Uklanjanje amonijakalnog dušika iz procjednih voda odlagališta otpada fizikalno-kemijskim postupcima

Jovanović, Toni

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:170195

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Smjer: Primjenjena kemija, Kemija okoliša

Toni Jovanović

UKLANJANJE AMONIJAKALNOG DUŠIKA IZ PROCJEDNIH VODA ODLAGALIŠTA OTPADA FIZIKALNO KEMIJSKIM POSTUPCIMA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada : Doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. Doc. dr.sc. Hrvoje Kušić
2. Izv prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić
3. Doc. dr. sc. Šime Ukić

Zagreb, siječanj 2016.

Eksperimentalni dio ovog rada je odrađen na Politehničkom institutu u Beji, u Portugalu, pa se tom prilikom zahvaljujem mentorici na instituciji prof. dr. sc. Marii de Fatimi Nunes de Carvalho i njenom asistetntu mag. ing. oecoing. Mariu Ramhalu na ugodnoj dobrodošlici i time što su mi svojim stručnim znanjem i brojnim savjetima pomogli u realizaciji ovog rada i obradi rezultata.

Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Hrvoju Kušiću na velikoj podršci za odlazak i rad u inozemstvo, kao i na uloženom trudu i vremenu za izradu rada.

Naposljetku bi se zahvalio svojim roditeljima, bratu, bakama, djedu, svim svojim cimerima i prijateljima kako u Zagrebu, Mostaru tako i u Portugalu na podršci, motivaciji, ljubavi i pomoći bez koje ovo sve ne bi bilo moguće ostvariti.

SAŽETAK

Procjedne vode odlagališta otpada spadaju među najonečišćenije otpadne vode i mogu imati značajan štetan učinak na ljudsko zdravlje i okoliš. Stoga je nužna njihova obrada s ciljem uklanjanja prisutnih štetnih tvari i smanjenja njihovih koncentracija na razine prihvatljive za okoliš. Zakonska regulativa iz područja okoliša nameće kriterije vezane za dizajn samo odlagališta i ispuštanje procjedne vode. Trenutno nema univerzalnog postupka za sve procjedne vode. Specifična rješenja su potrebna za svaku procjednu vodu, ovisno o njenim karakteristikama.

Prisutnost visokih koncentracija amonijakalnog dušika (NH_3-N) u procjednim vodama odlagališta tijekom dugih vremenskih perioda je jedan od glavnih problema s kojim se suočavaju na odlagalištima otpada. Za uklanjanje NH_3-N primjenjuje se nekoliko tehnologija obrada, koje uključuju: taloženje, koagulaciju, anaerobno uklanjanje amonijaka, membranske tehnologije, stripiranje i dr.

U ovom radu korišten je fizikalno kemijski proces kemijskog taloženja uz pomoć gašenog vapna, koji je slijedno kombiniran sa postupkom karbonizacije, s ciljem uklanjanja amonijakalnog dušika. Uklanjanje amonijakalnog dušika nakon ovog procesa je bilo 100%-tno, te je postignuto znatno snižavanje drugih vrijednosti većine bitnih pokazatelja važnih za sigurno ispuštanje obrađene vode u okoliš prema zakonskim normama. Testovima sa korištenjem CO_2 i sumpornom kiselinom u svrhu reguliranja pH vrijednosti potvrđeno je važnost iste za provedeni postupak. Utvrđena su tri mehanizma uklanjanja NH_3-N: adsorbiranje u talog, transformacija u ureu te njeno taloženje, i prevođenje u plin amonijak, dok je ovaj potonji najodgovorniji za postignute rezultate.

SUMMARY

Landfills leachates are one of the most polluted waste waters and they may have a significantly bad impact on human health and environment. That is why the processing is needed and lowering their concentration on acceptable levels for the environment. The regulations from environment bodies only give restrictions based on design of landfills themselves and discharging leachate. Currently, there is no universal procedure for all leachates. Specific solutions are needed for every type of leachate water, depending on its characteristics.

