indeks number 239

Abstract: In this paper, the physico-chemical characterization of leachate from the Bikarac landfill and its treatment using lime, aeration and Fenton process was performed. The results showed that by applying lime and aeration the values of pH and COD are above the permissible limits prescribed by the Croatian legislative and treated leachate cannot be discharged into the public system. The influence of pH, concentration of Fe^{2+} ions and H_2O_2, molar concentration ratio of Fe^{2+}:H_2O_2 and contact time on the decreasing of COD values using the Fenton process was also investigated. The most effective decreasing of COD using Fenton-like process in the amount of 40% was achieved under optimal process conditions: pH=3 and molar concentration ratio Fe^{2+}:H_2O_2=1:20 and concentration of Fe^{2+} was 9 mg/L. The kinetic results indicated that the kinetics of decomposition of organic matter from leachate is extremely complex. By applying the Fenton process, the conditions for the discharge of treated leachate into surface waters were achieved.

Keywords: landfill, leachate, aeration, Fenton process

Thesis contains: 84 pages, 24 figures, 16 tables, 56 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD Marina Trgo, Full professor, member, chair person
2. PhD Maša Buljac, Assistant professor, member
3. PhD Marin Ugrina, Assistant professor - supervisor

Defence date: October 26th 2020

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Marina Ugrine u razdoblju od studenog 2019. do rujna 2020. godine.

Zahvaljujem se mentoru, doc. dr. sc. Marinu Ugrini, na predloženoj temi, stručnom vodstvu i pomoći pri izradi diplomskog rada.

Veliko hvala obitelji, ponajviše sestri, i prijateljima na pruženoj potpori tijekom studiranja.

Najveće hvala mojoj ljubici, Marku, na neizmjernoj podršci i strpljenju.

ZADATAK

1. Uzorkovati procjednu vodu s odlagališta otpada Bikarac.

2. Provesti fizikalno-kemijsku karakterizaciju uzorka procjedne vode.

3. Provesti obradu procjedne vode vapnom, aeracijom i Fenton procesom.

4. Prije i nakon provedbe eksperimenata odrediti kemijsku potrošnju kisika te izračunati stupanj razgradnje organskih tvari preko kemijske potrošnje kisika.

5. Temeljem dobivenih rezultata izvesti zaključke o mogućnosti ispusta obrađene procjedne vode u sustav javne odvodnje ili površinske vode.

SAŽETAK

U ovom radu je provedena fizikalno-kemijska karakterizacija procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac te njena obrada primjenom vapna, aeracije i Fenton procesa. Rezultati su pokazali da nakon obrade vapnom i aeracije vrijednosti pokazatelja pH i KPK su iznad MDK vrijednosti propisanih Pravilnikom te se obrađena procjedna voda ne može ispustiti u sustav javne odvodnje. Ispitan je utjecaj pH, koncentracije Fe^{2+} iona i H_2O_2, molarnog koncentracijskog omjera Fe^{2+}:H_2O_2 te vremena kontakta na smanjenje KPK vrijednosti primjenom Fenton procesa. Najučinkovitije smanjenje KPK primjenom Fenton procesa u iznosu od 40% postignuto je pri optimalnim uvjetima procesa: pH = 3 i molarnom koncentracijskom omjeru Fe^{2+}:H_2O_2=1:20 te koncentracije Fe^{2+} od 9 mg/L. Kinetički rezultati su ukazali da je kinetika razgradnje organskih tvari iz procjedne vode iznimno složena. Primjenom Fenton procesa postigli su se uvjeti za ispust obrađene procjedne vode u površinske vode.

Ključne riječi: odlagalište otpada, procjedna voda, aeracija, Fenton proces

ABSTRACT

In this paper, the physico-chemical characterization of leachate from the Bikarac landfill and its treatment using lime, aeration and Fenton process was performed. The results showed that by applying lime and aeration the values of pH and COD are above the permissible limits prescribed by the Croatian legislative and treated leachate cannot be discharged into the public system. The influence of pH, concentration of Fe^{2+} ions and H_2O_2, molar concentration ratio of Fe^{2+}:H_2O_2 and contact time on the decreasing of COD values using the Fenton process was also investigated. The most effective decreasing of COD using Fenton-like process in the amount of 40% was achieved under optimal process conditions: pH=3 and molar concentration ratio Fe^{2+}:H_2O_2=1:20 and concentration of Fe^{2+} was 9 mg/L. The kinetic results indicated that the kinetics of decomposition of organic matter from leachate is extremely complex. By applying the Fenton process, the conditions for the discharge of treated leachate into surface waters were achieved.

Keywords: landfill, leachate, chemical precipitation, aeration, Fenton process

SADRŽAJ

1. OPĆI DIO ... 3

1.1. Otpad ... 4

1.2. Gospodarenje otpadom ... 5

1.3. Odlagališta otpada ... 8

1.3.1. Odlagalište otpada Bikarac ... 10

1.4. Procesi razgradnje u odlagalištima otpada ... 11

1.5. Procjedne vode odlagališta otpada ... 11

1.6. Metode obrade procjednih voda ... 13

1.6.1. Napredni oksidacijski procesi ... 14

1.6.1.1. Fenton proces ... 15

1.6.1.2. Fenton slični procesi ... 17

1.6.1.3. Foto-Fenton proces ... 17

1.6.1.4. Sono-Fenton proces ... 18

1.6.1.5. Elektro-Fenton proces ... 18

2. EKSPERIMENTALNI DIO ... 19

2.1. Uzorkovanje procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac ... 20

2.2. Fizikalno-kemijska karakterizacija procjedne vode ... 20

2.3. Višestupanjska obrada uzorka procjedne vode ... 30

2.3.1. Obrada uzorka procjedne vode vapnom te aeracijom ... 30

2.3.1.1. Karakterizacija taloživosti mulja nastalog nakon obrade vapnom ... 31

2.3.2. Obrada uzorka procjedne vode Fenton procesom ... 33

2.3.2.1. Određivanje optimalnog pH pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2 ... 34

2.3.2.2. Određivanje optimalnog omjera Fe^{2+}:H_2O_2 pri različitim početnim koncentracijama Fe^{2+} iona ... 35

2.3.2.3. Utjecaj vremena kontakta ... 36

2.4. Obrada eksperimentalnih rezultata ... 36

3. REZULTATI 37

3.1. Rezultati fizikalno-kemijske karakterizacije početnog uzorka procjedne vode te nakon obrade vapnom i aeracijom 38

3.1.1. Rezultati taloživosti mulja 39

3.2. Rezultati obrade uzorka procjedne vode Fenton procesom 41

3.2.1. Rezultati ispitivanja utjecaja Fenton reagensa na porast KPK 41

3.2.2. Rezultati određivanja optimalnog pH pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2 43

3.2.3. Rezultati određivanja optimalnog omjera Fe^{2+}:H_2O_2 pri različitim početnim koncentracijama Fe^{2+} iona 44

3.2.4. Rezultati utjecaja vremena kontakta 45

4. RASPRAVA 46

4.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac 47

4.2. Analiza obrade procjedne vode vapnom i aeracijom 48

4.2.1. Analiza taloživosti mulja 51

4.3. Analiza rezultata obrade procjedne vode Fenton procesom 54

4.3.1. Utjecaj Fenton reagensa na porast *KPK* 54

4.3.2. Analiza rezultata određivanja optimalnog pH pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2 56

4.3.3. Rezultati određivanje optimalnog omjera Fe^{2+}:H_2O_2 pri različitim početnim koncentracijama Fe^{2+} iona 58

4.3.3.1. Utjecaj koncentracije H_2O_2 58

4.3.3.2. Utjecaj koncentracije Fe^{2+} iona 60

4.3.3.3. Praćenje promjene pH tijekom određivanje optimalnog omjera Fe^{2+}:H_2O_2 pri različitim koncentracijama Fe^{2+} iona 62

4.3.4. Kinetička analiza 64

5. ZAKLJUČAK 72

6. PRILOG 74

7. LITERATURA..... 81

UVOD

U posljednjih nekoliko desetljeća svijet je doživio neočekivani ubrzani rast. Razvoj znanosti i tehnologije doprinijeli su pretjeranoj industrijalizaciji, urbanizaciji i prekomjernoj naseljenosti. Ekonomska i ekološka održivost postaju sve zahtjevnije, a među goruć̀im problemima moderne civilizacije izdvajaju se potrošnja ograničenih resursa, smanjenje bioraznolikosti, klimatske promjene, degradacija okoliša te gomilanje otpada. Gospodarenje otpadom tako postaje jedno od prioritetnih pitanja u području zaštite okoliša. Premda smanjenje nastanka otpada te materijalna i energetska oporaba izgledaju kao racionalan pristup rješavanju problema sanacije otpada i dalje se kao najčešće rješenje prihvaća odlaganje otpada. Ekonomska isplativost i jednostavnost izvedbe odlagališta glavni su razlozi odabira ovakve metode sanacije.

Odlagališta otpada predstavljaju kompleksan sustav s izrazitim toksičnim učincima, stoga je važno da se pri projektiranju i izgradnji sanitarno uređenog odlagališta poštuju svi važeći propisi kako bi se izbjegao štetan utjecaj na okoliš te kako bi se emisije u okoliš svele na minimalne vrijednosti. U mnoštvu negativnih utjecaja odlagališta otpada, kao najznačajniji rizik za okoliš istaknuti su produkti razgradnje otpada odnosno odlagališni plinovi i procjedna voda. Razgradnjom otpada te ispiranjem otpada oborinskim vodama dolazi do slijevanja tekućina kroz tijelo odlagališta te njihovog prikupljanja, uz pomoć drenažnog sustava, u bazenima za prikupljanje otpadne procjedne vode. Prikupljena procjedna voda predstavlja visoko koncentriranu smjesu organskih i anorganskih štetnih tvari te ju je potrebno podvrgnuti kombinacijama metoda obrade na samom mjestu nastanka kako bi se mogla ispustiti u površinske vode ili u sustav javne odvodnje. Odabir primijenjenih metoda obrade ovisi o starosti odlagališta, sastavu otpada te željenoj kakvoći odnosno propisanim minimalnim vrijednostima onečišćujuće tvari u tekućini za ispust. Uz već poznate fizikalne, fizikalno-kemijske, biološke i elektrokemijske metode pročišćavanja, sve se češće koriste i napredni oksidacijski procesi. Većina naprednih oksidacijskih procesa zasniva se na stvaranju visoko reaktivnih čestica, hidroksil radikala, koji su u najvećoj mjeri odgovorni za oksidaciju odnosno razgradnju organskih molekula. Zahtijevaju blage reakcijske uvjete, sobnu temperaturu i atmosferski tlak, što ih čini ekonomski primamljivima. Ipak, njihova djelotvornost je slaba pri pročišćavanju jako onečišćenih otpadnih voda stoga se često koriste u kombinaciji s već poznatim metodama. Kao jedan od najznačajnijih naprednih oksidacijskih procesa ističe se Fenton proces čiji se

mehanizam zasniva na razgradnji organskih molekula Fentonovim reagensom, mješavini vodikova peroksida i Fe^{2+} soli kao katalizatora.

Odlagalište otpada Bikarac sanitarno je uređeno odlagalište otpada od 2011. godine na kojem se prikuplja otpad Šibensko-kninske županije. U ovom radu provedena je karakterizacija te obrada procjedne otpadne vode odlagališta Bikarac vapnom, aeracijom i Fenton procesom. Učinkovitost odabranih metoda određena je usporedbom dobivenih vrijednosti s propisanim graničnim vrijednostima onečišćujućih tvari u otpadnim vodama sanitarno uređenih odlagališta.

1. OPĆI DIO

1.1. Otpad

Otpadom se smatra svaki materijal kojeg korisnik odbacuje zbog gubitka korisnosti, odnosno uporabne vrijednosti proizvoda. Odbijanjem pravila o prikupljanju i nekontroliranim odbacivanjem otpada dolazi do emisija onečišćujućih tvari iz otpadnog materijala u vode, zrak i tlo što ima za posljedicu negativan utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi. Stoga, nepropisno odlaganje otpada postaje bitna problematika u području zaštite okoliša.[1]

Pojam „otpad“ razlikuje se od pojma „smeće“. Otpad predstavlja beskorisne predmete razvrstane po svojstvima, uglavnom prema vrsti materijala od kojeg su načinjeni, koji se primjenom odgovarajućih tehnika mogu preraditi i materijalno ili energetski iskoristiti. Smeće predstavlja nerazvrstane odbačene predmete za koje ne postoji prikladna tehnika prerade i mogućnost ponovnog korištenja.[1]

Ovisno o svojstvima, otpad se dijeli na opasni, neopasni i inertni.[2]

Opasan otpad podrazumijeva tvari karakterizirane jednim od sljedećih svojstava: zapaljivost, eksplozivnost, nadražljivost, štetnost, toksičnost, nagrizanje, kancerogenost, infektivnost, mutagenost i teratogenost. Najveće količine opasnog otpada potječu iz industrije, a manje količine u kućanstvima.[3]

Neopasni otpad nije opisan svojstvima opasnog otpada.[3]

Inertni otpad je neopasan otpad koji ne podliježe značajnoj fizikalnoj, kemijskoj ili biološkoj promjeni. Ova vrsta otpada nije topljiva, nije zapaljiva, ne reagira s drugim tvarima, niti je biorazgradiva.[2]

Prema mjestu nastanka, otpad dijelimo na proizvodni (industrijski) i komunalni otpad.[1]

Industrijski ili proizvodni otpad nastaje u proizvodnim procesima industrija te ustanovama uslužnih djelatnosti, a po sastavu, svojstvima i količini razlikuje se od komunalnog. Svi vlasnici industrijskog otpada dužni su pridržavati se posebnih mjera koje uključuju nadzor toka otpada te njegovo zbrinjavanje.[4]

Komunalni otpad podrazumijeva otpad iz kućanstva, te otpad nastao u gospodarstvu i ustanovama, i uslužnim djelatnostima koji je sličan otpadu iz kućanstva.[1] Sastav komunalnog otpada ovisi o mnogim čimbenicima poput: sredina u kojoj nastaje, životnom standardu proizvođača otpada, osviještenosti stanovništva o potrebi za učinkovitim sudjelovanjem u sustavu selektiranja otpada i stvaranju što manjih količina otpada.[1,3] U urbanim sredinama dnevno se prikupi od 0,5 do 1 kg otpada po stanovniku.

Oko 80 % komunalnog otpada u Hrvatskoj se odvozi organizirano dok oko 18 % komunalnog otpada završi na nekontroliranim odlagalištima.[5] Analizom podataka o sastavu komunalnog otpada u Republici Hrvatskoj utvrđeno je da 43 % kućnog otpada sačinjava kuhinjski otpad i biootpad, a oko jednu petinu ukupnog otpada čini papir i karton.[6]

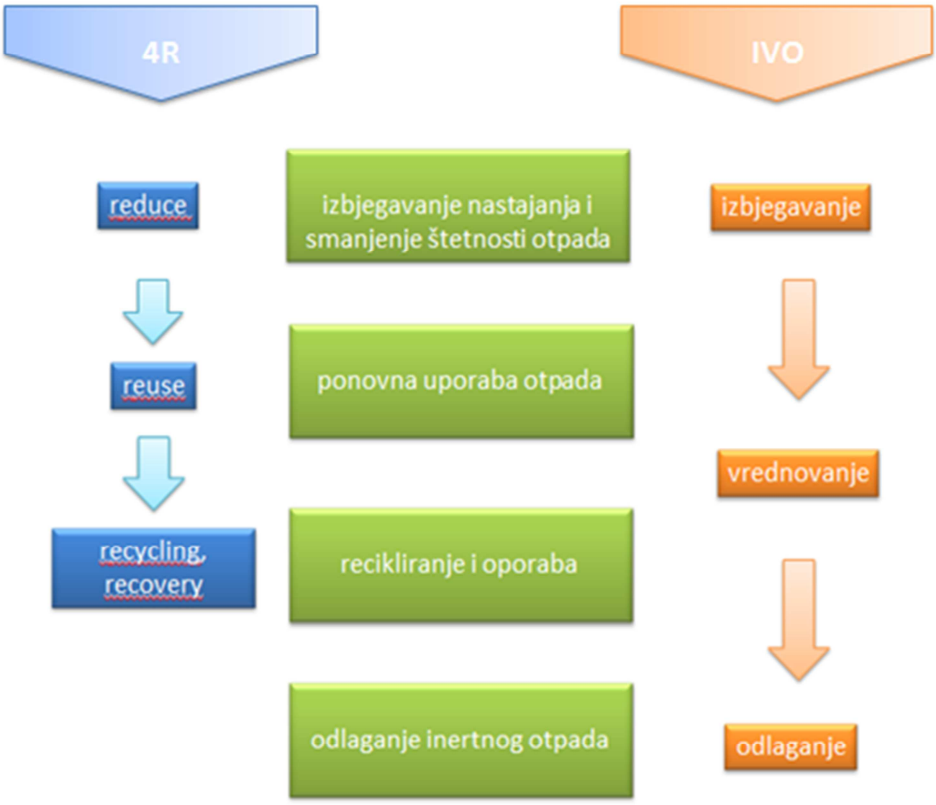
1.2. Gospodarenje otpadom

Zakon o održivom gospodarenju otpadom definira gospodarenje otpadom kao „djelatnosti sakupljanja, prijevoza, oporabe i zbrinjavanja i druge obrade otpada, uključujući nadzor nad tim postupcima te nadzor i mjere koje se provode na lokacijama nakon zbrinjavanja otpada te radnje koje poduzimaju trgovci otpadom ili posrednici“.[7] Gospodarenje otpadom složena je djelatnost koja se mora provoditi na način da ne ugrožava zdravlje ljudi i bez uporabe postupaka koji predstavljaju štetu za okoliš, a posebno se mora izbjeći rizik onečišćenja voda, mora, tla i zraka, ugrožavanja biljnog i životinjskog svijeta, pojave buke, pojave neugodnih mirisa, štetan utjecaj na prirodne, kulturne i estetske vrijednosti te nastajanja eksplozije ili požara.[8,9]

Suvremeni pristup rješavanju problema sanacije otpada temelji se na *4 R konceptu* (*eng*. Reduction, Reuse, Recycling i Recovery) koji obuhvaća:[1]

- izbjegavanje i smanjenje nastanka količine otpada
- ponovno korištenje uporabljivih materijala
- recikliranje i obnavljanje otpada
- regeneracija materijala i energije.

Ovakav koncept usvojen je i u Strategiji gospodarenja otpadom Republike Hrvatske pod nazivom *IVO koncept* koji obuhvaća izbjegavanje, vrednovanje te odlaganje otpada. Strategija je u skladu s europskim zahtjevima i standardima koja ima za cilj maksimalno izbjegavanje nastanka otpada te smanjenje nepovoljnog utjecaja otpada na ljudsko zdravlje, okoliš i klimu na najmanju moguću mjeru te da se cjelokupno gospodarenje otpadom uskladi s načelima održivog razvoja.[10] Na slici 1.1. prikazan je *4 R* odnosno *IVO koncept*.



Slika 1.1. Koncept gospodarenja otpadom.[10]

Izbjegavanje nastanka otpada prva je i najdjelotvornija metoda rješavanja problema kontrole otpada čiji je cilj maksimalno smanjivanje količine onečišćujućih tvari i njihovih svojstava na izvoru nastanka otpada.[1] Sprječavanjem nastanka otpada postiže se dvostruka korist, smanjena je količina otpada koja odlazi u sustav gospodarenja otpadom, te dolazi do smanjenja potrošnje prirodnih resursa.[11]

Vrednovanje otpada provodi se s ciljem maksimalnog iskorištenja otpada koristeći pritom sav materijalni i energetski potencijal otpada kako bi se proizvele sekundarne sirovine i energija, sve u skladu s granicama tehničkih mogućnosti te ekološke i ekonomske isplativosti.[1]

Odlaganje (zbrinjavanje i konačno odlaganje ostataka otpada) odnosi se na odlaganje otpada koji se ne može energetski i materijalno oporabiti. Ova faza uključuje i uređenje neuređenih odlagališta i sanaciju postojećih odlagališta.[1]

Osnovna načela Strategije Republike Hrvatske u gospodarenju otpadom su:[10]

- hijerarhijski koncept gospodarenja otpadom objašnjen kroz *IVO koncept*
- izbor najboljih dostupnih tehnologija sukladno troškovima i ekološkoj prihvatljivosti kako bi se maksimalno umanjile emisije u okoliš
- proizvođač otpada u potpunosti je odgovoran za izbor prikladnih preventivnih i sanacijskih mjera, njihovu provedbu i financiranje te eventualne negativne utjecaje koje bi proizvod mogao prouzročiti
- uspostava integrirane mreže građevina i postrojenja za recikliranje, obradu, oporabu i odlaganje otpada
- prenošenje i ugrađivanje politike stečene priključivanjem u EU u ustavni i pravni sustav Republike Hrvatske
- uklanjanje nedostataka dosadašnje politike te promjena prakse gospodarenja otpadom
- pravo na pristup informacijama, te sudjelovanje javnosti u donošenju odluka
- edukacija i odgoj ukupne javnosti s ciljem stjecanja ekoloških znanja i vještina te promjene ponašanja kako bi odgovorno donosili odluke te učinkovito sudjelovali u sustavu provođenja gospodarenja otpadom
- priprema za otvoreno tržište
- etapni pristup uz nadzor i provedbu provjere izvršenja etapnih zadataka.

