Višestupanjska obrada procjedne vode odlagališta otpada Bikarac primjenom kemijskog taloženja , aeracije i fenton sličnog procesa

Borić, Mirna

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:167:295959

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

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 KEMIJSKOG TALOŽENJA, AERACIJE I FENTON SLIČNOG PROCESA

DIPLOMSKI RAD

MIRNA BORIĆ
Matični broj: 268

Split, listopad 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA

VIŠESTUPANJSKA OBRADA PROCJEDNE VODE ODLAGALIŠTA OTPADA BIKARAC PRIMJENOM KEMIJSKOG TALOŽENJA, AERACIJE I FENTON SLIČNOG PROCESA

DIPLOMSKI RAD

MIRNA BORIĆ
Matični broj: 268

Split, listopad 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

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

DIPLOMA THESIS

MIRNA BORIĆ
Parent number: 268

Split, October 2020

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij Kemijska tehnologija, smjer: Zaštita okoliša

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 KEMIJSKOG TALOŽENJA, AERACIJE I FENTON SLIČNOG PROCESA

Mirna Borić, broj indeksa 268

Sažetak: U ovome radu provedena je fizikalno-kemijska karakterizacija procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac te njena obrada primjenom kemijskog taloženja, aeracije i Fenton sličnog procesa. Rezultati su pokazali da primjenom kemijskog taloženja i aeracije vrijednosti pokazatelja BPK_5, KPK, N po Kjeldahlu i NH_3-N su ispod MDK vrijednosti propisanih Pravilnikom te se obrađena procjedna voda može ispustiti u sustav javne odvodnje nakon neutralizacije, ali ne i u površinske vode. Ispitan je utjecaj pH, koncentracije Fe^{3+} i H_2O_2, molarnog koncentracijskog omjera Fe^{3+}:H_2O_2 te vremena kontakta na smanjenje KPK vrijednosti primjenom Fenton sličnog procesa. Najučinkovitije smanjenje KPK primjenom Fenton sličnog procesa u iznosu od 40% postignuto je pri optimalnim uvjetima procesa: pH=4, molarnom koncentracijskom omjeru Fe^{3+}:H_2O_2=1:30 te koncentraciji Fe^{3+} od 18 mg/L. Na temelju kinetičkih rezultata ustanovljeno je da je stvarni red reakcije između prvog i drugog reda. Primjenom Fenton sličnog procesa nisu se postigli uvjeti za ispust obrađene procjedne vode u površinske vode.

Ključne riječi: odlagalište otpada, procjedna voda, kemijsko taloženje, aeracija, Fenton sličan proces

Rad sadrži: 94 stranice, 27 slika, 13 tablica, 43 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član, predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - član
3. Doc. dr. sc. Marin Ugrina - član, mentor

Datum obrane: 16. listopada 2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology in Split

Graduate Study of Chemical Technology, orientation: Environmental Protection

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 CHEMICAL PRECIPITATION, AERATION AND FENTON-LIKE PROCESS

Mirna Borić, indeks number 268

Abstract: In this paper, the physico-chemical characterization of leachate from the Bikarac landfill and its treatment using chemical precipitation, aeration and Fenton-like process was performed. The results showed that by applying chemical precipitation and aeration the values of BOD_5, COD, Kjeldahl nitrogen and ammonia are below the permissible limits prescribed by the Croatian legislative and treated leachate can be discharged into the public system after neutralization, but not into the surface waters. The influence of pH, concentration of Fe^{3+} and H_2O_2, molar concentration ratio of Fe^{3+}:H_2O_2 and contact time on the decreasing of COD values using the Fenton-like 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: the pH=4, the molar concentration ratio Fe^{3+}:H_2O_2=1:30, as well as Fe^{3+} concentration of 18 mg/L. Based on the kinetic results, it was found that the real reaction order was between the first and second order. By applying the Fenton-like process, the conditions for the discharge of treated leachate into surface waters were not achieved.

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

Thesis contains: 94 pages, 27 figures, 13 tables, 43 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD Ivona Nuić, Assistant professor - member, chair person
2. PhD Miroslav Labor, Associate professor - member
3. PhD Marin Ugrina, Assistant professor - member, supervisor

Defence date: October 16th 2020

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

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

Ovim putem se želim zahvaliti svom mentoru doc. dr. sc. Marinu Ugrini na predloženoj temi, velikoj pomoći, savjetima i uloženom trudu pri izradi ovog diplomskog rada.

Veliko hvala i laborantici Zavoda za inženjerstvo okoliša, ing. Renati Dumanić za pomoć tijekom izvedbe eksperimentalnog dijela rada.

Na kraju, najveće hvala mojoj obitelji i prijateljima na bezgraničnoj podršci i pomoći tijekom studiranja.

ZADATAK

1. Uzorkovati procjednu vodu s odlagališta otpada Bikarac.

2. Provesti fizikalno-kemijsku karakterizaciju uzorka procjedne vode.

3. Provesti obradu procjedne vode primjenom kemijskog taloženja, aeracije i Fenton sličnog procesa.

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 u površinske vode.

SAŽETAK

U ovome radu provedena je fizikalno-kemijska karakterizacija procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac te njena obrada primjenom kemijskog taloženja, aeracije i Fenton sličnog procesa. Rezultati su pokazali da primjenom kemijskog taloženja i aeracije vrijednosti pokazatelja BPK_5, KPK, N po Kjeldahlu i NH_3-N su ispod MDK vrijednosti propisanih Pravilnikom te se obrađena procjedna voda može ispustiti u sustav javne odvodnje nakon neutralizacije, ali ne i u površinske vode. Ispitan je utjecaj pH, koncentracije Fe^{3+} i H_2O_2, molarnog koncentracijskog omjera Fe^{3+}:H_2O_2 te vremena kontakta na smanjenje KPK vrijednosti primjenom Fenton sličnog procesa. Najučinkovitije smanjenje KPK primjenom Fenton sličnog procesa u iznosu od 40% postignuto je pri optimalnim uvjetima procesa: pH=4, molarnom koncentracijskom omjeru Fe^{3+}:H_2O_2=1:30 te koncentraciji Fe^{3+} od 18 mg/L. Na temelju kinetičkih rezultata ustanovljeno je da je stvarni red reakcije između prvog i drugog reda. Primjenom Fenton sličnog procesa nisu se postigli uvjeti za ispust obrađene procjedne vode u površinske vode.

Ključne riječi: odlagalište otpada, procjedna voda, kemijsko taloženje, aeracija, Fenton sličan proces

ABSTRACT

In this paper, the physico-chemical characterization of leachate from the Bikarac landfill and its treatment using chemical precipitation, aeration and Fenton-like process was performed. The results showed that by applying chemical precipitation and aeration the values of BOD_5, COD, Kjeldahl nitrogen and ammonia are below the permissible limits prescribed by the Croatian legislative and treated leachate can be discharged into the public system after neutralization, but not into the surface waters. The influence of pH, concentration of Fe^{3+} and H_2O_2, molar concentration ratio of Fe^{3+}:H_2O_2 and contact time on the decreasing of COD values using the Fenton-like 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: the pH=4, the molar concentration ratio Fe^{3+}:H_2O_2=1:30, as well as Fe^{3+} concentration of 18 mg/L. Based on the kinetic results, it was found that the real reaction order was between the first and second order. By applying the Fenton-like process, the conditions for the discharge of treated leachate into surface waters were not achieved.

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

SADRŽAJ

UVOD ... 1

1. OPĆI DIO ... 2

1.1. Otpad ... 3

1.2. Gospodarenje otpadom ... 5

1.3. Odlagališta otpada ... 7

1.4. Odlagalište otpada Bikarac ... 11

1.5. Procesi razgradnje u odlagalištu otpada ... 15

1.6. Problematika odlagališnih fluida ... 18

1.7. Procjedne vode odlagališta otpada ... 19

1.8. Obrada procjednih voda odlagališta otpada ... 20

1.8.1. Biološka obrada ... 20

1.8.2. Fizikalno–kemijska obrada ... 22

1.8.3. Membranske metode ... 23

1.8.4. Elektrokemijske metode ... 24

1.8.5. Napredni oksidacijski procesi ... 25

1.8.5.1. Fenton proces ... 29

1.8.5.2. Fenton sličan proces ... 31

2. EKSPERIMENTALNI DIO ... 33

2.1. Uzorkovanje procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac ... 34

2.2. Fizikalno-kemijska karakterizacija procjedne vode ... 34

2.2.1. Postupci mjerenja i određivanja fizikalno-kemijskih pokazatelja ... 34

2.3. Obrada procjedne vode ... 44

2.3.1. Obrada uzorka procjedne vode kemijskim taloženjem i aeracijom ... 44

2.3.2. Obrada uzorka procjedne vode Fenton sličnim procesom ... 45

2.3.2.1. Određivanje optimalnog pH pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}:H_2O_2 ... 45

2.3.2.2. Određivanje optimalnog omjera Fe^{3+}:H_2O_2 pri različitim početnim koncentracijama Fe^{3+} - utjecaj koncentracije Fe^{3+} ... 46

2.3.3. Utjecaj vremena kontakta ... 47

2.4. Obrada eksperimentalnih rezultata ... 48

3. REZULTATI 49
3.1. Rezultati fizikalno-kemijske karakterizacije izvornog uzorka procjedne vode te nakon obrade kemijskim taloženjem i aeracijom 50
3.2. Rezultati obrade uzorka procjedne vode Fenton sličnim procesom 51
3.2.1. Rezultati utjecaja Fenton sličnog reagensa na porast KPK_{Cr} 51
3.2.2. Rezultati određivanja optimalnog pH pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}:H_2O_2 52
3.2.3. Rezultati određivanja optimalnog omjera Fe^{3+}:H_2O_2 pri različitim početnim koncentracijama Fe^{3+} - utjecaj koncentracije Fe^{3+} 53
3.2.4. Rezultati utjecaja vremena kontakta 54
4. RASPRAVA 55
4.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac 56
4.2. Analiza obrade procjedne vode kemijskim taloženjem i aeracijom 58
4.3. Analiza obrade procjedne vode Fenton sličnim procesom 62
4.3.1. Utjecaj Fenton sličnog reagensa na porast KPK_{Cr} 62
4.3.2. Analiza rezultata određivanja optimalnog pH pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}:H_2O_2 64
4.3.3. Analiza rezultata određivanja optimalnog omjera Fe^{3+}:H_2O_2 pri različitim početnim koncentracijama Fe^{3+} 66
4.3.3.1. Utjecaj koncentracije H_2O_2 67
4.3.3.2. Utjecaj koncentracije Fe^{3+} 69
4.3.3.3. Analiza praćenja promjene pH tijekom određivanja optimalnog omjera Fe^{3+}:H_2O_2 pri različitim koncentracijama Fe^{3+} 71
4.3.4. Analiza utjecaja vremena kontakta 72
4.3.4.1. Kinetička analiza 72
4.3.4.1.1. Testiranje kinetičkih modela 79
5. ZAKLJUČAK 81
6. PRILOG 83
7. LITERATURA 90

UVOD

U posljednjih nekoliko desetljeća u mnogim zemljama svijeta uočen je ubrzani industrijski i komercijalni rast, koji u konačnici rezultira porastom količine komunalnog i industrijskog otpada. Sanitarna odlagališta u većini zemalja predstavljaju uobičajenu praksu gospodarenja komunalnim otpadom. Odlagališta otpada, posebice neuređena, imaju značajan negativan utjecaj na sve sastavnice okoliša, a najznačajniji rizik za okoliš predstavljaju produkti razgradnje otpada, procjedne vode i odlagališni plinovi. Procjedne vode nastaju cirkulacijom oborinskih voda kroz tijelo odlagališta te biokemijskim procesima u otpadu tijekom njegove razgradnje. Zbog kompleksnosti sastava u usporedbi s ostalim vrstama industrijskih efluenata, procjedne vode su najteže obradive. Primjenom kombinacije metoda obrade, može se postići propisana kakvoća izlaznog efluenta. Napredni oksidacijski procesi se koriste u obradi otpadnih voda s visokim organskim opterećenjem, pa tako i u obradi procjednih voda, pri čemu je svrha procesa oksidacija organske tvari do završnih produkata (CO_2 i H_2O). Među njima se ističu Fenton i Fenton slični procesi, koji se koriste kao učinkoviti kemijski procesi prilikom obrade biološki teško razgradljivih i toksičnih otpadnih voda. Temelje se na razgradnji organskih tvari korištenjem kapaciteta oksidacije hidroksilnih radikala nastalih u reakciji između vodikovog peroksida i Fe^{3+}, koji se koristi kao katalizator.

Odlagalište otpada Bikarac, koje se nalazi u Šibeniku, u uporabi je od 1971. godine. Njegova sanacija je provedena 2011. godine te danas predstavlja sanitarno aktivno odlagalište i Regionalni centar za gospodarenje otpadom Šibensko-kninske županije.

U ovome radu će se ispitati učinkovitost višestupanjske obrade procjedne vode odlagališta otpada Bikarac primjenom kemijskog taloženja, aeracije i Fenton sličnog procesa.

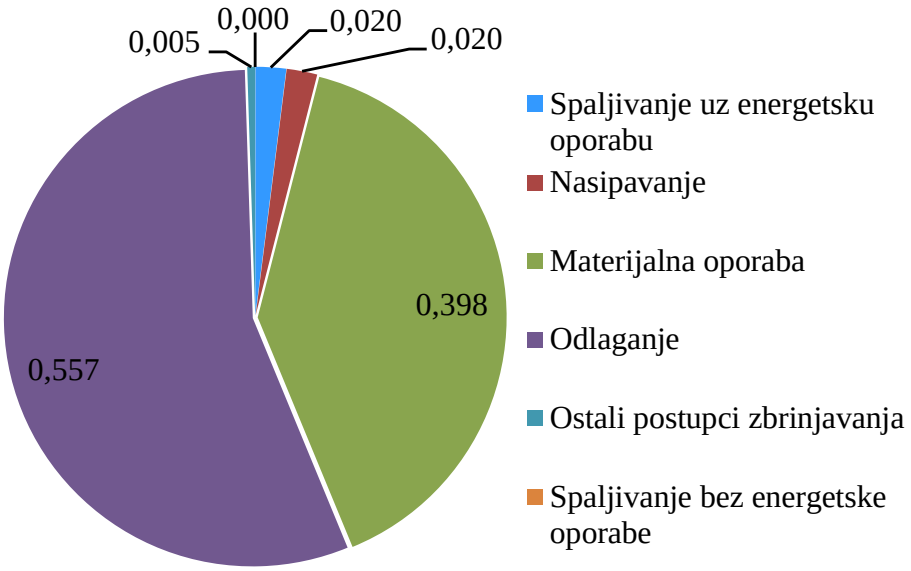
1. OPĆI DIO

1.1. Otpad

Otpad se definira kao svaka tvar ili predmet koji posjednik odbacuje, namjerava ili mora odbaciti. Svaki predmet i svaka tvar čije je sakupljanje, prijevoz i obrada nužna u svrhu zaštite javnog interesa, također predstavlja otpad. Otpad je nešto što više nema uporabnu vrijednost, nešto što nas više ne zanima te nešto čega se želimo riješiti. Bitna činjenica je da sav otpad nije smeće. Za razliku od smeća koje predstavlja nerazvrstan otpad, odnosno neiskoristive tvari koje se ne mogu upotrijebiti kao sirovina, otpadom se nazivaju razvrstani ostaci materijala koji se više ne mogu ili ne žele koristiti u proizvodnji ili svakodnevnici.[1] Mnoge otpadne sirovine i materijali mogu se ponovno iskoristiti pod uvjetom da su odvojeno sakupljeni. Na taj se način stvaraju nove vrijednosti i novi resursi, štedi novac i utrošena energija te smanjuju komunalni troškovi.[2] Otpad se razvrstava prema svojstvima (opasan, neopasan, inertan) i mjestu nastanka (proizvodni i komunalni). Opasan otpad je svaki otpad koji sadrži tvari koje imaju neko od sljedećih svojstava: eksplozivnost, reaktivnost, zapaljivost, nadražljivost, štetnost, toksičnost, infektivnost, kancerogenost, mutagenost, teratogenost, ekotoksičnost, svojstva oksidiranja, nagrizanja i otpuštanja otrovnih plinova nastalih kemijskom reakcijom ili biološkom razgradnjom.[1] Najveći proizvođači opasnog otpada su kućanstva, sektor uslužnih djelatnosti i sektor prerađivačke industrije. U sektoru prerađivačke industrije, značajne količine opasnog otpada nastaju tijekom proizvodnje koksa, rafiniranih naftnih proizvoda, metala i metalnih proizvoda. Manje količine opasnog otpada potječu i iz sektora građevinarstva i djelatnosti sakupljanja, obrade, zbrinjavanja te oporabe otpada.[3] Neopasan otpad se definira kao otpad koji nema niti jedno od svojstava opasnog otpada.[1]

Inertan otpad je neopasni otpad koji ne podliježe značajnim kemijskim, fizikalnim ili biološkim promjenama. Netopljiv je u vodi, nije biorazgradljiv ni goriv, niti na koji drugi način reaktivan.[1] Proizvodni otpad je otpad koji nastaje u proizvodnom procesu u industriji, obrtu i drugim procesima, a čine ga otpadni metali, miješani građevni otpad, otpadni muljevi nastali obradom komunalnih otpadnih voda, taložni i lebdeći pepeo od izgaranja ugljena, zatim šljaka i prašina iz kotla i dr. Proizvodnim otpadom se ne smatraju ostaci iz proizvodnih procesa koji se koriste u proizvodnji iste industrije.[3] Komunalni otpad je otpad nastao u kućanstvu i otpad koji je po sastavu i prirodi sličan otpadu iz kućanstava, a ne uključuje proizvodni otpad i otpad iz poljoprivrede i šumarstva. Miješani komunalni otpad je otpad iz kojega nisu izdvojeni pojedini

materijali (npr. papir, staklo i dr.). Izrazito varira po sastavu, a većim dijelom se sastoji od organskog otpada i uključuje kuhinjski otpad, ostatke hrane, otpad od obrade hrane, travu, papir, karton, drvo i slično.[4] Najveći udio ukupnog otpada se odlaže na odlagališta otpada, dok se manji udio podvrgava materijalnoj i energetskoj oporabi te drugim postupcima zbrinjavanja otpada (slika 1.1.).



Slika 1.1. Udio postupaka oporabe/zbrinjavanja ukupnog proizvodnog i komunalnog otpada s područja RH u 2014. godini[3]

Sa slike 1.1. uočava se da je prema podacima iz 2014. godine odlaganjem na odlagalište zbrinuto 56% ukupne količine obrađenog proizvodnog i komunalnog otpada, dok je postupkom materijalne oporabe obrađeno 40%, energetskom oporabom 2%, postupcima nasipavanja 2% i spaljivanjem bez oporabe 0,002%.

Otpad ne predstavlja samo ekološki problem, već i gospodarski gubitak. Europljani godišnje proizvedu u prosjeku 481 kilogram komunalnog otpada. Loše upravljanje otpadom pridonosi onečišćenju zraka i klimatskim promjenama te izravno utječe na brojne ekosustave i vrste. Primjerice, otpad u moru predstavlja sve veći problem i to ne samo iz estetskih razloga, već zbog toga što zaplitanje u takav otpad i gutanje predstavlja ozbiljne prijetnje mnogim morskim organizmima.[5]

1.2. Gospodarenje otpadom

Gospodarenje otpadom predstavlja skup aktivnosti, mjera i odluka kojima je potrebno težiti u cilju sprječavanja nastanka otpada, smanjivanja količine nastalog otpada kao i smanjivanja njegovog djelovanja na okoliš. Također podrazumijeva i skup aktivnosti, mjera i odluka za postizanje što učinkovitijeg sakupljanja, prijevoza, oporabe, obrade i konačnog zbrinjavanja otpada.[2] Europske direktive i Zakon o otpadu, zbog razlike u kvaliteti pojedinih postupaka obrade otpada, definiraju strogi slijed gospodarenja otpadom:[1]

- sprječavanje nastanka otpada
- ponovna uporaba
- materijalna oporaba (recikliranje)
- energetska oporaba ili druge vrste obrade
- odlaganje otpada.

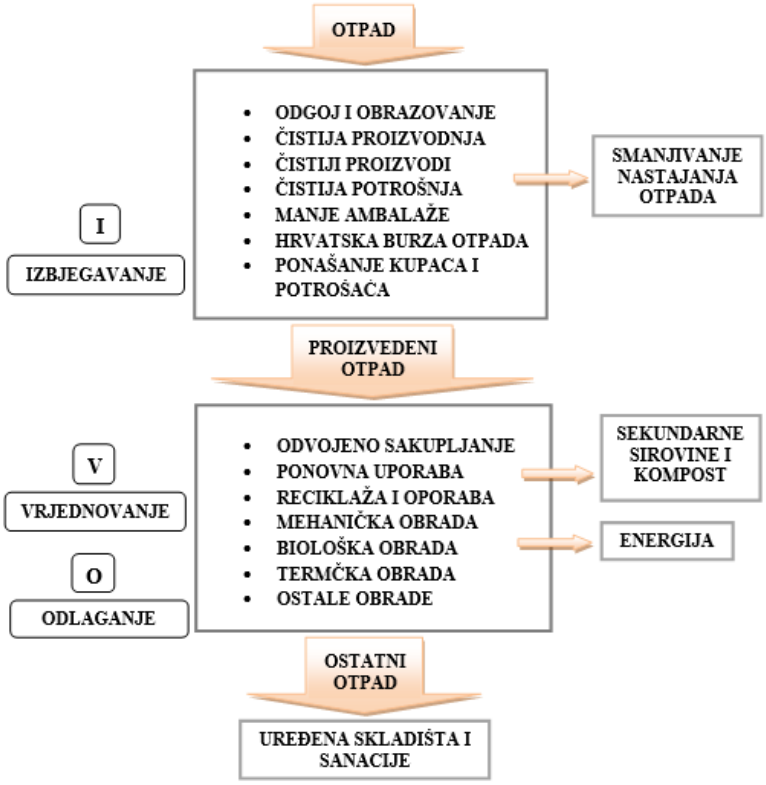
Navedeni niz je uspostavljen s obzirom na ukupnu ocjenu održivosti, odnosno ocjenu ekološke prihvatljivosti.[1] Ciljevi gospodarenja otpadom su:[6]

- izbjegavanje i smanjivanje nastajanja otpada te smanjivanje opasnih svojstava otpada:
  - razvojem čistih tehnologija koje koriste manje prirodnih izvora
  - razvojem metoda zbrinjavanja opasnih tvari sadržanih u otpadu namijenjenom oporabi
  - tehničkim razvojem i promoviranjem proizvoda koji ne pridonose ili u najmanjoj mogućoj mjeri pridonose povećanju štetnog utjecaja otpada i opasnosti onečišćenja
- propisno zbrinjavanje otpada
- oporaba otpada recikliranjem, ponovnom uporabom ili obnovom, odnosno postupkom koji omogućava izdvajanje sekundarnih sirovina ili uporabu otpada u energetske svrhe
- sanacija otpadom onečišćenog okoliša.