The presence of high concentrations of ammoniacal nitrogen (NH_3-N) in landfill leachate during long periods of time is one of the main problems that landfills are faced with. For removal of NH_3-N, a couple of technologies are used, they include: precipitation, coagulation, anaerobic removal of ammonia, membrane technologies, stripping etc.

In this thesis, the physical-chemical process of chemical precipitation is used with the asistance of hydrated lime, which was combined with the procedure of carbonization, with goal of removing ammoniacal nitrogen. The removal of ammoniacal nitrogen after this process was 100% successful, and there was a significant lowering of other values critical for safely discharging processed leachate into the environment following the given law regulations. Testing with the usage of CO_2 and sulfuric acid for the purpose of regulating pH values, the importance of the given method was visible. Three mechanisms of removing NH_3-N were given: adsorbing into precipitate, transforming into urea and its precipitation, and lastly volatilization into ammonia gas, which was the most important one for achieving this results.

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 3
2.1. DIZAJN ODLAGALIŠTA I FAZE RAZGRADNJE 3
2.2. PROCJEDNA VODA 6
2.3. TIPOVI ONEČIŠĆIVALA 8
2.3.1. Organska onečišćivala 8
2.3.1.1. Naftni ugljikovodici (PHCs) 8
2.3.1.2. Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) 9
2.3.1.3. Polikloriranibifenili (PCB) 10
2.3.2. Teški metali 11
2.3.2.1. Kadmij, Cd 11
2.3.2.2. Krom, Cr 12
2.3.2.3. Bakar, Cu 12
2.3.2.4. Olovo, Pb 13
2.3.2.5. Živa , Hg 13
2.3.2.6. Nikal, Ni 13
2.3.2.7. Cink, Zn 14
2.3.3. Amonijakalni dušik (NH_3-N) 14
2.4. POSTUPCI OBRADE PROCJEDNIH VODA 16
2.4.1. Transfer procjednih voda 16
2.4.2. Biološka obrada 17
2.4.2.1. Aerobna obrada 17
2.4.2.2. Anaerobna obrada 20
2.4.3. Fizikalno – kemijska obrada 21
2.4.3.1. Kemijsko taloženje 21
2.4.3.2. Koagulacija/flokulacija 22
2.4.3.3. Adsorpcija 22
2.4.3.4. Stripiranje 23
2.4.4. Nove metode obrade procjednih voda 24
2.4.4.1. Membranski procesi 24
2.4.4.1.1. Nanofiltracija 24
2.4.4.1.2. Reverzna osmoza 25
2.4.4.2. Napredni oksidacijski procesi 26

3. EKSPERIMENTALNI DIO 27
3.1. PRIPREMA UZORKA I POSTUPCI 27
3.1.1. Prikupljanje procjednih voda iz odlagališta 27
3.1.2. Testovi kemijskog taloženja 27
3.1.3. Testovi karbonizacije (obogaćivanja s CO_2) 29
3.2. FIZIKALNO-KEMIJSKA KARATERIZACIJA PROCJEDNE VODE, METODE I INSTRUMENTI 30
3.2.1. Absorbancija 30
3.2.2. pH, redoks potencijal i električna vodljivost 30
3.2.3. Kemijska potrošnja kisika, KPK 31
3.2.4. Biokemijska potrošnja kisika, BPK_5 32
3.2.5. Fosfor 32
3.2.6. Metali 33
3.2.7. Ukupni dušik (po Kjeldahl-u) 33
3.2.8. Amonijakalni dušik 34
3.2.9. Nitrati 35
3.2.10. Nitriti 35
3.2.11. Otopljeni kisik 36
3.2.12. Tvrdoća vode, ukupna, karbonatna i preostala 36
3.2.13. Alkalitet 37
3.3. KARAKTERIZACIJA NASTALOG TALOGA (OSTATKA), METODE I INSTRUMENTI 38
3.3.1. Masa suhe tvari 38
3.3.2. Sadržaj organske tvari 38
3.3.3. Vodljivost i pH 39
3.3.4. Urea 39
3.3.5. Metali, ukupni dušik (po Kjeldahl-u), amonijakalni dušik 39
4. REZULTATI I RASPRAVA 40
4.1. KARAKTERIZACIJA PROCJEDNE VODE I PRIMJENA METODE 40
4.2. OPTIMIZACIJA METODE I REZULTATI 48
5. ZAKLJUČCI 56
6. LITERATURA 57