Najbitniji infrastrukturni objekt u sustavu gospodarenja otpadom je Centar za gospodarenje otpadom (CGO). Otpad u pretovarnoj stanici dolazi do CGO gdje se iz komunalnog otpada izdvaja korisni otpad koji služi u daljnjoj uporabi (ambalaža, metalni otpad, drvo, i sl.), a ostatak se odvodi na obradu. Opasni otpad se nakon prihvata obrađuje i prevozi u Centar za gospodarenje opasnim otpadom, a inertni otpad koji nije moguće iskoristiti se odlaže na odlagalište inertnog otpada. Sanacija i zatvaranje postojećih odlagališta otpada, te izgradnja CGO prvi su koraci u uspostavi cjelokupnog sustava za gospodarenje otpadom.[3]

1.3. Odlagališta otpada

Odlagališta otpada predstavljaju građevine namijenjene za dugoročno odlaganje otpada na površinu ili ispod površine zemlje. Odlagalište otpada može sadržavati i uređaje za obradu otpada kao i spremnike za skladištenje otpada.[12]

Odlagališta se mogu klasificirati prema veličini, svojstvima otpada, opremljenosti i stanju aktivnosti, ali osnovna podjela je prema kvaliteti izgradnje i to: na nesanitarna (neuređena) i sanitarna (uređena) odlagališta otpada.[13]

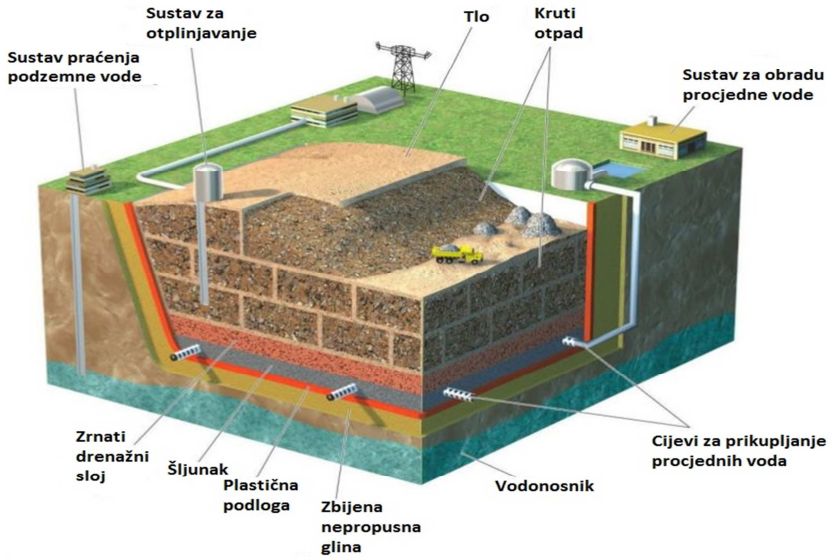
Nesanitarna odlagališta, tzv. „smetlišta“ predstavljaju nekontrolirana odlagališta otpada koja nisu izgrađena prema važećim propisima i zakonskoj regulativi, nemaju potrebnu dokumentaciju odnosno njihovim korištenjem dolazi do negativnog utjecaja na okoliš.[13,14]

Sanitarna odlagališta su kontrolirana odlagališta izgrađena prema zakonskoj regulativi. Opremljena su za trajno i sigurno odlaganje otpada bez mogućnosti ugrožavanja okolnog područja. Također, sanitarna odlagališta obuhvaćaju i pravilno sanirana nesanitarna odlagališta otpada. Tri osnovne komponente karakteriziraju vrstu odlagališta, a to su: lokacija odlagališta, zaštitni sustav i otpadni materijal. Projektirana su na način da su sve emisije u okoliš svedene na minimalne vrijednosti.[1]

Prilikom izgradnje sanitarnog odlagališta potrebno je voditi računa o:[15]

- lokaciji (optimalnoj udaljenosti od grada, izgrađenosti pristupnih cesta, mogućnosti korištenja lokacije nakon zatvaranja odlagališta)
- dostatnoj količini tla za prekrivanje otpada
- dovoljno velikoj prihvatnoj površini za otpad u predviđenom roku
- prostoru za postrojenje za obradu otpada (dostatnost površine za razvrstavanje, mehaničko-biološku obradu i dr.)
- topografiji (povoljne su visoravni, blage padine i doline kako bi se smanjio utjecaj erozije uzrokovan nagibom terena)
- geologiji tla (poželjna su tla koja sadrže nepropusne stijene poput glina, škriljevaca itd.)
- hidrologiji (povoljna je što niža razina podzemnih voda sa minimalnim oscilacijama u toku).

Izgradnja sanitarno uređenog odlagališta otpada podrazumijeva izgradnju brtvenog sloja, drenažnog sustava za odvodnju procjedne otpadne vode i oborinske vode te sustava za otplinjavanje kao što je prikazano na slici 1.2.



Slika 1.2. Sanitarno odlagalište otpada.[16]

Temeljni brtveni sloj je podloga koja predstavlja barijeru između tla i otpada.[15] Izgrađena je od nepropusnih materijala poput gline, plastičnih materijala i asfalta kako bi se spriječilo prodiranje procjednih voda u tlo.[14] Osim toga, temeljni sloj sadrži geomembrane, zaštitni sloj geotekstila, perforirane cijevi prekrivene šljunkom za odvod procjednih otpadnih voda i geomrežu.[13] Pokrovni brtveni sloj služi za prekrivanje otpada s ciljem sprječavanja emisije otpadnih plinova u atmosferu te prodor oborinskih voda do otpada.[15] Osim temeljnog i pokrovnog sloja, brtveni sustav sadrži i međuetažne slojeve.

Sustav za otplinjavanje sadrži plinske bunare ili cjevovode koji odvode plin na spaljivanje. Moderni sustavi skladište prikupljeni plin koji se kasnije koristi kao gorivo za proizvodnju električne energije.[14]

Sustav drenaže oborinskih voda mreža je kanala koji odvode oborinsku vodu do bazena za prihvat oborinske vode.[14]

Sustav drenaže procjednih voda mreža je cijevi koje odvode procjednu vodu do bazena za prikupljanje procjednih voda.[14]

1.3.1. Odlagalište otpada Bikarac

Odlagalište otpada Bikarac smješteno je 7 km istočno od centra Šibenika, odnosno 3,5 km od ruba izgrađenog područja Šibenika. Lokacija je u blizini ceste Šibenik – Podi (industrijska zona). Na udaljenosti od 1 km nalazi se najbliže naseljeno mjesto, Vrpolje. U blizini lokacije Bikarac ne postoje mjesta sa povijesnim značajem niti turistička mjesta. Gotovo polovica komunalnog i neopasnog industrijskog otpada Šibensko-kninske županije odlaže se na Bikarcu već 40 godina.[17] Otpad se odlaže u iznosu od oko 10 tona dnevno s područja grada Šibenika i njegove šire okolice. 2011. godine provedena je sanacija odlagališta od kada Bikarac predstavlja aktivno sanitarno odlagalište i Regionalni centar za gospodarenje otpadom.[4]

Centar za gospodarenje otpadom sadrži ulaznu zonu, postrojenje za obradu otpada, zonu za privremeno skladištenje, zonu za odlaganje otpada, zonu za prikupljanje i obradu bioplina, zonu za prikupljanje i obradu otpadnih voda.[13]

Ulazna zona obuhvaća upravnu zgradu, portirnicu, parkiralište, vagu za kontrolu količine ulaznog otpada te objekte za održavanje vozila i opreme.[13]

Postrojenje za obradu otpada temelji se na mehaničko-biološkoj obradi otpada. Izdvajaju se sirovine prikladne za reciklažu i oporabu te biorazgradivi otpad za proizvodnju komposta i bioplina.[13]

Zona za privremeno skladištenje služi za prihvat i obradu glomaznog i građevinskog otpada, ali i opasnog otpada. Nakon skladištenja isti se predaju ovlaštenom sakupljaču.[13]

Zona za odlaganje otpada sadrži odlagalište za neopasni komunalni i obrađeni neopasni proizvodni otpad.[13]

Unutar zone za energetsko iskorištavanje otpada smješten je sustav proizvodnje električne energije iz plinova sakupljenih prilikom metanogene razgradnje otpada.[13]

Unutar zone za prihvat i obradu otpadnih voda procjedne vode odlagališta sakupljaju se u bazenu te obrađuju u SBR uređaju u kojem se odvija se biološka obrada procjednih otpadnih voda. Proces obuhvaća 4 faze: punjenje bazena, obradu procjedne otpadne vode, taloženje čestica i ispuštanje pročišćene vode.[13]

1.4. Procesi razgradnje u odlagalištima otpada

Odlagalište otpada predstavlja bioreaktorski sustav unutar kojeg se odvija niz fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških procesa prilikom čega dolazi do nastajanja odlagališnih plinova i procjeđivanja vode kroz tijelo odlagališta skupa s otopljenim tvarima. Ovisno o starosti odlagališta razlikuje se pet faza razgradnje otpada koje započinju odlaganjem otpada, a traju do stabilizacije otpada. Sastav procjedne vode direktno je ovisan o fazi razgradnje.[18] S obzirom da je proces odlaganja otpada dugotrajan, u različitim slojevima odlagališta moguće su različite faze razgradnje.[19]

Prva faza razgradnje otpada se odvija u tek odloženom otpadu koji je u dobrom kontaktu sa zrakom.[18] Ova faza je najkraća, traje oko mjesec dana dok aerobne bakterije, koje razgrađuju organsku tvar na ugljikov(IV) oksid, vodu i djelomično razgrađenu organsku tvar, ne ostanu bez kisika.[3]

Odlaganjem nove količine otpada na već postojeću masu zatvara se dotok svježeg zraka u masu otpada. Time završava aerobna, a počinje fermentativna anaerobna faza razgradnje čiji su krajnji produkti ugljikov(IV) oksid, voda, amonijak i organske kiseline. Biorazgradive organske tvari prisutne na mladim odlagalištima podliježu procesu razgradnje, a kao glavni produkt (95 %) izdvajaju se lako isparljive masne kiseline.[19] Nastajanjem organskih kiselina pH opada do 4 budući se složenije kiseline razgrađuju pod djelovanjem acetogenih bakterija do octene kiseline pa se ova faza još naziva i *acetogena faza.*[13]

U sljedećoj, *metanogenoj fazi*, dolazi do anaerobne razgradnje masnih kiselina na ugljikov(IV) oksid, metan i vodu. U sastavu procjedne vode dominiraju organske tvari visoke molekulske mase, koje nisu podložne biološkoj razgradnji, ponajviše različite huminske kiseline.[19]

Posljednja, također *metanogena faza*, obuhvaća razgradnju cjelokupne organske tvari te proizvodnju dušika i sumporovodika.[13]

1.5. Procjedne vode odlagališta otpada

Procjedne vode su koloidne otopine smeđeg do crnog obojenja koje nastaju protjecanjem oborinskih voda kroz tijelo odlagališta pri čemu ispiru i otapaju tvari nastale biokemijskim procesima razgradnje otpada.[20] Procjednu vodu karakterizira neugodan miris, visoka vodljivost, visoko organsko opterećenje te povišene vrijednosti

koncentracija amonijaka i teških metala.[19] Zbog visokog sadržaja onečišćujućih tvari u procjednim vodama, one predstavljaju jedan od najznačajnijih rizika za onečišćenje podzemnih voda i okolnog područja, stoga je potrebno posebnu pažnju usmjeriti na sakupljanje i pravilnu obradu procjednih voda.

Procjedne vode uglavnom se karakteriziraju putem ekoloških pokazatelja kakvoće otpadnih voda, tj. temeljem vrijednosti sljedećih pokazatelja: kemijska potrošnja kisika (KPK), petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK_5), biorazgradljivost (BPK_5/ KPK), pH vrijednost, suspendirane tvari, koncentracija amonijakalnog dušika (NH_3-N), i koncentracija teških metala. Iz fizikalno-kemijskih karakteristika procjedne vode nekog odlagališta otpada može se procijeniti starost odlagališta.[21] U Tablici 1. su prikazani fizikalno kemijski parametri na temelju kojih se neko odlagalište otpada može klasificirati kao novo, srednje ili staro odlagalište otpada.

Tablica 1.1. Karakteristike procjednih voda prema starosti odlagališta[21,22]

	Novo odlagalište	**Srednje odlagalište**	**Staro odlagalište**
Starost odlagališta (godine)	< 5	5 - 10	> 10
pH, -	< 6,5	6,5 – 7,5	> 7,5
KPK (mg O_2/L)	> 10 000	4 000 – 10 000	< 4 000
BPK_5/ KPK, -	> 0,3	0,1 – 0,3	< 0,1
TOC*/KPK	0,3	-	0,4
Organski spojevi	70 – 90 % HMK**	5 – 30 % HMK** + humusne i fulvinske kiseline	Humusne i fulvinske kiseline
Teški metali (mg/L)	2 000	< 2 000	< 2 000
Amonijakalni dušik (mg/L)	< 400	-	> 400
Dušik po Kjeldahlu (g/L)	0,1 – 0,2	-	-
Napomena: *TOC – ukupni organski ugljik (engl. *Total organic carbon*), **(HKM – hlapljive masne kiseline)			

1.6. Metode obrade procjednih voda

Zbog visokog stupnja onečišćenja i kompleksnosti sastava, procjedne vode zahtijevaju kombinacije metoda obrade. Izbor najprikladnije metode ovisi o kakvoći i količini procjedne vode, starosti odlagališta, zahtijevanoj kakvoći efluenta nakon obrade i ekonomskoj isplativosti.[23] Ukoliko se pri karakterizaciji utvrdi visoki BPK_5, te omjer $BPK_5/KPK > 0,5$ procjednu vodu je potrebno podvrgnuti biološkim metodama obrade. Utvrdi li se da je $BPK_5/KPK < 0,5$ procjednu vodu je potrebno podvrgnuti fizikalno – kemijskim metodama obrade. Dakle u obradi procjednih voda primjenjuju se različite fizikalne, fizikalno-kemijske, biološke i elektrokemijske metode.

Fizikalne metode obrade obuhvaćaju procese poput sedimentacije, filtracije, centrifugiranja, isplivavanja te izdvajanja masti i ulja.[9]

Fizikalno – kemijske metode koriste se s ciljem smanjenja suspendiranih i koloidnih čestica, boje i toksičnih tvari, najčešće kao dodatak procesu obrade ili za uklanjanje specifičnih koloidnih čestica. Podrazumijevaju procese flotacije, koagulacije/flokulacije, adsorpcije, kemijskog taloženja, kemijske oksidacije i stripiranja.[14]

Biološke metode podrazumijevaju aerobne i anaerobne biološke procese razgradnje organskih tvari uz pomoć mikroorganizama. Ovakve metode vrlo su jednostavne, a koriste se za smanjenje udjela organskih tvari i dušika. Najčešće primjenjivane aerobne metode su aerirana laguna, uređaj na bazi aktivnog mulja, sekvencijalni šaržni reaktor – SBR (*eng.* seqeuncing batch reactor*)*, biofilm reaktor s pokretnom podlogom – MBBR (*eng.* moving bed biofilm reactor*)* te membranski bioreaktor – MBR *(engl.* membrane bio reactor*).* Aerirana laguna i uređaj na bazi aktivnog mulja primjenjuju sustav suspendirane biomase, dok prokapnici i reaktori s pokretnim podlogama primjenjuju sustav imobilizirane mase. Najčešće primjenjivani anaerobni reaktori su s uzlaznim tokom - UASB *(eng.* up-flow anaerobic sludge blanket*)* i anaerobni filtri – AF *(eng.* anaerobic filters*).*[24]

Membranske metode zasnivaju se na principu puštanja procjedne vode kroz membranu čime se voda dijeli na dvije struje, permeat tj. pročišćenu vodu koja je prošla kroz membranu i retentat tj. koncentriranu otopinu koju je membrana zadržala.[13] Uslijed djelovanja pokretačke sile, razlike tlakova, membrana iz otpadne vode uklanja otopljene, emulgirane i raspršene tvari. Reverzna osmoza pokazala je visok stupanj djelovanja uklanjajući KPK i teške metale iznad 99 %.[19]

Elektrokemijske metode obuhvaćaju primjenu električnog polja na jednu ili više parova elektroda u svrhu uklanjanja organskog, anorganskog, i mikrobiološkog onečišćenja prisutnog u procjednoj vodi. Ovisno o kompleksnosti sastava procjedne vode primjenjuju se elektrooksidacija, elektroredukcija, elektrokoagulacija, elektroflotacija te elektrodijaliza.[19]

Ako i nakon primjene fizikalnih, fizikalno-kemijskih, bioloških i elektrokemijskih metoda obrade procjedne vode zaostanu koncentracije organskih onečišćivala izražene preko pokazatelja KPK u iznosu većem od maksimalno dopuštene vrijednosti to ukazuje na prisutnost bioloških nerazgradivih organskih onečišćivala. Stoga za uklanjanje ovih tvari do niskih koncentracija primjenjuju se napredni oksidacijski procesi.[23]

1.6.1. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (NOP) su alternativne metode pročišćavanja otpadnih voda, a podrazumijevaju razgradnju biološki nerazgradivih organskih spojeva koristeći vrlo reaktivne međuprodukte, radikale.[25] Pritom NOP troše manje energije od klasičnih oksidacijskih procesa. Najčešće se koriste u kombinaciji s drugim metodama, odnosno kao završna faza pročišćavanja visokooptorećenih otpadnih voda.[23]

Djelovanje naprednih oksidacijskih procesa se temelji na stvaranju visoko reaktivnih i kratkotrajno živućih vrsta, radikala koji su sposobni velikom brzinom neselektivno oksidirati teško razgradiva organska onečišćivala i prevesti ih u lakše razgradljive komponente. Najznačajnija visoko reaktivna vrsta je hidroksilni radikal (HO·) koji ima visok oksidacijski potencijal (2,80 V), zbog čega je sposoban gotovo potpuno razgraditi organska onečišćivala do ugljikova (IV) oksida i vode.[23,26]

S obzirom na način stvaranja ·OH radikala NOP se mogu svrstati u nekoliko skupina. Općenito, ·OH radikali mogu nastati dovođenjem kemijske, električne, mehaničke energije ili koristeći energiju zračenja. S obzirom na to, NOP mogu se podijeliti na kemijske, električne, mehaničke, fotokemijske i fotokatalitičke procese.[27]

1.6.1.1. Fenton proces

Jedan od najučinkovitijih kemijskih naprednih oksidacijskih procesa je Fenton proces čije se djelovanje zasniva na oksidaciji tvari Fenton reagensom (oksidativna mješavina vodikovog peroksida i Fe^{2+} soli kao katalizatora). Kombinacija H_2O_2/soli željeza(II) prvi put je zabilježena kao izvanredno jako oksidacijsko sredstvo 1894. godine kada je H. J. H. Fenton uočio da ioni željeza pospješuju oksidaciju vinske kiseline vodikovim peroksidom. Samo nekoliko godina nakon, 1934. godine Haber i Weiss su utvrdili da su hidroksilni radikali odgovorni za veliku oksidacijsku snagu takvog sustava, te zaključuju da Fe^{2+} ioni iniciraju i kataliziraju raspad vodikovog peroksida (H_2O_2) uz stvaranje hidroksilnih radikala (HO·).[28,29]
Mehanizam djelovanja Fenton reagensa prikazan je sljedećim reakcijama:[30]

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^\bullet \quad (1\text{-}1)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+ \quad (1\text{-}2)$$

$$Fe^{2+} + HO^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (1\text{-}3)$$

$$Fe^{2+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^- \quad (1\text{-}4)$$

$$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \quad (1\text{-}5)$$

Reakcija (1-1) prikazuje Fenton reakciju odnosno oksidaciju Fe^{2+} u Fe^{3+} ion prilikom redukcije vodikovog peroksida u hidroksilne radikale. Nastali Fe^{3+} ion nastavlja razgradnju vodikovog peroksida prilikom čega dolazi do stvaranja hidroperoksilnog radikala ($HO_2^\cdot$) i regeneracije Fe^{2+} iona, kao što je prikazano reakcijom (1-2) poznatijom kao Fenton slična reakcija. Reakcije (1-2) – (1-5) predstavljaju korake koji ograničavaju brzinu u Fenton procesu zbog trošenja vodikova peroksida na regeneraciju željezova, Fe^{2+} iona.[30]

Nastali hidroksilni i hidroperoksilni radikali reagiraju s organskim molekulama prema vrlo složenom mehanizmu koji uključuje oksidaciju radikalima, direktnu oksidaciju vodikovim peroksidom i oksidaciju s drugim radikalima te međusobne reakcije između organskih radikala prema reakcijama:[22]

$$OH^\bullet + HR \rightarrow H_2O + R^\bullet \quad (1\text{-}6)$$

$$R^\bullet + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + R^+ \quad (1\text{-}7)$$

$$R^+ + H_2O \rightarrow ROH + H^+ \quad (1\text{-}8)$$

$$2\,R^\bullet \rightarrow R - R \quad (1\text{-}9)$$

Prednosti Fenton procesa su što se može provesti pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, pri čemu su potrebni lako dostupni reagensi koji su jednostavni za rukovanje, sigurni i ne uzrokuju štetu na okolišu.[31] Nadalje, identificirana su i dva glavna nedostatka procesa. Prvi se odnosi na rasipanje oksidansa, izrazito reaktivnog vodikovog peroksida i njegovo samorazlaganje prikazano reakcijom (1-10)[32].

$$2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2 \quad (1\text{-}10)$$

Drugi nedostatak se odnosi na kontinuirani gubitak Fe^{2+} iona i stvaranje krutog mulja $Fe(OH)_3$ pri pH>3 što ukazuje da je Fenton proces izrazito ovisan o pH medija.[32]

Uspješnost Fenton procesa ovisi o nekoliko procesnih parametara: pH, temperaturi, vremenu trajanja reakcije, koncentraciji Fe^{2+} iona, koncentraciji H_2O_2 te molarnom koncentracijskom omjeru Fe^{2+}/H_2O_2.[26] Vrijednosti procesnih parametara variraju ovisno o vrsti onečišćene vode te je za najučinkovitiju obradu potrebno provesti laboratorijsko istraživanje.