Gospodarenje otpadom se mora provoditi na način da se ljudsko zdravlje ne dovede u opasnost te da bi se izbjeglo onečišćenje voda, tla, mora i zraka, pojava

neugodnih mirisa, ugrožavanje biljnog i životinjskog svijeta, pojava prekogranične buke, nastajanje požara ili eksplozija.[5]

Cjeloviti sustav gospodarenja otpadom temelji se na hijerarhijskom konceptu ***I**zbjegavanje* – ***V**rjednovanje (oporaba)* – ***O**dlaganje (IVO)*, a prikazan je na slici 1.2.[7]



Slika 1.2. IVO koncept[7]

Tri osnovne faze IVO koncepta su:[7]

- *Izbjegavanje* nastanka otpada, što rezultira maksimalnim smanjivanjem količine i opasnih svojstava otpada na mjestu njegovog nastanka, kako bi u sljedeće faze gospodarenja otpadom odlazilo manje ukupnog otpada
- *Vrjednovanje* (oporaba) neizbježnog otpada iskorištava njegova materijalna i energetska svojstva za proizvodnju energije i sekundarnih sirovina, u granicama ekoloških i ekonomskih dobrobiti te tehničkih mogućnosti. Ova faza započinje s odvojenim prikupljanjem korisnih i opasnih komponenti otpada te njihovim prijevozom do mjesta iskorištavanja
- *Odlaganje* (zbrinjavanje) ostatnog otpada na uređena kontrolirana odlagališta (sanirana postojeća ili nova) je najniže rangirana faza u hijerarhiji otpada. Obuhvaća sanacije postojećih odlagališta otpada.

Odlagališta otpada, koja su posljednji izbor u hijerarhiji otpada, ispuštaju vrlo snažan stakleнički plin metan, koji je povezan s klimatskim promjenama, a stvaraju ga mikroorganizmi tijekom razgradnje biorazgradljivog otpada (hrana, vrtni otpad, papir). Ovisno o načinu na koji su izgrađena, odlagališta otpada mogu onečistiti tlo i vodu.[5]

Desetogodišnja razvojna strategija Europa 2020., kao jedan od tri osnovna prioriteta razvoja Europske unije, predlaže održiv rast, odnosno promicanje ekonomije koja učinkovitije iskorištava resurse, zelenija je i konkurentnija. Njen središnji aspekt je prelazak s postojećeg linearnog na model kružnog gospodarstva, koji osigurava produžavanje životnog vijeka materijala i proizvoda te održivo gospodarenje resursima. Cilj modela kružnog gospodarstva je svesti nastajanje otpada na najmanju moguću mjeru i to sustavno, tijekom cijelog životnog ciklusa proizvoda. U sustavima kružnog gospodarstva vrijednost proizvoda se zadržava što je dulje moguće i ne stvara se otpad. Za prelazak na ovaj model potrebne su promjene od dizajna proizvoda do novih tržišnih i poslovnih modela, od novih načina pretvaranja otpada u resurse do novih načina ponašanja potrošača. Politika gospodarenja otpadom time pridonosi na način da podržava smanjenje nastanka otpada kroz razvoj funkcionalnog sustava gospodarenja otpadom, kojemu je cilj korištenje otpada kao vrijednog resursa.[6]

1.3. Odlagališta otpada

Odlagalište otpada je građevina namijenjena za odlaganje otpada na površinu ili ispod površine zemlje (podzemno odlagalište), uključujući:[6]

- interno odlagalište otpada na kojemu proizvođač odlaže svoj otpad na samom mjestu proizvodnje
- stalno odlagalište otpada koje se može koristiti za privremeno skladištenje otpada
- iskorištene površinske kopove ili njihove dijelove nastale istraživanjem i/ili rudarskom eksploatacijom pogodne za odlaganje otpada.

Odlagališta otpada se dijele na sljedeće kategorije:[6]

- odlagalište za neopasni otpad
- odlagalište za opasni otpad
- odlagalište za inertan otpad.

Jedan od osnovnih geotehničkih zadataka, koji se provodi prije izgradnje svih građevinskih, geotehničkih ili rudarskih objekata, su istražni radovi u tlu. Ispitivanje tla se dijeli na:[8]

- prethodna ispitivanja - pregled terena, prikupljanje podataka o geološkim prilikama, ispitivanje tla na susjednim lokacijama itd.
- bušenje i vađenje uzoraka
- laboratorijska ispitivanja uzoraka
- mjerenje osobina tla *in-situ*.

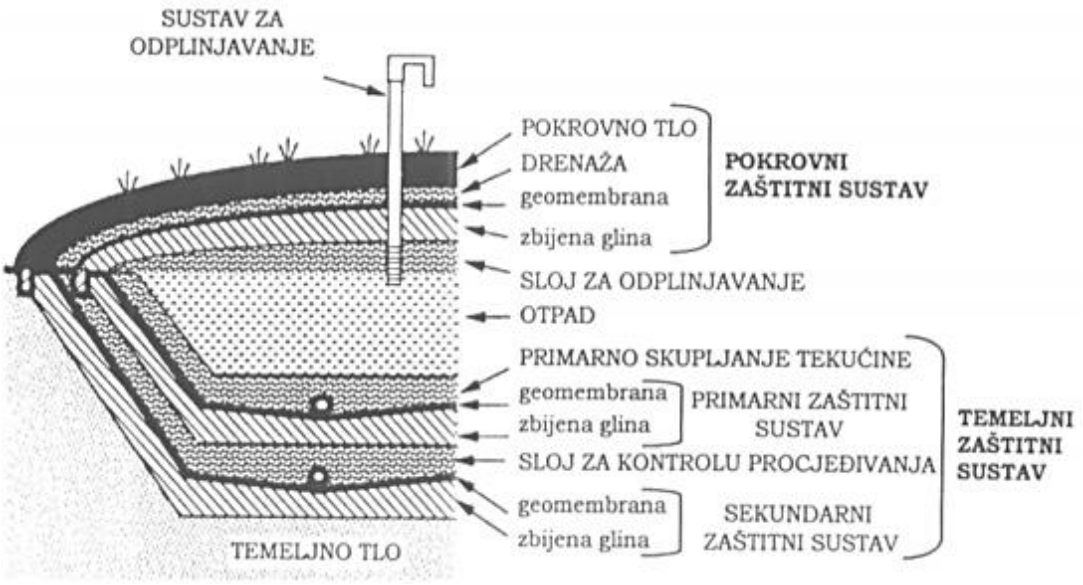
Kako bi se spriječilo onečišćenje podzemnih tokova i poplavljivanje izgrađenih objekata, osobitu pozornost treba usmjeriti na mjerenje razine podzemne vode. Ono se provodi izradom bušotina, odnosno piezometara opremljenih za promatranje razine ili tlaka podzemne vode kroz duže razdoblje. Istražni radovi se, zbog specifičnosti problematike vezane uz odlagališta komunalnog otpada, provode u dvije razine:[8]

- u svrhu odabira lokacije u regionalnom smislu
- u svrhu odabira mikrolokacije odlagališta.

Prilikom odabira lokacije u regionalnom smislu provode se opća (prethodna) istraživanja terena, gdje je najvažnije prikupljanje podataka o području, zatim geofizički istražni radovi i geološka prospekcija. Za odabir mikrolokacije provode se ispitivanja sljedećih osobina tla:[8]

- sastav i fizikalno-kemijske osobine slojeva terena
- razina podzemne vode i smjer toka
- raspored i prostiranje slojeva
- parametri čvrstoće tla
- propusnost
- karakteristike zbijanja
- postojanje vodonosnika i položaj.

Rezultati ispitivanja moraju zadovoljiti određene standarde i propise na temelju kojih se odabire način izvedbe odlagališta, odnosno tehnika odlaganja.[8] Sastav tijela odlagališta prikazan je na slici 1.3.



Slika 1.3. Presjek odlagališta otpada[9]

Brtveni slojevi

Donji (temeljni) brtveni sloj tijela odlagališta otpada sastoji se od nepropusnih materijala, najčešće gline, plastične folije, bitumena ili asfalta s ciljem sprječavanja istjecanja tekućina i onečišćenja tla ispod otpada. Na njega se nastavlja geomembrana, glatka površina debljine 2 mm na koju dolazi sloj zaštitnog geotekstila, čija je uloga sprječavanje njenog bušenja. Potom se izrađuje drenažni sustav sastavljen od cijevi izbušenih sitnim rupicama na koje je nasut krupniji šljunak. Cijevi služe za odvod procjednih voda, dok nasuti šljunak sprječava ulazak sitnih čestica u cijev. Nakon izgradnje ovakve podloge moguće je započeti s odlaganjem otpada.[6]

Pokrovni brtveni sloj se izvodi kao kompozitni sustav od nekoliko prirodnih i umjetnih slojeva (odozdo prema gore):[6]

- plinodrenažni sloj (30 cm) sastavljen od inertnog materijala (šljunak) koji dolazi na površinu otpada
- sloj vodonepropusne gline (80 cm), (*eng*, Geosynthetic Clay Liner, GCL), tj. vodonepropusni geokompozit
- geodren
- rekultivirajući pokrovni sloj humusa (80 cm) sa hidrosjetvom za sprječavanje prodora oborinskih voda u tijelo odlagališta.

Sustav odvodnje procjednih voda

Procjedne vode su vode koje dolaze u dodir s odloženim otpadom. Prikupljaju se na temeljnom brtvenom sloju i sustavom cijevi se odvode do bazena za procjedne vode. S obzirom da su procjedne vode onečišćene, za njih je predviđen zatvoreni sustav odvodnje bez ispuštanja u okoliš. Moguća je njihova recirkulacija na odloženi otpad ili ispuštanje u sustav pročistača otpadnih voda. Za izračun količine procjedne vode mjerodavna je godišnja količina oborina procijenjena kroz nepokriveni otpad.[6]

Sustav odvodnje oborinskih voda

Oborinske vode s uređenih površina (zelene i prometne površine, tijela odlagališta otpada prekrivena pokrovnim brtvenim slojem) odvode se sustavom kanala do bazena za oborinske vode gdje se mogu koristiti kao tehnološka voda (za pranje kotača) ili ispustiti u teren. Oborinske vode s manipulativnih asfaltiranih površina i iz prostora za pranje kotača propuštaju se prvo kroz taložnik, zatim se pročišćavaju u separatoru masti i ulja te se nakon toga ponovno koriste za pranje kotača ili za zalijevanje zelenih površina. Višak tako pročišćene vode slobodno se može ispustiti u teren.[6]

Sustav otplinjavanja

Plin u tijelu odlagališta nastaje tijekom razgradnje otpada ovisno o njegovom sastavu i o uvjetima na odlagalištu, pri čemu se najintenzivniji procesi odvijaju u razdoblju od 3.–20. godine. Prije izgradnje završnog pokrovnog sloja, u tijelo odlagališta ugrađuje se sustav pasivnog otplinjavanja koji se sastoji od plinskih bunara i cjevovoda, pomoću kojeg se plin vodi do baklje na spaljivanje.[6]

Slijeganje

U tijelu odlagališta se nakon prestanka odlaganja otpada i dalje odvijaju fizikalno-kemijski procesi, zbog kojih dolazi do smanjenja volumena odloženog otpada. To uvjetuje pojavu slijeganja otpada, a time i završnog pokrovnog sloja. Veličina slijeganja ovisi o visini i sastavu odloženog otpada, načinu i tehnologiji ugrađivanja, postotku vlažnosti pri ugradnji itd. Na površinu zatvorenog odlagališta postavljaju se reperi koji služe za monitoring slijeganja odlagališta, pri čemu je mjerenje potrebno provoditi jednom godišnje tijekom razdoblja od 20 godina.[6]

Rekultivacija i konačna namjena prostora

Rekultivacija se provodi sadnjom trave ili bilja karakterističnog za okoliš odlagališta, kako bi se ono što bolje uklopilo u okolinu. Daljnja namjena prostora se određuje prostorno-planskom dokumentacijom.[6]

Provedbom sanacije odlagališta otpada kontinuirano se smanjuju negativni utjecaji na prirodne resurse i okoliš. Cilj je u cijelom razdoblju trajanja odlagališta smanjiti štetne utjecaje na okoliš, onečišćenje podzemnih i površinskih voda, zraka i tla, efekt stakleničkih plinova te rizik za ljudsko zdravlje.[6]

1.4. Odlagalište otpada Bikarac

Centar za gospodarenje otpadom (CGO) Bikarac nalazi se uz postojeće odlagalište Bikarac, oko 7 km istočno od centra Šibenika, odnosno 3,5 km od ruba izgrađenog područja Šibenika. Lokacija je smještena u blizini ceste Šibenik-Podi (industrijska zona) i na udaljenosti oko 1,5 km sjeveroistočno od ceste Šibenik-Trogir. Vrpolje je lokaciji najbliže naseljeno mjesto i nalazi se na udaljenosti oko 1 km. U blizini lokacije nema turističkih mjesta niti mjesta s povijesnim značajem. Na tom se području već 40 godina odlaže skoro polovica komunalnog i neopasnog proizvodnog otpada Šibensko-kninske županije. Lokacija je dobro smještena s obzirom na blizinu glavnoga grada Županije, u centru je proizvodnje komunalnog otpada, a na njoj postoje i vrlo dobri uvjeti za odlaganje otpada nakon provedene obrade.[10]

Područje CGO Bikarac obuhvaća površinu od 248510 m^2. Otpad se na lokaciji Bikarac neslužbeno odlaže od 1971. godine, kada je to bilo neuređeno odlagalište otpada. Prema dobivenoj građevinskoj dozvoli od 3. lipnja 2005. provedena je sanacija odlagališta I kategorije i uređenje odlagališta za kapacitet i potrebe grada Šibenika i okolice.[11] Na slici 1.4 prikazan je sanirani dio odlagališta kao dio centra za gospodarenje otpadom Bikarac.



Slika 1.4. Sanirani dio odlagališta Bikarac[12]

Centar za gospodarenje otpadom Bikarac obuhvaća:[11]

- ulazno - izlaznu zonu
- zonu za odlaganje otpada
- zonu za prikupljanje i obradu otpadnih voda
- zonu za prikupljanje i obradu odlagališnog plina
- zonu za privremeno skladištenje otpada
- postrojenje za oporabu/reciklažu građevinskog otpada
- postrojenje za baliranje
- postrojenje za prešanje otpadnog papira i kartona.

Ulazno–izlazna zona

Obuhvaća portu, vagu, objekt za zaposlene, spremište, garažu, sabirni bazen za otpadne sanitarne vode i plato za pranje vozila.[13] Ulazno-izlazna zona, zajedno s reciklažnim dvorištem prikazana je na slici 1.5.

Zona za odlaganje neopasnog otpada (ukupni kapacitet ploha 1-3 je 1800000 m^3)

Odlaganje neopasnog otpada obuhvaća njegovo istresanje na radnu površinu, rasprostiranje i zbijanje u slojeve te prekrivanje inertnim materijalom ili alternativnim pokrovom, primjerice geomembranom od polietilena niske gustoće (*eng*. Low-Density Polyethylene, LDPE).[13]

Zona za prikupljanje i obradu otpadnih voda

Ova zona uključuje obradu procjednih voda odlagališta, oborinskih i otpadnih voda s manipulativnih površina (separator ulja i masti) te sabirni bazen za čiste oborinske vode. Procjedne vode se odvode u sabirni bazen koji je spojen na SBR uređaj (*eng*. Sequencing Batch Reactor), koji se koristi za njihovo pročišćavanje.[13]

Zona za prikupljanje i obradu odlagališnog plina

Obuhvaća plinsko crpnu stanicu s visokotemperaturnom bakljom koja se nalazi zapadno od saniranog odlagališta.[13]

Zona za privremeno skladištenje

Zona za privremeno skladištenje uključuje plato za glomazni otpad i reciklažno dvorište koji se nalaze sjeverno od ulazne zone.[13]

Postrojenje za oporabu/reciklažu građevnog otpada (kapacitet 150 t/h)

Sastoji se od drobilice za kamen i građevinski otpad. Dovedeni građevinski otpad se ubacuje u drobilicu koja drobi i magnetnim separatorom odvaja armaturu. Tako usitnjeni građevni materijal je granulacije 0-100 mm. Nakon oporabe, koristi se kao inertni materijal za prekrivanje otpada na odlagalištu neopasnog otpada.[13]



Slika 1.5. Ulazno-izlazna zona odlagališta otpada Bikarac[10]

Na novoizgrađenim plohama ne odlaže se građevinski otpad, dok se komunalni odlaže na plohu s temeljnim brtvenim slojem koji se sastoji od slijedećih dijelova (odozgo prema dolje):[13]

- geomreža
- šljunak 50 cm
- geotekstil 1200 g
- HDPE folija 2,5 mm (*eng*. High-Density Polyethylene, HDPE, polietilen visoke gustoće)
- GCL geokompozit
- vlažni pijesak (optimalna vlažnost) 30 cm
- zemlja (izravnavajući sloj) 20 cm.

Na temeljnom brtvenom sloju izrađuje se drenažni sloj od šljunka debljine 50 cm, u koji se postavlja perforirana cijev kojom se voda odvodi do sustava za pročišćavanje procjednih voda. Drenažni sloj ima potrebna hidraulička svojstva za osiguravanje kvalitetne odvodnje.[13]

Sustav za otplinjavanje otpada se sastoji od vertikalnih plinodrenažnih zdenaca. Izvode se nakon postavljanja temeljnog brtvenog sustava tako da se na drenažni sloj na dnu odlagališne plohe postavlja čelično zvono ispunjeno kamenim materijalom visine 4 m, unutar kojeg se postavlja perforirana cijev.[13]

Nakon što je odlagališna ploha napunjena otpadom te je formirano tijelo odlagališta prema gabaritima iz projekta, pristupa se zatvaranju odlagališne plohe izgradnjom površinskog brtvenog sustava koji se sastoji od sljedećih dijelova (odozgo prema dolje):[13]

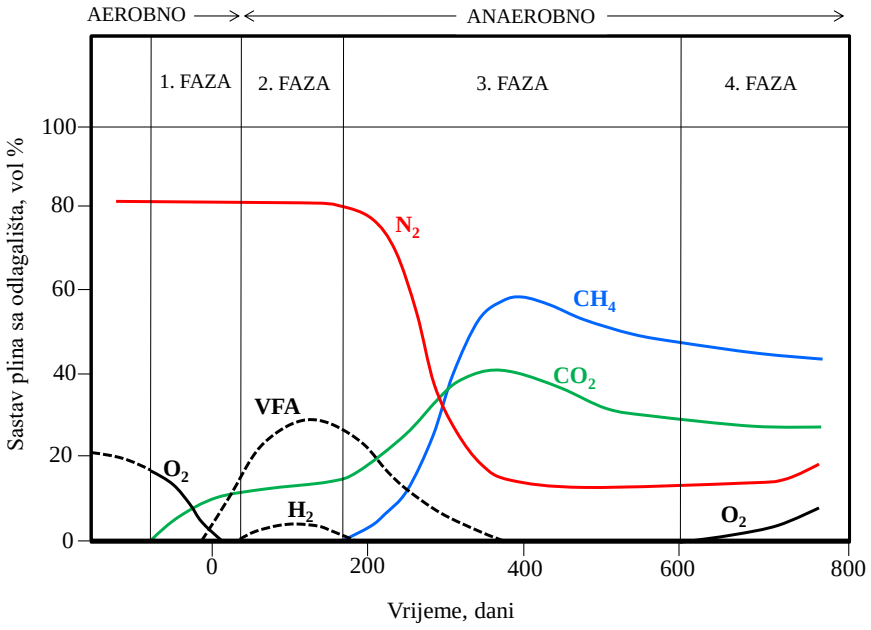
- rekultivirajući sloj 100 cm
- geodren za oborinske vode
- GCL geokompozit
- geodren za plin
- sloj za izravnavanje 20 cm.

1.5. Procesi razgradnje u odlagalištu otpada

S vremenom dolazi do promjena karakteristika otpadnih materijala u odlagalištu koje mogu biti fizikalnog, kemijskog i biološkog karaktera, pri čemu dolazi do nastanka krutih, tekućih i plinovitih produkata razgradnje. Promjene mogu biti spontane ili izazvane, neke od njih možemo potaknuti ili njima upravljati te tako odrediti kakva će biti svojstva odloženog materijala ili novonastalih produkata razgradnje. Procjedne vode nastale starenjem otpada mogu potaknuti daljnje promjene kemijskih, fizikalnih, bioloških i geomehaničkih svojstava otpada i elemenata zaštite odlagališta. Također, procjedna voda može razgrađivati odloženi otpad, ali i komponente drenažnog i/ili brtvenog sustava odlagališta.[8]

Spontane fizikalne promjene nastaju tijekom nagomilavanja otpada, pri čemu dolazi do slijeganja zbog smanjenja volumena pora i deformacije otpada. Spontane kemijske promjene odnose se na odlagališne procjedne vode i njihovu cirkulaciju te su vezane uz procese otapanja/izdvajanja (iz otopine), hidrolize, sorpcije/desorpcije i ionske izmjene komponenti otpada.[8]

Biološke promjene otpada posljedica su djelovanja mikroorganizama. Osnovni mikroorganizmi koji su uključeni u biološke promjene organskog otpada su: gljivice, bakterije, plijesni i aktinomicete (morfološki prijelaz između bakterija i gljiva). Spontano starenje odloženog otpada odvija se unutar tijela odlagališta otpada kroz duže vremensko razdoblje u tri, odnosno četiri faze, kako je prikazano na slici 1.6.[8]



Slika 1.6. Produkcija odlagališnih plinova po fazama starenja otpada[8]

1. FAZA: AEROBNA RAZGRADNJA

Ova faza zahtijeva prisustvo kisika i odvija se tijekom ugradnje otpada u tijelo odlagališta dok je kisik još na raspolaganju. Aerobni mikroorganizmi troše kisik i razgrađuju organsku tvar do CO_2, H_2O i djelomično razgrađene organske tvari (DROT), uz oslobađanje značajne količine topline prema reakciji:[8]

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

Temperatura raste do 70 °C, a povišena koncentracija nastalog CO_2 (oko 90 %) uzrokuje nastanak ugljične kiseline pri čemu dolazi do smanjenja pH procjedne vode prema reakciji:[8]

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \quad (1\text{-}2)$$

U ovoj fazi nastaje vrlo mala količina filtrata, koji se uglavnom sastoji od procjeđene vode, otopljenih soli i male količine topljive organske tvari.[8]

2. FAZA: KISELA ANAEROBNA RAZGRADNJA (NEMETANOGENA)

U ovoj fazi prevladava kisela fermentacija organskih tvari nastalih u prethodnoj fazi, uz nastanak visokih koncentracija organskih kiselina, amonijaka, vodika i CO_2 prema reakciji:[8]

$$razgradljivi\ otpad \rightarrow CO_2 + H_2O + rast\ organizama + DROT + org.\ kis. + NH_3 \quad (1\text{-}3)$$

Nakon fermentativne kisele faze slijedi acetogena faza u kojoj se nastale kiseline u fermentativnoj fazi razgrađuju uz pomoć acetogenih mikroorganizama do octene kiseline. Nastanak CO_2 i organskih kiselina smanjuje pH vrijednost procjedne vode na 5,5-6,5. To uzrokuje razgradnju drugih organskih i anorganskih tvari, a kao rezultat nastaje agresivna procjedna voda s visokom specifičnom vodljivošću.[8]

3. FAZA: ANAEROBNA RAZGRADNJA (METANOGENA)

S daljnjom biodegradacijom otpada dostupnost kisika nestaje, a redoks potencijal se smanjuje. Tada počinje rad metanogenih bakterija, dolazi do razgradnje octene

kiseline, a mikroorganizmi stvaraju CO_2, metan, vodu i nešto topline prema sljedećim reakcijama:[8]

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

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 \quad (1\text{-}5)$$

Ukoliko je otpad vlažan, tada metanogena faza traje 3 mjeseca i dolazi do proizvodnje metana u iznosu od ≈50% vol. udjela od ukupno proizvedenog odlagališnog plina.[8]

4. FAZA: STABILNA METANOGENA ANAEROBNA RAZGRADNJA

Ovu fazu karakterizira polagan i efektivan rad metanogenih mikroorganizama, koji kroz nekoliko godina razgrade gotovo svu organsku tvar. Razgradnja organskih kiselina uzrokuje povećanje pH vrijednosti na 7,0-8,0 pa time procjedna voda postaje manje agresivna. S obzirom da na rad mikroorganizama utječe i temperatura, na temperaturama ispod 10-15 °C gotovo nema produkcije metana.[8] U tablici 1.1. prikazani su karakteristični parametri četiri faze razgradnje otpada.