1. UVOD

Otpad je materijal koji više nije koristan i nema neku značajniju vrijednost za društvo. Ako pogledamo unatrag u prošlost, upravljanje otpadnom prvo postaje problem u prenaseljenim područjima, poput gradova i sela.[1] Loše upravljanje ili gospodarenje otpadom vodi do sanitarnih, ali i estetskih problema. Jedan od uobičajenih načina upravljanja otpadom je da otpad odlažemo na mjesta koja su specijalno namijenjena za to, a to su odlagališta otpada.[2]

Međutim kod odlaganja otpada imamo nedostataka koji utječu na okoliš, čak i kada su ta odlagališta dizajnirana prema modernim metodama. Otpad unutar odlagališta se razgrađuje te pritom nastaju staklenički plinovi, poput metana. Cijeđenjem ili filtriranjem oborina te također ulaskom površinskih voda u odlagalište nastaje procjedna, odnosno kontaminirana voda. Dobro dizajnirana odlagališta imaju sustave za sakupljanje i upravljanje procjednim vodama i plinovima. Ispuštanjem neobrađene procjedne vode, možemo kontaminirati površinske vode, uzrokovati njihovu eutrofikaciju ili širiti toksične spojeve.[3]

Procjedne vode odlagališta otpada spadaju među najonečišćenije otpadne vode i mogu imati značajan štetan učinak na ljudsko zdravlje i okoliš. Stoga je nužno njihovo sakupljane i obrada s ciljem uklanjanja prisutnih štetnih tvari i smanjenja njihovih koncentracija na razine prihvatljive za okoliš. Učinkovitost obrade procjednih voda odlagališta uobičajeno se procjenjuje temeljem smanjenja vrijednosti pokazatelja kao što su : ukupni organski ugljik (UOU), kemijska potrošnja kisika (KPK), biokemijska potrošnja kisika (BPK_5), omjer BPK_5/KPK te sadržaj dušika i njegovih spojeva (NH_3-N).

Procjedna voda se može tretirati na lokalnoj, gradskoj, općinskoj razini u postrojenjima za otpadne vode. Procesi za tretiranje procjednih voda mogu biti podijeljeni na biološke, fizikalne i fizikalno kemijske, te kemijske procese. Biološki procesi koriste bakterije da bi reducirali sadržaj organske materije i dušika u procjednim vodama. Fizikalni i fizikalno kemijski, te kemijski procesi se obično koriste za predobradu prije biološkog procesa, ili da uklonimo specifične spojeve.

Odlaganje dijela otpada na uređena odlagališta još uvijek je neizbježna karika gospodarenja otpadom te je neizbježan nastanak procjednih voda.[4] Stoga je niz istraživanja

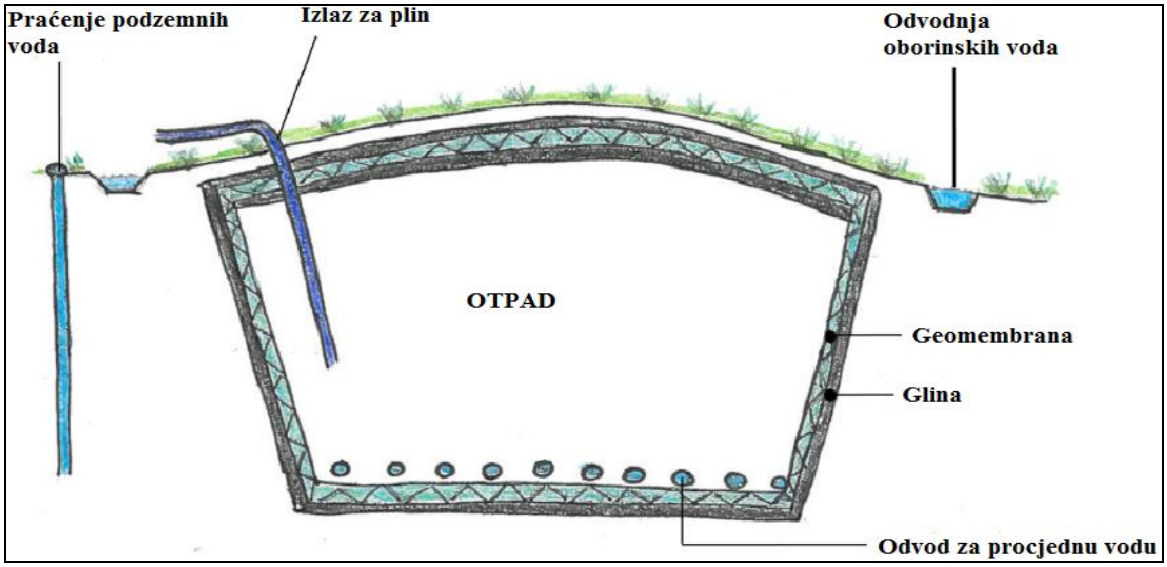
posvećen problematici i iznalaženju najprikladnijih postupaka njihove obrade. U ovom radu istraživana je obrada procjednih voda jednog uređenog odlagališta u Portugalu, te se osobita pozornost posvetila uklanjanju amonijakalnog dušika.