Za odvijanje Fenton procesa pogodan je kiseli medij s pH između 2,8 i 3,5. Pri većim vrijednostima pH smanjuje se aktivnost Fenton reagensa zbog prisutnosti relativno neaktivnih željezovih oksihidroksida i stvaranja taloga željezova hidroksida.[33] Također, povećanjem vrijednosti pH smanjuje se oksidacijski potencijal hidroksilnih radikala te se H_2O_2 ubrzano raspada.[34] Nasuprot tomu, pri vrijednostima pH znatno nižim od 3 uočeno je smanjenje učinkovitosti razgradnje onečiščujućih tvari.[35] Dolazi do stvaranja složenih željezovih spojeva koji reagiraju s vodikovim peroksidom sporije.[36] Efikasnost procesa razgradnje organskih spojeva Fenton reagensom smanjena je pri pH vrijednostima nižim ili višim od optimalnog.

Optimalna temperatura za odvijanje Fenton procesa je 20°C. Premda, povećanjem temperature dolazi do ubrzanja reakcije, ne preporuča se temperatura iznad 40°C zbog ubrzane razgradnje vodikovog peroksida na vodu i kisik prema reakciji (1-10).[37]

Vrijeme potrebno za provedbu Fenton procesa najviše ovisi o koncentraciji Fe^{2+} soli te o svojstvima i koncentraciji onečišćivala u otpadnoj vodi. Za razgradnju

jednostavnijih organskih tvari potrebno je od 30 do 60 minuta dok je za kompleksne spojeve potrebno i nekoliko sati.[38]

Koncentracije željezovih iona i koncentracije vodikovog peroksida izražavaju se omjerom Fenton reagensa, Fe^{2+}/H_2O_2. Optimalne vrijednosti omjera Fenton reagensa kreću se od 1:5 do 1:50. Povećanjem količine vodikova peroksida dolazi do ubrzanja procesa razgradnje organske tvari. Međutim, doziranje oksidansa treba se vršiti s oprezom jer neiskorišteni dio vodikovog peroksida doprinosi povećanju KPK vrijednosti.[39]

Često, sam vodikov peroksid nije dovoljan za odvijanje reakcije. Uzrok tomu su visoke koncentracije onečišćujućih tvari te niska reaktivnost vodikovog peroksida kada je dodan u umjerenim koncentracijama. Provedena istraživanja su pokazala da je moguće provesti poboljšanje učinkovitosti Fenton procesa upotrebom soli prijelaznih metala, UV zraka ili ozona.[40]

1.6.1.2. Fenton slični procesi

Osim Fenton procesa, u praksi se često koriste i Fenton slični procesi čiji reagens kombinacija vodikovog peroksida i željezove(III) soli ili elementarnog željeza. Nastajanje hidroksilnih radikala odvija se prema sljedećem mehanizmu[23]:

$$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow FeOOH^{2+} + H^+ \quad (1\text{-}11)$$

$$FeOOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \quad (1\text{-}12)$$

$$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow {HO_2}^{2-} + Fe^{3+} \quad (1\text{-}13)$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H^+ + O_2 + Fe^{2+} \quad (1\text{-}14)$$

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \quad (1\text{-}15)$$

Osnovni nedostatak ovog procesa je manja početna brzina reakcije razgradnje organskih tvari zbog niže reaktivnosti Fe^{3+} iona s vodikovim peroksidom.[22]

1.6.1.3. Foto-Fenton proces

Foto-Fenton proces podrazumijeva izlaganje Fenton sustava UV zrakama pri čemu dolazi do poboljšanja oksidacijske učinkovitosti procesa. Prodiranjem svjetlosti

dolazi do povećanog nastajanja količine hidroksilnih radikala. Reakcije nastanka hidroksilnih radikala i fotoredukcije hidroksiliranih Fe^{3+}, odnosno regeneracije Fe^{2+} iona prikazane su sljedećim reakcijama gdje je L organski ligand:[26]

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \cdot OH \quad (1\text{-}16)$$

$$Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + OH^{\bullet} \quad (1\text{-}17)$$

$$Fe^{2+}(L^{-}) \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + L^{\bullet} \quad (1\text{-}18)$$

1.6.1.4. Sono-Fenton proces

Povećanje koncentracije hidroksilnih radikala postiže se i izlaganjem Fenton sustava ultrazvučnim valovima pri čemu dolazi do izmjene dvaju ciklusa, ekspanzije i kompresije. Ciklus ekspanzije uzrokuje smanjenje tlaka u tekućini te nastanak akustične kavitacije što dovodi do formiranja, rasta i implozije mjehurića napunjenih parom ili plinom. Raspadom mjehurića, tlak i temperatura naglo porastu zbog čega dolazi do pirolitičkog cijepanja organskih spojeva. Pirolizom nastaju i hidroksilni radikali koji dodatno pomažu u razgradnji organskih spojeva.[30]

1.6.1.5. Elektro-Fenton proces

Elektro-Fenton proces je elektrokemijski napredan oksidacijski proces koji se zasniva na elektrokemijskom stvaranju hidroksilnih radikala i regeneraciji Fe^{2+} katalizatora. Najčešće korištene tehnike u mineralizaciji onečišćujućih tvari su anodna oksidacija i neizravna elektro-oksidacija.[30] Anodnom oksidacijom onečišćujuće tvari se razgrađuju izravnim prijenosom elektrona ili djelovanjem hidroksilnog radikala.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada obuhvaća karakterizaciju uzorka procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac te višestupanjsku obradu procjedne vode vapnom, aeracijom i Fenton procesom.

2.1. Uzorkovanje procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac

Procjedna voda korištena u ovom radu uzorkovana je ručno iz bazena za prikupljane procjednih voda odlagališta otpada Bikarac 22. listopada 2019. godine nakon čega je dopremljena u laboratorij Zavoda za inženjerstvo okoliša na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu.

2.2. Fizikalno-kemijska karakterizacija procjedne vode

Fizikalno-kemijska karakterizacija procjedne vode obuhvaćala je mjerenje i određivanje sljedećih fizikalno-kemijskih pokazatelja: boja, miris, pH vrijednost, električna provodnost, mutnoća, petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK_5), kemijska potrošnja kisika (KPK_{Cr}), amonijakalni dušik (NH_3-N) i dušik po Kjeldahlu.

Određivanje boje i mirisa

Boja je određena vizualnim zapažanjem, a miris osjetilnim određivanjem.

Mjerenje pH vrijednosti

pH vrijednost procjedne vode određena je potenciometrijski primjenom pH metra i pH elektrode prikazanih na slici 2.1. Nakon uranjanja elektrode u uzorak očita se ustaljena vrijednost pH.

Slika 2.1. pH metar Mettler Toledo.

Mjerenje električne vodljivosti

Električna vodljivost pokazatelj je prisutnosti otopljenih soli u uzorku procjedne vode. Mjeri se konduktometrom prikazanim na slici 2.2., a izražava se u S/m (siemens/metru). Nakon uranjanja elektrode u uzorak očita se ustaljena vrijednost.

Slika 2.2. Konduktometar.

Mjerenje mutnoće

Mutnoću vode uzrokuju suspendirane anorganske i dispergirane organske čestice (minerali, proteini, ulja, alge, nečistoće) u vodi. Prolaskom svijetlosti kroz uzorak onečišćene vode dolazi do efekta raspršivanja svijetlosti na kojem se zasniva nefelometrijska metoda određivanja mutnoće. Primjenom turbdimetra prikazanog na slici 2.3. provodi se mjerenje količine razlike raspršene svijetlosti kroz uzorak i kroz

standardnu otopinu, a dobiveni rezultati se izražavaju u nefelometrijskim jedinicama mutnoće, NTU, (*eng.* Nephelometric Turbidity Units). Kiveta turbidimetra se napuni do oznake te se očita vrijednost mutnoće.[41]

Slika 2.3. Turbidimetar.

Određivanje kemijske potrošnje kisika, KPK_{Cr}

Kemijska potrošnja kisika predstavlja masenu koncentraciju kisika ekvivalentnu sadržaju organske i anorganske tvari u vodi koje su podložne oksidaciji s jakim oksidansom (bikromatom ili permanganatom). Izražava se u mg O_2/L vode.[42]

Određivanje KPK bikromatnom metodom uključuje oksidaciju tvari iz uzorka procjedne vode oksidansom $K_2Cr_2O_7$ uz H_2SO_4. Reakcija se katalizira s $AgSO_4$, a dodatak $HgSO_4$ služi za uklanjanje interferencija, klorida koji se također mogu oksidirati bikromatom. Oksidans, $Cr_2O_7^{2-}$, se dodaje u suvišku, a neizreagirani dio, suvišak, se određuje titracijom sa amonijevim željezo(II) sulfatom heksahidratom, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ (*Mohrova sol)*, uz indikator feroin do nastalog crvenog obojenja. Količina utrošenog bikromata odgovara količini oksidirane tvari. Proces oksidacije organske i anorganske tvari s $K_2Cr_2O_7$ te redukcija $K_2Cr_2O_7$ do Cr^{3+} može se prikazati sljedećim reakcijama:[13]

Oksidacija:

organska tvar $\rightarrow CO_2 + H_2O$ (2-1)

a*norg. tvar nižeg stupnja oksidacije* $\rightarrow$ *anorg. tvar višeg stupnja oksidacije* (2-2)

- Redukcija:

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

Pribor i uređaji:

- uređaj za određivanje KPK (slika 2.4.)
- 6 kiveta s brušenim čepom
- 6 zračnih hladila
- pipete od 3 i 5 mL
- klipna pipeta od 10 mL
- Erlenmayerove tikvice od 300 mL
- bireta od 50 mL
- kapaljka.

Potrebne kemikalije:

- otpadna voda
- $K_2Cr_2O_7$, c = 0,0417 mol/L
- konc. H_2SO_4 s $AgSO_4$
- $HgSO_4$ u prahu
- indikator feroin
- $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, c = 0,025 mol/L.

Postupak:

U jednu kivetu se doda 5 mL destilirane vode (slijepa proba), a u ostalih pet po 5 mL razrijeđenog uzorka procjedne vode. Potom se u svaku kivetu doda po 3 mL otopine $K_2Cr_2O_7$, 7 mL konc. H_2SO_4 s $AgSO_4$ te oko 0,1 g $HgSO_4$. Na kivete se stave zračna hladila te prebaci u uređaj za određivanje KPK na kuhanje u trajanju 90 minuta (slika 2.4.). Nakon kuhanja sadržaj kivete se prelije u Erlenmayerovu tikvicu u koju dodamo 2-3 kapi indikatora feroina. Sadržaj se titrira otopinom $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ pri čemu promjena boja ide od žute, preko žuto-zelene, zeleno-sive do crvene boje.

Slika 2.4. Uređaj za određivanje KPK.

Izračunavanje KPK_{Cr}:

$$KPK_{Cr}\ (mg\ O_2/L) = \frac{(a-b)\cdot c\cdot f\cdot \frac{1}{4}\cdot M(O_2)\cdot 1000\cdot R}{V_{uzorka}} \qquad (2\text{-}4)$$

gdje je:

KPK_{Cr} - kemijska potrošnja kisika, mg O_2/L

a - volumen otopine Fe^{2+} utrošen za titraciju slijepe probe, mL

b - volumen otopine Fe^{2+} utrošen za titraciju uzorka, mL

f - faktor otopine Fe^{2+}

c - koncentracija otopine Fe^{2+}, mol/L

R - razrjeđenje

V_{uzorka} - volumen uzorka, mL

$M(O_2)$ - molarna masa kisika, 32 g/mol.

Određivanje biokemijske potrošnje kisika, BPK_5

Biokemijska potrošnja kisika predstavlja masenu koncentraciju kisika potrebnog za razgradnju organske biorazgradive tvari djelovanjem mikroorganizama pri 20°C. Izražava se u mg O_2/L vode. Vrijeme trajanja inkubacije odnosno biološke razgradnje organske tvari je 5 dana tijekom kojih se razgradi preko 90 % biorazgradljive organske tvari.[42]

Za određivanje BPK_5 provedena je Winklerova metoda koja se zasniva na određivanju koncentracije kisika u uzorku otpadne vode u trenutku pripreme uzorka i nakon pet dana inkubacije. U lužnatoj sredini kisik oksidira manganov(II) hidroksid do manganova(IV) hidroksida. Zakiseljavanjem otopine u prisustvu kalijevog jodida, KJ, dolazi do oslobađanja joda koji se titrira otopinom natrijevog tiosulfata, $Na_2S_2O_3$, uz škrob kao indikator do gubitka plave boje. Na temelju stehiometrijskih odnosa iz utrošene količine natrijevog tiosulfata, određuje se količina joda oslobođenog u reakciji koja je ekvivalentna količini mangana(IV) oksihidroksida odnosno količini utrošenog kisika. Princip određivanja koncentracije kisika metodom po Winkleru može biti prikazan i sljedećim reakcijama[41]:

- Oksidacija Mn^{2+} u Mn^{4+} kisikom:

$$Mn^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Mn(OH)_2 \quad (2\text{-}5)$$

$$Mn(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow MnO(OH)_2 \quad (2\text{-}6)$$

- Oslobađanje joda prilikom zakiseljavanja otopine u prisustvu KI:

$$MnO(OH)_2 + 2I^- + 4H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + I_2 + 3H_2O \quad (2\text{-}7)$$

- Titracija nastalog joda otopinom natrijevog tiosulfata uz škrob:

$$2S_2O_3{}^{2-} + I_2 \leftrightarrow S_4O_6{}^{2-} + 2I^- \quad (2\text{-}8)$$

Pribor i uređaji:

- 2 Winklerove boce
- odmjerna tikvica od 2 L
- pipete od 5 mL
- gumeno crijevo
- bireta od 50 mL

- kapaljka.

Kemikalije:

- procjedna voda
- vodena otopina hranjivih soli: pufer (otopina KH_2PO_4, K_2HPO_4, Na_2HPO_4 i NH_4Cl), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaCl_2$)
- vodena otopina $MnSO_4$, c =1,222 mol/L
- lužnata otopina KI
- H_2SO_4, konc.
- $Na_2S_2O_3$, c = 0,025 mol/L
- indikator škrob.

Postupak:

Pripremljenim razrijeđenim uzorcima procjedne vode napune se dvije Winklerove boce poznatog volumena koristeći gumeno crijevo uronjeno do dna kako bi se izbjeglo nastajanje mjehurića. Zatim se pipetom na dno boce doda 2 mL $MnSO_4$ i 2 mL alkalnog KI prilikom čega dolazi do prelijevanja vode iz boce. Boce se zatvore i promiješaju pri čemu dolazi do stvaranja pahuljastog taloga. Jedna boca se termostatira 5 dana pri 20°C, a u drugoj boci se određuje koncentracija kisika u početnom trenutku. Nakon 15 minuta, kada se sav talog istaloži doda se 2 mL sumporne kiseline što dovodi do otapanja taloga. Sadržaj boce prenese se u Erlenmayerovu tikvicu u koju se doda nekoliko kapi škroba čime sadržaj poprima plavu boju. Titriranje se provodi otopinom $Na_2S_2O_3$ do obezbojenja. Nakon 5 dana isti postupak se ponavlja i s termostatiranom bocom.

Izračunavanje BPK_5:

$$BPK_5 = (\gamma_0 - \gamma_5) \cdot R \tag{2-9}$$

gdje je:

BPK_5 - petodnevna biokemijska potrošnja kisika, mg O_2/L

γ_0 - koncentracija kisika u početnom trenutku, mg O_2/L

γ_5 - koncentracija kisika nakon 5 dana, mg O_2/L

R - razrjeđenje, %.

Vrijednosti γ_0i γ_5 se izračunavaju iz izraza:

$$\gamma(O_2) = \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot f(Na_2S_2O_3) \cdot 1/4 \cdot M(O_2)}{V_{W.\ boce} - V_{reagensa}} \quad (2\text{-}10)$$

gdje je:

$\gamma(O_2)$	- masena koncentracija kisika, mg O_2/L
$c(Na_2S_2O_3)$	- množinska koncentracija otopine natrijevog sulfata, mol/L
$V(Na_2S_2O_3)$	- volumen otopine natrijevog sulfata, mL
$f(Na_2S_2O_3)$	- faktor otopine natrijevog sulfata
$M(O_2)$	- molarna masa kisika, 32 g/mol
$V_{W.\ boce}$	- volumen Winklerove boce, mL
$V_{reagensa}$	- volumen dodanih reagensa, mL.

Određivanje dušika po Kjeldahlu

Dušik po Kjeldahlu predstavlja organski i amonijakalni dušik (ne uključuje nitrate i nitrite), a određuje se metodom po Kjeldahlu uz prethodnu mineralizaciju odnosno oksidaciju uzorka s jakim oksidansom pri 420°C uz prisutnost katalizatora, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i K_2SO_4, pri čemu nastaje amonijev klorid iz kojeg se oslobađa amonijak destilacijom koji se određuje volumetrijski, kiselo-baznom titracijom.[43]

Opis reakcija:

1. Mineralizacija

Organski i amonijakalni dušik

$$\xrightarrow{H_2SO_4 + Kjeldahl\ katalizator/oksidacija\ 420°C} (NH_4)_2SO_4 \quad (2\text{-}11)$$

2. Alkalizacija s NaOH u suvišku

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow 2NH_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O \quad (2\text{-}12)$$

3. Destilacija uz kloridnu kiselinu u suvišku

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl \quad (2\text{-}13)$$

4. Titracija viška neizreagirane klorovodične kiseline s otopinom NaOH

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \quad (2\text{-}14)$$

Pribor:

- uređaj za digestiju (slika 2.5.)
- uređaj za destilaciju (slika 2.6.)
- 6 staklenih kiveta
- 6 Erlenmayerovih tikvica
- bireta.

Kemikalije:

- ispitivani uzorak vode
- konc. H_2SO_4
- katalizator, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$: K_2SO_4= 1:9
- HCl, c = 0,1 mol/L
- NaOH, c = 0,1 mol/L
- 40% NaOH
- indikator metilcrveno.

Postupak mineralizacije:

U dvije staklene kivete doda se po 25 mL destilirane vode (slijepa proba), a u ostale četiri po 25 mL uzorka. Potom se u svaku kivetu doda katalizator u omjeru 1:9 (1 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i 9 g K_2SO_4), te po 10 mL koncentrirane H_2SO_4. Kivete se prenesu u uređaj za digestiju (slika 2.5.) te se postupno griju 20 minuta pri 150°C, 30 minuta pri 250°C i 1 sat pri 420°C. Nakon mineralizacije tekućina u kivetama je bistre zelene boje. Hlađenjem sadržaja poprima svijetlo plavu boju te se u svaku doda 75 mL destilirane vode.[44]

Slika 2.5. Uređaj za digestiju.

Postupak destilacije:

U uređaj za destilaciju (slika 2.6.) stavi se ohlađena kiveta sa ispitivanim uzorkom. U Erlenmayerovu tikvicu koja služi za prihvat amonijaka otpipetira se 20 mL 0,1 mol/L HCl i stavi 2-3 kapi indikatora metilcrveno. Uređaj za destilaciju podesi se na vrijeme trajanja destilacije od 5 minuta, a zadani volumen 40%-tne NaOH iznosi 50 mL. Ako otopina u Erlenmayerovoj tikvici za vrijeme destilacije poprimi žuto obojenje, ukazuje da se cijeli HCl potrošio, odnosno da je potreban veći volumen HCl ili veće razrjeđenje ispitivanog uzorka. Nakon destilacije, provodi se titracija neizreagirane HCl s 0,1 mol/L NaOH do promjene boje iz crvene u žutu.[44]

Slika 2.6. Uređaj za destilaciju.

Izračunavanje dušika po Kjeldahlu

$$\gamma(N, mg/L) = \frac{\left(V_{NaOH,SP} - V_{NaOH,uzorak}\right) \cdot c(NaOH) \cdot f(NaOH) \cdot M(N) \cdot R \cdot 1000}{V_{uzorka}} \quad (2\text{-}15)$$

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

$f(NaOH)$ - faktor otopine NaOH, titranta

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

V_{uzorka} - volumen uzorka/slijepe probe.

2.3. Višestupanjska obrada uzorka procjedne vode

U ovom radu ispitan je kombinirani postupak obrade uzorka procjedne vode s odlagališta Bikarac koji uključuje obradu s vapnom ($Ca(OH)_2$), aeraciju te obradu Fenton procesom. Učinkovitost procesa praćena je preko kemijske potrošnje kisika (KPK).