Tablica 1.1. Faze razgradnje otpada[14]

Karakteristike faza	**Faza razgradnje**				
	1. aerobna	**2. anaerobna**		**3. metanogena**	**4. stabilna**
		fermentativna	**acetogena**		
Trajanje	dani/tjedni	tjedni	mjeseci	godine	neodređeno
Temperatura	vrlo visoka	visoka	srednja	srednja	okolišna
pH	blago kiselo	kiselo	vrlo kiselo	neutralno	neutralno
Tip procesa	aerobni	anaerobni	anaerobni	anaerobni	aerobni
Produkti razgradnje	CO_2	org. kiseline	acetat	metan	CO_2

Iz tablice 1.1 se uočava da temeljem mjerenja parametra pH, možemo na brzi način aproksimativno odrediti fazu razgradnje otpada. Za točno definiranje faze razgradnje potrebno je odrediti KPK, BPK_5, KPK/BPK_5, teške metale te dušik po Kjeldahlu.

1.6. Problematika odlagališnih fluida

Odlagališni fluidi podrazumijevaju procjednu vodu i odlagališne plinove. Procjedna voda je visokoonečišćena tekućina koja je prošla kroz slojeve odloženog otpada te sadrži velike količine otopljenih i suspendiranih tvari, uključujući i produkte biokemijskih reakcija. Kemizam i sastav otopljenih tvari u procjednoj vodi ovise o kemijskom sastavu otpada, topljivosti i razgradljivosti tvari, pH vrijednosti procjedne vode te se mijenjaju tijekom starenja otpada zbog raznih biokemijskih procesa. Procjedna voda može sadržavati patogene bakterije, a česta je i pojava onečišćenja cijanidima i solima teških metala.[8]

Odlagališni plin je smjesa plinova nastala biokemijskim procesima u tijelu odlagališta. Može nastajati djelovanjem procjedne vode na anorganski otpad, no tvari koje produciraju plin su obično organskog podrijetla. Ovisno o sastavu, može biti agresivan, otrovan, zapaljiv i eksplozivan. Sastav i kemizam odlagališnog plina ovise o sastavu i vrsti otpada te o fazi raspadanja organske tvari u otpadu.[8]

Odlagališni fluidi mogu štetno djelovati na stabilnost odlagališta, ljude zaposlene na odlagalištu, sigurnost zaštitnih sustava te na okoliš.[8] Približne vrijednosti sastava odlagališnog plina prikazane su u tablici 1.2.

Tablica 1.2. Sastav odlagališnog plina[8]

KOMPONENTE	VOLUMNI UDIO
Metan, CH_4	≈ 54%
Ugljikov (IV) oksid, CO_2	≈ 40%
Dušik, N_2	≈ 4%
Kisik, O_2	≈ 1%
Vodena para, H_2O	≈ 1%
Ostalo (uglavnom onečišćujuće tvari)	U tragovima

Odlagališni plinovi predstavljaju ozbiljan problem. Zapaljivost nekih komponenti odlagališnog plina može izazvati požare i eksploziju, a izloženost radnika odlagališnom plinu može uzrokovati trovanje. Također uzrokuju pojavu neugodnih mirisa (posebice sumporovodik). Budući da istiskuju kisik u blizini zone korijenja, mogu s vremenom

uništiti vegetaciju na rekultivirajućem sloju pokrovnog sustava. S povišenjem kiselosti mogu izazvati koroziju metalnih dijelova.[8]

1.7. Procjedne vode odlagališta otpada

Procjedne vode nastaju cirkulacijom oborinskih voda kroz tijelo odlagališta te biokemijskim procesima u otpadu tijekom njegove razgradnje. Pojavljuju se kada je unutarnji sadržaj vlage u otpadu veći od kapaciteta njenog vezanja. To su smeđe do crne koloidne otopine, neugodnog mirisa, visoke vodljivosti i visokog sadržaja organskih tvari. Sadrže visoke koncentracije amonijaka koji nastaje razgradnjom proteina u tijelu odlagališta te su karakterizirane povišenim do visokim sadržajem teških metala. Procjedna voda je vrlo složen medij u kojemu se može naći veliki broj različitih tvari koje su potencijalno štetne za okoliš i ljudsko zdravlje. Količina procjednih voda ovisi o sljedećim čimbenicima:[14]

- karakteristikama odloženog otpada, prvenstveno o primarnom sadržaju vlage
- lokalnim hidrološkim i hidrogeološkim uvjetima terena
- stupnju uređenja odlagališta i tehnologijama zbrinjavanja otpada
- makroklimatskim i mikroklimatskim osobinama lokacije.

Najčešće određivani parametri u procjednim vodama su kemijska potrošnja kisika (KPK), petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK_5), odnos BPK_5/KPK, pH, suspendirana tvar, amonijakalni dušik (NH_3-N) i dušik po Kjeldahlu. Vrijednosti navedenih parametara variraju ovisno o starosti odlagališta. Vrijednosti KPK i BPK_5 te odnos BPK_5/KPK smanjuju se s povećanjem starosti odlagališta. Vrijednost KPK varira u rasponu od 100-79000 mg/L, BPK_5 od 3-25000 mg/L, BPK_5/KPK od 0,01-0,7, pH od 5,6-11,5 (najčešći raspon od 5,8-8,5), suspendirana tvar od 13 do > 5000 mg/L, dušik po Kjeldahlu od 5-13000 mg/L, od čega najveći postotak otpada na NH_3-N čije se koncentracije kreću od 0,2-13000 mg/L. Iako je od dušikovih spojeva amonijak najvažniji i najčešće prisutan u vrlo visokim koncentracijama, nitrati i nitriti također mogu biti prisutni u procjednim vodama. Koncentracija nitrita varira u rasponu od 0,16-85,7 mg/L, a nitrata od 2-64 mg/L. Također se javljaju i fosfati i to najčešće u rasponu od 0,53-75 mg/L.[14]

Procjedne vode mogu sadržavati i teške metale, a njihove koncentracije ovise o sastavu otpada i fazi njegove razgradnje. Karakterizirane su vrlo visokom vodljivošću koja potječe od visokih koncentracija klorida, koje se kreću u rasponu od 490-5140 mg/L. U kiseloj okolini dolazi do značajnog izluživanja metala pa je u fazi acetogeneze koncentracija metala u procjednoj vodi dosta viša u odnosu na ostale faze razgradnje.[14]

U procjednim vodama se mogu javiti i policiklički aromatski ugljikovodici, halogenirani alifatski ugljikovodici te ostaci pesticida i farmaceutika. Iako su prisutni u niskim koncentracijama, predstavljaju značajan rizik za okoliš i ljudsko zdravlje zbog svoje visoke biološke aktivnosti.[14]

1.8. Obrada procjednih voda odlagališta otpada

Zbog kompleksnog sastava i dokazanog toksičnog učinka, procjedne vode predstavljaju značajan rizik za okoliš i ljudsko zdravlje. Zbog prisutnog organskog, anorganskog i mikrobiološkog opterećenja te zbog niske biorazgradljivosti, potrebna je kombinacija različitih metoda obrade procjedne vode kako bi se zadovoljili kriteriji za ispust u okoliš.[14]

1.8.1. Biološka obrada

Biološka obrada se primjenjuje s ciljem smanjenja sadržaja organske tvari i dušika u procjednoj vodi, pri čemu se koriste mikroorganizmi koji razgrađuju neželjene tvari u biomasu i plinove. Učinkovitost biološke obrade može biti spriječena ili dijelom narušena zbog prisutnosti organskih onečišćivala ili teških metala. Zbog svoje jednostavnosti, pouzdanosti i visoke ekonomičnosti, biološka obrada se obično koristi za obradu procjednih voda koje imaju visoke vrijednosti BPK_5 pokazatelja. Biološke metode obrade mogu se podijeliti na aerobne i anaerobne.[15]

Aerobna obrada

Provođenjem aerobne obrade, postiže se djelomično uklanjanje biorazgradljivih organskih onečišćivala te dolazi do nitrifikacije amonijaka.[15]

U aeriranim lagunama aerobni biološki procesi bazirani su na suspendiranom rastu biomase. Efikasnost procesa ovisi o temperaturnim promjenama, zbog čega im je primjena geografski limitirana. Proces je dugotrajan, a kvaliteta izlaznog efluenta najčešće ne zadovoljava uvjete za ispust u okoliš.[15]

Procesi s aktivnim muljem_omogućavaju uklanjanje organskih tvari i amonijevih spojeva. Osjetljivi su na visoke koncentracije amonijakalnog dušika i teških metala te na niske vrijednosti omjera BPK_5/KPK. Nedostatak ovih procesa je dugo vrijeme aeracije i vrlo sporo taloženje nastalog mulja.[15]

SBR je diskontinuirani proces obrade otpadne vode aktivnim muljem u bioreaktoru, u kojem se sekvencijalno odvijaju pojedini stupnjevi obrade. Sustav se temelji na principu aeracije otpadne vode s ciljem provođenja bioloških procesa. Režim procesa omogućuje istodobnu nitrifikaciju i oksidaciju organskog ugljika, zbog čega je proces pogodan za postupak nitrifikacije-denitrifikacije. Ovim postupkom se može postići smanjenje KPK vrijednosti do 75%, a uklanjanje NH_3-N do 99%.[15]

Prokapnici predstavljaju biološki proces za pročišćavanje otpadnih voda koji se temelji na razgradnji organske tvari pomoću mikroorganizama pričvršćenih na određenu vrstu podloge. Sastoje se od nepropusnih spremnika ispunjenih poroznom ispunom (nosačem biofilma), pri čemu se kao ispuna koriste kameni komadi, troska i različito oblikovani plastični materijali. Smjer protjecanja otpadne vode kroz prokapnik je odozgo prema dolje.[15]

Biofilm reaktor s pokretnom podlogom (e*ng*. Moving Bed Biofilm Reactor, MBBR) je ekonomičan i učinkovit proces pročišćavanja otpadnih voda te pouzdana tehnologija koja podnosi veće varijacije u opterećenju od konvencionalnih bioloških tretmana. Koristi bakterije koje se formiraju u obliku biofilma na plastičnoj podlozi, koja se kao pokretni nosač biofilma suspendira i miješa u aerobnom reaktoru. Opskrba kisikom uzrokuje povećanje biomase i biofilma na plastičnoj podlozi. Razlika u odnosu na konvencionalno postrojenje s aktivnim muljem je u kvaliteti efluenta, tj. nema bakterijskih nakupina te rizika od ispiranja mulja.[16]

Anaerobna obrada

Anaerobna obrada se temelji na radu mikroorganizama koji, u uvjetima bez prisustva kisika, čestice organskog podrijetla ili mulja konvertiraju u bioplin (smjesa metana i ugljikovog dioksida).[15]

UASB proces (*eng*. Up–flow Anaerobic Sludge Blanket) je proces s jednim rezervoarom kojim se postiže visoko uklanjanje organskih onečišćivala. Otpadna voda ulazi u reaktor s dna i teče prema gore. Prekrivač za suspendirani mulj filtrira i obrađuje otpadnu vodu. Bakterije koje žive u mulju razgrađuju organsku tvar anaerobnom digestijom pretvarajući je u bioplin. Režim dotoka i gibanje mjehurića plina omogućuju miješanje. Pregrade na vrhu reaktora omogućuju ispuštanje plinova i sprječavaju odljev prekrivača mulja. Hranjivim tvarima bogat efluent može se koristiti za navodnjavanje u poljoprivredi. Mulj je djelomično stabiliziran (mineraliziran) i može se koristiti kao organsko gnojivo.[17]

1.8.2. Fizikalno–kemijska obrada

Fizikalno-kemijski procesi obrade procjednih voda s odlagališta otpada najčešće obuhvaćaju kemijsko taloženje, oksidaciju, koagulaciju/flokulaciju, flotaciju te stripiranje.

Kemijsko taloženje

Kemijsko taloženje se općenito koristi kao predobrada za uklanjanje visokih koncentracija amonijakalnog dušika. Također se koristi za uklanjanje organskih spojeva koji nisu biorazgradljivi i teških metala zbog visoke učinkovitosti, jednostavnosti izvedbe i jeftine procesne opreme koja se koristi.[18]

Kemijska oksidacija/redukcija

Kemijska oksidacija ili redukcija se koriste za prevođenje nepoželjnih kemijskih spojeva u manje štetne, koji se nakon toga mogu ukloniti nekim drugim postupkom. Kao primjer se može navesti uklanjanje Fe^{2+} iz vode, koje se provodi oksidacijom u Fe^{3+} te zatim kemijskim taloženjem u obliku $Fe(OH)_3$. Kao oksidansi se najčešće koriste kisik (zrak), vodikov peroksid, ozon, klor i njegovi spojevi te kalijev permanganat, a kao reducensi natrijev bisulfit i sumporov dioksid. Njihov izbor ovisi o učinkovitosti i brzini oksidacije/redukcije, cijeni, lakoći rukovanja te pogodnosti za uporabu s obzirom na prethodne i sljedeće faze obrade.[19]

Koagulacija/Flokulacija

Koagulacija/flokulacija je najčešće predtretman procjednih voda prije adsorpcije i biološke ili membranske obrade, a koristi se i kao završni proces za uklanjanje rezidualne organske tvari koja nije podložna biorazgradnji. Nedostatak metode je povećanje koncentracije aluminija i željeza u pročišćenoj vodi te visoka produkcija mulja.[14]

Flotacija

Flotacija se danas najčešće primjenjuje za uklanjanje huminskih kiselina, dok se dugi niz godina koristila za smanjivanje sadržaja iona, koloida, makromolekula, vlakana i mikroorganizama iz procjednih voda.[20]

Stripiranje

Stripiranje je proces koji se primjenjuje za uklanjanje amonijaka, a kojemu su optimalni uvjeti pH=14, temperatura oko 400 °C te dugo vrijeme obrade, dok se nastala plinovita faza mora obrađivati s HCl ili H_2SO_4. Stupanj uklanjanja amonijaka ovisi o vremenu obrade i ulaznom pH, a obično iznosi 85-99,5%.[14]

1.8.3. Membranske metode

Membrana je materijal koji selektivno propušta različite sastojke tekućine i samim time utječe na njihovo razdvajanje. Membranske metode koje se koriste za obradu procjednih voda su mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza.[18] Njihovom primjenom postižu se zadovoljavajući rezultati u uklanjanju organskog i anorganskog onečišćenja, posebice u slučaju korištenja nanofiltracije i reverzne osmoze. Glavni nedostatak je potreba predtretmana te pojava začepljenja membrane, što dodatno povećava troškove obrade.[14]

Mikrofiltracija

Mikrofiltracija se koristi za predobradu procjednih voda prije završne obrade nekom drugom membranskom metodom ili se koristi u kombinaciji s kemijskom obradom. Svrha postupka je izdvajanje suspendiranih tvari i koloidnih čestica.[14]

Ultrafiltracija

Ultrafiltracija je vrlo efikasna u uklanjanju makromolekula, pa se zato često koristi kao predtretman prije reverzne osmoze. Ovom metodom se postiže sniženje KPK između 10 i 75%.[14]

Nanofiltracija

Ovom metodom se postiže visok stupanj uklanjanja anorganskog, organskog i mikrobiološkog onečišćenja. Princip odvajanja se zasniva na steričkom i Donnanovom efektu, pri čemu Donnanov potencijal, koji nastaje između kationa u efluentu i aniona u membrani, sprječava prolazak kationa kroz membranu. Smanjenje KPK i ukupnog dušika najčešće se kreće između 60 i 80%, dok je smanjenje suspendiranih tvari i mutnoće iznad 99%.[14]

Reverzna osmoza

Reverzna osmoza je najučinkovitiji proces za obradu procjednih voda. Moguće je uklanjanje KPK i teških metala iznad 99%. Nedostatak ove metode je znatan utrošak energije zbog visokih tlakova (iznad 10 MPa) koji su potrebni u procesu pročišćavanja.[14]

1.8.4. Elektrokemijske metode

U svrhu uklanjanja organskog, anorganskog i mikrobiološkog onečišćenja u vodi, elektrokemijske metode primjenjuju električno polje na jedan ili više setova elektroda s ili bez korištenja polupropusnih membrana ili dodatnih elektrolita. S obzirom na koncepciju sustava, razlikujemo elektroflotaciju, elektrokoagulaciju, elektrodijalizu i elektrooksidaciju, koje se od klasične flotacije, koagulacije i oksidacije razlikuju po tome što se tvari potrebne za vezanje onečišćujućih tvari stvaraju *in-situ*, u elektrokemijskoj ćeliji. Pri obradi procjednih voda, kombiniraju se sve navedene metode.[14]

Elektrokoagulacija i elektroflotacija su procesi kojima se postiže uklanjanje suspendirane tvari i visokomolekularnih huminskih kiselina, što rezultira značajnim uklanjanjem boje i mutnoće. Na ovaj način se također uklanjanju i fosfati, teški metali i fluoridi. Elektrooksidacija se koristi za oksidaciju amonijaka te uklanjanje teško razgradljivih organskih tvari male molekulske mase (fulvinske kiseline), dok se

elektroredukcija primjenjuje za uklanjanje nitrita, nitrata i prisutnog Cr^{6+}. Uklanjanje amonijaka i organske tvari u procjednoj vodi se najvećim dijelom provodi indirektnom anodnom oksidacijom uz pomoć slobodnog klora i hipoklorita nastalih oksidacijom klorida (prisutnih u otpadnoj vodi) na anodi. Stupanj uklanjanja ovisi o materijalu anode, sastavu efluenta, koncentraciji elektrolita, jakosti struje i vremenu trajanja procesa.[14]

Elektrokemijske metode se koriste za obradu procjednih voda sa starih odlagališta s vrlo niskim odnosom BPK_5/KPK i visokim udjelom toksičnih ksenobiotika. Njihova prednost je neovisnost o temperaturnim promjenama ulaznog efluenta i nekorištenje kemikalija. Primjenom fizikalno-kemijske predobrade može se postići ubrzanje obrade, a u kombinaciji s naprednim oksidacijskim procesima moguće je dobiti efluent pogodan za ponovno korištenje.[14]

1.8.5. Napredni oksidacijski procesi

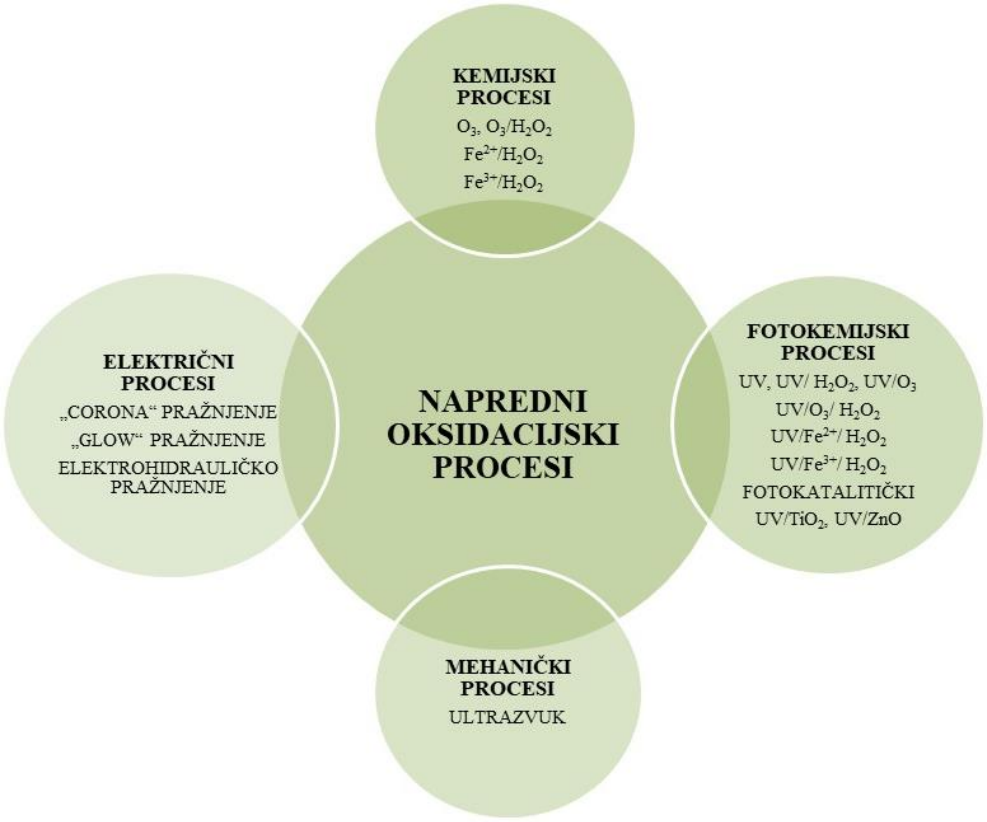
U procjednim vodama s odlagališta otpada, kao i u industrijskim otpadnim vodama, često su prisutni teško razgradljivi organski spojevi i druge vrste onečišćenja „otporne“ na konvencionalne procese pročišćavanja otpadnih voda. Zbog toga su u upotrebi napredni oksidacijski procesi koji, korištenjem transformacijskih procesa, uništavaju nerazgradljive komponente primjenom oksidacije i redukcije.[21]

„Napredni oksidacijski procesi, NOP (*eng*. Advanced Oxidation Processes – AOPs) su procesi obrade otpadnih voda pri kojima uz utrošak energije (kemijske, električne ili radioaktivne) nastaju reaktivni međuprodukti (radikali), koji mogu neselektivno reagirati s teško razgradljivim organskim tvarima i prevoditi ih u lakše razgradljive komponente.“[22] Najznačajniji radikal koji nastaje tim procesima je hidroksil radikal ($OH\cdot$), koji kao neselektivni oksidans s visokim oksidacijskim potencijalom (E=2,8 eV) gotovo potpuno razgrađuje organske spojeve u CO_2 i vodu (dolazi do mineralizacije organske tvari).[22] Primjeri naprednih oksidacijskih procesa u kojima nastaju hidroksilni radikali su Fenton i Fentonu slični procesi, oksidacija ozonom, oksidacija vodikovim peroksidom (H_2O_2), perokson proces ($O_3 + H_2O_2$), UV fotoliza i drugi.[20] Provode se pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Prednosti ovih procesa su:[22]

- dezinfekcija - uklanjanje virusa i bakterija
- oksidacija anorganskih tvari
- oksidacija organskih tvari do CO_2 i H_2O

- uklanjanje mirisa i obojenja iz vode (ozon razbija veze kromofona)
- utjecaj na razvoj algi
- uklanjanje suspendirane tvari mikrokoagulacijom
- sigurnost - nastaju produkti CO_2, O_2, H_2 i H_2O.