2. OPĆI DIO

2.1. DIZAJN ODLAGALIŠTA I FAZE RAZGRADNJE

Odlaganje je jedna od najuobičajenijih metoda gospodarenja otpadom. Povijesno gledano otpad je odlagan ili spaljivan u gradovima pa su tako prirodno, kvaliteta zraka i higijena bile su narušene lošim gospodarenjem otpadom.[2] S vremenom, postignuto je sve veće razumijevanje rizika povezanog s odlaganjem. Lokacija je od velike važnosti, odlagališta trebaju biti pozicionirana daleko od vodenih tokova, zona potresa i zona s velikim rizikom od poplava, da bi u velikoj mjeri smanjili utjecaj na okoliš. U obzir se također treba uzeti izgled krajolika, odlagališta ne bi smjela biti previše uočljiva u topografiji.

Dobro dizajnirano odlagalište otpada bi trebalo biti smješteno iznad donjeg pokrova, nepropusnog materijala, koji sprječava procjednu vodu da kontaminira podzemne vode. Donji pokrov se obično sastoji od mnogo slojeva.[5] Materijali koji se uobičajeno koriste su geomembrane, glina i pijesak. Iako donji pokrovni sistemi dobro funkcioniraju i ne propuštaju nikakvu procjenu vodu, treba se konstruirati i sustav odvodnje u slučaju rizika od poplava. Gornji pokrov treba biti smješten iznad odlagališta da bi spriječilo infiltraciju oborina. Gornji pokrov je napravljen od sličnih materijala kao i donji; geomembrane, geotekstil i glina.



Slika 1. Važne komponente dobro dizajniranog odlagališta

Plinovi i procjedna voda nastaju razgradnjom materijala u odlagalištu. Zbog sigurnosti i zaštite okoliša plinovi iz odlagališta trebaju biti kontrolirani. Plinovi se obično kolektiraju u cijevima i onda iskorištavaju za energiju ili spaljuju. Procjedne vode mogu biti tretirane na mjestu na kojem nastaju, ponovnim cirkuliranjem ili transportirane u velika postrojenja za obradu otpadnih voda.

Otpad u odlagalištima prolazi proces razgradnje u nekoliko koraka. Tijelo odlagališta je „bioreaktor". U njemu se odvijaju mikrobiološki, ali i fizikalno-kemijski procesi. U tijelu odlagališta dolazi do razgradnje mješovitog komunalnog otpada bogatog biorazgradivim tvarima. Razgradnja otpada na odlagalištima može se podijeliti u četiri glavne faze.

Faza 1 – Aerobna faza traje od istovara otpada pa sve dok se sav kisik unutar otpada ne potroši.[6] To može trajati od nekoliko dana do nekoliko mjeseci, ovisno o uvjetima vlage i temperature. Razina kisika opada te se u konačnici na kraju ove faze stvaraju anaerobni uvjeti.