2.3.1. Obrada uzorka procjedne vode vapnom te aeracijom

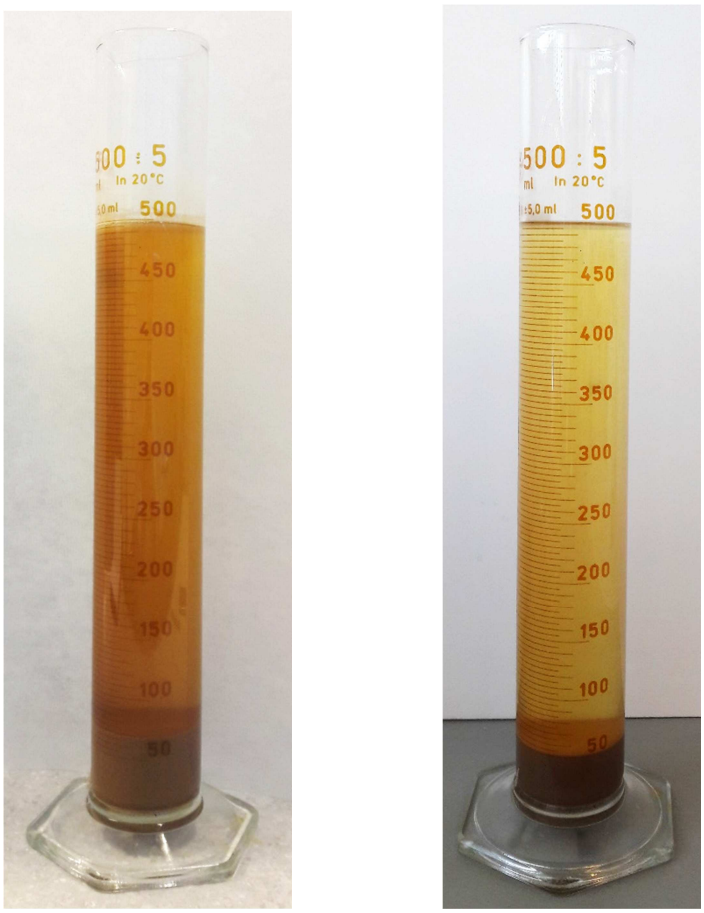
Uzorku procjedne vode (8 L) namješten je pH_o na vrijednost 13,27 dodatkom 200 g tehničkog vapna, w(CaO)=94,7% uz kontinuirano miješanje propelerskim miješalom pri brzini vrtnje od 500 okr/min. Nakon namještanja pH_o uzorak je ostavljen da se spontano istaloži te je uzet dio uzorka za analizu parametara: boja, miris, električna provodnost, mutnoća, KPK, amonijakalni dušik i N po Kjeldahlu.

Zatim je uzorak aeriran s kisikom iz zraka u trajanju od 24 sata nakon čega je ostavljen da se spontano istaloži te su određeni isti parametri kao i prije aeracije. Ovako pripremljen uzorak predstavlja polazni uzorak za obradu primjenom Fenton procesa.

2.3.1.1. Karakterizacija taloživosti mulja nastalog nakon obrade vapnom

Sedimentacijski test

U svrhu određivanja šaržne krivulje taloženja, baždarena menzura od 500 mL napuni se sa 500 mL suspenzije procjedne vode nakon provedene obrade vapnom te nakon provedene aeracije te se u vremenu u odabranim vremenskim intervalima mjeri visina promjene pozicije dodirne površine suspenzija-tekućina (slika 2.7.). Na ovaj način se može odrediti brzina taloženja.



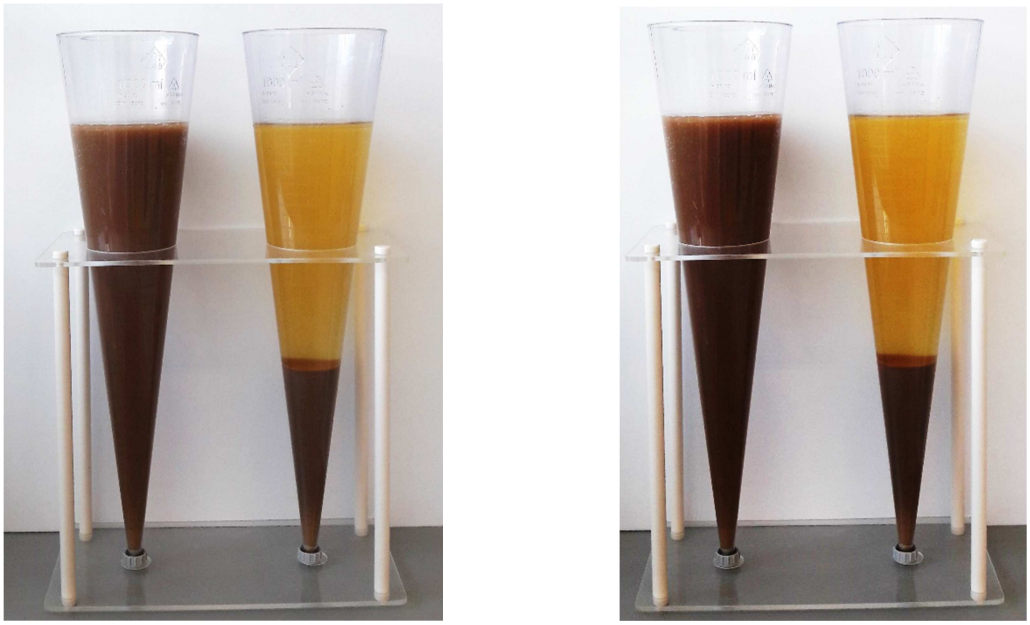
a) b)

Slika 2.7. Sedimentacijski test nakon provedene obrade: a) vapnom i b) aeracijom.

Određivanje taloživih tvari

Taložive tvari se definiraju kao tvari koje se spontano mogu istaložiti pod utjecajem sile gravitacije u određenom vremenskom intervalu u posudi konusnog oblika, Imhoffov lijevak. U Imhoffov lijevak od 1 L ulije se 1 L uzorka suspenzije procjedne vode nakon obrade vapnom te nakon provedene aeracije te se u odabranim

vremenskim intervalima mjeri volumen taloga i to u nultom vremenu, 30 min, 60 min, 90 min i 120 min (slika 2.8.). Taložive tvari određivale su se u uzorku procjedne vode nakon dodatka vapna te nakon aeracije.



a) b)

Slika 2.8. Određivanje taloživih tvari u Imhoffovom lijevku nakon provedene obrade: a) vapnom i b) aeracijom.

U svrhu određivanja indeksa taloživosti mulja, *eng.* sludge volume indeks (*SVI*) potrebno je odrediti volumen mulja nakon 30 min taloženja, *SV* (eng. sludge volume) u Imhofovom lijevku te koncentraciju suspendirane tvari u suspenziji budući da se SVI definira jednadžbom:

$$SVI = \frac{SV}{\gamma_{suspenzije}} \tag{2-16}$$

gdje je:

SVI – indeks taloživosti mulja, mL/g

SV – volumen mulja nakon 30 min taloženja, mL/L

$\gamma_{suspenzije}$ – masena koncentracija suspendiranih tvari u suspenziji. mg/L

$$SV = \frac{V_{\text{mulja, 30 min}}}{V_{\text{suspenzije}}} \tag{2-17}$$

gdje je:

$V_{\text{mulja, 30 minj}}$ – volumen mulja u Imhoffovom lijevku nakon 30 min taloženja, L

$V_{\text{suspenzije}}$ – ukupni volumen susupenzije, L.

Određivanje masene koncentracije suspendiranih tvari

Koncentracija suspendiranih tvari u suspenziji nakon obrade vapnom te nakon provedene aeracije određuje se na način da se 500 mL uzorka filtrira kroz prethodno izvagani filtar papir te se u zdjelici suši pri 105°C do konstantne mase. Vaganjem uzorka prije i nakon sušenja odredi se masa suhe tvari odnosno koncentracija u ispitivanom volumenu prema formulama:

$$\gamma_{\text{suspenzije}} = \frac{m_1 - m_2 - m_f}{V_{uzorka}} \tag{2-18}$$

gdje je:

$\gamma_{\text{suspenzije}}$– masena koncentracija ukupno raspršene tvari, mg/L

m_1 – masa zdjelice s uzorkom i filtar papirom nakon sušenja, g

m_2 – masa zdjelice, g

m_f – masa filtar papira, g

V_{uzorka} – volumen uzorka, mL.

2.3.2. Obrada uzorka procjedne vode Fenton procesom

Ispitivanje utjecaja eksperimentalnih uvjeta na učinkovitost razgradnje organskih tvari primjenom Fenton procesa provedi se na sobnoj temperaturi pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2. Molarni koncentracijski omjeri Fe^{2+}:H_2O_2 odabrani su temeljem dostupne literature pri čemu su preporučeni molarni koncentracijski omjeri do Fe^{2+}:H_2O_2=1:50.[45]

Za provedbu procesa korištene su sljedeće kemikalije:

- 30% otopina vodikovog peroksida, Gram mol, p.a.
- $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
- 0,1 M i 1 M vodena otopina HNO_3
- 0,1 M i 1 M vodena otopina KOH

2.3.2.1. Određivanje optimalnog pH pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2

Koncentracija Fe^{3+} iona odabrana je temeljem Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (Prilog 16)[46]. Budući da je prema Pravilniku maksimalno dopuštena koncentracija (MDK) ukupnog željeza za ispust obrađene otpadne vode u sustav javne odvodnje 10 mg/L, stoga je odabrana koncentracija Fe^{2+} iona iznosila 9 mg/L, a prema odabranim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2 (1:5; 1:10; 1:20; 1:30) izračunate su odgovarajuće koncentracije vodikovog peroksida za određeni volumen procjedne vode (tablica 2.1.).

Tablica 2.1. Prikaz eksperimentalnih uvjeta za odabranu koncentracija Fe^{2+} od 9 mg/L.

Fe^{3+}:H_2O_2	1:5	1:10	1:20	1:30
c(Fe^{2+}), mol/L	$1{,}61\cdot10^{-4}$	$1{,}61\cdot10^{-4}$	$1{,}61\cdot10^{-4}$	$1{,}61\cdot10^{-4}$
c(H_2O_2) , mol/L	$8{,}05\cdot10^{-4}$	$1{,}61\cdot10^{-3}$	$3{,}22\cdot10^{-3}$	$4{,}83\cdot10^{-3}$

Provedene su dvije serije eksperimenata pri konstantnoj koncentraciji Fe^{2+} iona (9 mg/L) i četiri molarna koncentracijska omjera Fe^{2+}:H_2O_2 te dvije pH vrijednosti, pH≈3 i pH≈4 s ciljem određivanja optimalnog pH i molarnog koncentracijskog omjera Fe^{2+}:H_2O_2. Namještanje pH provedeno je dodatkom 0,1 M i/ili 1 M vodenih otopina HNO_3 i KOH.

Izvedba eksperimenta: U 100 mL unaprijed podešene pH_o vrijednosti i određene početne KPK_o vrijednosti procjedne vode doda se točna masa soli $FeSO_4\cdot7H_2O$ da koncentracija Fe^{2+} iona bude 9 mg/L ($1{,}61\cdot10^{-4}$ mol/L). Potom se prema odgovarajućim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2 doda odgovarajuća količina vodikovog peroksida čime započinje Fenton reakcija. Nakon 2 sata provedbe reakcije pri sobnoj temperaturi (≈ 25°C) određena je KPK_e i pH vrijednost.

U cilju dobivanja informacija o utjecaju dodatka Fenton reagensa te samog H_2O_2 na porast *KPK* vrijednosti izveden je isti eksperiment sa ultračistom vodom podešene pH vrijednosti na 3.

2.3.2.2. Određivanje optimalnog omjera Fe^{2+}:H_2O_2 pri različitim početnim koncentracijama Fe^{2+} iona

Utjecaj koncentracije Fe^{2+} (5, 9, 18 i 27 mg/L) praćen je pri optimalnom pH, pH≈3 određenom temeljem prethodno provedenog eksperimenta opisanog u poglavlju 2.3.2.1., pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2 (1:5; 1:10, 1:20 i 1:30).

Izvedba eksperimenta: U 100 mL procjedne vode unaprijed podešene pH_o vrijednosti na pH≈3 i određene početne KPK_o vrijednosti doda se točna masa soli $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ da koncentracija Fe^{2+} iona bude u rasponu od 5 do 27 mg/L. Potom se prema odabranim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}:H_2O_2 (1:5; 1:10; 1:20 i 1:30) doda odgovarajuća količina vodikovog peroksida izračunata prema odgovarajućim molarnim koncentracijskim omjerima (tablica 2.2.). Nakon 2 sata provedbe reakcije pri sobnoj temperaturi (≈ 25°C) određena je KPK_e i pH vrijednost.

U cilju dobivanja informacija o utjecaju dodatka Fe^{2+} iona na porast *KPK* vrijednosti izveden je isti eksperiment sa ultračistom vodom podešene pH vrijednosti na 3.

Tablica 2.2. Prikaz eksperimentalnih uvjeta za različite koncentracije Fe^{2+}.

Fe^{2+}:H_2O_2	1:5	1:10	1:20	1:30
$\gamma(Fe^{2+})$ = 5 mg/L				
$c(Fe^{2+})$, mol/L	$8{,}95 \cdot 10^{-5}$			
$c(H_2O_2)$, mol/L	$4{,}48 \cdot 10^{-4}$	$8{,}95 \cdot 10^{-4}$	$1{,}79 \cdot 10^{-3}$	$2{,}68 \cdot 10^{-3}$
γ(Fe) = 9 mg/L				
$c(Fe^{2+})$, mol/L	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$			
$c(H_2O_2)$, mol/L	$8{,}06 \cdot 10^{-4}$	$1{,}61 \cdot 10^{-3}$	$3{,}22 \cdot 10^{-3}$	$4{,}83 \cdot 10^{-3}$
γ(Fe) = 18 mg/L				
$c(Fe^{2+})$, mol/L	$3{,}22 \cdot 10^{-4}$			
$c(H_2O_2)$, mol/L	$1{,}61 \cdot 10^{-3}$	$3{,}22 \cdot 10^{-3}$	$6{,}44 \cdot 10^{-3}$	$9{,}67 \cdot 10^{-3}$
γ(Fe) = 27 mg/L				
$c(Fe^{2+})$, mol/L	$4{,}83 \cdot 10^{-4}$			
$c(H_2O_2)$, mol/L	$2{,}42 \cdot 10^{-3}$	$4{,}83 \cdot 10^{-3}$	$9{,}67 \cdot 10^{-3}$	0,015

2.3.2.3. Utjecaj vremena kontakta

Ispitivanje utjecaja vremena kontakta na razgradnju organskih nerazgradivih tvari iz procjedne vode provedeno je pri optimalnim uvjetima (pH ≈ 3; Fe^{2+}:H_2O_2=1:20, $\gamma_o(Fe^{2+})$ = 9 mg/L) temeljem prethodnog eksperimenta. U staklenu čašu od 1 L stavljeno je 500 mL procjedne vode, podešen je pH na željenu vrijednost od 3,04 dodatkom 1 M HNO_3. Potom se doda točna masa soli $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ da koncentracija Fe^{2+} iona bude 9 mg/L te odgovarajuća količina vodikovog peroksida temeljem molarnog koncentracijskog omjera čime započinje Fenton reakcija. Reakcijska otopina je miješana laboratorijskom miješalicom pri brzini vrtnje od 500-550 min^{-1} i pri sobnoj temperaturi (≈ 25°C). U odabranim vremenima u vremenskom intervalu 0-120 minuta uzorkuje se do 5 mL suspenzije, filtrira, a u svim filtratima određuje KPK_e i pH_e vrijednost. Ukupan volumen svih uzorkovanih suspenzija iznosio je manje od 6-7% od ukupnog volumena suspenzije.

2.4. Obrada eksperimentalnih rezultata

Napredovanje razgradnje/mineralizacije tvari iz procjedne vode procijenjeno je iz određivanjem *KPK* vrijednosti. Na temelju vrijednosti *KPK* prije i nakon provedbe procesa izračunat je stupanj učinkovitosti smanjenja *KPK* prema izrazu:

$$\alpha = \frac{KPK_o - KPK_e}{KPK_o} \cdot 100 \qquad (2\text{-}19)$$

gdje je:

KPK_o - početna vrijednost *KPK* procjedne vode, mg O_2/L

KPK_e - ravnotežna (konačna) vrijednost *KPK* procjedne vode nakon provedbe procesa, mg O_2/L

α - stupanj učinkovitosti smanjenja *KPK*, %.

3. REZULTATI

3.1. Rezultati fizikalno-kemijske karakterizacije početnog uzorka procjedne vode te nakon obrade vapnom i aeracijom

U tablici 3.1. prikazani su rezultati fizikalno-kemijskih pokazatelja procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac u Šibeniku, u izvornom uzorku te nakon obrade vapnom i aeracijom.

Tablica 3.1 Rezultati fizikalno-kemijskih pokazatelja procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac u Šibeniku u izvornom uzorku te nakon obrade vapnom i aeracijom.

Parametar	Mjerna jedinica	Početni uzorak	Nakon obrade vapnom	Nakon aeracije
Boja	-	tamno smeđa	bistra žuto-narančasta	Bistra svijetlo žuta
Miris		bez mirisa	osjeti se amonijak	bez mirisa
pH	-	9,06	13,27	12,91
El. provodnost	mS/cm	9,55	20,80	19,71
Mutnoća	NTU	3,79	0,45	0,39
KPK_{Cr}	mg O_2/L	1753,66	1064,27	914,14
BPK_5	mg O_2/L	22,12	-	-
NH_3-N	mg N/L	191,47	52,30	0
N po Kjeldahlu	mg N/L	264,32	106,45	44,83

U prilogu ovog rada prikazan je primjer proračuna za BPK_5, KPK_{Cr} i NH_3-N i N po Kjeldahlu.

3.1.1. Rezultati taloživosti mulja

Rezultati određivanja sedimentacijskog testa mulja nakon obrade vapnom te nakon aeracije prikazani su u tablicama 3.2. i 3.3.

Tablica 3.2. Vrijednosti mjerenja sedimentacijskog testa nakon obrade vapnom.

visina, cm	vrijeme, min	visina, cm	vrijeme, min
27,0	0,00	8,0	5,17
26,0	0,52	7,0	6,25
25,0	1,00	6,0	7,92
24,0	1,25	5,0	10,80
23,0	1,53	4,4	15,80
22,0	1,73	3,8	20,80
21,0	1,93	3,5	25,80
20,0	2,10	3,3	30,80
19,0	2,33	3,2	35,80
18,0	2,58	3,1	40,80
17,0	2,75	3,0	45,80
16,0	2,91	2,9	50,80
15,0	3,15	2,8	55,80
14,0	3,33	2,8	60,80
13,0	3,58	2,9	65,80
12,0	3,77	2,7	70,80
11,0	3,97	2,7	75,80
10,0	4,23	2,7	80,80
9,0	4,45	2,7	85,80

Tablica 3.3. Vrijednosti mjerenja sedimentacijskog testa nakon aeracije.

Visina, cm	Vrijeme, min	Visina, cm	Vrijeme, min
27,0	0,00	8,0	4,90
26,0	0,50	7,0	5,27
25,0	1,13	6,0	7,02
24,0	1,42	4,7	12,00
23,0	1,70	4,1	17,00
22,0	1,87	3,7	22,00
21,0	2,17	3,4	27,00
20,0	2,35	3,2	32,00
19,0	2,53	3,0	37,00
18,0	2,88	2,9	42,00
17,0	3,05	2,8	47,00
16,0	3,23	2,8	52,00
15,0	3,45	2,7	57,00
14,0	3,63	2,7	62,00
13,0	3,82	2,6	67,00
12,0	4,08	2,5	72,00
11,0	4,27	2,5	77,00
10,0	4,43	2,5	82,00
9,0	4,07	2,5	87,00

Rezultati određivanja taloživosti mulja u Imhoffovom lijevku za suspenzije nakon obrade vapnom te nakon aeracije prikazani su u tablici 3.4.

Tablica 3.4. Vrijednosti mjerenja taloživosti mulja u Imhoffovom lijevku za suspenzije nakon obrade vapnom te nakon aeracije.

Obrada vapnom		Aeracija	
t, min	V, mL	t/min	V/mL
0	1000	0	1000
30	170	30	180
60	140	60	140
90	130	90	125
120	125	120	118

Rezultati određivanja masene koncentracije suspendiranih tvari nakon obrade vapnom te nakon aeracije prikazani su u tablici 3.5.

Tablica 3.5. Vrijednosti određivanja masene koncentracije suspendiranih tvari.

Parametar	Obrada vapnom	Aeracija
m (zdjelice), g	102,6183	106,4646
m (uzorak, zdjelica, filter papir), g	114,9964	123,4676
m (filter papira), g	2,6235	2,3892
V_{uzorka}, mL	500	500

3.2. Rezultati obrade uzorka procjedne vode Fenton procesom

3.2.1. Rezultati ispitivanja utjecaja Fenton reagensa na porast KPK

Rezultati ispitivanja utjecaja Fe^{2+}:H_2O_2, H_2O_2 i Fe^{2+} pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima za početnu koncentraciju Fe^{2+} iona od 9 mg/L u ultračistoj vodi pri pH=3 prikazani su u tablicama 3.6. – 3.8.

Tablica 3.6. Rezultati ispitivanja utjecaja Fe^{2+}:H_2O_2 pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima za početnu koncentraciju Fe^{2+} iona od 9 mg/L i pH=3.

Fe^{2+}:H_2O_2	Titracija			KPK_e, mg O_2/L
	V_{uzorka},, mL	$V(K_2Cr_2O_7)$, mL		
		Slijepa proba	Uzorak	
1:5	5	29,87	29,65	8,80
1:10	5	29,87	29,33	22,00
1:20	5	29,87	28,65	49,41
1:30	5	29,87	28,25	65,65
$c(K_2Cr_2O_7)$=0,025 mol/L, $f(K_2Cr_2O_7)$=1,0152				

Tablica 3.7. Rezultati utjecaja vodikovog peroksida za različite molarne koncentracijske omjere ali bez dodatka Fe^{2+} iona pri pH=3.

H_2O_2	Titracija			*KPK*$_e$, mg O_2/L
	V_{uzorka}, mL	*V*($K_2Cr_2O_7$), mL		
		Slijepa proba	Uzorak	
1:5	5	29,87	29,45	17,01
1:10	5	29,87	29,05	33,33
1:20	5	29,87	28,30	63,95
1:30	5	29,87	27,80	84,35
c($K_2Cr_2O_7$)=0,025 mol/L, *f*($K_2Cr_2O_7$)= 1,0204				

Tablica 3.8. Rezultati utjecaja Fe^{2+} iona pri pH=3.