Ovisno o načinu nastajanja hidroksilnih radikala, napredni oksidacijski procesi mogu se podijeliti na kemijske, fotokemijske i fotokatalitičke, mehaničke i električne procese (slika 1.7.). Kemijski procesi uključuju upotrebu ozona i/ili vodikovog peroksida, uz prisutnost katalizatora. Fotokemijski ili fotokatalitički procesi primjenjuju UV ili sunčevo zračenje uz prisutnost oksidansa (ozon i/ili vodikov peroksid) ili katalizatora (titanov dioksid, cinkov oksid itd.). Hidroksilni radikali mogu nastati i pod utjecajem električne (visokonaponsko pražnjenje) te mehaničke energije (ultrazvuk).[15]



Slika 1.7. Podjela naprednih oksidacijskih procesa[22]

U nastavku će se detaljnije opisati kemijski i fotokemijski NOP.

Ozonizacija u lužnatom mediju

Ozon se primjenjuje za:[23]

- oksidaciju željeza, mangana, sulfida
- oksidaciju spojeva koji daju miris i okus
- uklanjanje boje
- dezinfekciju
- kontrolu dezinfekcijskih nusprodukata itd.

Cikličan proces raspada ozona mora biti iniciran reakcijom ozona i hidroksidnih iona:[23]

$$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad (1\text{-}6)$$

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow \cdot OH + O_2^{\cdot -} + O_2 \quad (1\text{-}7)$$

Proces se ubrzava pri višim pH vrijednostima jer porastom pH raste i stvaranje hidroksidnih iona. Optimalan je pH>10, a vrijeme poluraspada ozona u vodi može biti manje od 1 minute.[23]

Ozon/Vodikov peroksid (O_3/H_2O_2)

Ovaj proces je jedan od najčešće korištenih NOP u obradi vode za piće. Transformacija ozona i formiranje hidroksilnih radikala je ubrzano dodatkom vodikovog peroksida. Uloga O_3/H_2O_2 procesa u obradi vode:[23]

- uklanjanje prirodnih organskih tvari
- uklanjanje različitih organskih onečišćivala i hlapljivih organskih spojeva
- uklanjanje komponenti koje daju miris i okus vodi
- uklanjanje dezinfekcijskih nusprodukata
- dezinfekcija vode.

Efikasnost procesa ovisi o količini ozona i vodikovog peroksida, njihovom međusobnom odnosu, pH vrijednosti vode, vremenu kontakta, alkalitetu vode te o početnoj koncentraciji organskog onečišćenja.[23]

UV i VUV fotoliza

Direktna UV fotoliza je proces koji se koristi za oksidaciju samo onih komponenti koje imaju visoki molarni apsorpcijski koeficijent i kvantni prinos. Koristi se za

dezinfekciju vode primjenom UV lampi.[23] „Vakuum ultraljubičasta fotoliza (VUV) koristi veliku energiju zračenja koja efikasno reagira s vodom i generira reaktivne vrste.“[22] Za sada ima ograničenu komercijalnu upotrebu u proizvodnji ultračiste vode.[23]

H_2O_2/UV zračenje

Postoje 2 osnovna mehanizma ovog procesa:[23]

- apsorpcija UV fotona i ekscitacija molekula, što rezultira kidanjem veza u molekuli
- reakcija organskih onečišćivala s hidroksilnim radikalima stvorenima u reakciji između UV fotona i H_2O_2.

Koristi se za uklanjanje toksičnih organskih komponenti prisutnih u podzemnoj vodi u niskim koncentracijama, za obradu otpadnih voda u cilju detoksikacije i povećanja razgradljivosti, za dezinfekciju vode i sl.[23]

O_3/UV zračenje

Voda, koja je prethodno zasićena ozonom, izlaže se UV zračenju (254 nm) pri čemu kao intermedijer nastaje H_2O_2, koji se zatim razlaže do hidroksilnih radikala. Proces je učinkovit za potpunu mineralizaciju organskih spojeva male molekulske mase, za uklanjanje komponenti koje vodi daju miris i drastično utječu na njena organoleptička svojstva te za smanjenje potencijala stvaranja trihalometana.[23]

O_3/H_2O_2/UV zračenje

Dodatak vodikovog peroksida u O_3/UV proces ubrzava raspadanje ozona i porast brzine stvaranja hidroksilnih radikala. Ova metoda je ekonomski isplativija samo u slučaju obrade vode koja sadrži onečišćenja koja slabo apsorbiraju UV zračenje (obrada otpadnih voda te podzemnih voda koje su onečišćene benzenom, acetonom, trikloretenom, dikloretenom itd.).[23]

TiO_2/UV fotokatalitička oksidacija

Ovaj proces se koristi kao predobrada procesu mikrofiltracije i ultrafiltracije te za fotodezinfekciju otpornih bakterija ili algi u vodi. Fotokatalitičkom oksidacijom se sve toksične komponente mogu uspješno razgraditi.[23]

1.8.5.1. Fenton proces

Godine 1894. H. J. H. Fenton objavio je studiju u kojoj je opisao kako ioni dvovalentnog željeza u prisutnosti određenih oksidacijskih sredstava daju otopinu snažne i izvanredne oksidacijske sposobnosti, a ta se smjesa obično naziva "Fentonov reagens". Naime, otkrio je da vodikov peroksid i Fe^{2+} oštećuju vinsku kiselinu na karakterističan način, pružajući vrijedno i novo oksidirajuće sredstvo za kemiju. U suradnji s drugim znanstvenicima, dokazao je da njegov oksidirajući sustav može razoriti gotovo sve organske molekule.[24]

Fentonov reagens se definira kao smjesa vodikovog peroksida i Fe^{2+} kao katalizatora (H_2O_2 + Fe^{2+}). Fenton proces se temelji na stvaranju reaktivnih oksidirajućih vrsta koje mogu učinkovito razgraditi onečišćujuće tvari u otpadnim vodama.[24] Pojednostavljeni mehanizam djelovanja se može prikazati na sljedeći način:[22]

- uslijed razgradnje H_2O_2 u prisutnosti Fe^{2+} nastaju hidroksilni radikali, odvija se Fenton reakcija rezultirajući oksidacijom Fe^{2+} i organskih tvari:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + OH^- \quad (1\text{-}8)$$

- nastali hidroksilni radikali zbog svog snažnog oksidacijskog potencijala mogu oksidirati širok raspon organskih tvari:

$$\cdot OH + RH \rightarrow \text{oksidacijski produkti } (CO_2 + H_2O) \quad (1\text{-}9)$$

Razgradnja organskih molekula Fentonovim reagensom se ipak odvija prema složenijem mehanizmu koji uključuje nelančanu oksidaciju hidroksilnih radikala, direktnu oksidaciju H_2O_2 i oksidaciju s drugim radikalskim vrstama te međusobne reakcije između organskih radikala prema sljedećim reakcijama:[22]

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH\cdot \quad (1\text{-}10)$$

$$OH\cdot + HR \rightarrow H_2O + R\cdot \quad (1\text{-}11)$$

$$R\cdot + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + R^+ \quad (1\text{-}12)$$

$$R^+ + H_2O \rightarrow ROH + H^+ \quad (1\text{-}13)$$

$$OH\cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2\cdot \quad (1\text{-}14)$$

$$2R\cdot \rightarrow R\text{-}R \quad (1\text{-}15)$$

Učinkovitost Fentonove reakcije ovisi o koncentraciji H_2O_2, koncentraciji Fe^{2+}, molarnom omjeru Fe^{2+}/H_2O_2, pH sustava, temperaturi i vremenu reakcije. Također, početna koncentracija onečišćujućih tvari te njihov karakter imaju značajan utjecaj na krajnju učinkovitost.[24] Bez prisutstva Fe^{2+} nije moguće ostvariti reakciju stvaranja hidroksilnih radikala.[22] Prekomjerna koncentracija Fe^{2+} u smjesi ne povećava brzinu oksidacije organske tvari Fentonovim postupkom. Optimalna koncentracija katalizatora, koja određuje brzinu procesa, utvrđena je dozom vodikovog peroksida. Povezani su kroz optimalni stehiometrijski omjer za svaku određenu otpadnu vodu. Optimalna doza H_2O_2 mora se uspostaviti empirijski, specifičnim ispitivanjima u laboratorijskim i pilot mjerilima. Pri određivanju optimalne doze mora se uzeti u obzir da udio neizreagiranog H_2O_2 doprinosi povećanju KPK smjese, što smanjuje učinkovitost procesa. Optimalni stehiometrijski omjer koncentracija reagensa $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ jedna je od determinanti učinkovitosti Fentonove reakcije, kao i jedan od glavnih kontrolnih parametara ovog postupka.[25] Najučinkovitija obrada otpadnih voda ostvaruje se primjenom reagensa $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ u omjeru 1:5-50. Pri temperaturama od 40-45 ºC dolazi do raspada H_2O_2 na vodik i kisik pa je optimalna temperatura za odvijanje procesa 20 ºC. Optimalna pH vrijednost je između 3 i 6. Povećanjem pH vrijednosti hidratizirani Fe^{2+} prelaze u koloidni Fe^{3+}, a daljnjim povećanjem dolazi do raspada H_2O_2 bez nastanka hidroksilnih radikala. Trajanje procesa ovisi o koncentraciji željezove soli i organskih toksičnih tvari u otpadnoj vodi i time varira od jednog sata za oksidaciju jednostavnijih organskih tvari, do nekoliko sati za razgradnju složenijih organskih molekula. Fenton proces nije dovoljno učinkovit pri obradi voda s visokim koncentracijama ukupnog organskog ugljika (*eng.* Total Organic Carbon, TOC) s vrijednostima 100-1000 mg/L.[22]

Iako je Fenton reagens poznat već više od jednog stoljeća, primjenjivan je u oksidacijskim procesima za uništavanje opasnih organskih tvari tek krajem 1960-ih. Trenutno je poznato da je jedna od najučinkovitijih metoda oksidacije organskih onečišćujućih tvari. Glavna prednost je njegova jednostavnost, komponente su obično dostupne i nema potrebe za posebnom opremom poput UV lampi, složenih reakcijskih posuda, čestica TiO_2 ili generatora ozona. Zbog svoje jednostavnosti ima potencijal za široku primjenu u tehnologijama zaštite okoliša. Atraktivno je oksidacijsko sredstvo za razgradnju nečistoća jer je željezo vrlo pristupačno i netoksično, a vodikov peroksid je jednostavan za rukovanje i ekološki siguran.[24] Fenton proces se primjenjuje u postrojenjima za obradu otpadnih voda industrije bojila, pesticida, plastičnih aditiva, papirne i tekstilne industrije itd. Također se može upotrebljavati na muljevima i

onečišćenim tlima za smanjenje toksičnosti, uklanjanje mirisa i boje, razgradnju organskih onečišćenja i smanjenje omjera KPK/BPK_5.[22]

1.8.5.2. Fenton sličan proces

Kod Fenton sličnog procesa umjesto Fenton reagensa upotrebljava se kombinacija vodikovog peroksida i Fe^{3+} soli ili željezovog praha (elementarno željezo), koja se također pokazala učinkovitom pri obradi otpadnih voda s visokim sadržajem organskih tvari. Fe^{3+} također djeluje kao katalizator pri nastajanju hidroksilnih radikala iz vodikovog peroksida. Stalna koncentracija Fe^{3+} održava se razlaganjem peroksida prema sljedećim reakcijama:[26]

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow FeOOH^{2+} + H^+ \quad (1\text{-}16)$$

$$FeOOH^{2+} \rightarrow HO_2\cdot + Fe^{2+} \quad (1\text{-}17)$$

$$HO_2\cdot + Fe^{2+} \rightarrow HO^{2-} + Fe^{3+} \quad (1\text{-}18)$$

$$HO_2\cdot + Fe^{3+} \rightarrow H^+ + O_2 + Fe^{2+} \quad (1\text{-}19)$$

$$HO\cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2\cdot \quad (1\text{-}20)$$

Fenton slični procesi uključuju i primjenu elementarnog željeza. U tome slučaju H_2O_2 oksidira željezov prah u Fe^{2+} prema sljedećoj reakciji:[26]

$$Fe^0 + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^- \quad (1\text{-}21)$$

Nastali Fe^{2+} zatim reagiraju s H_2O_2 stvarajući hidroksilne radikale koji razgrađuju organsku tvar prema mehanizmu:[26]

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + OH^- \quad (1\text{-}22)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+ \quad (1\text{-}23)$$

Nedostatak Fenton sličnog procesa u odnosu na Fentonov proces je niža reaktivnost Fe^{3+} s vodikovim peroksidom, zbog čega je početna brzina procesa razgradnje organske tvari manja. Nedostatak Fenton procesa je neselektivna priroda hidroksilnih radikala te mogući nastanak nusprodukata nepoznate toksičnosti. Pri uklanjanju teško razgradljivih organskih tvari mogu nastati sastojci koji su hidrofobniji

od polaznih tvari i zbog toga teži za ukloniti iz vode. Zbog toga su Fenton procesi poboljšani dodatkom UV zračenja (foto-Fenton procesi).[22] Primjenom Foto-Fenton procesa povećava se količina nastalih hidroksilnih radikala, čije je nastajanje ograničeno samo dostupnošću svjetla i koncentracijom H_2O_2. Također je omogućeno i stalno obnavljanje Fe^{2+} (prelaze iz oksidacijskog stanja +2 u +3 i obrnuto) prema sljedećim jednadžbama:[26]

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH\cdot \quad (1\text{-}24)$$

$$FeOH^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + OH\cdot \quad (1\text{-}25)$$

$$Fe^{3+}(L^-) + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + L\cdot \quad (1\text{-}26)$$

gdje je: L-organski ligand.

Mnogo ekonomičniji, učinkovitiji i ekološki prihvatljiviji proces za pročišćavanje i uklanjanje organskih tvari u usporedbi s konvencionalnim procesima je elektro-Fenton proces. Ne proizvodi sekundarne onečišćujuće tvari i toksične spojeve tijekom oksidacije. Temelji se na kontinuiranom stvaranju H_2O_2 na odgovarajućoj katodi redukcijom otopljenog kisika ili zraka, zajedno s dodatkom željezovog katalizatora tretiranoj otopini u svrhu dobivanja hidroksilnih radikala u velikoj mjeri putem Fentonove reakcije:[27]

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (1\text{-}27)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO\cdot \quad (1\text{-}28)$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad (1\text{-}29)$$

Primjena elektro-Fenton procesa usmjerena je na obradu otpadnih voda onečišćenih organskim onečišćivalima kao što su boje, pesticidi i herbicidi, fenolni spojevi i lijekovi te za obradu procjednih voda s odlagališta otpada.[27]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada obuhvaća karakterizaciju te obradu procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac primjenom metoda kemijskog taloženja, aeracije i Fenton sličnog procesa.

2.1. Uzorkovanje procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac

Procjedna voda korištena u ovome radu uzorkovana je ručno iz bazena za prikupljanje 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: boje, mirisa, pH vrijednosti, električne provodnosti, mutnoće, petodnevne biokemijske potrošnje kisika (BPK_5), kemijske potrošnje kisika (KPK_{Cr}), amonijakalnog dušika (NH_3-N) i dušika po Kjeldahlu.

2.2.1. Postupci mjerenja i određivanja fizikalno-kemijskih pokazatelja

Određivanje boje i mirisa

Boja je određena vizualno, a miris osjetilom njuha.

Mjerenje pH vrijednosti

pH vrijednost procjedne vode određena je potenciometrijski primjenom pH-metra prikazanog na slici 2.1. Nakon uranjanja elektrode u uzorak očitana je ustaljena vrijednost pH.



Slika 2.1. pH-metar Mettler Toledo.

Mjerenje električne provodnosti

Električna provodnost 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 električne provodnosti.



Slika 2.2. Konduktometar Schott.

Mjerenje mutnoće

Mutnoću vode uzrokuju suspendirane i dispergirane anorganske i organske čestice (minerali, proteini, ulja, alge, nečistoće) u vodi. Prolaskom svjetlosti kroz uzorak onečišćene vode dolazi do efekta raspršivanja svjetlosti na kojemu se zasniva nefelometrijska metoda određivanja mutnoće. Unutar turbidimetra prikazanog na

slici 2.3. provodi se mjerenje količine 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.



Slika 2.3. Turbidimetar Velp Scientifica.

Određivanje petodnevne biokemijske potrošnje kisika, BPK$_5$

Petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK_5) predstavlja količinu kisika potrebnu za biološku razgradnju organskih tvari djelovanjem mikroorganizama pri 20 ^oC u trajanju od pet dana i izražava se u mg O_2 u 1 L vode. Vrijednost BPK_5 određena je Winklerovom metodom, a izračunava se iz razlike koncentracije kisika određenog u trenutku pripreme uzorka (nulto vrijeme) i koncentracije kisika određenog nakon pet dana inkubacije.

Princip određivanja kisika metodom po Winkleru:[28,29]

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

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2 \quad (2\text{-}1)$$

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

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

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

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

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-} \quad (2\text{-}4)$$

Postupak određivanja:

Pribor:

- Winklerove boce
- odmjerna tikvica od 2 L
- trbušaste pipete od 1, 2 i 5 mL
- gumeno crijevo
- bireta od 50 mL
- kapaljka

Potrebne kemikalije:

- otopina za razrjeđenje
- $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, c=1,222 mol/L
- Lužnata otopina KI: otopi se 500 g NaOH i 135 g KI u 700 mL destilirane vode, doda 40 mL destilirane vode u kojoj je otopljeno 10 g natrijevog azida, NaN_3, a zatim se otopine pomiješaju i nadopune destiliranom vodom do 1 L
- H_2SO_4, konc.
- $Na_2S_2O_3$, c=0,025 mol/L
- indikator škrob, 1%-tna otopina

Postupak pripreme otopine za razrjeđenje uzorka procjedne vode:

Otopina za razrjeđenje uzorka pripremi se na način da se u 1 L destilirane vode propuhane s kisikom doda po 1 mL svake od sljedećih otopina hranjivih soli:

- pufer (otopi se 8,5 g KH_2PO_4, 21,75 g K_2HPO_4, 33,4 g Na_2HPO_4 i 1,7 g NH_4Cl u 1 L destilirane vode)
- $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, c=0,0009 mol/L
- $MgSO4 \cdot 7H_2O$, c=0,091 mol/L
- $CaCl_2$, c=0,248 mol/L

Postupak određivanja kisika Winklerovom metodom:

Dvije Winklerove boce poznatog volumena (volumen vode) napune se ispitivanim uzorkom vode (razrijeđenim ili izvornim) preko gumene cijevi da se spriječi ulazak mjehurića zraka. Jedna se boca termostatira pri 20 °C tijekom 5 dana, a u drugoj se određuje količina kisika u nultom vremenu.

Određivanje kisika Winklerovom metodom provodi se na način da se u Winklerovu bocu pomoću pipete doda ispod površine vode 2 mL otopine manganova sulfata i 2 mL lužnate otopine kalijevog jodida (ukupno 4 mL reagensa). Boca se zatvori, promiješa te ostavi u mraku 15 minuta pri čemu se stvara pahuljasti talog. Kada se talog istaloži, doda se 2 mL koncentrirane sumporne kiseline, boca se zatvori i promiješa da se talog otopi. Zatim se sadržaj prebaci u čašu i titrira s otopinom natrijevog tiosulfata uz indikator škrob do obezbojenja. Vrijednost masene koncentracije kisika izračunava se iz izraza:

$$\gamma(O_2) = \frac{V(Na_2S_2O_3) \cdot c(Na_2S_2O_3) \cdot f \cdot 1/4 \cdot M(O_2)}{V_{vode} - V_{reagensa}} \cdot 1000 \qquad (2\text{-}5)$$

gdje je:

$\gamma(O_2)$ – masena koncentracija kisika u uzorku vode, mg O_2/L

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

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

f – faktor otopine natrijevog tiosulfata, mL

V_{vode} – volumen Winklerove boce, mL

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

$M(O_2)$ – molarna masa kisika, g/mol

Vrijednost petodnevne biokemijske potrošnje kisika izračunava se iz izraza:

$$BPK_5 = (\gamma_o - \gamma_5) \cdot R \qquad (2\text{-}6)$$

gdje je:

BPK_5 – petodnevna biokemijska potrošnja kisika, mg O_2/L

γ_o – koncentracija kisika u nultom vremenu, mg O_2/L

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

R – razrjeđenje, %.