γ(Fe^{2+}), mg/L	Titracija			*KPK*$_e$, mg O_2/L
	V_{uzorka}, mL	*V*($K_2Cr_2O_7$), mL		
		Slijepa proba	Uzorak	
5	5	29,87	30,10	12,24
9	5	29,87	30,05	14,29
18	5	29,87	29,80	24,49
27	5	29,87	29,75	26,53
c($K_2Cr_2O_7$)=0,025 mol/L, *f*($K_2Cr_2O_7$)=1,0204				

3.2.2. Rezultati određivanja optimalnog pH pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2

U tablici 3.9. su prikazani rezultati utjecaja pH pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2 za početnu koncentraciju Fe^{2+} iona od 9 mg/L te izračunate vrijednosti KPK_e i α.

Tablica 3.9. Rezultati utjecaja pH pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2 za početnu koncentraciju Fe^{2+} iona od 9 mg/L.

Fe^{2+}:H_2O_2	Titracija			KPK_e, mg O_2/L	α, %	pH_o	pH_e
	V_{uzorka}, mL	V(Mohrova sol), mL					
		Slijepa proba	Uzorak				
pH=3							
1:5	3	29,68	18,15	776,65	15,04	3,00	2,95
1:10	3	29,68	19,43	690,24	24,49	3,00	2,89
1:20	3	29,68	21,50	551,07	39,72	3,03	3,01
1:30	3	29,68	20,28	633,00	30,76	3,05	3,00
pH=4							
1:5	3	29,68	19,87	661,05	27,69	4,01	4,01
1:10	3	29,68	19,53	683,50	25,23	4,00	3,97
1:20	3	29,68	15,88	929,29	-1,66	4,02	4,00
1:30	3	29,68	15,93	925,93	-1,29	4,00	3,94
$c(K_2Cr_2O_7)$=0,025 mol/L, $f(K_2Cr_2O_7)$=1,0101							

3.2.3. Rezultati određivanja optimalnog omjera Fe^{2+}:H_2O_2 pri različitim početnim koncentracijama Fe^{2+} iona

U tablici 3.10. su prikazani rezultati utjecaja koncentracije Fe^{2+} iona pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2 i optimalnom pH te izračunate vrijednosti KPK_e i α.

Tablica 3.10. Rezultati utjecaja koncentracije Fe^{2+} iona pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2 i optimalnom pH.

Fe^{2+}:H_2O_2	Titracija			KPK_e, mg O_2/L	α, %	pH_o	pH_e
	V_{uzorka}, mL	V(Mohrova sol), mL					
		Slijepa proba	Uzorak				
$\gamma(Fe^{2+})$ = 5 mg/L							
1:5	2	29,68	20,17	915,03	-0,10	3,03	3,00
1:10	2	29,68	19,80	950,28	-3,95	3,00	2,96
1:20	2	29,68	20,43	852,48	6,75	3,01	2,89
1:30	2	29,68	20,20	873,98	4,39	3,00	2,93
$\gamma(Fe^{2+})$ = 9 mg/L							
1:5	3	29,68	18,15	776,65	15,04	3,00	2,95
1:10	3	29,68	19,43	690,24	24,49	3,00	2,89
1:20	3	29,68	21,50	551,07	39,72	3,03	3,01
1:30	3	29,68	20,28	633,00	30,76	3,05	3,00
$\gamma(Fe^{2+})$ = 18 mg/L							
1:5	3	29,68	15,13	979,80	-7,18	3,09	2,98
1:10	3	29,68	15,83	932,66	-2,03	3,06	2,93
1:20	3	29,68	22,73	702,02	23,20	3,09	3,00
1:30	3	29,68	21,88	787,88	13,81	3,00	2,92
$\gamma(Fe^{2+})$ = 27 mg/L							
1:5	2	29,68	19,87	991,58	-8,47	3,26	2,93
1:10	2	29,68	19,73	1005,05	-9,94	3,07	2,93
1:20	2	29,68	21,58	818,18	10,50	3,08	2,92
1:30	2	29,68	20,90	887,20	2,95	3,00	2,94
$c(K_2Cr_2O_7)$=0,025 mol/L, $f(K_2Cr_2O_7)$=1,0101							

3.2.4. Rezultati utjecaja vremena kontakta

Rezultati utjecaja vremena kontakta pri optimalnom molarnom koncentracijskom omjeru Fe^{2+}:H_2O_2=1:20, pH_o = 3,04 i $\gamma_o(Fe^{2+})$ = 9 mg/L prikazani su u tablici 3.11.

Tablica 3.11. Rezultati utjecaja vremena kontakta pri optimalnom molarnom koncentracijskom omjeru Fe^{2+}:H_2O_2=1:20, pH_o = 3,04 i $\gamma_o(Fe^{2+})$ = 9 mg/L.

t, min	Titracija			KPK_t, mg O_2/L	α, %	pH_e
	V_{uzorka}, mL	V(Mohrova sol), mL				
		Slijepa proba	Uzorak			
0	2	29,87	20,45	868,00	0	3,04
10	2	29,87	20,05	908,60	-4,68	2,92
20	2	29,87	18,95	1020,28	-17,54	3,01
30	2	29,87	19,85	928,91	-7,02	3,01
40	2	29,87	20,4	873,07	-0,58	3,01
50	2	29,87	20,9	822,31	5,26	3,01
70	2	29,87	22,3	680,18	21,64	3,01
90	2	29,87	23,2	588,82	32,16	3,01
120	2	29,87	23,2	588,82	32,16	3,01
$c(K_2Cr_2O_7)$=0,025 mol/L, $f(K_2Cr_2O_7)$=1,0152						

4. RASPRAVA

4.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac

Rezultati fizikalno-kemijske karakterizacije procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac 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 (Prilog 16)[46] i prikazani su u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Usporedba rezultata fizikalno-kemijskih pokazatelja analizirane procjedne vode s Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda.

Parametar	Mjerna jedinica	Rezultat analize	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
Boja	-	tamno smeđa	-	-
pH	-	9,06	6,0-9,0	6,5-9,5
Električna provodnost	mS/cm	9,55	-	-
Mutnoća	NTU	3,79	-	-
BPK_5	mg O_2/L	22,12	20,00	250,00
KPK_{Cr}	mg O_2/L	1753,66	100,00	700,00
N po Kjeldahlu	mg/L	264,32	15,00	50,00
NH_3-N	mg/L	191,97	5	-

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (Prilog 16)[46], vrijednosti parametara KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu su iznad dopuštenih vrijednosti za ispuštanje procjedne vode u sustav javne odvodnje, dok za ispuštanje u površinske vode parametri pH, BPK_5, KPK_{Cr}, N po Kjeldahlu i NH_3-N su iznad dopuštenih vrijednosti. Ovo ukazuje da se procjedna voda treba obraditi na odgovarajući način prije ispuštanja u prirodni recipijent.

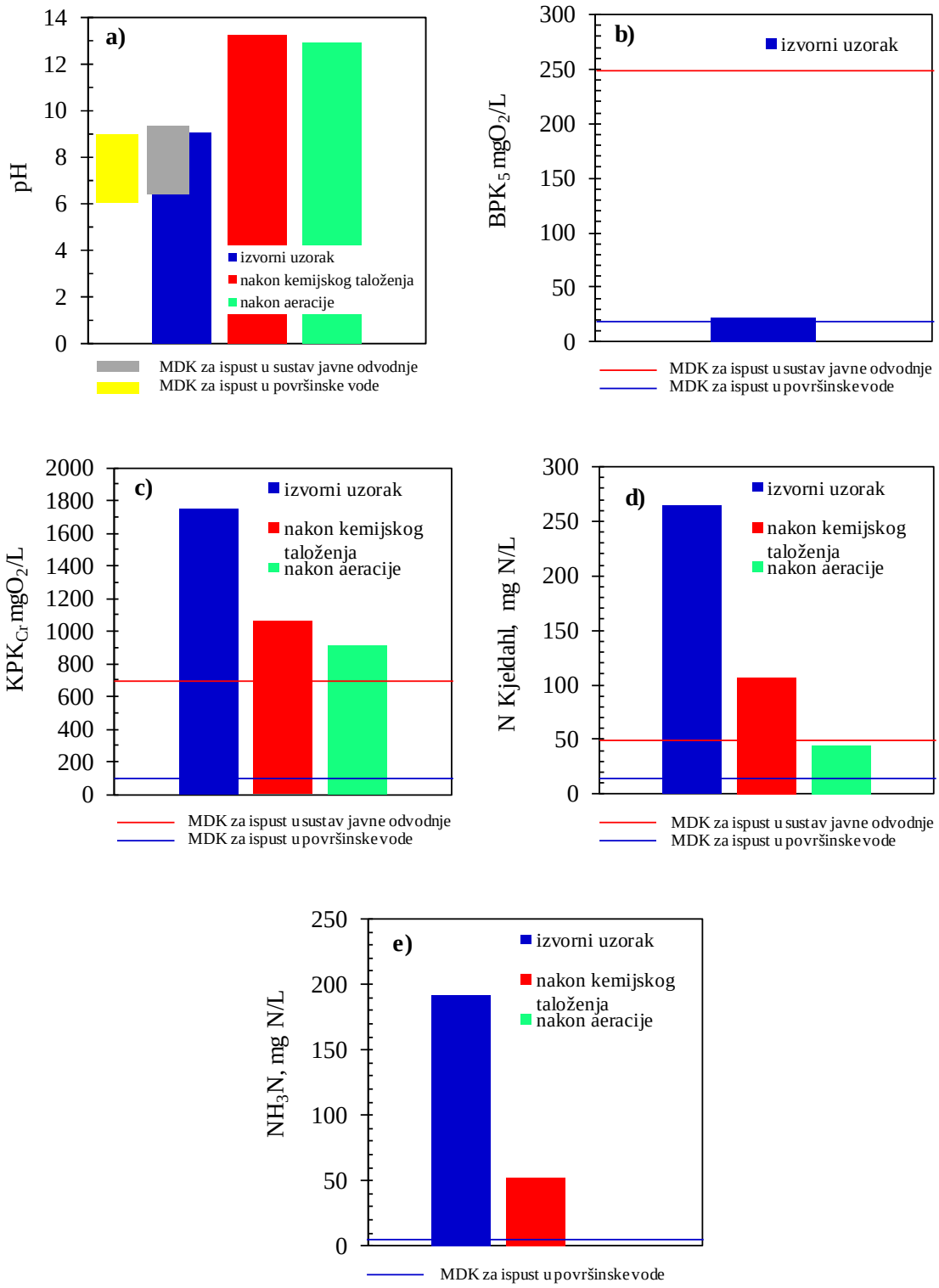
Parametri pH, KPK_{Cr}, BPK_5/KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu su vrlo korisni za procjenu starosti odlagališta, a time i procjenu sastava procjedne vode. Vrijednosti pH>7,5, KPK_{Cr} <4000 mg/L, BPK_5/KPK_{Cr} <0,1, N po Kjeldahlu u rasponu od 100-2000 mg/L te NH_3-N> 400 mg/L ukazuju na stabilizirano odlagalište, starosti više od 10 godina.[21,22] Dobiveni rezultati procjedne vode (tablica 4.1.) su u suglasju s gore navedenim što ukazuje da je otpad s odlagališta prošao kroz četiri uzastopne faze, aerobnu, acetogenu, metanogenu i stabilizacijsku te se klasificira u stabilizirano/staro odlagalište otpada.

Tamnosmeđa boja uzorka i zamućenost povezane su s visokom koncentracijom organske tvari kao što su humusni i fluvični spojevi.[47] Omjer BPK_5/KPK_{Cr}=0,013 pokazuje prisutnost visoke koncentracije biološki nerazgradivih tvari. Stoga, odabir metode obrade procjedne vode ovisit će o učinkovitosti uklanjanja biološki nerazgradivih tvari te smanjenju vrijednosti analiziranih parametara koji su iznad maksimalno dopuštene vrijednosti prema Pravilniku, poglavito KPK_{Cr}, N po Kjeldahlu i NH_3-N. Preporučaju se fizikalno-kemijske metode obrade u kombinaciji s naprednim oksidacijskim procesima. Stoga su odabrane metode obrade procjedne vode vapnom, aeracijom i Fenton procesom.

4.2. Analiza obrade procjedne vode vapnom i aeracijom

Rezultati promjene parametara koji su prelazili maksimalno dopuštene vrijednosti prema Pravilniku nakon obrade procjedne vode vapnom te aeracijom sa zrakom uspoređeni su s Pravilnikom te prikazani na slici 4.1.

Rezultati ukazuju da obrada s vapnom pri pH=13,27 doprinosi smanjenju svih analiziranih parametara osim pH i električne provodnosti, dok se BPK_5 nije analizirao zbog iznimno lužnatog medija koji onemogućuje rast i razvoj mikrobne zajednice. Porast pH i električne provodnosti posljedica je dodatka vapna. Boja uzorka se promijenila iz tamno smeđe u bistru žuto-narančastu budući da vapno pogoduje uklanjanju koloidnih tvari koje uzrokuju obojenost, dok je aeracija dodatno doprinijela promjeni boje u svijetlo žutu (slika 4.2.). Vjerojatno čestice vapna djeluju kao aktivni centri na koje se koloidne čestice sorbiraju te istalože. Također se i mutnoća uzorka značajno smanjila u odnosu na početni uzorak.



Slika 4.1. Usporedba rezultata izvornog uzorka, nakon obrade vapnom te nakon aeracije s MDK vrijednostima prema Pravilniku za ispust obrađene procjedne vode u sustav javne odvodnje ili površinske vode za: a) pH, b) BPK_5, c) KPK_{Cr}, d) N Kjeldahl i e) NH_3-N.

(a) (b) (c)

Slika 4.2. Boja izvornog uzorka procjedne vode (a) te nakon obrade vapnom (b) i aeracije (c).

Uočeno je smanjenje KPK_{Cr} za 39,31% kao posljedica uklanjanja koloidnih organskih tvari obradom vapnom te još za 14,11% nakon aeracije. Značajno smanjenje vrijednosti N po Kjeldahlu u iznosu od 59,72% te amonijakalnog dušika (NH_3-N) u iznosu od 72,68% također je uočeno nakon obrade vapnom. Aeracija je doprinijela potpunom uklanjanju amonijakalnog dušika iz uzorka te dodatnom smanjenju N po Kjeldahlu za 57,88%. Svrha dodatka vapna bila je uklanjanje obojenja procjedne vode te uklanjanja amonijaka. Zbog toga je vapno dodavano procjednoj vodi dok se nije postigao pH>12 budući da se u izrazito lužnatom pH području učinkovitost uklanjanja amonijaka povećava, pri čemu se amonijak isplinjava iz uzorka, a dokaz tomu bio je miris amonijaka iznad uzorka tijekom izvođenja eksperimenta.

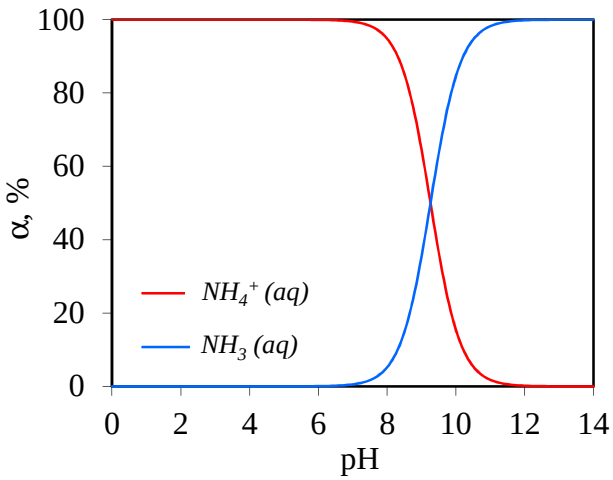
Na proces uklanjanja amonijaka aeracijom značajno utječe pH vrijednost otopine, pri čemu amonijak može biti prisutan u obliku dvije specije, $NH_4^+(aq)$ i $NH_3(aq)$. Reakcija hidrolize prikazana je jednadžbom:[48]

$$NH_3(aq) + H_2O \leftrightarrow NH_4^+(aq) + OH^- \qquad pK_a = 9{,}26 \qquad pK_b = 4{,}74 \qquad (4\text{-}1)$$

Ukupna koncentracija amonijaka, c_T dana je sljedećom jednadžbom:

$$c_T = [NH_4^+(aq)] + [NH_3(aq)] \qquad (4\text{-}2)$$

Iz konstante stabilnosti izračunata je raspodjela specija amonijaka u funkciji promjene pH vrijednosti te je prikazana na slici 4.3.



Slika 4.3. Raspodjela specija $NH_4^+(aq)$ i $NH_3(aq)$ u ovisnosti o pH.

Sa slike 4.3. uočava se da je amonijak prisutan >99% u obliku $NH_3(aq)$ pri pH>12, što je i postignuto dodatkom vapna, a aeracijom je postignuto potpuno uklanjanje amonijaka.

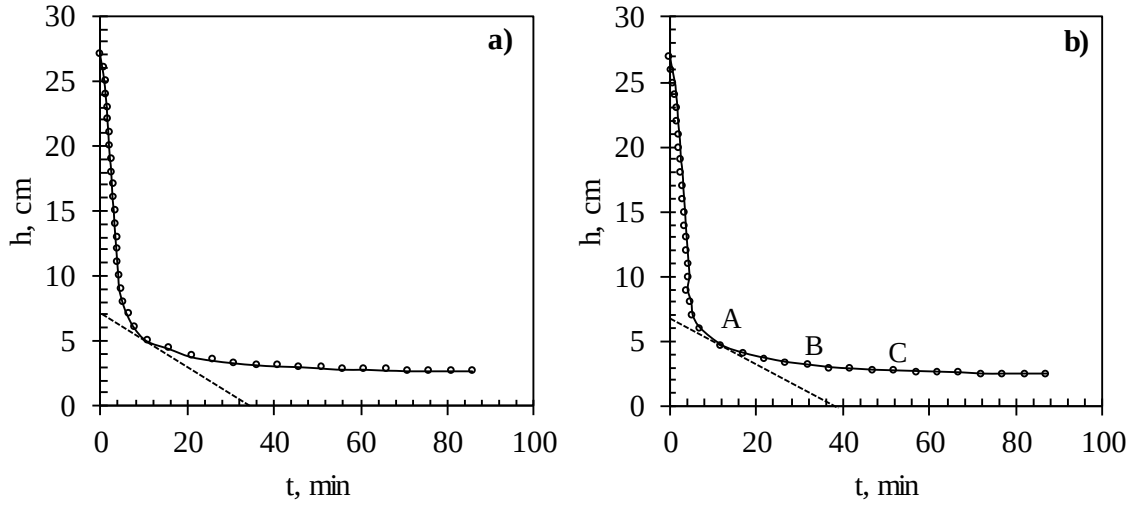
Unatoč gore navedenim prednostima postupka, glavni nedostatak ovog postupka je negativni utjecaj na okoliš zbog emisija plina u atmosferu. Stoga je nužna obrada plina s kiselinom, čime se povećavaju operativni troškovi obrade procjednih voda zbog troška kemikalija. Drugo ograničenje ovog postupka je potreba za podešavanjem pH obrađene otpadne vode prije ispuštanja ili daljnje obrade.

Obradom procjedne vode vapnom, obrađena procjedna voda se ne može ispustiti u sustav javne odvodnje budući da parametri pH, KPK_{Cr} i N po Kjeldahlu su iznad propisanih MDK vrijednosti. Aeracija doprinosi smanjenju navedenih parametara, međutim za ispust obrađene procjedne vode u sustav javne odvodnje potrebno je provesti neutralizaciju te smanjenje KPK vrijednosti sa 914,14 mg O_2/L ispod MDK vrijednosti od 700 mg O_2/L što će se nastojati postići primjenom Fenton procesa.

4.2.1. Analiza taloživosti mulja

Taloženje i brzina taloženja su važni parametri u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda. Parametar, indeks taloživosti mulja, SVI (*eng*. Sludge Volume Index) provodi se u vremenu od 30 minuta u graduiranoj posudi od 1 L. Pokazatelj je opće taloživosti mulja budući da volumen uzorka mulja nakon 30 minuta taloženja ovisi o njegovom ometanom taloženju i kompresijskom taloženju.

Detaljniji podaci o taloženju mulja mogu se dobiti iz krivulje šaržnog taloženja koja omogućava ispitivanje taloženja mulja u različitim vremenima taloženja. Budući da je svaki proces taloženja jedinstven, potrebno je provesti sedimentacijski test taloženja. Izmjerene visine dodirne površine suspenzija-tekućina, odnosno visine mulja u različitim vremenima taloženja prikazane u tablicama 3.2. i 3.3., grafički su prikazane na slici 4.4.



Slika 4.4. Krivulja sedimentacijskog taloženja mulja nakon provedene obrade: a) vapnom i b) aeracije.

Neposredno nakon početka eksperimenta, formiraju se četiri područja taloženja: supernatant (bistra otopina) te područja u kojima se odvija zonsko, prijelazno i kompresijsko taloženje. Na početku taloženja, mulj se taloži relativno brzo, odnosno dodirna površina suspenzija-tekućina je u području stacionarnog rasta, do točke A (slika 4.4.). Potom započinje područje ometanog taloženja, odnosno područje zonskog taloženja koje počinje u točki (A) i završava u točki (B), a karakterizira ga jasan linearni pad krivulje (slika 4.4.). Područje tranzicije počinje u točki (B), a završava u točki (C). Unutar ovog područja sloj ima konstantnu debljinu koju formiraju čestice koje dolaze iz sloja ometanog taloženja koji se smanjuje i čestica koje dolaze iz kompresijskog sloja koji se povećava. Brzina taloženja se smanjuje budući da se gradijent koncentracije povećava s dubinom. Područje kompresije počinje u točki kompresije (C) pri čemu dolazi do zbijanja čestica čime se stvara sve veći gradijent koncentracije kao i opadajuća brzina taloženja.

Temeljem analize sedimentacijskog testa uočava se da se za 15 minuta glavnina mulja istaloži, a za 30 min gotovo potpuno što ukazuje da analizirani mulj ima dobra taložna svojstva. Također, sedimentacijske krivulje dobivene nakon provedenog obrade vapnom su gotovo identične što ukazuje da aeracija ne utječe na taložna svojstva mulja što je i potvrđeno i određenim SVI indeksom nakon obrade vapnom koji iznosi 8,7138 mL/g te nakon aeracije u iznosu od 6,1585 mL/g. Dobivene vrijednosti su bliske i ukazuju na dobra svojstva taloženja mulja. Taložna svojstva mulja mogu se potvrditi i određivanjem brzine taloženja prema izrazu:

$$v = \text{tg}\ \alpha = \frac{h_i - h_k}{t_k} \tag{4-3}$$

gdje je:

v - brzina taloženja, cm/min

h_i - odsječak tangente na ordinati u vremenu t_k, cm

h_k - visina taloga u menzuri u vremenu t_k, cm

t_k - kritično vrijeme, min.

Vrijednosti parametara za izraz (4-3) dobivaju se postavljanjem tangente na krivulje u kritičnoj točki taloženja i prikazane su na slici 4-4. Brzina taloženja nakon obrade vapnom (4-4), odnosno aeracije (4-5) iznosi:

$$v = \text{tg}\ \alpha = \frac{h_i - h_k}{t_k} = \frac{(7-5)\text{cm}}{10{,}8\,\text{min}} = 0{,}185\ \text{cm/min} \tag{4-4}$$

$$v = \text{tg}\ \alpha = \frac{h_i - h_k}{t_k} = \frac{(6{,}8-4{,}7)\text{cm}}{12\,\text{min}} = 0{,}175\ \text{cm/min} \tag{4-5}$$

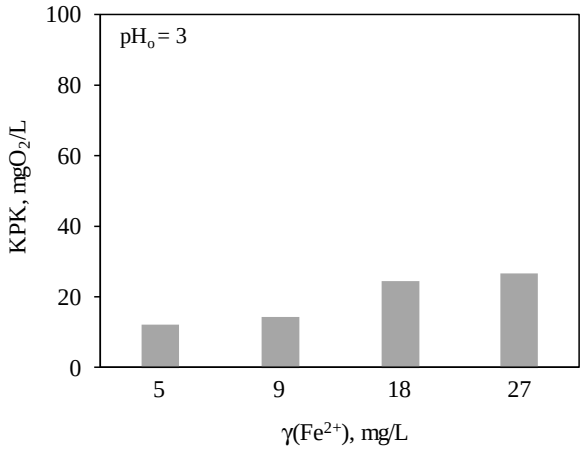
Izračunate brzine taloženja su gotovo identične što potvrđuje da aeracija ne utječe na taložna svojstva mulja.

4.3. Analiza rezultata obrade procjedne vode Fenton procesom

Optimizacija razgradnje nerazgradivih organskih tvari u procjednoj vodi primjenom Fenton procesa praćena je preko utjecaja pH, koncentracije Fe^{2+} iona i H_2O_2 te vremena kontakta pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2 do 1:30. Učinkovitost razgradnje praćena je preko kemijske potrošnje kisika, *KPK*.

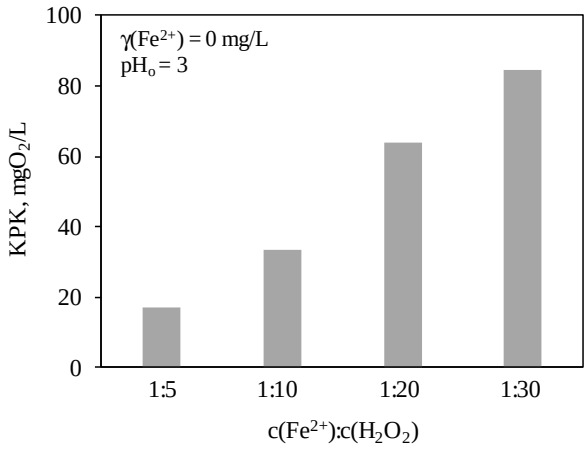
4.3.1. Utjecaj Fenton reagensa na porast *KPK*

U cilju optimiziranja Fenton procesa iznimno je bitno utvrditi da li i u kolikoj mjeri dodatak Fenton reagensa utječe na porast *KPK*. U tu svrhu, rezultati utjecaja različitih koncentracija Fe^{2+} iona, različitih koncentracija H_2O_2 pri konstantnoj koncentraciji Fe^{2+} iona i smjese Fe^{2+}:H_2O_2 odnosno Fenton reagensa pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima prikazani su na slikama 4.5. - 4.7.



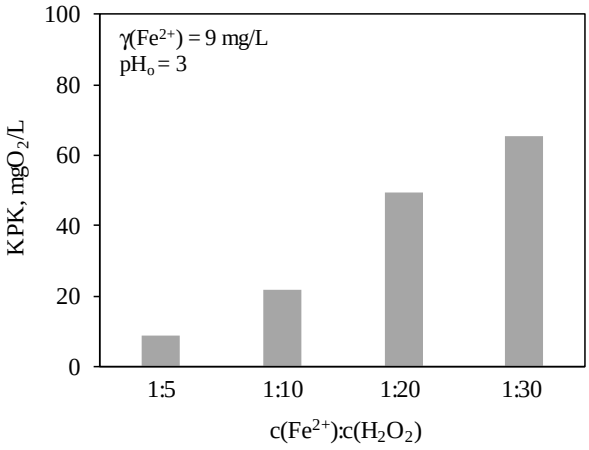
Slika 4.5. Utjecaj koncentracije Fe^{2+} iona na porast *KPK* pri pH_o=3.

Rezultati prikazani na slici 4.5. ukazuju da veća početna koncentracija Fe^{2+} iona ima značajniji utjecaj na porast *KPK*. Budući da se željezo nalazi u stupnju oksidacije +2, tijekom određivanja *KPK* dolazi do potrošnje reagensa, bikromata na oksidaciju željeza iz stupnja oksidacije +2 u +3. Bitno je napomenuti da je eksperiment proveden u ultračistoj vodi da bi se odredio ukupan doprinos Fe^{2+} iona na porast *KPK* vrijednosti kada željezo ne sudjeluje u Fenton reakciji s organskim onečišćivalima.



Slika 4.6. Utjecaj koncentracije H_2O_2 na porast *KPK* pri pH_o=3.

Utjecaj koncentracije H_2O_2 na porast *KPK* pri pH_o=3 ispitan je za različite molarne koncentracijske omjere Fe^{2+}:H_2O_2 uz uvjet da je početna koncentracija željeza 9 mg/L, ali bez dodatka željeza (slika 4.6.). Rezultati ukazuju da porast koncentracije H_2O_2 ima veliki utjecaj na porast *KPK*. Iako je vodikov peroksid i oksidans i reducens, tijekom određivanja *KPK* bikromatnom metodom dolazi do njegove oksidacije s jačim oksidacijskim sredstvom, bikromatom što ima za posljedicu porast *KPK* zbog utjecaja dodatka reagensa.



Slika 4.7. Utjecaj dodatka Fenton reagensa na porast *KPK* pri pH_o=3 i različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2.

Rezultati prikazani na slici 4.7. ukazuju da veći dodatak Fenton reagensa ima za posljedicu porast *KPK* vrijednosti zbog doprinosa oba, Fe^{2+} iona i H_2O_2.

Temeljem dobivenih rezultata uočava se da H_2O_2 ima veći utjecaj na porast *KPK* nego Fe^{2+} što može biti posljedica i veće količine dodatka H_2O_2 prema izračunatim molarnim koncentracijskim omjerima za odabranu stalnu koncentraciju Fe^{2+} iona. G. V. Cavallini i suradnici u svom istraživanju također su potvrdili da porast dodatka vodikovog peroksida direktno utječe na porast *KPK* vrijednosti.[49] Također kombinacija Fe^{2+} i H_2O_2 odnosno Fenton reagens ima manji utjecaj na porast *KPK* u odnosu na sami H_2O_2 (slika 4.7.) što je posljedica reakcije konstituenata Fenton reagensa i nastajanja Fe^{3+} iona koji se ne određuje bikromatnom metodom *KPK*.

Dobiveni rezultati su značajni za optimizaciju procesa razgradnje procjedne vode primjenom Fenton procesa, budući da je cilj rada smanjiti početnu *KPK* vrijednost procjedne vode na minimum čime će se dobiti uvid u opseg razgradnje/mineralizacije organskih tvari iz procjedne vode. Stoga će se učinkovitost smanjenja *KPK* računati u odnosu na početnu *KPK* vrijednost procjedne vode. Eventualni negativnih rezultati učinkovitosti smanjenja *KPK* bit će pokazatelj da je veći doprinos porasta *KPK* zbog dodatka Fenton reagensa nego njegovog djelovanja na razgradnju organskih tvari odnosno smanjenja *KPK* vrijednosti.

4.3.2. Analiza rezultata određivanja optimalnog pH pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2

Jedan od ključnih parametara pri optimiziranju procesa razgradnje organske tvari u procjednoj vodi je pH vrijednost medija o kojoj ovisi stvaranje slobodnih hidroksilnih radikala, a time i učinkovitost razgradnje.

U svrhu određivanja optimalnog pH, učinkovitost smanjenja *KPK* je praćena pri pH 3 i 4 budući je poznato da pri pH<3, slobodni hidroksilni radikali reagiraju s H^+ ionima prema reakciji (4-6) pri čemu dolazi do reakcija terminacije slobodnih hidroksilnih radikala. Također, vodik peroksid može reagirati s H^+ ionima pri čemu nastaju stabilni oksonium ioni ($H_3O_2^+$) prema reakciji (4-7) što uzrokuje smanjuje nastajanja hidroksilnih radikala, a posljedično utječe i na učinkovitost smanjenja *KPK*.[50]

$$\cdot OH + H^+ \rightarrow H_2O \qquad (4\text{-}6)$$

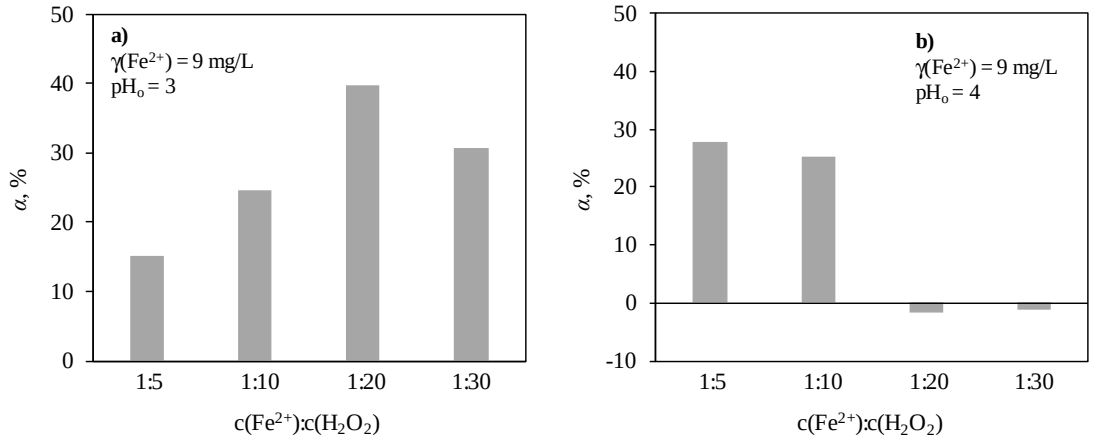
$$H_2O_2 + H^+ \rightarrow H_3O_2^+ \qquad (4\text{-}7)$$

Pri pH>4 vodikov peroksid je manje stabilan te dolazi do njegove autodekompozicije na kisik i vodu prema reakciji:[51]

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad (4\text{-}8)$$

Pri pH>4 formiraju se Fe^{3+} hidroksi specija, a iznad pH=6 taloži se $Fe(OH)_3$ što smanjuje stvaranje slobodnih hidroksilnih radikala čime se smanjuje učinkovitost Fenton procesa.

Na slici 4.8. prikazan je utjecaj pH vrijednosti na učinkovitost smanjenja *KPK* pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fenton reagensa i konstantnoj koncentraciji Fe^{2+} iona.



Slika 4.8. Utjecaj pH na učinkovitost smanjenja *KPK* pri konstantnoj koncentraciji Fe^{2+} iona i različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2.

Rezultati pokazuju da pri pH_o=3 s porastom molarnog koncentracijskog omjera do 1:20 raste učinkovitost smanjenja *KPK*, a daljnim porastom opada (slika 4.8. a). Pri pH_o=4 s porastom molarnog koncentracijskog omjera učinkovitost smanjenja *KPK* opada s porastom molarnog koncentracijskog omjera, s tim da se pri omjerima većim od 1:20 uočava negativan utjecaj dodatka veće količine Fenton reagensa na učinkovitost smanjenja *KPK* (slika 4.8. b). Smanjenje vrijednosti učinkovitosti *KPK* pripisuje se porastu *KPK* zbog velikog dodatka vodikovog peroksida, ali i konverzije Fe^{2+} u Fe^{3+} pri pH=4 zbog čega dolazi do formiranja Fe^{3+} hidroksi specija što utječe na smanjenje generiranja hidroksilnih radikala. Maksimalna učinkovitost smanjenja *KPK* u iznosu od

39,72% postignuta je pri pH_o=3 i molarnom koncentracijskom omjeru, Fe^{2+}:H_2O_2=1:20. Optimalni pH 3 za Fenton proces potvrdili su i Kim i suradnici što je u skladu sa dobivenim rezultatima.[32] Stoga su se sva daljnja ispitivanja provodila pri optimalnom pH=3.

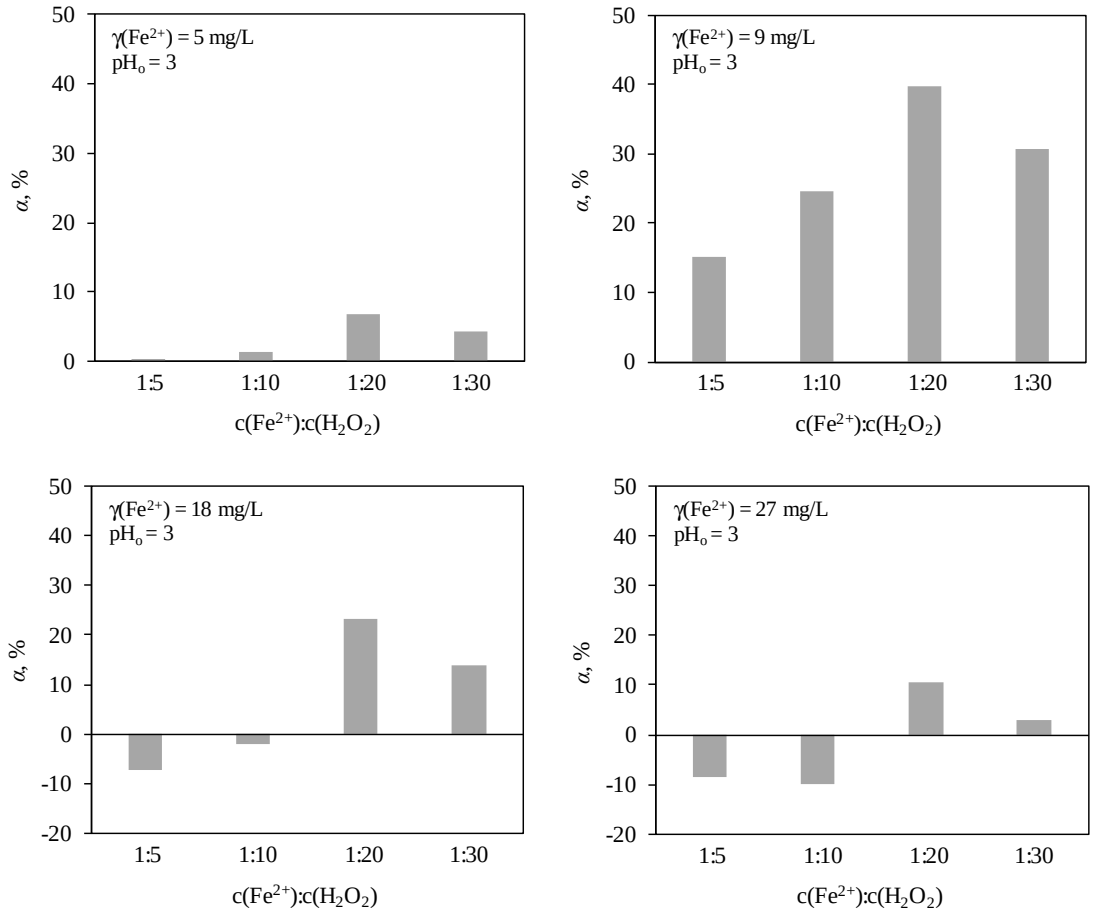
4.3.3. Rezultati određivanje optimalnog omjera Fe^{2+}:H_2O_2 pri različitim početnim koncentracijama Fe^{2+} iona

Eksperiment opisan u poglavlju 2.3.2.2. bit će sagledan kroz dva aspekta radi jasnoće prezentacije eksperimentalnih rezultata i to kao utjecaj dodatka vodikovog peroksida pri konstantnoj koncentraciji Fe^{2+} iona te kao utjecaj dodatka Fe^{2+} iona pri konstantnoj koncentraciji vodikovog peroksida.

Utjecaj koncentracije Fe^{2+} (5, 9, 18 i 27 mg/L) praćen je pri optimalnom pH≈3, pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{2+}:H_2O_2 (1:5; 1:10, 1:20 i 1:30), a rezultati su prikazani na slici 4.9.

4.3.3.1. Utjecaj koncentracije H_2O_2

Jedan od ključnih parametara pri optimiziranju procesa razgradnje organske tvari je i određivanje optimalne koncentracije H_2O_2 budući da upravo hidroksilni radikali stupaju u reakciju s organskim tvarima. Slika 4.9. prikazuje utjecaj koncentracije H_2O_2 na učinkovitost smanjenja *KPK* za različite molarne koncentracijske omjere Fenton reagensa pri konstantnoj koncentraciji Fe^{2+} iona i optimalnom pH=3.



Slika 4.9. Utjecaj koncentracije H_2O_2 na učinkovitost smanjenja *KPK* za različite molarne koncentracijske omjere Fenton reagensa pri konstantnoj koncentraciji Fe^{2+} iona i optimalnom pH=3.

Sa slike 4.9. se uočava da za određenu stalnu koncentraciju Fe^{2+} iona s porastom molarnog koncentracijskog omjera dolazi do porasta, a potom pada učinkovitosti smanjenja *KPK*. Pri nižim molarnim koncentracijskim omjerima, i to 1:5 i 1:10 za koncentracije Fe^{2+} iona 18 i 27 mg/L uočava se negativan utjecaj Fenton reagensa na učinkovitost smanjenja *KPK*, čija se negativna vrijednost smanjuje s porastom dodatka vodikovog peroksida. Razlog ovakvom ponašanju posljedica je male količine vodikovog peroksida u odnosu na koncentraciju Fe^{2+} iona zbog čega nastaje mala količina slobodnih radikala te zaostaje velika količina Fe^{2+} iona koji sudjeluju u reakciji s bikromatom tijekom određivanja *KPK*. Ovome u prilog doprinose rezultati prikazani na slici 4.5. pri čemu se primjećuje da je veća negativna vrijednost *KPK* dobivena pri većoj koncentraciji Fe^{2+} iona.

Pri koncentraciji Fe^{2+} iona do 9 mg/L, uočava se da pri svim molarnim koncentracijskim omjerima Fenton reagensa ima pozitivan utjecaj na smanjenje *KPK*.