Određivanje kemijske potrošnje kisika, KPK_{Cr}

Kemijska potrošnja kisika (KPK_{Cr}) određena je bikromatnom metodom, a predstavlja masenu koncentraciju kisika ekvivalentnu količini bikromata koju potroši tvar podložna oksidaciji s jakim oksidacijskim sredstvom.

Određivanje *KPK* bikromatnom metodom provodi se oksidacijom uzorka procjedne vode s oksidansom, $K_2Cr_2O_7$ uz H_2SO_4. Reakcija se katalizira s $AgSO_4$, a $HgSO_4$ služi za uklanjanje intereferencija eventualno prisutnih klorida koji se također mogu oksidirati s bikromatom.

Oksidans $Cr_2O_7^{2-}$ se dodaje u suvišku, a neutrošeni dio (suvišak) se određuje titracijom s amonijevim željezo(II) sulfatom heksahidratom, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ uz indikator feroin do crvenog obojenja. Proces oksidacije uzorka s $K_2Cr_2O_7$, uz njegovu redukciju do Cr^{3+} može se prikazati sljedećim jednadžbama:[28,29]

Oksidacija:

organska tvar $\rightarrow CO_2 + H_2O$ (2-7)

anorg. tvar nižeg stupnja oksidacije $\rightarrow$ *anorg. tvar višeg stupnja oksidacije* (2-8)

Redukcija:

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ (2-9)

Postupak određivanja:

Pribor i uređaji:

- uređaj za određivanje KPK_{Cr} (slika 2.4.)
- kivete s brušenim čepom
- zračna hladila
- trbušaste pipete od 3 i 5 mL
- klipna pipeta od 10 mL
- Erlenmayerove tikvice od 300 mL
- bireta od 50 mL
- kapaljka

Potrebne kemikalije:

- $K_2Cr_2O_7$, c=0,0417 mol/L
- konc. H_2SO_4 s Ag_2SO_4
- $HgSO_4$ u prahu
- indikator feroin
- $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, *c*=0,025 mol/L

U jednu kivetu s brušenim čepom doda se 5 mL destilirane vode (za slijepu probu), a u ostale tri po 5 mL razrijeđenog uzorka otpadne vode. Zatim se u sve kivete doda oko 0,1 g živina(II) sulfata, 3 mL otopine $K_2Cr_2O_7$ i 7 mL konc. H_2SO_4 s Ag_2SO_4 (dodaje se lagano uz stjenku kivete).

Na kivete s brušenim čepom stave se zračna hladila i sve se kuha 2 sata u uređaju prikazanom na slici 2.4. Poslije kuhanja zračna hladila se isperu destiliranom vodom, kivete se ohlade na sobnu temperaturu, a sadržaj svake se prelije u Erlenmayerovu tikvicu. U svaku tikvicu se doda 2-3 kapi indikatora feroina te titrira s otopinom $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Prijelaz boje pri titraciji je od žute, žuto-zelene, zelene do crvene boje.



Slika 2.4. Uređaj za određivanje *KPK* bikromatnom metodom.

Vrijednost KPK_{Cr} se izračuna prema formuli:

$$KPK_{Cr} = \frac{(b-a)\cdot c(Fe^{2+})\cdot f(Fe^{2+})\cdot 1/4\cdot M(O_2)}{V_{uzorka}}\cdot 1000 \qquad (2\text{-}10)$$

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, g/mol.

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/oksidaciju uzorka s jakim oksidansom pri 420 °C uz katalizator, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i K_2SO_4. Pri tome nastaje amonijev klorid iz kojeg se oslobađa amonijak destilacijom, koji se potom određuje volumetrijski, kiselo-baznom titracijom.[26]

Opis reakcija:

1. Mineralizacija

$$Organski\,i\,amonijakalni\,dušik \xrightarrow{H_2SO_4 + Kjeldahl\,katalizator\,/\,oksidacija\,420\,^{\circ}C} (NH_4)_2SO_4 \qquad (2\text{-}11)$$

2. Alkalizacija s NaOH u suvišku

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

3. Destilacija uz klorovodičnu kiselinu u suvišku

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

4. Titracija 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:

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

Postupak mineralizacije:

U dvije staklene kivete ulije se po 25 mL destilirane vode (za slijepu probu), a u ostale 4 po 25 mL ispitivanog uzorka. U svaku kivetu doda se katalizator $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i K_2SO_4 u omjeru 1:9 (1 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i 9 g K_2SO_4) i po 10 mL koncentrirane sumporne kiseline. Staklene kivete se prenesu u uređaj za digestiju (slika 2.5.) te zagrijavaju 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. Kivete se ohlade pri čemu sadržaj poprima svijetlo plavu boju te se u svaku doda 75 mL destilirane vode.[26]



Slika 2.5. Uređaj za digestiju uzorka.

Postupak destilacije:

U uređaj za destilaciju (slika 2.6.) stavi se ohlađena kiveta s ispitivanim uzorkom. U prihvatnu Erlenmayerovu tikvicu koja služi za sakupljanje amonijaka, otpipetira se 20 mL 0,1 mol/L klorovodične kiseline i stavi par kapi indikatora metilcrveno (crveno obojenje). Uređaj za destilaciju podesi se tako da je vrijeme trajanja destilacije 5 minuta, a zadani volumen 40%-tne NaOH u iznosu od 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 (viška) HCl s otopinom 0,1 mol/L NaOH do promjene boje iz crvene u žutu.[26] Amonijakalni dušik se određuje opisanim postupkom destilacije, ali bez prethodne digestije.



Slika 2.6. Uređaj za destilaciju uzorka.

Izračunavanje dušika po Kjeldahlu:

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

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), mol/L

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

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

V_{uzorka} – volumen uzorka/slijepe probe, mL.

2.3. Obrada procjedne vode

Obrada procjedne vode provedena je kemijskim taloženjem uz dodatak vapna ($Ca(OH)_2$), aeracijom te Fenton sličnim procesom.

2.3.1. Obrada uzorka procjedne vode kemijskim taloženjem i aeracijom

Uzorku procjedne vode (8 L) podešen je pH_o na vrijednost od 13,27 dodatkom 200 g tehničkog vapna, čistoće w(CaO)=94,7% uz kontinuirano miješanje propelerskim miješalom pri brzini vrtnje od 500 okr/min. Nakon podešavanja pH_o uzorak je ostavljen da se spontano istaloži te je uzet dio uzorka za analizu sljedećih parametara: boje, mirisa, električne provodnosti, mutnoće, KPK_{Cr}, amonijakalnog dušika 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 sličnog procesa.

2.3.2. Obrada uzorka procjedne vode Fenton sličnim procesom

Ispitivanje utjecaja eksperimentalnih uvjeta na učinkovitost razgradnje organskih tvari primjenom Fenton sličnog procesa provodi se pri sobnoj temperaturi pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}:H_2O_2. Molarni koncentracijski omjeri Fe^{3+}:H_2O_2 odabrani su temeljem dostupne literature pri čemu su preporučeni molarni koncentracijski omjeri do Fe^{3+}:H_2O_2=1:50.[30]

Za provedbu procesa korištene su sljedeće kemikalije:

- 30% otopina vodikovog peroksida, Gram mol, p.a.
- $FeCl_3$, 15% otopina
- 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^{3+}:H_2O_2

Koncentracija Fe^{3+} odabrana je temeljem Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (Prilog 16)[31]. Budući da je prema Pravilniku maksimalno dopuštena koncentracija (MDK) ukupnog željeza za ispust obrađene otpadne vode u sustav javne odvodnje 10 mg/L, odabrana koncentracija Fe^{3+} iznosila je 9 mg/L, a prema odabranim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}:H_2O_2 (1:5; 1:10; 1:20; 1:30; 1:40) izračunate su odgovarajuće koncentracije vodikovog peroksida za određeni volumen procjedne vode (Tablica 2.1.).

Tablica 2.1. Prikaz eksperimentalnih uvjeta za odabranu koncentracija Fe^{3+} od 9 mg/L.

Fe^{3+}:H_2O_2	1:5	1:10	1:20	1:30	1:40
c(Fe^{3+}), mol/L	$1{,}61\cdot10^{-4}$	$1{,}61\cdot10^{-4}$	$1{,}61\cdot10^{-4}$	$1{,}61\cdot10^{-4}$	$1{,}61\cdot10^{-4}$
c(H_2O_2) , mol/L	$8{,}05\cdot10^{-4}$	$1{,}61\cdot10^{-3}$	$3{,}22\cdot10^{-3}$	$4{,}83\cdot10^{-3}$	$6{,}44\cdot10^{-3}$

Provedene su dvije serije eksperimenata pri konstantnoj koncentraciji Fe^{3+} (9 mg/L) i pet molarnih koncentracijskih omjera Fe^{3+}:H_2O_2 te dvije pH vrijednosti, pH≈3 i pH≈4 s ciljem određivanja optimalnog pH i molarnog koncentracijskog omjera Fe^{3+}:H_2O_2. Podešavanje 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 $KPK_{Cr,o}$ vrijednosti procjede vode doda se točan volumen 15% otopine $FeCl_3$ da koncentracija Fe^{3+} bude 9 mg/L ($1{,}61 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Potom se prema odgovarajućim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}:H_2O_2 doda odgovarajuća količina vodikovog peroksida čime započinje Fenton slična reakcija. Nakon 2 sata provedbe reakcije pri sobnoj temperaturi (≈ 25 °C) određena je ravnotežna $KPK_{Cr,e}$ i pH_e vrijednost.

S ciljem dobivanja informacija o utjecaju dodatka Fenton sličnog reagensa te samog H_2O_2 na porast KPK_{Cr} vrijednosti izveden je isti eksperiment s ultračistom vodom podešene pH vrijednosti na 4,08.

2.3.2.2. Određivanje optimalnog omjera Fe^{3+}:H_2O_2 pri različitim početnim koncentracijama Fe^{3+} - utjecaj koncentracije Fe^{3+}

Utjecaj koncentracije Fe^{3+} (9, 18, 27 i 36 mg/L) praćen je pri optimalnom pH, pH≈4 određenom temeljem prethodno provedenog eksperimenta opisanog u poglavlju 2.3.2.1., pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}: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≈4 i određene početne $KPK_{Cr,o}$ vrijednosti doda se točan volumen 15% otopine $FeCl_3$ da koncentracija Fe^{3+} bude u rasponu od 9 do 36 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 $KPK_{Cr,e}$ i pH_e vrijednost.

S ciljem dobivanja informacija o utjecaju dodatka Fe^{3+} na porast KPK_{Cr} vrijednosti izveden je isti eksperiment s ultračistom vodom podešene pH vrijednosti na 4,08.

Tablica 2.2. Prikaz eksperimentalnih uvjeta za različite koncentracije Fe^{3+}.

Fe^{3+}:H_2O_2	1:5	1:10	1:20	1:30	1:40
γ(Fe) = 9 mg/L					
c(Fe^{3+}), mol/L	$1{,}61\cdot10^{-4}$				
c(H_2O_2), mol/L	$8{,}06\cdot10^{-4}$	$1{,}61\cdot10^{-3}$	$3{,}22\cdot10^{-3}$	$4{,}83\cdot10^{-3}$	$6{,}44\cdot10^{-3}$
γ(Fe) = 18 mg/L					
c(Fe^{3+}), mol/L	$3{,}22\cdot10^{-4}$				
c(H_2O_2), mol/L	$1{,}61\cdot10^{-3}$	$3{,}22\cdot10^{-3}$	$6{,}44\cdot10^{-3}$	$9{,}67\cdot10^{-3}$	0,013
γ(Fe) = 27 mg/L					
c(Fe^{3+}), mol/L	$4{,}83\cdot10^{-4}$				
c(H_2O_2), mol/L	$2{,}42\cdot10^{-3}$	$4{,}83\cdot10^{-3}$	$9{,}67\cdot10^{-3}$	0,015	0,019
γ(Fe) = 36 mg/L					
c(Fe^{3+}), mol/L	$6{,}45\cdot10^{-4}$				
c(H_2O_2), mol/L	$3{,}22\cdot10^{-3}$	$6{,}45\cdot10^{-3}$	0,013	0,019	0,026

2.3.3. Utjecaj vremena kontakta

Ispitivanje utjecaja vremena kontakta na razgradnju organskih nerazgradljivih tvari iz procjedne vode provedeno je pri optimalnim uvjetima (pH≈4; Fe^{3+}:H_2O_2=1:30, $\gamma_o(Fe^{3+})$=18 mg/L). U staklenu čašu od 1 L dodano je 500 mL procjedne vode te je podešen pH na željenu vrijednost od 4,08 dodatkom 1 M HNO_3. Potom je dodan izračunati volumen 15% otopine $FeCl_3$ da koncentracija Fe^{3+} bude 18 mg/L te odgovarajuća količina vodikovog peroksida temeljem molarnog koncentracijskog omjera, čime započinje Fenton slična reakcija. Reakcijska otopina je miješana laboratorijskom miješalicom pri brzini vrtnje od 500-550 okr/min i pri sobnoj temperaturi (≈ 25 °C). U odabranim vremenskim intervalima od 0-120 minuta uzorkovano je po 2 mL suspenzije koja je potom filtrirana, a u filtratima su određene $KPK_{Cr,e}$ i pH_e vrijednosti. 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 određivanjem KPK_{Cr} vrijednosti. Na temelju vrijednosti KPK_{Cr} prije i nakon provedbe procesa izračunat je stupanj učinkovitosti smanjenja KPK_{Cr} prema izrazu:

$$\alpha = \frac{KPK_{Cr,o} - KPK_{Cr,e}}{KPK_{Cr,o}} \cdot 100 \qquad (2\text{-}16)$$

gdje je:

$KPK_{Cr,o}$ - početna vrijednost KPK_{Cr} procjedne vode, mg O_2/L

$KPK_{Cr,e}$ - ravnotežna (konačna) vrijednost KPK_{Cr} procjedne vode nakon provedbe procesa, mg O_2/L

α - stupanj učinkovitosti smanjenja KPK_{Cr}, %.

3. REZULTATI

3.1. Rezultati fizikalno-kemijske karakterizacije izvornog uzorka procjedne vode te nakon obrade kemijskim taloženjem 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 kemijskog taloženja i aeracije.

Tablica 3.1. Rezultati fizikalno-kemijskih pokazatelja procjedne vode s odlagališta otpada Bikarac u Šibeniku u izvornom uzorku te nakon kemijskog taloženja i aeracije.

Parametar	**Mjerna jedinica**	**Izvorni uzorak**	**Nakon kemijskog taloženja**	**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	1444,96	660,08	495,88
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 ovoga rada prikazan je primjer proračuna za BPK_5, KPK_{Cr}, NH_3-N i N po Kjeldahlu.

3.2. Rezultati obrade uzorka procjedne vode Fenton sličnim procesom

3.2.1. Rezultati utjecaja Fenton sličnog reagensa na porast KPK_{Cr}

Rezultati utjecaja Fe^{3+}:H_2O_2, H_2O_2 i Fe^{3+} pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima za početnu koncentraciju Fe^{3+} od 27 mg/L u ultračistoj vodi pri pH=4,04 prikazani su u tablicama 3.2.–3.4.

Tablica 3.2. Rezultati utjecaja Fe^{3+}:H_2O_2 pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima za početnu koncentraciju Fe^{3+} od 27 mg/L i pH=4,04.

Fe^{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	3,00	30,47	29,10	92,97
1:10			29,00	99,77
1:20			28,85	109,98
1:30			28,10	161,00
1:40			27,50	201,81
$c(K_2Cr_2O_7)$=0,025 mol/L, $f(K_2Cr_2O_7)$=1,0204				

Tablica 3.3. Rezultati utjecaja vodikovog peroksida izračunati za različite molarne koncentracijske omjere za početnu koncentraciju Fe^{3+} od 27 mg/L, ali bez dodatka Fe^{3+} pri pH=4,04.

Fe^{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	3,00	30,47	29,10	75,96
1:10			29,00	96,37
1:20			28,85	120,18
1:30			28,10	161,00
1:40			27,50	195,01
$c(K_2Cr_2O_7)$=0,025 mol/L, $f(K_2Cr_2O_7)$=1,0204				

Tablica 3.4. Rezultati utjecaja Fe^{3+} pri pH=4,04.

$\gamma(Fe^{3+})$, mg/L	Titracija			*KPK*e, mg O_2/L
	$V_{uzorka,}$, mL	*V*($K_2Cr_2O_7$), mL		
		Slijepa proba	Uzorak	
9	3,00	30,47	30,45	0,68
18			30,40	2,72
27			30,35	4,76
36			30,30	6,80
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^{3+}:H_2O_2

U tablici 3.5. prikazani su rezultati utjecaja pH pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}:H_2O_2 za početnu koncentraciju Fe^{3+} od 9 mg/L te izračunate vrijednosti $KPK_{Cr,e}$ i α.

Tablica 3.5. Rezultati utjecaja pH pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}:H_2O_2 za početnu koncentraciju Fe^{3+} od 9 mg/L.

Fe^{3+}:H_2O_2	Titracija			*KPK*e, mg O_2/L	α, %	pH_o	pH_e
	$V_{uzorka,}$, mL	*V*($K_2Cr_2O_7$), mL					
		Slijepa proba	Uzorak				
$pH_o \approx 3$							
1:5	3,00	30,83	23,10	475,146	4,18	3,03	2,99
1:10			23,58	446,46	9,97	3,04	3,00
1:20			23,17	471,04	5,01	3,01	2,90
1:30			21,87	550,91	-11,10	3,03	2,89
$pH_o \approx 4$							
1:5	3,00	30,83	24,23	405,50	18,23	4,04	3,47
1:10			23,97	421,89	14,92	4,04	3,44
1:20			23,70	438,27	11,62	4,04	3,33
1:30			23,13	473,09	4,60	4,04	3,62
c($K_2Cr_2O_7$)=0,025 mol/L, *f*($K_2Cr_2O_7$)=0,9216							

3.2.3. Rezultati određivanja optimalnog omjera Fe^{3+}:H_2O_2 pri različitim početnim koncentracijama Fe^{3+} - utjecaj koncentracije Fe^{3+}

U tablici 3.6. prikazani su rezultati utjecaja koncentracije Fe^{3+} pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}:H_2O_2 i optimalnom pH te izračunate vrijednosti $KPK_{Cr,e}$ i α.

Tablica 3.6. Rezultati utjecaja koncentracije Fe^{3+} pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}:H_2O_2 i optimalnom pH.

Fe^{3+}:H_2O_2	Titracija			KPK_e, mg O_2/L	α, %	pH_o	pH_e
	V_{uzorka}, mL	$V(K_2Cr_2O_7)$, mL					
		Slijepa proba	Uzorak				
$\gamma_o(Fe^{3+})$ = 9 mg/L							
1:5	3,00	30,83	24,23	405,50	18,23	4,04	3,47
1:10			23,97	421,89	14,92		3,44
1:20			23,70	438,27	11,62		3,33
1:30			23,13	473,09	4,60		3,62
$\gamma_o(Fe^{3+})$ = 18 mg/L							
1:5	3,00	30,83	24,30	401,41	19,05	4,04	3,02
1:10			24,40	395,26	20,29		3,07
1:20			25,53	325,63	34,33		3,20
1:30			25,97	299,01	39,70		3,02
$\gamma_o(Fe^{3+})$ = 27 mg/L							
1:5	3,00	30,83	24,73	374,78	24,42	4,04	3,08
1:10			24,93	362,50	26,90		2,90
1:20			25,73	313,34	36,81		3,10
1:30			26,13	288,77	41,77		3,18
$\gamma_o(Fe^{3+})$ = 36 mg/L							
1:5	3,00	30,83	24,30	403,83	18,56	4,04	2,81
1:10			25,17	348,28	29,77		2,85
1:20			24,70	376,83	24,01		2,82
1:30			23,73	436,22	12,03		2,93
$c(K_2Cr_2O_7)$=0,025 mol/L, $f(K_2Cr_2O_7)$=0,9216							

3.2.4. Rezultati utjecaja vremena kontakta

Rezultati utjecaja vremena kontakta pri optimalnom molarnom koncentracijskom omjeru Fe^{3+}:H_2O_2=1:30, pH_o=4,01 i γ_o (Fe^{3+})=18 mg/L prikazani su u tablici 3.7.

Tablica 3.7. Rezultati utjecaja vremena kontakta pri optimalnom Fe^{3+}:H_2O_2=1:30, pH_o=4,01 i γ_o (Fe^{3+})=18 mg/L.

t, min	Titracija			*KPK*$_t$, mg O_2/L	α, %	pH_t
	$V_{uzorka,}$, mL	V($K_2Cr_2O_7$), mL				
		Slijepa proba	Uzorak			
0	2,00	30,00	23,65	610,55	-	4,01
10			23,40	634,59	-3,94	3,07
20			23,60	615,36	-0,79	3,07
30			24,00	576,90	5,51	3,07
40			24,50	528,83	13,39	3,07
50			25,00	480,75	21,26	3,05
70			26,00	384,60	37,01	3,03
90			26,95	293,26	51,97	3,01
120			27,30	259,61	57,48	3,00
c($K_2Cr_2O_7$)=0,025 mol/L, *f*($K_2Cr_2O_7$)=0,9615						

4. RASPRAVA

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

Sastav otpada i starost saniranog odlagališta Bikarac utječu na fizikalno-kemijske karakteristike procjedne vode. 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)[31] 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	1444,96	100,00	700,00
N po Kjeldahlu	mg/L	264,32	15,00	50,00
Amonijakalni dušik	mg/L	191,97	5	-

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

Izmjerena pH vrijednost uzorka procjedne vode je 9,06 i malo je izvan intervala za ispust u površinske vode prema Pravilniku te je potrebna njena neutralizacija, dok je

unutar intervala za ispust u sustav javne odvodnje. Općenito, pH>7,5 ukazuje da je procjedna voda porijeklom iz stabiliziranog starog odlagališta.

Električna provodnost je direktan pokazatelj prisustva tvari koje provode električnu struju, najčešće anorganskog porijekla. Izmjerena visoka vrijednost električne provodnosti od 9,55 mS/cm ukazuje na prisutnosti različitih soli.

Izmjerena vrijednost mutnoće uzorka procjedne vode je 3,79 NTU, što ukazuje na niski sadržaj koloidnih tvari.

BPK_5 je mjera biorazgradljivih organskih tvari u procjednoj vodi i ukazuje na starost odlagališta otpada, pri čemu BPK_5 opada s vremenom. Izmjerena vrijednost BPK_5 je 22,12 mg O_2/L, što je malo više od maksimalno dopuštene vrijednosti prema Pravilniku za ispust u površinske vode, dok je ispod vrijednosti za ispust u sustav javne odvodnje. Za mlada odlagališta, BPK_5 vrijednost je 2000-30000 mg O_2/L, a za stara odlagališta, 100-200 mg O_2/L.