Također, pri svim koncentracijama Fe^{2+} iona s porastom molarih koncentracijskih omjera Fenton reagensa do 1:20 iona dolazi do porasta učinkovitosti smanjenja *KPK*. Porast smanjenja *KPK* pripisuje se porastu količine slobodnih hidroksilnih radikala zbog porasta koncentracije H_2O_2. Pri molarnom koncentracijskom omjeru od 1:20 dodatak H_2O_2 dostiže kritičnu vrijednost te daljnji porast molarnih koncentracijskih omjera ima za posljedicu smanjenje učinkovitosti smanjenja *KPK*. Dakle, kada je koncentracija H_2O_2 veća od kritične dolazi do smanjenja učinkovitosti zbog popratnih reakcija slobodnih hidroksilnih radikala pri čemu oni ne reagiraju u cijelosti s organskim tvarima u procjednoj vodi. Ovaj efekt se javlja kod visokih koncentracija hidroksil radikala, a prikazani su slijedećim reakcijama:[50]

$$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO\cdot_2 \quad (4\text{-}9)$$

$$HO\cdot_2 + \cdot OH \rightarrow H_2O + O_2 \quad (4\text{-}10)$$

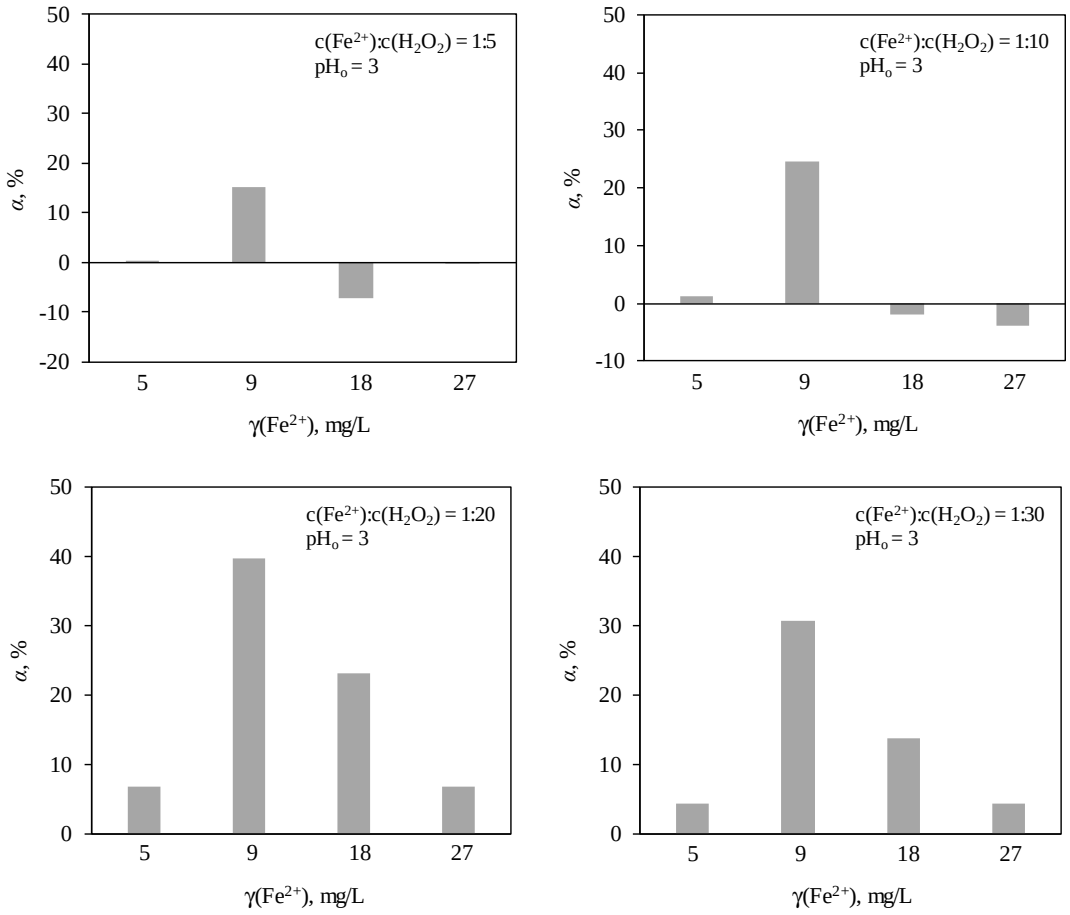
$$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2 \quad (4\text{-}11)$$

$$H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow HO\cdot_2 + H_2O^+ \quad (4\text{-}12)$$

Pri optimalnom pH=3 i koncentraciji Fe^{2+} od 9 mg/L te molarnom koncentracijskom omjeru Fenton reagensa od 1:20 uočava se najveća učinkovitost smanjenja *KPK* vrijednosti u iznosu od 39,72%, što navedeni omjer čini optimalnim.

4.3.3.2. Utjecaj koncentracije Fe^{2+} iona

Utjecaj koncentracije Fe^{2+} iona (5, 9, 18 i 27 mg/L) na učinkovitost smanjenja *KPK* ispitana je pri optimalnom pH=3 za četiri molarna koncentracijska omjera Fenton reagensa (1:5, 1:10, 1:20 i 1:30), a rezultati su prikazani na slici 4.10.



Slika 4.10. Utjecaj koncentracije Fe^{2+} iona na učinkovitost smanjenja *KPK* pri optimalnom pH=3 i konstantnom molarnom koncentracijskom omjeru Fenton reagensa.

Uočeno je da s porastom koncentracije Fe^{2+} iona do 9 mg/L raste učinkovitost smanjenja *KPK* za sve ispitivane molarne koncentracijske omjere Fenton reagensa, a potom se smanjuje jer se prekoračila kritična koncentracija za navedeni omjer.

Željezo katalizira reakciju razlaganja vodikovog peroksida, stoga porast njegove koncentracije uzrokuje porast koncentracije slobodnih hidroksilnih radikala, a time i povećanje učinkovitosti smanjenja *KPK*. Međutim prekoračenjem optimalne vrijednosti koncentracije Fe^{2+} iona, dolazi do reakcije Fe^{2+} iona s slobodnim hidroksilnim radikalima (4-13), kao i reakcije nastalih Fe^{3+} iona s hidroperoksilnim radikalima (4-14) što dovodi do smanjenja učinkovitosti Fenton procesa.[22]

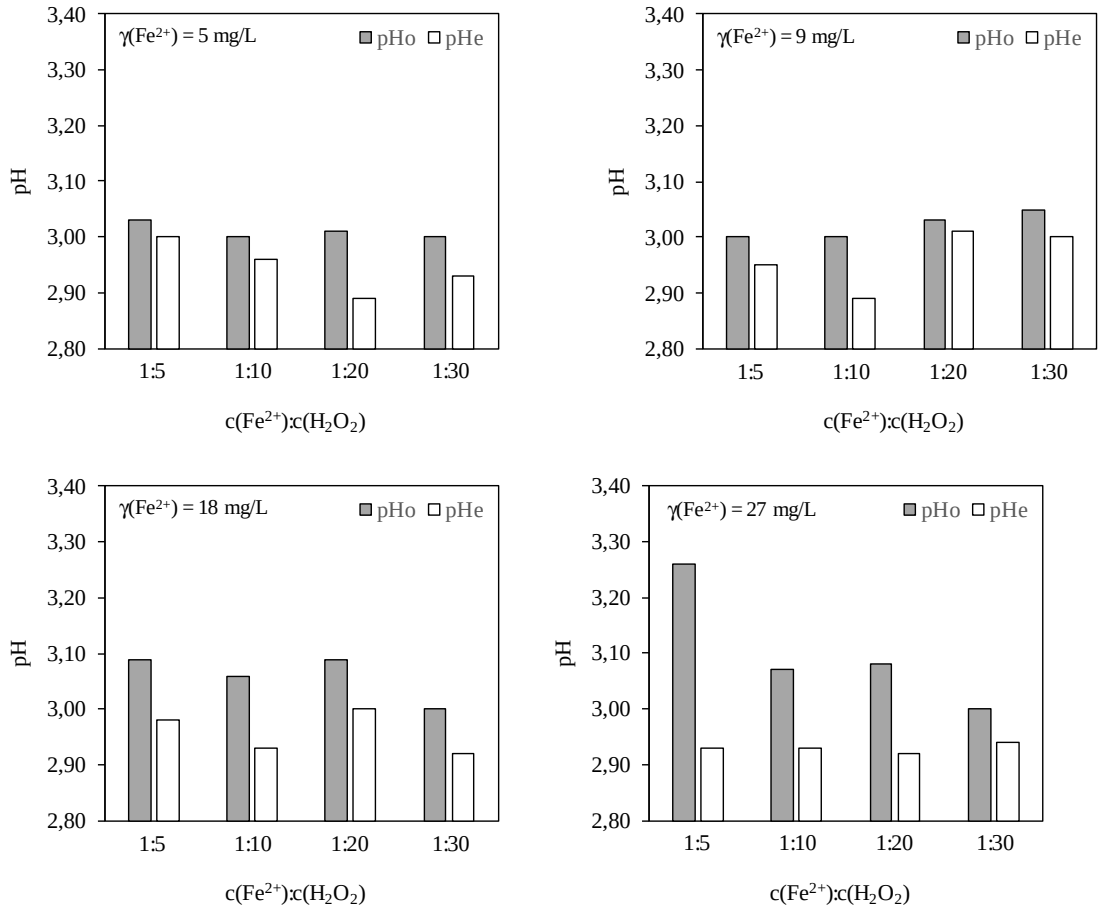
$$Fe^{2+} + \cdot OH \rightarrow OH^- + Fe^{3+} \quad (4\text{-}13)$$

$$Fe^{3+} + HO_2 \cdot + H^+ \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \quad (4\text{-}14)$$

Iz rezultata se može uočiti da koncentracija Fe^{2+} iona ima bitan utjecaj na učinkovitost smanjenja *KPK* te da je optimalna koncentracija Fe^{2+} iona, za sve molarne koncentracijske omjere, 9 mg/L.

4.3.3.3. Praćenje promjene pH tijekom određivanje optimalnog omjera Fe^{2+}:H_2O_2 pri različitim koncentracijama Fe^{2+} iona

Pri ispitivanju utjecaja molarnog koncentracijskog omjera Fenton reagensa pri različitim koncentracijama Fe^{2+} iona izmjerene su ravnotežne pH vrijednosti otopina nakon provedenog procesa i prikazane su na slici 4.11.



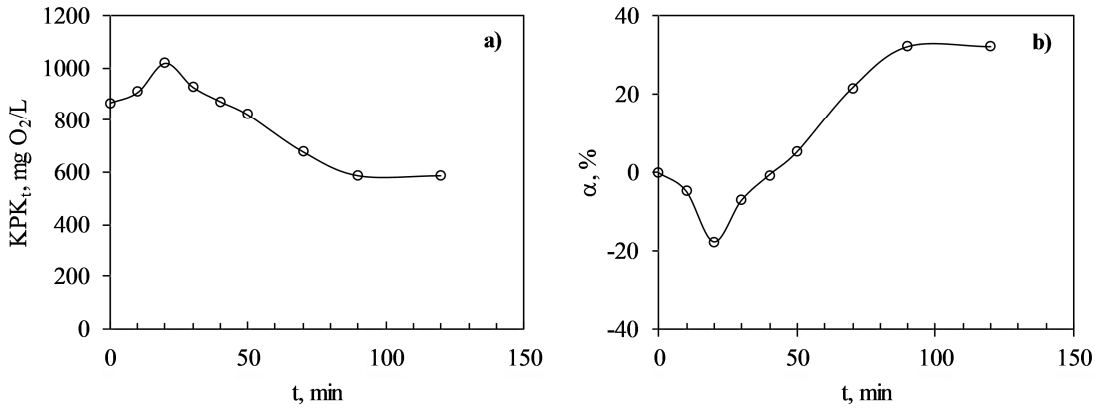
Slika 4.11. Promjene pH vrijednosti za različite molarne koncentracijske omjere Fenton reagensa i različite koncentracije Fe^{2+} iona.

Sa slike se uočava isti trend promjene ravnotežne pH vrijednosti neovisno o molarnim koncentracijskim omjeru Fe^{2+}:H_2O_2 i koncentraciji Fe^{2+} iona. Pad pH

vrijednosti je minimalan, ne više od 0,5 pH jedinica. Smanjenje pH na može se pripisati nastajanju jednostavnijih kiselina tijekom razgradnje složenijih organskih tvari.

4.5. Utjecaj vremena kontakta

Utjecaj vremena kontakta na učinkovitost smanjenja *KPK* proveden je pri optimalnim uvjetima pH=3 i molarnom koncentracijskom omjeru Fe^{2+}:H_2O_2=1:20, a dobiveni rezultati su prikazani su na slici 4.12.



Slika 4.12. Utjecaj vremena kontakta na: (a) promjenu *KPK* i (b) učinkovitost smanjenja *KPK*.

Učinkovitost smanjenja *KPK* praćena je vremenski. Porastom vremena kontakta *KPK* raste do 20 minute, a potom opada do postizanja konstantne vrijednosti od 589 mg O_2/L. Učinkovitost smanjenja *KPK* od 32% postiže se za 90 minuta. Učinkovitost smanjenja *KPK* s porastom vremena kontakta prvo opada, a potom raste. Negativne vrijednosti učinkovitosti do 20 minute posljedica su porasta *KPK* zbog dodatka Fenton reagensa koji utječe na *KPK* rezultat. Pozitivne vrijednosti se uočavaju nakon 20 minuta provedbe procesa, a nakon 90 minuta postiže se stalna vrijednost od 32%.

4.3.4. Kinetička analiza

Kinetika razgradnje organske tvari iz procjedne vode primjenom Fenton procesa spada u složene homogene reakcije pri čemu se istovremeno odvija više paralelnih (jedna tvar reagira istovremeno u dvjema ili više reakcija dajući više produkata) i uzastopnih (produkt jedne reakcije reaktant je druge reakcije) reakcija. Budući da je nastajanje slobodnih hidroksilnih radikala u Fenton procesu inicirano katalizatorom, brzina kemijske reakcije ovisit će o koncentraciji katalizatora. Premda je reakcijski mehanizam razgradnje organske tvari u procjednoj vodi primjenom Fenton procesa složen, kinetika može biti jednostavna. Stoga se za kinetičku obradu složenih procesa uvode određene aproksimacije odnosno pretpostavlja se da reakcijski mehanizam slijedi kinetiku prvog ili drugog reda. Obzirom da proces razgradnje organske tvari iz procjedne vode ne ovisi o koncentraciji reaktanata, reakcije nultog reda su isključene iz razmatranja.[52-55]

Koncentracija slobodnih hidroksilnih radikala nastalih reakcijom razgradnje H_2O_2 je teško odrediva stoga se razgradnja organskih tvari prikazuje slijedećom reakcijom:[56]

$$OT + \cdot OH \xrightarrow{k_1} oksidacijski\ produkti \qquad (4\text{-}15)$$

gdje je:

OT – organske tvari

Brzina razgradnje *OT* može se prikazati diferencijalnom jednadžbom:

$$\frac{-d[OT]}{dt} = k_1 \cdot [OT] \cdot [\cdot OH] \qquad (4\text{-}16)$$

Koncentracija *OT* mijenja se za infinitezimalni iznos *d*[*OT*] u infinitezimalnom vremenskom intervalu *dt*, stoga izraz (4-16) predstavlja trenutnu brzinu razgradnje *OT* u nekom vremenu *t*. Predznak je negativan budući da koncentracija *OT* opada s vremenom.

Popratne reakcije u kojima sudjeluju hidroksilni radikali koje se ne odnose na razgradnju *OT* prikazane su ukupnom reakcijom:

$$S + \cdot OH \xrightarrow{k_S} produkti \tag{4-17}$$

gdje simbol *S* označava sve komponente osim *OT* koje u reakcijskoj smjesi reagiraju s hidroksilnim radikalima.

Uzimajući u obzir reakciju (4-17), promjena koncentracije slobodnih hidroksilnih radikala u vremenskom intervalu *dt* pri optimalnoj pH vrijednosti prikazana je jednadžbom:

$$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = k_2 \cdot [H_2O_2] \cdot [Fe^{2+}] + k_3 \cdot [Fe(OH)^{2+}] - k_1 \cdot [OT] \cdot [\cdot OH] - k_S \cdot [S] \cdot [\cdot OH] \tag{4-18}$$

gdje su k_1, k_2, k_3 i k_S konstante kemijskih reakcija (4-15), (4-17) i (1-1).

Pretpostavljajući da je koncentracija slobodnih hidroksilnih radikala konstantna, jednadžba (4-18) može se pisati:

$$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = 0 \tag{4-19}$$

Primjenjujuću navedenu pretpostavku, jednadžba (4-18) poprima oblik:

$$[\cdot OH] = \frac{k_2 \cdot [H_2O_2] \cdot [Fe^{2+}] + k_3 \cdot [Fe(OH)^{2+}]}{k_1 \cdot [OT] \cdot [\cdot OH] + k_S \cdot [S]} \tag{4-20}$$

Supstitucijom jednadžbe (4-20) u jednadžbu (4-16) dobiva se sljedeći izraz:

$$\frac{d[OT]}{dt} = \frac{k_1 \cdot \left\{ k_2 \cdot [H_2O_2] \cdot [Fe^{2+}] + k_3 \cdot [Fe(OH)^{2+}] \right\}}{k_1 \cdot [OT] + k_S \cdot [S]} \cdot [OT] \tag{4-21}$$

Ako je koncentracija *OT* dovoljno visoka, tada je:

$$k_1[\mathrm{OT}] + k_S\,[\mathrm{S}] \approx k_1\,[\mathrm{OT}] \tag{4-22}$$

Supstitucijom izraza (4-22) u jednadžbu (4-21) i pojednostavljivanjem dobije se jednadžba:

$$\frac{d[OT]}{dt} = -\left\{k_2 \cdot [H_2O_2] \cdot \left[Fe^{2+}\right] + k_3 \cdot \left[Fe(OH)^{2+}\right]\right\} \tag{4-23}$$

Jednadžba (4-23) je nultog reda u odnosu na *OT*, te u ovom slučaju, kinetički sagledavajući, razgradnja *OT* nije nultog reda. Uz pretpostavku da je:

$$k_1[OT] + k_S\,[\mathrm{S}] \approx k_S\,[\mathrm{S}] \tag{4-24}$$

te primjenjujući pretpostavku i supstitucijom izraza (4-24) u jednadžbu (4-22), jednadžba (4-22) poprima oblik:

$$\frac{d[OT]}{dt} = -\frac{k_1 \cdot \left\{k_2 \cdot [H_2O_2] \cdot \left[Fe^{2+}\right] + k_3 \cdot \left[Fe(OH)^{2+}\right]\right\}}{k_S \cdot [S]} \cdot [OT] \tag{4-25}$$

odnosno,

$$\frac{d[OT]}{dt} = -k_I \cdot [OT] \tag{4-26}$$

gdje je $k_I = \dfrac{k_1 \cdot \left\{k_2 \cdot [H_2O_2] \cdot \left[Fe^{2+}\right] + k_3 \cdot \left[Fe(OH)^{2+}\right]\right\}}{k_S \cdot [S]}$

Jednadžba (4-26) uz sve navedene aproksimacije predstavlja izraz za brzinu reakcije prvog reda. Integracijom diferencijalne jednadžbe (4-26) od nultog vremena t=0 u kojem je koncentracija OT jednaka $[OT]_o$ do nekog trenutka u vremenu t=t u kojem je koncentracija OT jednaka $[OT]_t$ dobije se izraz:

$$\int_{[OT]_o}^{[OT]_t} \frac{d[OT]}{[OT]} = -\int_0^t k_I \cdot dt \tag{4-27}$$

Iz jednadžbe (4-27) dobije se jednadžba za brzinu reakcije prvog reda linearnog oblika:

$$\ln\left(\frac{[OT]_t}{[OT]_o}\right) = -k_I \cdot t \tag{4-28}$$

gdje je:

$[OT]_o$ – početna koncentracija OT, mg/L

$[OT]_t$ – koncentracija OT u vremenu *t*, mg/L

k_I – ukupna konstanta brzine razgradnje OT prvog reda, min^{-1}

t – vrijeme, min

Budući da je KPK vrijednost pokazatelj učinkovitosti razgradnje *OT* izraz (4-28) poprima oblik:

$$\ln\left(\frac{[KPK]_t}{[KPK]_o}\right) = -k_I \cdot t \tag{4-29}$$

gdje je:

$[KPK]_o$ – početna vrijednost kemijske potrošnje kisika, mg O_2/L

$[KPK]_t$ – vrijednost kemijske potrošnje kisika u vremenu *t*, mg O_2/L

Linearnom regresijskom analizom ovisnost $\ln\left(\frac{[KPK]_t}{[KPK]_o}\right)$ o *t* poprima oblik pravca s visokim koeficijentom korelacije što pokazuje da reakcija slijedi kinetiku prvog reda odnosno da je brzina reakcije razgradnje *OT* proporcionalna koncentraciji reaktanta. Iz nagiba pravca može se izračunati konstanta brzine reakcije:

$$nagib = -k_I \tag{4-30}$$

Vrijeme poluživota, $t_{1/2}$ (min), reakcije prvog reda označava vrijeme potrebno da koncentracija *OT* dosegne 50% od početne koncentracije, odnosno koncentracija *OT* za $t_{1/2}$ jednaka je:

$$[OT]_t = \frac{[OT]_o}{2} \tag{4-31}$$

Supstitucijom izraza (4-31) u izraz (4-28) dobije se jednadžba:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_I} \tag{4-32}$$

Iz jednadžbe (4-32) se uočava da je vrijeme poluživota konstantno za reakcije prvog reda odnosno da ne ovisi o koncentraciji *OT* na početku reakcije.

Ukoliko mehanizam reakcije slijedi kinetiku 2 reda, brzina reakcije ovisit će o koncentraciji oba reaktanta, *OT* i slobodnih hidroksilnih radikala. Uzmemo li da je koncentracija obaju reaktanata približno jednaka tada jednadžba (4-16) poprima oblik:

$$\frac{-d[OT]}{dt} = k_{II} \cdot [OT]^2 \tag{4-33}$$

Uz navedene aproksimacije izraz (4-33) predstavlja reakciju drugog reda. Integracijom diferencijalne jednadžbe (4-33) od nultog vremena t=0 u kojem je koncentracija OT jednaka $[OT]_o$ do nekog trenutka u vremenu t=t u kojem je koncentracija OT jednaka $[OT]_t$ dobije se izraz:

$$\int_{[OT]_o}^{[OT]_t} \frac{d[OT]}{[OT]^2} = -\int_0^t k_{II} \cdot dt \tag{4-34}$$

odnosno,

$$\int_{[OT]_o}^{[OT]_t} \frac{d}{d[OT]} \cdot \left(-\frac{1}{[OT]}\right) d[OT] = -k_{II} \int_0^t dt \tag{4-28}$$

rješavanjem određenih integrala:

$$-\left(\frac{1}{[OT]_t}-\frac{1}{[OT]_o}\right)=-k_{II}\left(t_t-t_o\right) \tag{4-35}$$

Budući da je t_o=0, jednadžba (4-36) poprima oblik:

$$\frac{1}{[OT]_t}-\frac{1}{[OT]_o}=k_{II}\cdot t \tag{4-37}$$

gdje je: k_{II} konstanta brzine razgradnje *OT* drugog reda, L/(min mg O_2)

Jednadžba (4-34) u navedenim granicama predstavlja jednadžbu za brzinu reakcije drugog reda, linearnog oblika.

Budući da je *KPK* vrijednosti pokazatelj učinkovitosti razgradnje *OT* izraz (4-37) poprima oblik:

$$\frac{1}{[KPK]_t}-\frac{1}{[KPK]_o}=k_2\cdot t \tag{4-38}$$

Linearnom regresijskom analizom ovisnost $\frac{1}{[KPK]_t}-\frac{1}{[KPK]_o}$ o *t* poprima oblik pravca s visokim koeficijentom korelacije što pokazuje da reakcija slijedi kinetiku drugog reda odnosno da je brzina reakcije razgradnje *OT* ovisna o koncentraciji obaju reaktanata. Iz nagiba pravca može se izračunati konstanta brzine reakcije:

$$nagib=k_{II} \tag{4-39}$$

Vrijeme poluživota, $t_{1/2,\ II}$ (min), reakcije drugog reda označava vrijeme potrebno da koncentracija *OT* dosegne 50% od početne koncentracije. Supstitucijom jednadžbe (4-31) u jednadžbu (4-37) i preuređivanjem, vrijeme poluživota jednako je:

$$t_{1/2,II}=\frac{1}{k_{II}[OT]_o} \tag{4-40}$$

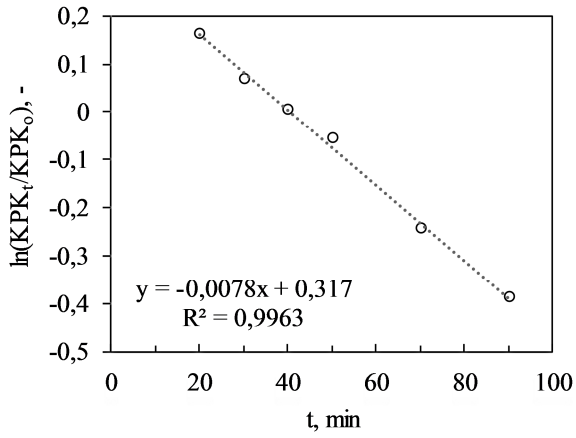
Koristeći vrijednost KPK_o koja odgovara početnoj koncentraciji OT u izraz (4-40), jednadžba (4-40) poprima oblik:

$$t_{1/2,II} = \frac{1}{k_{II}[KPK]_o} \tag{4-41}$$

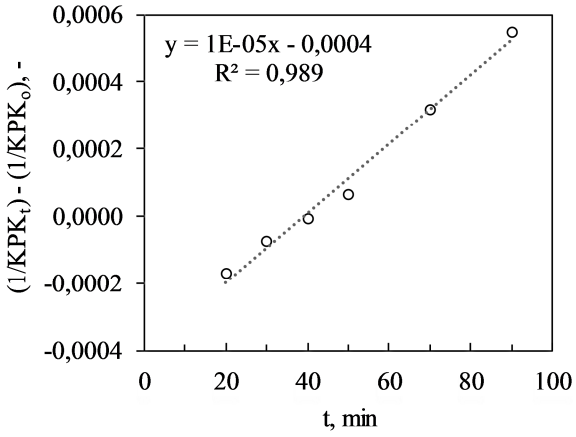
Iz izraza (4-41) se zapaža da je vrijeme poluživota ovisno o početnoj koncentraciji *OT* izraženoj preko KPK_o.

4.5.1.1. Testiranje kinetičkih modela

Slike 4.13. i 4.14. prikazuju kinetičke rezultate linearnih jednadžbi za brzinu reakcije prvog reda i za brzinu reakcije drugog reda.



Slika 4.13. Kinetička analiza eksperimentalnih rezultata prema kinetičkom modelu za brzinu reakcije prvog reda.



Slika 4.14. Kinetička analiza eksperimentalnih rezultata prema kinetičkom modelu za brzinu reakcije drugog reda.

U tablici 4.2. prikazani su kinetički parametri dobiveni testiranjem eksperimentalnih rezultata prema modelima za brzinu reakcije prvog i drugog reda.

Tablica 4.2. Kinetički parametri dobiveni testiranjem eksperimentalnih rezultata prema modelima za brzinu reakcije prvog i drugog reda.

Kinetički model prvog reda			Kinetički model drugog reda		
k_I, min^{-1}	$t_{1/2}$, min	R^2	k_{II}, L/(min mg O_2)	$t_{1/2}$, min	R^2
0,0078	88,87	0,9963	$1 \cdot 10^{-5}$	115,21	0,9890

Temeljem rezultata kinetičke analize, te prema slaganju rezultata eksperimenta s jednadžbama modela gdje se kao pokazatelj slaganja koristio koeficijent linearne regresijske analize, može se uočiti da se kinetički model prvog reda bolje slaže s eksperimentalnim podacima od kinetičkog modela drugog reda.

Vrijeme poluživota reakcije dobiveno iz kinetičkog modela prvog reda i drugog reda nije u skladu s eksperimentalnim vrijednostima budući da se eksperimentalno vrijeme poluživota reakcije kada bi se *KPK* vrijednost trebala smanjiti na 50% u odnosu na početnu vrijednost nije ni postigla. Ovo ukazuje da iako oba testirana modela dobro opisuju eksperimentalne rezultate, reakcijski mehanizam razgradnje organskih tvari iz procjedne vode je promjenom Fenton procesa je složen, a temeljem provedenih eksperimenata je utvrđeno da proces ovisi o mnogo parametara, koncentraciji *OT*, pH i molarnom koncentracijskom omjeru Fenton reagensa što čini kinetiku razgradnje iznimno složenom.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata dolazi se do zaključaka:

- Obrada procjedne vode vapnom i aeracijom doprinosi smanjenju KPK_{Cr}, N po Kjeldahlu i NH_3-N ali se ne postižu uvjeti za ispust obrađene procjedne vode u sustav javne odvodnje budući su vrijednosti parametara pH i KPK_{Cr} iznad MDK.

- Primjena naprednog oksidacijskog postupka - Fenton procesa je djelotvorna u razgradnji biološki nerazgradivih tvari iz procjedne vode te se postižu uvjeti za ispust obrađene procjedne vode za ispust u sustav javne odvodnje za uvjete je pri optimalnim uvjetima Fenton procesa - pH = 3 i molarni koncentracijskim omjer Fe^{2+}:H_2O_2=1:20 te γ_o=9 mg Fe^{2+}/L.

- Učinkovitost smanjenja *KPK* Fenton procesom izrazito je ovisna o pH i molarnom koncentracijskom omjeru Fe^{2+}:H_2O_2 što ukazuje na složenost postupka optimizacije ovog postupka.

- Kinetičkom analizom je utvrđeno da kinetički model prvog reda bolje opisuje eksperimentalne podatke od kinetičkog modela drugog reda. Također na temelju parametra vremena poluživota reakcije utvrđuje se da je reakcijski mehanizam razgradnje organskih tvari iz procjedne vode je promjenom Fenton procesa složen te ovisi o mnogo parametara.

6. PRILOG

Primjer proračuna petodnevne biokemijske potrošnje kisika, BPK_5

Petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK_5) je izračunata prema formuli:

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

gdje je:

BPK_5 – petodnevna biokemijska potrošnja kisika, mg O_2/L

B_2 – koncentracija kisika u nultom vremenu, na početku, mg O_2/L

B_1 – koncentracija kisika nakon 5 dana, mg O_2/L

R – razrjeđenje.

Vrijednosti B_2 i B_1 izračunaju se iz izraza:

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

gdje je:

γ – masena koncentracija kisika u uzorku vode, mg O_2/L

$V(Na_2S_2O_3)$ – volumen natrijevog tiosulfata utrošen za titraciju uzorka, mL

$c(Na_2S_2O_3)$ – koncentracija otopine natrijevog tosulfata, mol/L

f – faktor otopine natrijevog tiosulfata, mL

V_{vode} – volumen Winklerove boce, mL

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

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

Proračun masene koncentracije kisika u nultom vremenu

Ako je:

$V(Na_2S_2O_3)$ = 12,2 mL

$c(Na_2S_2O_3)$ = 0,025 mol/L

f = 0,9980

V_{vode} = 291,28 mL

$V_{reagensa}$ = 4 mL

slijedi:

$$\gamma(O_2) = \frac{12{,}2\,\text{mL} \cdot 0{,}025\,\text{mol/L} \cdot 0{,}9980 \cdot 1/4 \cdot 32\,\text{g/mol}}{291{,}28\,\text{mL} - 4\,\text{mL}} \cdot 1000$$

$$\gamma(O_2) = 8{,}4765\ \text{mg}\,O_2/\text{L}\ .$$

Proračun masene koncentracije kisika nakon pet dana inkubacije uzorka

Ako je:

$V(Na_2S_2O_3)$ = 11 mL

$c(Na_2S_2O_3)$ = 0,025 mol/L

f = 0,9980

V_{vode} = 291,71 mL

$V_{reagensa}$ = 4 mL

slijedi:

$$\gamma(O_2) = \frac{11\,\text{mL} \cdot 0{,}025\,\text{mol/L} \cdot 0{,}9980 \cdot 1/4 \cdot 32\,\text{g/mol}}{291{,}71\,\text{mL} - 4\,\text{mL}} \cdot 1000$$

$$\gamma(O_2) = 7{,}6313\,\text{mg}\,O_2/\text{L}\ .$$

Proračun BPK_5 vrijednosti

Ako je:

Razrjeđenje: 80 mL uzorka na 2 L, R=25

slijedi:

$$BPK_5 = (8{,}4765\ \text{mg O}_2\text{/L} - 7{,}6313\ \text{mg O}_2\text{/L}) \cdot 25$$

$$BPK_5 = 21{,}12\ \text{mg O}_2\text{/L}$$

Rezultat je prikazan u tablici 3.1.

Primjer proračuna kemijske potrošnje kisika, KPK_{Cr}

Kemijska potrošnja kisika (KPK_{Cr}) izračunata je prema formuli:

$$KPK_{Cr} = \frac{(b-a) \cdot c(Fe^{2+}) \cdot f(Fe^{2+}) \cdot 1/4 \cdot M(O_2)}{V_{uzorka}} \cdot 1000$$

gdje je:

KPK_{Cr} – kemijska potrošnja kisika, mg O_2/L

a – volumen otopine Fe^{2+} utrošen za titraciju uzorka, mL

b – volumen otopine Fe^{2+} utrošen za titraciju slijepe probe, mL

c – koncentracija otopine Fe^{2+}, mol/L

f – faktor otopine Fe^{2+}

V_{uzorka} – volumen uzorka, mL

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

Ako je:

R=1

a = 22,57 mL

b = 31,47 mL

c = 0,025 mol/L

f = 0,9852

V_{uzorka} = 1 mL

slijedi:

$$KPK_{Cr} = \frac{(31{,}47 - 22{,}57)\ \text{mL} \cdot 0{,}025\,\text{mol/L} \cdot 0{,}9852 \cdot 32\,\text{g/mol} \cdot 1}{1\,\text{mL}} \cdot 1000$$

$$KPK_{Cr} = 1753{,}66\ \text{mg O}_2\text{/L}$$

Rezultat je prikazan u tablici 3.1.

Primjer proračuna dušika po Kjeldahlu

Dušik po Kjeldahlu izračunat je prema formuli:

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

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

$f(NaOH)$ – faktor otopine NaOH, titranta

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

V_{uzorka} – volumen uzorka/slijepe probe.

Ako je:

$V_{NaOH\,,\,SP}$ = 20,07 mL

$V_{NaOH\,,\,uzorak}$ = 15,35 mL

$c(NaOH)$ = 0,1000 mol/L

$f(NaOH)$ = 1,000

V_{uzorka} = 20 mL

slijedi:

$$\gamma(N, \text{mg/L}) = \frac{(20{,}07 - 15{,}35)\,\text{mL} \cdot 0{,}1000\,\text{mol/L} \cdot 1{,}000 \cdot 14\,\text{g/mol} \cdot 1000}{20\,\text{mL}}$$

$\gamma(N\,,\,\text{mg/L}) = 264{,}32$ mg N/L .

Rezultat je prikazan u tablici 3.1.

Primjer proračuna amonijakalnog dušika

Amonijakalni dušik izračunat je prema formuli:

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

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

$f(NaOH)$ – faktor otopine NaOH, titranta

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

V_{uzorka} – volumen uzorka/slijepe probe.

Ako je:

$V_{NaOH\,,\,SP}$ = 20,07 mL

$V_{NaOH\,,\ uzorak}$ = 16,65 mL

$c(NaOH)$ = 0,1000 mol/L

$f(NaOH)$ = 1,000

V_{uzorka} = 20 mL

slijedi:

$$\gamma(N, \text{mg/L}) = \frac{(20{,}07 - 16{,}65)\,\text{mL} \cdot 0{,}1000\,\text{mol/L} \cdot 1{,}000 \cdot 14\,\text{g/mol} \cdot 1000}{20\,\text{mL}}$$

$\gamma(N\,,\,\text{mg/L}) = 191{,}47$ mg N/L .

Rezultat je prikazan u tablici 3.1.

7. LITERATURA

1. *I. Smoljko*, Recikliranje krutog materijala, Interna skripta, Kemijsko–tehnološki fakultet Split, 2016.
2. Uredba o kategorijama, vrstama i klasifikaciji otpada s katalogom otpada i listom opasnog otpada NN 50/05.
3. *M. Zoričić*, Fizikalno-kemijske karakteristike procjednih voda s odlagališta otpada Bikarac, Diplomski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet Split, srpanj, 2014.
4. *L. Tomić*, Višestupanjski procesi obrade procjedne vode s odlagališta komunalnog otpada Bikarac Šibensko-kninske županije, Diplomski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet Split, listopad, 2018.
5. *A. Bačani, T. Vlahović*, Hidrogeologija - primjena u graditeljstvu, Sveučilište u Splitu – FGAG, 2012.
6. *V. Šestak*, Sastav komunalnog otpada, Završni rad, Geotehnički fakultet, Varaždin, 2016.
7. Zakon o održivom gospodarenju otpadom NN 94/13, 73/17, 14/19, 98/19 na snazi od 01.01.2020.
8. *D. Kemeter*, Održivo gospo darenje otpadom, Međimursko veleučilište u Čakovcu, Čakovec, 2015.
9. *T. Landeka Dragičević*, Biorazgradnja otpadne vode deponija (procjedna voda), Prehrambeno – biotehnološki fakultet, Zagreb, (2012./2013.).
10. URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2005_11_130_2398.html (19.5.2020.).
11. *L. Blašković*, Gospodarenje otpadom i onečišćenje voda, Završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, svibanj 2016.
12. *D. Barčić, V. Ivančić*, Utjecaj odlagališta otpada Prudinec/Jakuševec na onečišćenje okoliša, Šumarski list br. **7-8** (2010) 347 – 359.
13. *K. Gavrić*, Karakterizacija procjedne vode s odlagališta komunalnog otpada Bikarac Šibensko-kninske županije, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, listopad 2018.
14. *M. Petrić*, Ispiranje zeolita zasićenog procjednom vodom s odlagališta otpada šaržnim postupkom, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, rujan 2018.
15. *M. Petković*, Hibridni proces obrade procjedne vode s odlagališta otpada korištenjem zeolita, Diplomski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet Split, srpanj, 2017.
16. URL: https://www.slideserve.com/joelle-lancaster/waste-management (20.5.2020.).

17. URL: http://www.bikarac.hr/?stranice=polozaj&id=35 (20.5.2020.).
18. *D. Ruk,*Kemijska i genotoksična svojstva procjednih voda prije i nakon obrade mikrovalovima i elektrokemijskim metodama. Doktorska disertacija, PMF, Zagreb, 2012.
19. *V. Oreščanin*, Procjedne vode odlagališta otpada – kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja, Hrvatske vode, 22 (2014) 1-12.
20. *V. Oreščanin, D. Ruk, R. Kollar, I. Lovrenčić Mikelić, K. Nad, N. Mikulić,* A Combined Treatment of Landfill Leachate Using Calcium Oxide, Ferric Chloride and Clinoptilolite, J. Environ. Sci. Heal. A **46** (3), (2011), 323-328.
21. *S. Renou, J. G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, P. Moulin,* Landfill lechate treatment: Review and oppurtunity, J. Hazard. Mater., **150** (2008) 468-493.
22. *M. Ugrina*, Laboratorijske Vježbe iz gospodarenja otpadom, Interna skripta, Kemijsko–tehnološki fakultet Split, 2016. (interna skripta).
23. *N. Vukojević Medvidović*, Inženjerstvo naprednih procesa obrade voda, interna skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, (2019./2020.). (interna skripta)
24. *S. Liu*, Landfill leachate treatment methods and evaluation of Hedeskoga and Masalycke landfills, Master thesis, Water and Environmental Engineering, Department of Chemical Engineering, Lund University (2013).
25. *A. Węgrzyn*, Removal of Phenol from Wastewater Using Fenton-Like Reaction over Iron Oxide–Modified Silicates, IntechOpen, (2017.) doi: 10.5772/65097.
26. *J. Barbarić*, Učinkovitost razgradnje diklofenaka u vodi UV-A/FeZSM5/H_2O_2 procesom, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, listopad 2015.
27. *M. Aleksić, H. Kušić, N. Koprivanac, D. Leszczynska, A.Lončarić Božić,* Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water – The application of zeolite assisted AOPs, Desalination **257** (2010) 22-29.
28. *A. Serdarević*, Primjena naprednih oksidacijskih procesa u prečišćavanju otpadnih voda – Fenton proces, Vodoprivreda, **5** (2018) 129-135.
29. *A. Fernandes Rossi*, Fenton process applied to wastewater treatment, Ph.D. Thesis in Chemical Engineering, Faculty of Sciences and Technology, University of Coimbra (2014.).

30. *A. Babuponnusami, K. Muthukumar,* A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, J. Environ. Chem. Eng. **2** (2013) 557-572.
31. *J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. Mackay,* Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, Crit. Rev. Environ. Sci. Tech. **36** (2006) 1–84.
32. *C. T. Benatti, A. C. S. Da-Costa, C. R. G. Tavares,* Characterization of solids originating from the Fenton's process, J. Hazard. Mater. **163** (2009) 1246–1253.
33. *S. Parsons,* Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, 2004.
34. *L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S. N. Kaul,* A Comparative study on oxidation of disperse dye by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent, Water Res. **35** (2001) 2129–2136.
35. *V. Kavitha, K. Palanivelu,* Destruction of cresols by Fenton oxidation process, Water Res. **39** (2005) 3062–3072.
36. *X. R. Xu, X. Y. Li, X. Z. Li, H. B. Li,* Degradation of melatonin by UV, UV/H_2O_2, Fe^{2+}/H_2O_2 and UV/Fe^{2+}/H_2O_2 processes, Sep. Purif. Technol. **68** (2009) 261–266.
37. *M. Šošić*, Optimizacija razgradnje fenola primjenom Fenton sličnog procesa, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, listopad 2019.
38. URL: http://www.h2o2.com/pages.aspx?pid=143&name=General-Chemistry-of-Fenton-s-Reagent (21.5.2020.).
39. *S. H. Lin, C. C. Lo*, Fenton process for treatment of desizing wastewater, Water Res. **31** (1997) 2050–2056.
40. *V. Pawar, S. Gawande,* An overview of the Fenton Process for Industrial Wastewater, J. Mech. Civil Eng. **2** (2015) 127-136.
41. *F. Čoha*, Voda za piće – Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti vode za piće, Privredni pregled, Beograd, 1990.
42. *I. Nuić, M. Trgo,* Vježbe iz industrije i okoliša, interna skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, (2014.).
43. *R. S. Ramalho*, Introduction to Wastewater Treatment Processes, Academic press, New York [etc.], 1977.
44. Velp Scientifica – Operating manual UDK129 - Kjeldahl method to determine total nitrogen on water.

45. S. Hashemian, Fenton-like oxidation of malachite green solutions: Kinetic and thermodinamic study, J. Chem. (2013) 1-7.
46. URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html (15.9.2020.)
47. *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.
48. *D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler*, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
49. *G. Soares Cavallini, C. Magno de Sousa Vidal, J. Beber de Souza, S. Xavier de Campos*, Fenton Coagulation/Oxidation Using Fe^{2+} and Fe^{3+} Ions and Peracetic Acid for the Treatment of Wastewater, Orbital: Electron. J. Chem. **7** (2015) 253-263.
50. *P. Bahmani, E. Ghahramani, A. Maleki*, Application of fenton oxidation process for degradation of reactive black 5 in aqueous system, In: Proceedings of the 13th International Conference of Environmental Science and Technology Athens, Greece, 5-7 September 2013.
51. *P. Wang, X. F. Bian, Y. X. Li*, Catalytic oxidation of phenol in wastewater - A new application of the amorphous $Fe_{78}Si_9B_{13}$ alloy, Chin. Sci. Bull. **57** (2012) 33-40.
52. *Z. Gomzi*, Kemijski reaktori, Hinus, Zagreb, 1998.
53. *P. W. Atkins*, Phisical Chemistry, Oxford University, 1994.
54. *R. Chang*, Phisical Chemistry for the Biosciences, University Dcience Book, 2005.
55. *R. Brdička*, Osnove fizikalne kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1969.
56. *A. Babuponnusami, K. Muthukumar*, Advanced oxidation of phenol: Acomparison between Fenton, electro-Fenton, sono-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Cehem. Eng. J.* **183** (2012) 1-9.