KPK_{Cr} predstavlja količinu svih organskih i anorganskih tvari u uzorku koji su podložni oksidaciji. Određena KPK_{Cr} vrijednost je 1444,96 mg O_2/L što je znatno iznad maksimalno dopuštene vrijednosti prema Pravilniku za ispust u sustav javne odvodnje i površinske vode te ukazuje na potrebu obrade procjedne vode.

Omjer BPK_5/KPK_{Cr} predstavlja razinu biorazgradljivosti i opisuje stupanj biološke razgradnje te daje informacije o starosti odlagališta. Omjer BPK_5/KPK_{Cr} za analiziranu procjednu vodu iznosi 0,015 što ukazuje da procjedne vode sadrže biološki nerazgradljive tvari te pokazuje da je uzorak procjedne vode prikupljen s odlagališta starog više od 10 godina.[32]

Dušik po Kjeldahlu predstavlja organski i amonijakalni dušik (ne uključuje nitrate i nitrite). Određena vrijednost od 264,32 mg N/L je iznad maksimalno dopuštene vrijednosti prema Pravilniku za ispust u sustav javne odvodnje i površinske vode te ukazuje na potrebu obrade procjedne vode.

Biorazgradnjom složenih organskih molekula i organskog dušika nastaju amonijevi ioni. Određena vrijednost amonijakalnog dušika je 191,97 mg N/L. Ovo ukazuje da u uzorku ima malo organskog dušika temeljem rezultata dobivenih određivanjem N po Kjeldahlu.

Usporedba vrijednosti ispitivanih parametara procjedne vode s vrijednostima pokazatelja na temelju kojih se provodi klasifikacija procjednih voda prema starosti odlagališta ukazuje da je prema vrijednosti pH i BPK_5/KPK odlagalište Bikarac

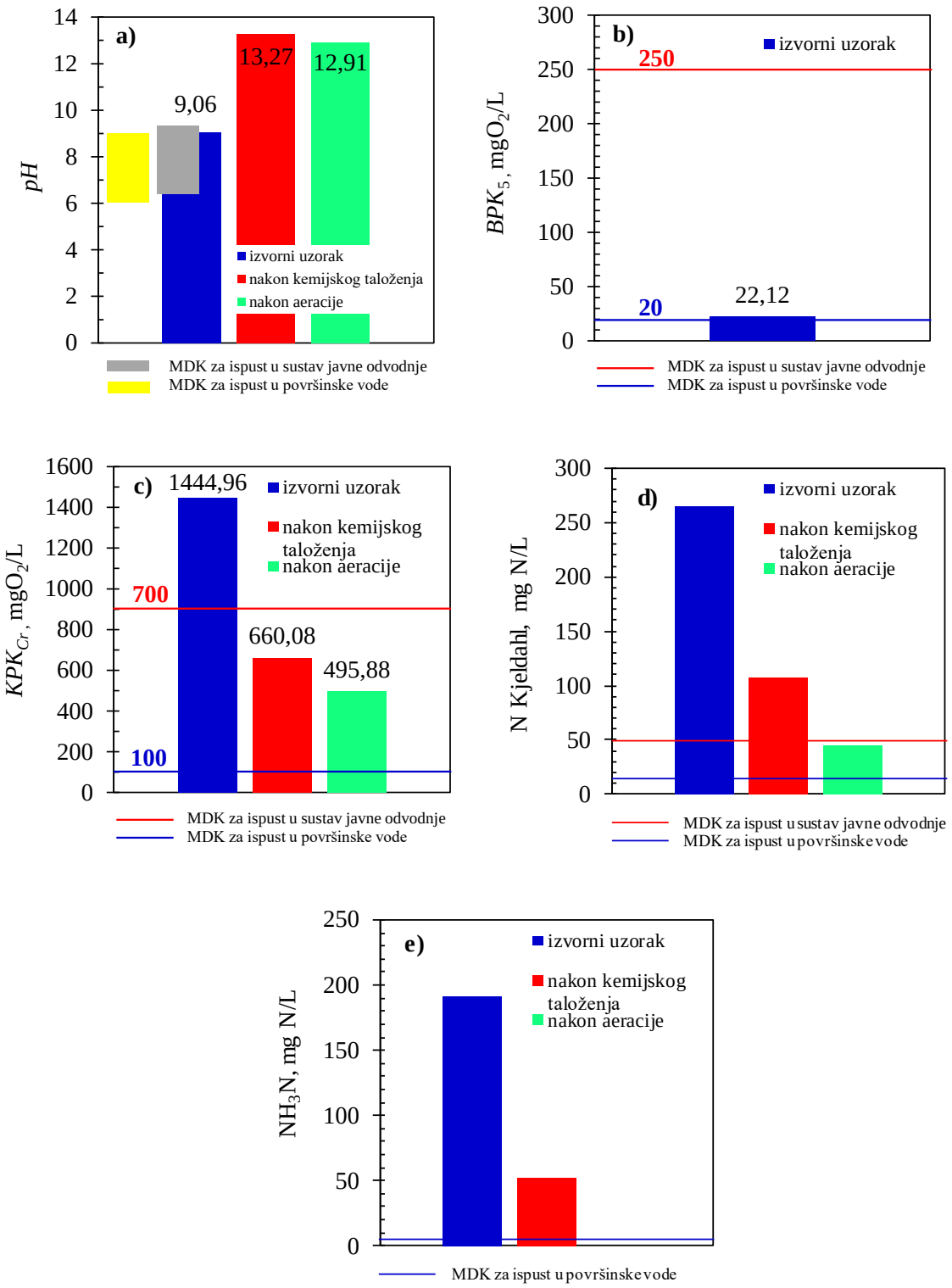
stabilizirano, staro odlagalište otpada, dok je prema vrijednosti KPK_{Cr} odlagalište u prijelaznoj fazi iz srednje starosne dobi prema starosnoj/stabilnoj.[32]

Dakle, temeljem analiziranih parametara prikazanih u tablici 4.1. otpad s odlagališta Bikarac je prošao kroz četiri uzastopne faze, aerobnu, acetogenu, metanogenu i stabilizacijsku te se klasificira u stabilizirano/staro odlagalište otpada. Budući da su svi analizirani parametri prikazani u tablici 4.1. koji su propisani Pravilnikom iznad MDK vrijednosti za ispust procjedne vode u površinske vode ili u sustav javne odvodnje, procjednu vodu je potrebno na odgovarajući način obraditi prije ispusta. Odabir metode obrade trebao bi se temeljiti na smanjenju parametara koji su iznad dopuštenih vrijednosti prema Pravilniku. Budući da procjedna voda uglavnom sadrži biološki nerazgradljive organske spojeve te amonijakalni dušik preporučuju se fizikalno-kemijske metode obrade u kombinaciji s naprednim oksidacijskim procesima. Stoga su odabrane metode obrade procjedne vode kemijsko taloženje, aeracija i Fenton sličan proces.

4.2. Analiza obrade procjedne vode kemijskim taloženjem i aeracijom

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

Rezultati ukazuju da kemijsko taloženje 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 su dodatka vapna. Boja uzorka se promijenila iz tamno smeđe u bistru žuto-narančastu budući da vapno pogoduje uklanjanju otopljenih 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 pričvrste te istalože. Također se i mutnoća uzorka smanjila u odnosu na početni uzorak.



Slika 4.1. Usporedba rezultata izvornog uzorka, nakon kemijskog taloženja 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 a) izvornog uzorka procjedne vode, b) nakon kemijskog taloženja i c) nakon kemijskog taloženja i aeracije.

Uočeno je i značajno smanjenje KPK_{Cr} za 54,32% kao posljedica uklanjanja koloidnih organskih tvari kemijskim taloženjem te još za 24,88% 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 kemijskog taloženja. 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 uklanjanje 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.

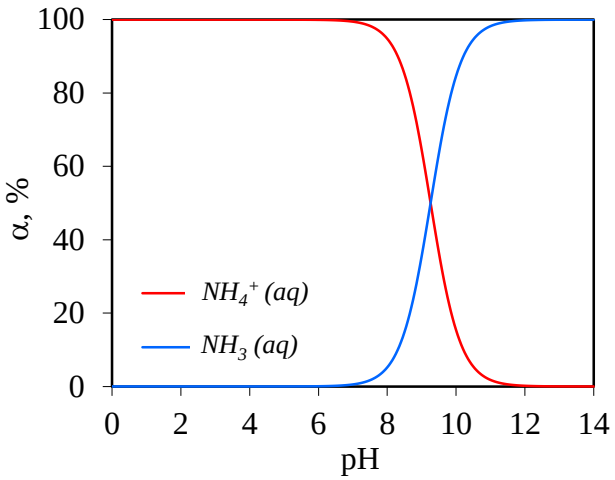
Na proces uklanjanja amonijaka aeracijom značajno utječe pH vrijednost otopine, pri čemu amonijak može biti prisutan u obliku dvije specije, $NH_4^+(aq)$ i $NH_3(aq)$. Reakcija hidrolize prikazana je jednadžbom:[33]

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

Ukupna koncentracija amonijaka, c_T dana je sljedećom jednadžbom:

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

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 emisije plina u atmosferu. Stoga je nužna obrada plina s kiselinom, čime se povećavaju operativni troškovi obrade procjednih voda zbog utroška kemikalija. Drugo ograničenje ovog postupka je potreba za podešavanjem pH obrađene otpadne vode prije ispuštanja ili daljnje obrade.

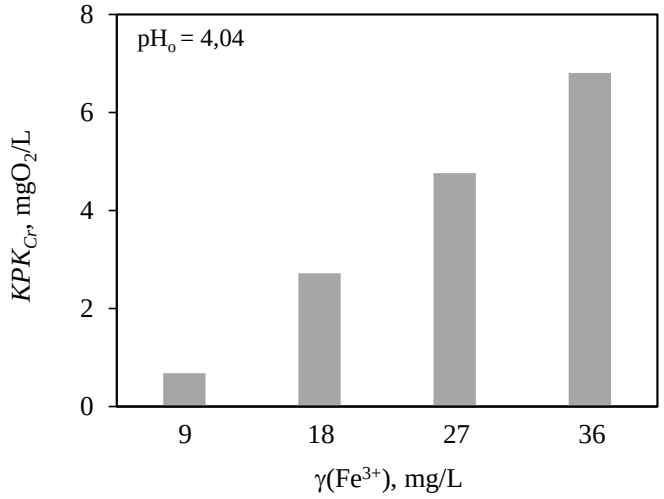
Obradom procjedne vode postupcima kemijskog taloženja i aeracijom uočava se da se procjedna voda nakon neutralizacije može ispustiti u sustav javne odvodnje, međutim za ispust u površinske vode potrebno je KPK_{Cr} vrijednost dobivenu nakon obrade u iznosu od 495,88 mg O_2/L spustiti ispod MDK vrijednosti od 100 mg O_2/L, što će se nastojati postići primjenom Fenton sličnog procesa.

4.3. Analiza obrade procjedne vode Fenton sličnim procesom

Optimizacija razgradnje nerazgradljivih organskih tvari u procjednoj vodi primjenom Fenton sličnog procesa praćena je preko utjecaja pH, koncentracije Fe^{3+} i H_2O_2 te vremena kontakta pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}:H_2O_2 od 1:5 do 1:40. Učinkovitost razgradnje praćena je preko kemijske potrošnje kisika, KPK_{Cr}.

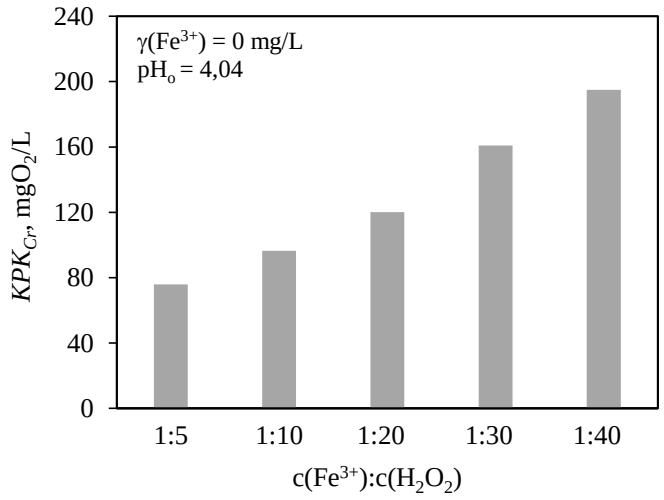
4.3.1. Utjecaj Fenton sličnog reagensa na porast KPK_{Cr}

U cilju optimiziranja Fenton sličnog procesa iznimno je bitno utvrditi utječe li i u kolikoj mjeri dodatak Fenton sličnog reagensa na porast KPK_{Cr}. U tu svrhu, rezultati utjecaja različitih koncentracija Fe^{3+}, različitih koncentracija H_2O_2 pri konstantnoj koncentraciji Fe^{3+} i smjese Fe^{3+}:H_2O_2 odnosno Fenton sličnog reagensa pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima prikazani su na slikama 4.4.-4.6.



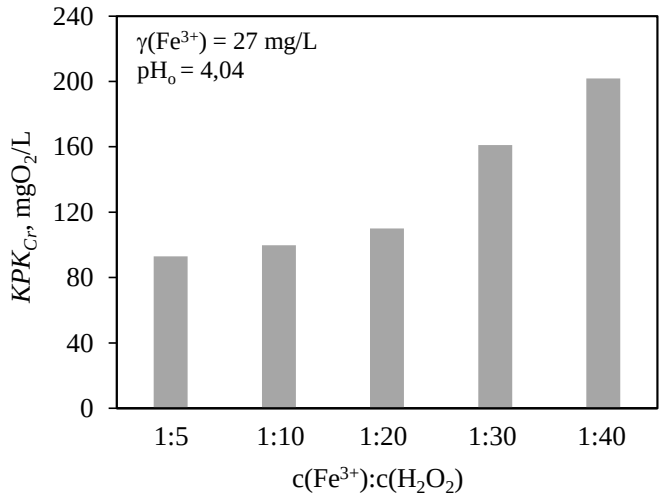
Slika 4.4. Utjecaj koncentracije Fe^{3+} na porast KPK_{Cr} pri pH_o=4.04.

Rezultati prikazani na slici 4.4. ukazuju na porast KPK_{Cr} vrijednosti s porastom koncentracije Fe^{3+}. Budući da se željezo nalazi u maksimalnom stupnju oksidacije +3, tijekom određivanja KPK_{Cr} ne bi smjelo dolaziti do potrošnje kalijeva bikromata na njegovu oksidaciju. Iz dobivenih rezultata se uočava da je utjecaj Fe^{3+} na porast KPK_{Cr} beznačajan, svega 6,8 mg O_2/L za koncentraciju Fe^{3+} od 36 mg/L.



Slika 4.5. Utjecaj koncentracije H_2O_2 na porast KPK_{Cr} pri pH_o=4.04.

Utjecaj koncentracije H_2O_2 na porast KPK_{Cr} pri pH_o=4,04 ispitan je za različite molarne koncentracijske omjere Fe^{3+}:H_2O_2 uz uvjet kao da je početna koncentracija željeza 27 mg/L, ali bez dodatka željeza (slika 4.5.). Rezultati ukazuju da porast koncentracije H_2O_2 ima značajan utjecaj na porast KPK_{Cr}. Iako je vodikov peroksid i oksidans i reducens, tijekom određivanja KPK_{Cr} bikromatnom metodom dolazi do njegove oksidacije s jačim oksidacijskim sredstvom, kalijevim bikromatom što ima za posljedicu porast KPK_{Cr}.



Slika 4.6. Utjecaj dodatka Fenton sličnog reagensa na porast KPK_{Cr} pri pH_o=4,04 i različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}:H_2O_2.

Rezultati prikazani na slici 4.6. ukazuju da veći dodatak Fenton sličnog reagensa ima za posljedicu veći porast KPK_{Cr} vrijednosti. Rezultati KPK_{Cr} su malo veći u odnosu na rezultate prikazane na slici 4.5. što je posljedica reakcija konstituenata Fenton sličnog reagensa i nastajanja Fe^{2+} koji dodatno doprinose povećanju KPK_{Cr}. Ovo ukazuje da H_2O_2 ima najveći utjecaj na porast KPK_{Cr}. G. V. Cavallini i suradnici su u svom istraživanju također potvrdili da porast dodatka vodikovog peroksida direktno utječe na porast KPK_{Cr} vrijednosti.[34]

Dobiveni rezultati su značajni za optimizaciju procesa razgradnje procjedne vode primjenom Fenton sličnog procesa, budući da je cilj rada smanjiti početnu KPK_{Cr} 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_{Cr} računati u odnosu na početnu KPK_{Cr} vrijednost procjedne vode. Eventualni negativni rezultati učinkovitosti smanjenja KPK_{Cr} bit će pokazatelji da je veći doprinos porasta KPK_{Cr} zbog dodatka Fenton sličnog reagensa nego njegovog djelovanja na razgradnju organskih tvari, odnosno smanjenja KPK_{Cr} vrijednosti.

4.3.2. Analiza rezultata određivanja optimalnog pH pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}:H_2O_2

Određivanje optimalnog pH jedan je od ključnih parametara budući da pH vrijednost medija izravno utječe na stvaranje slobodnih hidroksilnih radikala, a time i na učinkovitost razgradnje organskih nerazgradljivih tvari u procjednoj vodi.

U cilju određivanja optimalnog pH, učinkovitost smanjenja KPK_{Cr} je praćena pri pH=3 i pH=4 budući da je poznato da pri pH<3, slobodni hidroksilni radikali reagiraju s H^+ prema reakciji (4-3) pri čemu dolazi do reakcija terminacije slobodnih hidroksilnih radikala. Također, vodikov peroksid može reagirati s H^+ pri čemu nastaju stabilni oksonium ioni ($H_3O_2^+$) prema reakciji (4-4) što uzrokuje smanjuje nastajanja hidroksilnih radikala te posljedično utječe i na učinkovitost smanjenja KPK_{Cr}.[35]

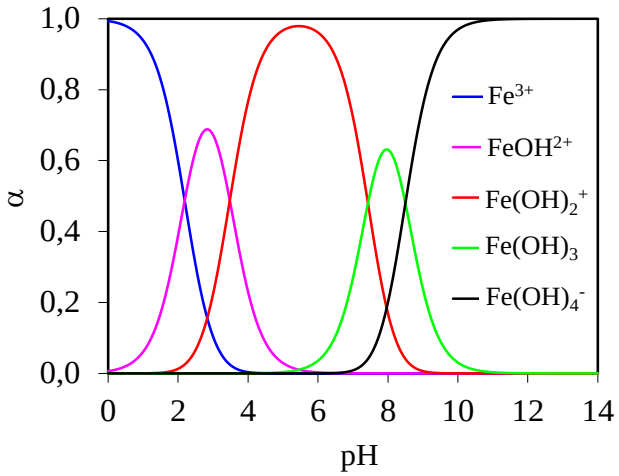
$$\cdot OH + H^+ \rightarrow H_2O \quad (4\text{-}3)$$

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

Pri pH>4 vodikov peroksid je manje stabilan te dolazi do njegove autodekompozicije na kisik i vodu prema reakciji:[36]

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad (4\text{-}5)$$

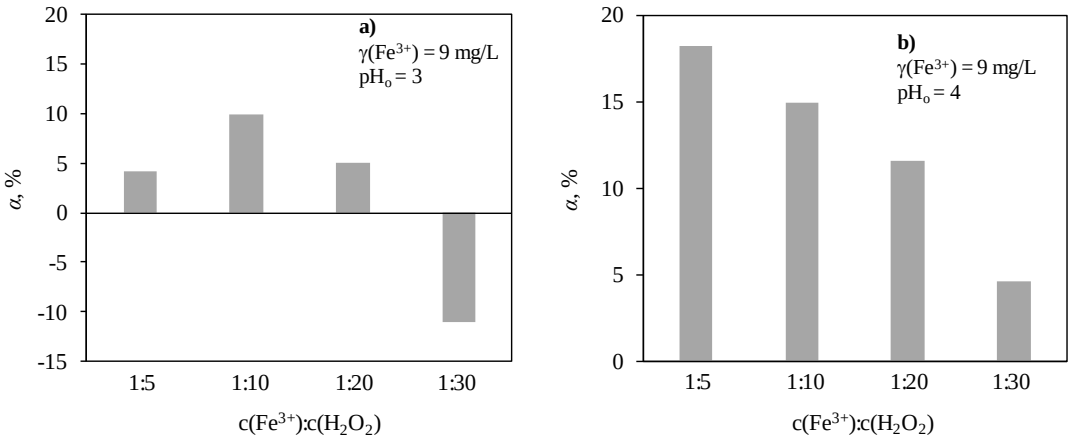
Pri pH>4 dolazi do stvaranja Fe^{3+} hidroksi specija, a pri pH>6 i do taloženja $Fe(OH)_3$ čime se smanjuje stvaranje slobodnih hidroksilnih radikala, što smanjuje učinkovitost Fenton sličnog procesa. Specije Fe^{3+} u ovisnosti o pH prikazane su na slici 4.7.



Slika 4.7. Specije Fe^{3+} u ovisnosti o pH.

Pri pH=2 dominantna specija je Fe^{3+}, pri pH=3 $FeOH^{2+}$, a pri pH=4 i pH=5 $Fe(OH)_2^+$. Pri pH>6 dolazi do taloženja željeza u obliku hidroksida, a istaložene specije se smatraju nereaktivnim u Fenton sličnom procesu. Prema Mofradu i suradnicima, kod Fenton sličnog procesa pri niskim pH vrijednostima, reakcija između Fe^{3+} i H_2O_2 je inhibirana dok se pri pH>4 željezo taloži te nije dostupno za Fenton sličnu reakciju.[37]

Na slici 4.8. prikazan je utjecaj pH vrijednosti na učinkovitost smanjenja KPK_{Cr} pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fenton sličnog reagensa i konstantnoj koncentraciji Fe^{3+}.



Slika 4.8. Utjecaj pH na učinkovitost smanjenja KPK_{Cr} pri konstantnoj koncentraciji Fe^{3+} i različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}:H_2O_2 za a) pH_o=3 i b) pH_o=4.

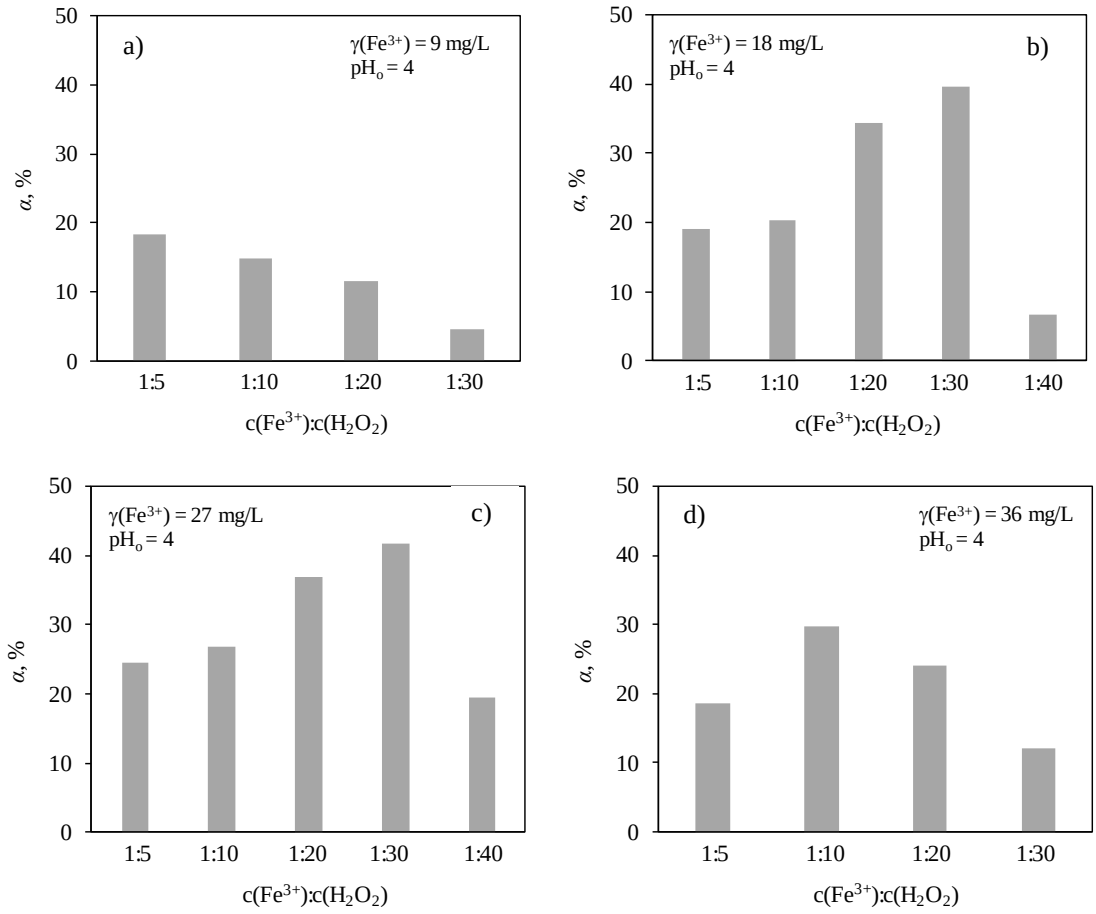
Rezultati pokazuju da pri pH_o=3 s porastom molarnog koncentracijskog omjera do 1:10 raste učinkovitost smanjenja KPK_{Cr}, a daljnjim porastom opada te pri molarnom koncentracijskom omjeru 1:30 poprima negativnu vrijednost zbog velikog dodatka H_2O_2 (slika 4.8. a). Pri pH_o=4 s porastom molarnih koncentracijskih omjera učinkovitost smanjenja KPK_{Cr} opada. Maksimalna učinkovitost smanjenja KPK_{Cr} u iznosu od 18% postignuta je pri pH_o=4 i molarnom koncentracijskom omjeru, Fe^{3+}:H_2O_2=1:5. Optimalni pH=4 za Fenton sličan proces potvrdili su i Kim i suradnici, što je u skladu s dobivenim rezultatima.[38] Stoga su se sva daljnja ispitivanja provodila pri optimalnom pH=4.

4.3.3. Analiza rezultata određivanja optimalnog omjera Fe^{3+}:H_2O_2 pri različitim početnim koncentracijama Fe^{3+}

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^{3+} te kao utjecaj dodatka Fe^{3+} pri konstantnoj koncentraciji vodikovog peroksida. Utjecaj koncentracije Fe^{3+} (9, 18, 27 i 36 mg/L) praćen je pri optimalnom pH≈4, pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}:H_2O_2 (1:5, 1:10, 1:20, 1:30 i 1:40).

4.3.3.1. Utjecaj koncentracije H_2O_2

Određivanje optimalne koncentracije H_2O_2 bitan je parametar budući da hidroksilni radikali stupaju u reakciju s organskim tvarima u procjednoj vodi, a time i njihova koncentracija utječe na učinkovitost razgradnje organskih tvari. Na slici 4.9. je prikazan utjecaj koncentracije H_2O_2 na učinkovitost smanjenja KPK_{Cr} za različite molarne koncentracijske omjere Fenton sličnog reagensa pri konstantnoj koncentraciji Fe^{3+} i optimalnom pH=4.



Slika 4.9. Utjecaj koncentracije H_2O_2 na učinkovitost smanjenja KPK_{Cr} za različite molarne koncentracijske omjere Fenton sličnog reagensa pri optimalnom pH=4 i konstantnim koncentracijama Fe^{3+} od a) 9 mg/L, b) 18 mg/L, c) 27 mg/L i d) 36 mg/L.

Sa slike 4.9.a se uočava da za koncentraciju Fe^{3+} od 9 mg/L dolazi do kontinuiranog pada učinkovitosti smanjenja KPK_{Cr}, dok za ostale koncentracije Fe^{3+} (slika 4.9.b,c,d) s porastom molarnog koncentracijskog omjera dolazi do porasta, a potom pada učinkovitosti smanjenja KPK_{Cr}. Porast učinkovitosti smanjenja KPK_{Cr}

pripisuje se porastu količine slobodnih hidroksilnih radikala zbog porasta koncentracije H_2O_2. Pad učinkovitosti s porastom dodatka H_2O_2 ukazuje da je dodatak H_2O_2 dosegnuo kritičnu vrijednost te daljnji dodatak H_2O_2 ima za posljedicu pad učinkovitosti smanjenja KPK_{Cr}. Kritična vrijednost dodatka H_2O_2 za koncentracije Fe^{3+} od 9, 18, 27 i 36 mg/L postignuta je za molarne koncentracijske omjere 1:5, 1:30, 1:30 i 1:10. 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 pri visokim koncentracijama hidroksilnih radikala, a prikazan je slijedećim reakcijama:[35]

$$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO\cdot_2 \quad (4\text{-}6)$$

$$HO_2\cdot + \cdot OH \rightarrow H_2O + O_2 \quad (4\text{-}7)$$

$$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2 \quad (4\text{-}8)$$

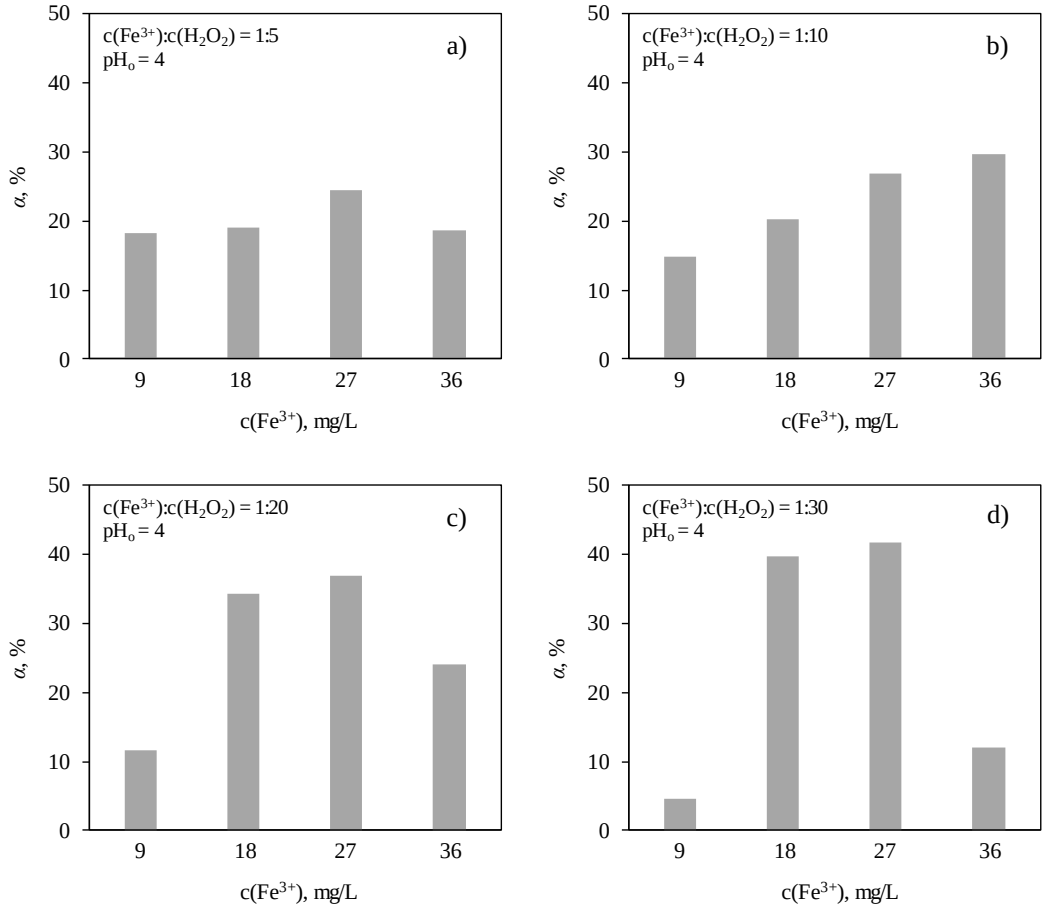
$$H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow HO\cdot_2 + H_2O^+ \quad (4\text{-}9)$$

Pri svim uvjetima eksperimenta ne uočava se negativan utjecaj Fenton sličnog reagensa na učinkovitost smanjenja KPK_{Cr}. Pri optimalnom pH=4 i koncentraciji Fe^{3+} od 27 mg/L te molarnom koncentracijskom omjeru Fenton sličnog reagensa od 1:30 (slika 4.9.c) uočava se najveća učinkovitost smanjenja KPK_{Cr} vrijednosti u iznosu od 41,77%. Međutim, pri optimalnom pH=4 i koncentraciji Fe^{3+} od 18 mg/L te molarnom koncentracijskom omjeru Fenton sličnog reagensa od 1:30 (slika 4.9.b) postiže se slična učinkovitost smanjenja KPK_{Cr} vrijednosti u iznosu od 39,70%, što je optimalnije budući da se koristi manja koncentracija Fe^{3+}, a imajući u vidu da je MDK za ukupno željezo 10 mg/L za ispust vode u sustav javne odvodnje.[31]

Primjena Fenton sličnog procesa nakon kemijskog taloženja i aeracije doprinijela je smanjenju KPK_{Cr}, ali se nije dostigla vrijednost ispod MDK za ispust vode u površinske vode. Ovo ukazuje da bi se procjedna voda trebala razrijediti prije obrade budući da je Fenton sličan proces učinkovit za niske početne vrijednosti KPK_{Cr}.

4.3.3.2. Utjecaj koncentracije Fe^{3+}

Utjecaj koncentracije Fe^{3+} (9, 18, 27 i 36 mg/L) na učinkovitost smanjenja KPK_{Cr} ispitana je pri optimalnom pH=4 za četiri molarna koncentracijska omjera Fenton sličnog reagensa (1:5, 1:10, 1:20 i 1:30), a rezultati su prikazani na slici 4.10.



Slika 4.10. Utjecaj koncentracije Fe^{3+} na učinkovitost smanjenja KPK_{Cr} pri optimalnom pH=4 i konstantnim molarnim koncentracijskim omjerima Fenton sličnog reagensa od a) 1:5, b) 1:10, c) 1:20 i d) 1:30.

Treba naglasiti da za bilo koju koncentraciju Fe^{3+} molarni koncentracijski omjer je konstantan te bi bilo za očekivati da će učinkovitost smanjenja KPK_{Cr} biti ista, neovisno o količini dodanog željeza. Međutim, uočava se da s porastom koncentracije Fe^{3+} do 27 mg/L raste učinkovitost smanjenja KPK_{Cr} za sve ispitivane molarne koncentracijske omjere Fenton sličnog reagensa osim za omjer 1:10, a potom se smanjuje jer se prekoračila kritična koncentracija za navedeni omjer. Za omjer 1:10 nije se postigla kritična koncentracija Fe^{3+}.

Budući da željezo katalizira reakciju dekompozicije vodikovog peroksida, porast njegove koncentracije ima za posljedicu porast koncentracije slobodnih hidroksilnih radikala, a time i porast učinkovitosti smanjenja KPK_{Cr}. Međutim kada se prekorači optimalna koncentracija Fe^{3+}, dolazi do reakcije između Fe^{3+} i slobodnih hidroksilnih radikala (4-10), kao i nastalih Fe^{2+} i hidroperoksilnih radikala (4-11) što uzrokuje smanjenje učinkovitosti Fenton sličnog procesa.[37]

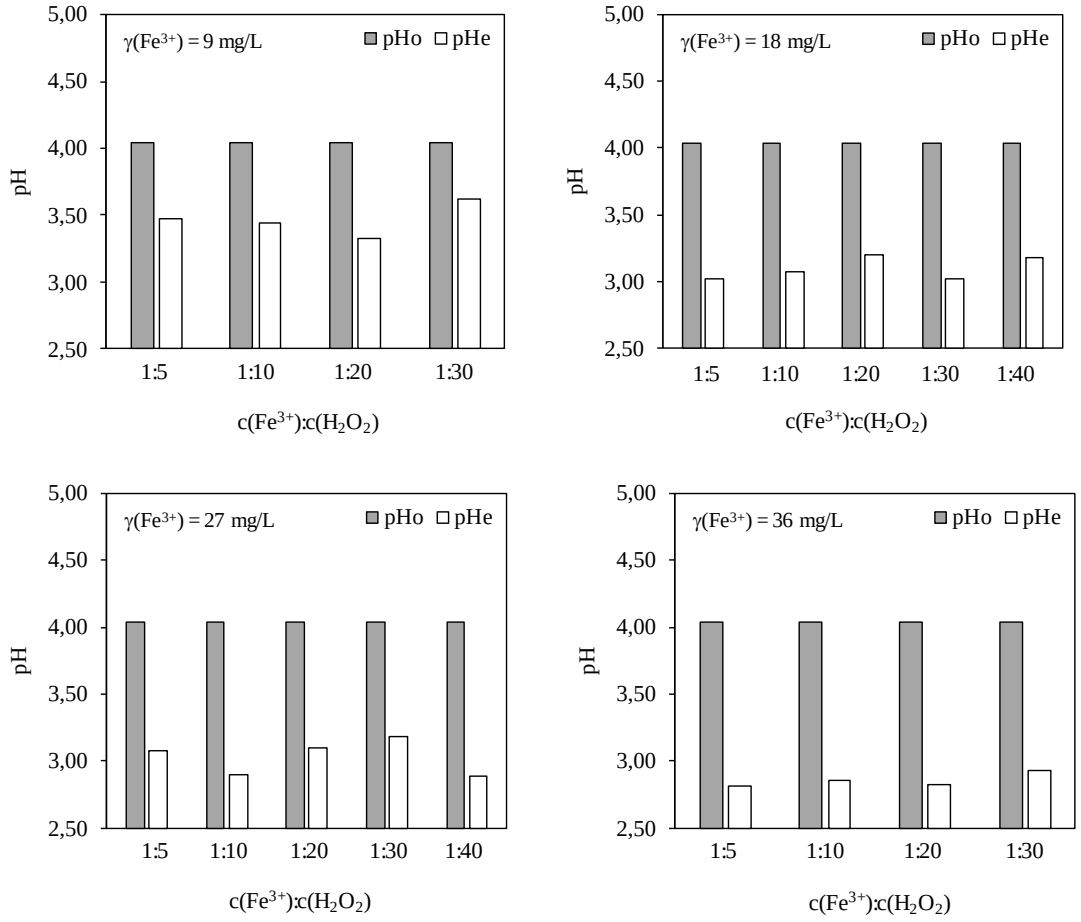
$$Fe^{2+} + \cdot OH \rightarrow OH^- + Fe^{3+} \quad (4\text{-}10)$$

$$Fe^{3+} + HO_2 \cdot + H^+ \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \quad (4\text{-}11)$$

Uočava se da je koncentracija Fe^{3+} bitan parametar koji utječe na učinkovitost smanjenja KPK_{Cr}. Ovi rezultati potvrđuju da je koncentracija Fe^{3+} od 27 mg/L optimalna za sve molarne koncentracijske omjere Fenton sličnog reagensa, dok se za omjer 1:10 nije mogla odrediti budući da nije dostigla kritičnu vrijednost. Budući da je prema slici 4.10 razlika učinkovitosti smanjenja KPK_{Cr} za koncentracije Fe^{3+} od 18 i 27 mg/L neznatna, odabire se manja koncentracija kao optimalna.

4.3.3.3. Analiza praćenja promjene pH tijekom određivanja optimalnog omjera Fe^{3+}:H_2O_2 pri različitim koncentracijama Fe^{3+}

Pri ispitivanju utjecaja molarnog koncentracijskog omjera Fenton sličnog reagensa pri različitim koncentracijama Fe^{3+} izmjerene su ravnotežne pH_e vrijednosti otopina nakon provedenog procesa i prikazane su na slici 4.11.

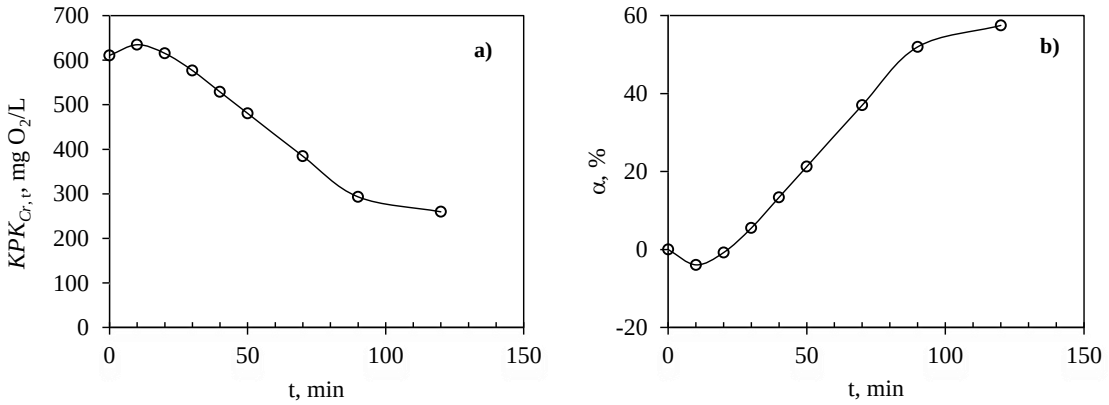


Slika 4.11. Promjene pH vrijednosti za različite molarne koncentracijske omjere Fenton sličnog reagensa i različite koncentracije Fe^{3+}.

Sa slike se uočava isti trend promjene ravnotežne pH_e vrijednosti neovisno o molarnim koncentracijskim omjerima Fe^{3+}:H_2O_2 i koncentraciji Fe^{3+}. Smanjenje pH vrijednosti raste s porastom koncentracije Fe^{3+}, a time i učinkovitosti smanjenja KPK_{Cr}, što je vjerojatno posljedica nastajanja jednostavnijih kiselina tijekom razgradnje složenijih organskih tvari.

4.3.4. Analiza utjecaja vremena kontakta

Ispitivanje utjecaja vremena kontakta na učinkovitost smanjenja KPK_{Cr} provedeno je pri optimalnim uvjetima pH=4 i molarnom koncentracijskom omjeru Fe^{3+}:H_2O_2=1:30 te koncentraciji Fe^{3+} od 18 mg/L, a dobiveni rezultati su prikazani na slici 4.12.



Slika 4.12. Utjecaj vremena kontakta na: a) promjenu KPK_{Cr} i b) učinkovitost smanjenja KPK_{Cr}.

Rezultati na slici 4.12.a ukazuju da s porastom vremena kontakta KPK_{Cr} raste do 10. minute, a potom opada do postizanja konstantne vrijednosti od 259 mg O_2/L. Učinkovitost smanjenja KPK_{Cr} s porastom vremena kontakta prvo opada, a potom raste (slika 4.12.b). Negativne vrijednosti učinkovitosti do 10. minute posljedica su porasta KPK_{Cr} zbog dodatka Fenton sličnog reagensa. Pozitivne vrijednosti se uočavaju nakon 20 minuta provedbe procesa, a nakon 120 minuta postiže se stalna maksimalna vrijednost od 58%.

4.3.4.1. Kinetička analiza

Kinetika razgradnje procjedne vode primjenom Fenton sličnog procesa ubraja se u homogene složene reakcije pri čemu se istodobno odvija više paralelnih (jedna tvar reagira istodobno u dva ili više procesa, dajući više reakcijskih produkata) i uzastopnih (produkt jedne reakcije je reaktant druge reakcije) reakcija. Budući da je u Fenton sličnom procesu nastajanje slobodnih hidroksilnih radikala inicirano katalizatorom, Fe^{3+}, stoga će brzina kemijske reakcije ovisiti i o koncentraciji katalizatora. Iako je reakcijski mehanizam razgradnje organskih tvari iz procjedne vode primjenom Fenton

sličnog procesa složen, kinetika može biti jednostavna. Stoga za kinetičku obradu složenih procesa treba uvesti određene aproksimacije. Najjednostavnija aproksimacija je pretpostavka da reakcijski mehanizam slijedi kinetiku prvog ili drugog reda. Budući da brzina reakcije nultog reda ne ovisi o koncentraciji reaktanta, što nije slučaj za proces razgradnje organskih tvari iz procjedne vode primjenom Fenton sličnog reagensa, ona je isključena iz razmatranja.[39-42]

Budući da je koncentraciju slobodnih hidroksilnih radikala nastalih katalitičkom reakcijom razgradnje H_2O_2 teško odrediti, razgradnja organskih tvari prikazuje se sljedećom reakcijom:[43]

$$OT + \cdot OH \xrightarrow{k_1} oksidacijski\ produkti \tag{4-12}$$

gdje je:

OT – organska tvar.

Stoga se brzina razgradnje *OT* može prikazati diferencijalnom jednadžbom:

$$\frac{-d[OT]}{dt} = k_1 \cdot [OT] \cdot [\cdot OH] \tag{4-13}$$

Koncentracija *OT* mijenja se za infinitezimalni iznos *d*[*OT*] u infinitezimalnom vremenskom intervalu *dt*, stoga izraz (4-13) predstavlja trenutnu brzinu razgradnje *OT* u nekom vremenu *t*. Negativan predznak je zbog smanjenja koncentracije *OT* s vremenom.

Budući da slobodni hidroksilni radikali sudjeluju i u popratnim reakcijama koje se ne odnose na razgradnju *OT*, prikazani su ukupnom reakcijom:

$$S + \cdot OH \xrightarrow{k_S} produkti \tag{4-14}$$

gdje je:

S - sve komponente osim *OT* u reakcijskoj smjesi koje reagiraju s hidroksilnim radikalima.

Uzimajući u obzir reakciju (4-14), brzina promjene koncentracije slobodnih hidroksilnih radikala pri optimalnom pH prikazana je jednadžbom:

$$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = k_2 \cdot [H_2O_2] \cdot [Fe^{2+}] + k_3 \cdot [Fe(OH)^{2+}] - k_1 \cdot [OT] \cdot [\cdot OH] - k_S \cdot [S] \cdot [\cdot OH] \quad (4\text{-}15)$$

gdje su k_1, k_2, k_3 i k_S konstante kemijskih reakcija (4-12), (4-14) te (1-10) prikazane u Općem dijelu rada.

Uz pretpostavku da je koncentracija slobodnih hidroksilnih radikala konstantna, jednadžba (4-15) može se pisati:

$$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = 0 \quad (4\text{-}16)$$

Primjenjujući navedenu pretpostavku, jednadžba (4-15) poprima oblik:

$$[\cdot OH] = \frac{k_2 \cdot [H_2O_2] \cdot [Fe^{2+}] + k_3 \cdot [Fe(OH)^{2+}]}{k_1 \cdot [OT] \cdot [\cdot OH] + k_S \cdot [S]} \quad (4\text{-}17)$$

Supstitucijom jednadžbe (4-17) u jednadžbu (4-13) dobiva se sljedeći izraz:

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

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

$$k_1[\mathrm{OT}] + k_S\,[\mathrm{S}] \approx k_1\,[\mathrm{OT}] \quad (4\text{-}19)$$

Supstitucijom izraza (4-19) u jednadžbu (4-18) i pojednostavljivanjem dobije se jednadžba:

$$\frac{d[OT]}{dt} = -\left\{ k_2 \cdot [H_2O_2] \cdot [Fe^{2+}] + k_3 \cdot [Fe(OH)^{2+}] \right\} \quad (4\text{-}20)$$

Jednadžba (4-20) je nultog reda u odnosu na *OT*, a u ovom slučaju kinetički gledano razgradnja *OT* nije nultog reda. Stoga, uz pretpostavku da je:

$$k_1[OT] + k_S\,[S] \approx k_S\,[S] \tag{4-21}$$

primjenjujući navedenu pretpostavku i supstitucijom izraza (4-21) u jednadžbu (4-19), jednadžba (4-19) poprima oblik:

$$\frac{d[OT]}{dt} = -\frac{k_1 \cdot \left\{k_2 \cdot [H_2O_2] \cdot [Fe^{2+}] + k_3 \cdot [Fe(OH)^{2+}]\right\}}{k_S \cdot [S]} \cdot [OT] \tag{4-22}$$

odnosno,

$$\frac{d[OT]}{dt} = -k_I \cdot [OT] \tag{4-23}$$

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

Jednadžba (4-23) predstavlja izraz za brzinu reakcije prvog reda uz navedene aproksimacije. Rješenje diferencijalne jednadžbe (4-23) dobije se postavljanjem granica integracije, od $[OT]_o$ do $[OT]_t$ i od t=0 do t=t, pri čemu je na početku reakcije u vremenu, t=0 koncentracija *OT* jednaka $[OT]_o$, a u nekom vremenu *t*, t=t koncentracija *OT* jednaka je $[OT]_t$ pri čemu se dobije:

$$\int_{[OT]_o}^{[OT]_t} \frac{d[OT]}{[OT]} = -\int_0^t k_I \cdot dt \tag{4-24}$$

Rješavanjem jednadžbe (4-20) u navedenim granicama dobiva se linearni oblik jednadžbe za brzinu reakcije prvog reda:

$$\ln\left(\frac{[OT]_t}{[OT]_o}\right) = -k_I \cdot t \tag{4-25}$$

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 učinkovitost razgradnje *OT* praćena preko KPK_{Cr} vrijednosti, izraz (4-25) poprima oblik:

$$\ln\left(\frac{[KPK_{Cr}]_t}{[KPK_{Cr}]_o}\right) = -k_I \cdot t \tag{4-26}$$

gdje je:

$[KPK_{Cr}]_o$ – početna vrijednost kemijske potrošnje kisika, mg O_2/L

$[KPK_{Cr}]_t$ – vrijednost kemijske potrošnje kisika u vremenu *t*, mg O_2/L.

Iz linearne ovisnosti $\ln\left(\frac{[KPK_{Cr}]_t}{[KPK_{Cr}]_o}\right)$ o *t*, ako se dobije jednadžba pravca uz visoki koeficijent korelacije dobiven linearnom regresijskom analizom, utvrđuje se da reakcija slijedi kinetiku prvog reda, odnosno da je brzina reakcije proporcionalna koncentraciji reaktanata. Iz nagiba pravca određuje se konstanta brzine reakcije prvog reda:

$$nagib = -k_I \tag{4-27}$$

Vrijeme poluživota reakcije, $t_{1/2}$ (min) predstavlja vrijeme u kojem se koncentracija *OT* smanji za 50% od početne koncentracije, odnosno koncentracija *OT* za $t_{1/2}$ jednaka je:

$$[OT]_t = \frac{[OT]_o}{2} \tag{4-28}$$

Supstitucijom izraza (4-28) u izraz (4-25) dobije se jednadžba:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_I} \tag{4-29}$$

Iz izraza (4-29) se uočava da vrijeme poluživota ne ovisi o koncentraciji *OT* na početku reakcije.

Ako reakcijski mehanizam slijedi kinetiku reakcije drugog reda, tada brzina reakcije ovisi o koncentraciji oba reaktanta, *OT* i slobodnih hidroksilnih radikala. Uz pretpostavku da je koncentracija oba reaktanta približno ista, tada jednadžba (4-13) poprima oblik:

$$\frac{-d[OT]}{dt} = k_{II} \cdot [OT]^2 \tag{4-30}$$

Izraz (4-30) predstavlja reakciju drugog reda uz navedene aproksimacije. Rješenje diferencijalne jednadžbe (4-30) dobije se postavljanjem granica integracije, od $[OT]_o$ do $[OT]_t$ i od t=0 do t=t, pri čemu je na početku reakcije u vremenu, t=0 koncentracija *OT* jednaka $[OT]_o$, a u nekom vremenu t, t=t koncentracija *OT* jednaka je $[OT]_t$ pri čemu se dobije:

$$\int_{[OT]_o}^{[OT]_t} \frac{d[OT]}{[OT]^2} = -\int_0^t k_{II} \cdot dt \tag{4-31}$$

odnosno,

$$\int_{[OT]_o}^{[OT]_t} \frac{d}{d[OT]} \cdot \left(-\frac{1}{[OT]}\right) d[OT] = -k_{II} \int_0^t dt \tag{4-32}$$

rješavanjem određenih integrala:

$$-\left(\frac{1}{[OT]_t} - \frac{1}{[OT]_o}\right) = -k_{II}(t_t - t_o) \tag{4-33}$$

Budući da je t_o=0, jednadžba (4-33) poprima oblik:

$$\frac{1}{[OT]_t} - \frac{1}{[OT]_o} = k_{II} \cdot t \tag{4-34}$$

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

Rješavanje jednadžbe (4-31) u navedenim granicama predstavlja linearni oblik jednadžbe za brzinu reakcije drugog reda.

Budući da je učinkovitost razgradnje *OT* praćena preko KPK_{Cr} vrijednosti, izraz (4-34) poprima oblik:

$$\frac{1}{\left[KPK_{Cr}\right]_t} - \frac{1}{\left[KPK_{Cr}\right]_o} = k_{II} \cdot t \tag{4-35}$$

Iz linearne ovisnosti $\frac{1}{\left[KPK_{Cr}\right]_t} - \frac{1}{\left[KPK_{Cr}\right]_o}$ o *t*, ako se dobije jednadžba pravca uz visoki koeficijent korelacije dobiven linearnom regresijskom analizom, utvrđuje se da reakcija slijedi kinetiku drugog reda, odnosno da brzina reakcije ovisi o koncentraciji oba reaktanta. Iz nagiba pravca određuje se konstanta brzine reakcije drugog reda:

$$nagib = k_{II} \tag{4-36}$$

Vrijeme poluživota reakcije drugog reda, $t_{1/2,\,II}$ (min) predstavlja vrijeme u kojem se koncentracija *OT* smanji za 50% od početne koncentracije. Supstitucijom jednadžbe (4-28) u jednadžbu (4-34) i preuređivanjem, dobije se:

$$t_{1/2,II} = \frac{1}{k_{II}\left[OT\right]_o} \tag{4-37}$$

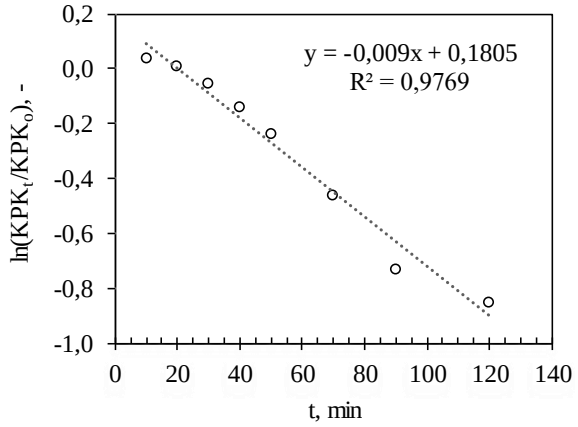
Primjenjujući vrijednost $(KPK_{Cr})_o$ koja odgovara početnoj koncentraciji *OT* u izraz (4-37), jednadžba (4-37) poprima oblik:

$$t_{1/2,II} = \frac{1}{k_{II}\left[KPK_{Cr}\right]_o} \tag{4-38}$$

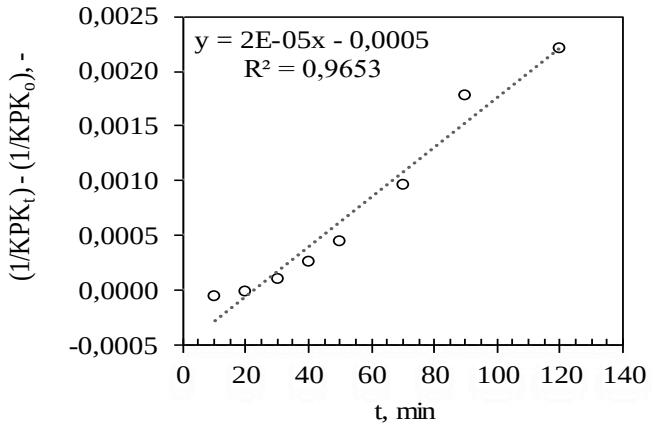
Iz izraza (4-38) se uočava da vrijeme poluživota ovisi o početnoj koncentraciji *OT* izraženoj preko $(KPK_{Cr})_o$.

4.3.4.1.1. Testiranje kinetičkih modela

Kinetički rezultati prikazani u tablici 3.7. testirani su prema linearnim jednadžbama modela za brzinu reakcije prvog i drugog reda i prikazani na slikama 4.13. i 4.14.



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
0,009	77,02	0,9769	$2 \cdot 10^{-5}$	81,89	0,9653

Prema dobivenim rezultatima kinetičke analize, na temelju kriterija slaganja eksperimentalnih rezultata s jednadžbama modela (koeficijent linearne regresijske analize, R^2), uočava se da kinetički model za brzinu reakcije prvog reda bolje opisuje eksperimentalne rezultate u odnosu na kinetički model za brzinu reakcije drugog reda. Temeljem kinetičkih rezultata, vrijeme poluživota reakcije dobiveno iz kinetičkog modela prvog reda i drugog reda (tablica 4.2.) u skladu je s eksperimentalno dobivenim vrijednostima vremena poluživota reakcije koje iznosi 90 minuta kada se KPK_{Cr} vrijednost smanjuje na 50% u odnosu na početnu vrijednost KPK_{Cr}.

Dobiveni rezultati ukazuju da iako oba testirana modela relativno dobro opisuju eksperimentalne rezultate (R^2 i vrijeme poluživota reakcije), reakcijski mehanizam razgradnje organskih tvari iz procjedne vode primjenom Fenton sličnog procesa je složen, a temeljem provedenih eksperimenata utvrđeno je da proces ovisi o mnogo parametara, koncentraciji *OT*, pH i molarnom koncentracijskom omjeru Fenton sličnog reagensa te je za očekivati da bi kinetika razgradnje trebala biti drugog reda. Dakle, kinetika razgradnje je iznimno složena, stoga je za pretpostaviti da je stvarni red reakcije između prvog i drugog reda.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata dolazi se do sljedećih zaključaka:

- Obrada procjedne vode postupcima kemijskog taloženja i aeracijom doprinosi smanjenju KPK_{Cr}, N po Kjeldahlu i NH_3-N do vrijednosti ispod MDK za ispust obrađene procjedne vode u sustav javne odvodnje nakon neutralizacije, ali ne i u površinske vode.

- Primjena naprednog oksidacijskog procesa, tj. Fenton sličnog procesa je djelotvorna u razgradnji biološki nerazgradljivih tvari iz procjedne vode, međutim vrijednost KPK_{Cr} se nije smanjila do vrijednosti ispod MDK za ispust obrađene procjedne vode u površinske vode.

- Učinkovitost smanjenja KPK_{Cr} Fenton sličnim procesom izrazito je ovisna o pH i molarnom koncentracijskom omjeru Fe^{3+}:H_2O_2, što ukazuje na složenost postupka optimizacije ovog procesa.

- Temeljem provedenih eksperimenata, najučinkovitije smanjenje KPK_{Cr} u iznosu od 40% postignuto je pri optimalnim uvjetima procesa, pri pH=4, molarnom koncentracijskom omjeru Fe^{3+}:H_2O_2=1:30 te koncentraciji Fe^{3+} od 18 mg/L.

- Kinetičkom analizom je utvrđeno da je kinetika razgradnje organskih tvari iz procjedne vode iznimno složena, a stvarni red reakcije je između prvog i drugog reda.

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, 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:

$\gamma(O_2)$ – masena koncentracija kisika u uzorku vode, mg O_2/L

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

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

f – faktor otopine natrijevog tiosulfata, mL

V_{vode} – volumen Winklerove boce, mL

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

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

Ako je:

R=1

a = 9,47 mL

b = 31,47 mL

c = 0,025 mol/L

f = 0,9852

V_{uzorka} = 3 mL

slijedi:

$$KPK_{Cr} = \frac{(31{,}47 - 9{,}47)\ \text{mL} \cdot 0{,}025\,\text{mol/L} \cdot 0{,}9852 \cdot 1/4 \cdot 32\,\text{g/mol} \cdot 1}{3\,\text{mL}} \cdot 1000$$

$$KPK_{Cr} = 1444{,}96\ \text{mg}\ O_2/\text{L}.$$

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, mL

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

$c(NaOH)$ – koncentracija otopine NaOH (titranta), mol/L

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

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

V_{uzorka} – volumen uzorka/slijepe probe, mL.

Ako je:

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

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

$c(NaOH)$ = 0,100 mol/L

$f(NaOH)$ = 1,000

V_{uzorka} = 20 mL

slijedi:

$$\gamma(N, \text{mg/L}) = \frac{(20{,}07 - 15{,}35)\,\text{mL} \cdot 0{,}100\,\text{mol/L} \cdot 1{,}000 \cdot 14\,\text{g/mol} \cdot 1000}{20\,\text{mL}}$$

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

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, mL

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

$c(NaOH)$ – koncentracija otopine NaOH (titranta), mol/L

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

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

V_{uzorka} – volumen uzorka/slijepe probe, mL.

Ako je:

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

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

$c(NaOH)$ = 0,100 mol/L

$f(NaOH)$ = 1,000

V_{uzorka} = 20 mL

slijedi:

$$\gamma(N, \text{mg/L}) = \frac{(20{,}07 - 16{,}65)\,\text{mL} \cdot 0{,}100\,\text{mol/L} \cdot 1{,}000 \cdot 14\,\text{g/mol} \cdot 1000}{20\,\text{mL}}$$

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

Rezultat je prikazan u tablici 3.1.

7. LITERATURA

1. *I. Smoljko,* Recikliranje krutog otpada, Interna skripta, Kemijsko-tehnloški fakultet, Split, 2019.
2. URL: http://cistocadubrovnik.hr/edukativni-kutak/%C5%A1to-je-otpad.html (25. 3. 2020.).
3. NN 3/2017, Odluka o donošenju Plana gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017. - 2022. godine.
4. *N. Voća, J. Kufrin, B. Ribić, T. Krička, S. Kučar Dragičević, Đ. Požgaj,* Gospodarenje i energetska oporaba biorazgradljivog dijela komunalnog otpada u Republici Hrvatskoj, Plenarno izlaganje, 2014, str. 26-27.
5. URL: https://www.eea.europa.eu/hr/signals/signali-2014/clanci/otpad-problem-ili-resurs (25. 3. 2020.).
6. URL:http://www.fzoeu.hr/hr/zastita_okolisa/zastita_okolisa/gospodarenje_otpadom/ (25. 3. 2020.).
7. *S. Kalambura, N. Jovičić, A. Pehar*, Sustav gospodarenja otpadom s osvrtom na Bjelovarsko-bilogorsku županiju, Radovi Zavoda za znanstvenoistraživački i umjetnički rad u Bjelovaru, 2012, svezak 6, str. 169-170.
8. *Ž. Veinović, P. Kvasnička*, Površinska odlagališta otpada, Interna skripta, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 2007.
9. URL:https://repozitorij.gfv.unizg.hr/islandora/object/gfv%3A346/datastream/PDF/view (26. 3. 2020.).
10. URL: http://www.bikarac.hr/?stranice=polozaj&id=35 (27. 3. 2020.).
11. URL:https://mzoe.gov.hr/UserDocsImages/ARHIVA%20DOKUMENATA/ARHIVA%20---%20PUO/2014/24022015_-_rjesenje_ministarstva_od_11_veljace_2015_godine.pdf (27. 3. 2020.).
12. URL: http://www.sibenik.hr/gradsko-vijece/13-03-2018/dopuna/019-001-Elaborat%20o%20procijenjenoj%20vrijednosti%20nekretnine.pdf (27. 3. 2020.).
13. URL:https://mzoe.gov.hr/UserDocsImages//ARHIVA%20DOKUMENATA/ARHIVA%20---%20OPUO/2016/elaborat_zastite_okolisa_84.pdf. (27. 3. 2020.).
14. *V. Oreščanin*, Procjedne vode odlagališta otpada - kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja, Hrvatske vode 22 (2014), str. 1-9.

15. *T. Jovanović*, Uklanjanje amonijakalnog dušika iz procjednih voda odlagališta otpada fizikalno kemijskim postupcima, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.

16. URL: https://www.azuvoda.hr/category/sekundarni-tretman/biofilm-reaktor-s-pokretnom-podlogom-mbbr/ (29. 3. 2020.).

17. URL: https://sswm.info/factsheet/uasb-reactor (29. 3. 2020.).

18. *A. Mojiri, H. A. Aziz, S. Q. Aziz*, Trends in Physical-Chemical Methods for Landfill Leachate Treatment, IJSRES **1** (2) 2013, str. 17.

19. *J. Perić, N. Vukojević Medvidović, I. Nuić*, Inženjerstvo otpadnih voda, Priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2012.

20. *L. Tomić*, Višestupanjski postupci obrade procjedne vode s odlagališta komunalnog otpada Bikarac Šibensko-kninske županije, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.

21. *A. Serdarević*, Primjena naprednih oksidacijskih procesa u prečišćavanju otpadnih voda - Fenton proces, Originalni naučni rad, Vodoprivreda **50** (2018), str. 129.

22. *N. Vukojević Medvidović*, Inženjerstvo naprednih procesa obrade voda, Interna skripta, Zavod za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.

23. URL: http://www.cecra.dh.pmf.uns.ac.rs/pdfww2009/Oksidacioni%20procesi.pdf (31. 3. 2020.).

24. *K. Barbusinski*, Henry John Horstman Fenton - short biography and brief history of Fenton Reagent Discovery, CHEMIA **14** (1), 2009, str. 103-104.

25. URL:https://www.wateractionplan.com/documents/177327/558166/Fenton+reactions.pdf/087c01a6-7f9c-2f33-95e7-b8a5945b9162 (4. 4. 2020.).

26. *M. Ugrina*, Inženjerstvo naprednih procesa obrade voda, Priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.

27. *M. Pushpalatha, B. M. Krishna*, Electro-Fenton Process for Waste Water Treatment, IJARIIT **3**, 2017, str. 440-441.

28. *F. Čoha*, Voda za piće – Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti vode za piće, Privredni pregled, Beograd, 1990.

29. *R. S. Ramalho,* Introduction to Wastewater Treatment Processes, Academic press, New York [etc.], 1977.

30. *S. Hashemian,* Fenton-like oxidation of malachite green solutions: Kinetic and thermodinamic study, *J. Chem.* (2013), str. 1-7.

31. NN 26/2020, Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda.

32. *B. P. Naveen, P. V. Sivapullaiah, T. G. Sitharam,* Characteristics of a municipal solid waste landfill leachate, Proceedings of Indian Geotechnical Conference IGC (2014).

33. *D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler*, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.

34. *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), str. 253-263.

35. *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.

36. *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), str. 33-40.

37. *M. R. Mofrad, M. E. Nezhad, H. Akbari, M. Atharizade, M. B. Miranzadeh,* Evaluation of Efficacy of Advanced Oxidation Processes Fenton, Fenton-like and Photo-Fenton for Removal of Phenol from Aqueous Solutions. J. Chem. Soc. Pak. **37** (2015), str. 266-271.

38. *J. S. Kim,, H. Y. Kim, C. H. Won, J. G. Kim*, Treatment of leachate produced in stabilized landfill by coagulation and Fenton oxidation process, J. Chin. Inst. Chem. Eng. **32** (2001), str. 425-429.

39. *Z. Gomzi*, Kemijski reaktori, Hinus, Zagreb, 1998.

40. *P. W. Atkins,* Phisical Chemistry, Oxford University, 1994.

41. *R. Chang*, Phisical Chemistry for the Biosciences, University Science Book, 2005.

42. *R. Brdička*, Osnove fizikalne kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1969.

43. *A. Babuponnusami, K. Muthukumar*, Advanced oxidation of phenol: Acomparison between Fenton, electro-Fenton, sono-Fenton and photo-electro-Fenton processes, Chem. Eng. J. **183** (2012), str. 1-9.