Faza 2 – U acidogenoj fazi prevladavaju anaerobni uvjeti. U prvom stupnju hidrolizirajući fermentativni mikroorganizmi proizvode enzime koji razgrađuju kompleksne organske spojeve kao što su celuloza i škrob u jednostavnije produkte (masne kiseline i alkohole).[4] Tijekom drugog stupnja, acidogene bakterije razgrađuju ove produkte u jednostavnije organske kiseline kao što je octena kiselina. Uslijed toga dolazi do pada pH vrijednosti i prisutnih teških metala te porasta koncentracije ugljičnog dioksida (CO_2) i generiranja male količine vodika (H_2). Ovisno o uvjetima, ova faza može trajati od nekoliko tjedana pa do više mjeseci ili godina. Ova faza naziva se još i „kisela faza" jer pH pada do 4 zbog stvaranja organskih kiselina. Hlapive masne kiseline i alkoholi oksidiraju u acetat, vodik i ugljikov dioksid.[6] Nastanak vodika povećava parcijalni tlak vodika u tijelu odlagališta, što se može smatrati otpadnim proizvodom acidogeneze, jer inhibira metabolizam acidogenih bakterija.

Faza 3 – Inicijalna metanogena faza obuhvaća aktivnost nove grupe mikroorganizama, matanogenih bakterija, koje razgrađuju organske kiseline do metana (CH_4) i CO_2. Tijekom tog procesa pH vrijednost se počinje vraćati prema neutralnom području, a ova faza može trajati mjesecima.[7] Tijekom metanogeneze vodik se transformira u metan. Procesi

acidogeneze i metanogeneze uglavnom se odvijaju paralelno kao simbiotsko djelovanje s dvije grupe mikroorganizama.

Faza 4 – U stabilnoj metanogenoj fazi preostali vodik se troši za redukciju CO_2 u CH_4 i vodu (H_20). Trajanje ove faze ovisi o vlazi i raspoloživosti hranjivih tvari. Interval trajanja ove faze proteže se od nekoliko mjeseci do nekoliko godina nakon odlaganja otpada, a može trajati i nekoliko desetljeća. Odlagališta otpada s prikupljanjem nastalog otpadnog plina tipično su projektirana za procijenjeni period od 10 do 15 godina. U konačnici volumni udio metana u otpadnom plinu kreće se od 35-60 %, a ostatak čini uglavnom CO_2.[4]

Završna faza – iscrpljivanjem kapaciteta supstrata, biorazgradivog dijela otpada dolazi do smanjenja mikrobiološke metanogene aktivnosti te prestaje generiranje otpadnog plina. U konačnici su sve razgradive organske tvari oksidirane i plin unutar tijela odlagališta poprima karakteristike plina u zemlji.

2.2. PROCJEDNA VODA

Procjedna voda može biti definira kao voda koja se cijedi kroz odlagalište.[5] Veći dio procjedne vode potječe iz filtriranih oborina ili iz podzemnih voda koje protječu kroz odlagalište. Ako je odlagalište sagrađeno sa dobrim donjim pokrovom, onda veći dio procjedne vode dolazi od oborina. Voda u odlagalištima također može nastajati kao dio razgradnih procesa u samom otpadu, a također se određena frakcija vode unosi sa otpadom (vlažnost; oko 20%). Struktura otpadnih voda, kao što smo naveli ranije, može biti pod utjecajem trenutne faze u kojoj se nalazi odlagalište. Također ovisi i o tipu otpada koji se odlaže u odlagalištu.

Osnovni izvor procjednih voda predstavljaju padaline koje dolaze na površinu odlagališta otpada i procjeđuju se kroz tijelo odlagališta. Dio te vode otječe kao oborinska voda s odlagališta, dio se vraća u atmosferu isparavanjem s površinskog sloja odlagališta ili vegetacije, a ostatak se zadržava u gornjem sloju odlagališta otpada pri čemu dolazi do povećanja vlage u otpadu.

Kada količina vlage prijeđe stupanj zasićenja otpada vlagom dolazi do procjeđivanja viška vode kroz slojeve otpada, tj. formira se procjedna voda. Koeficijent zasićenja otpada vlagom predstavlja maksimalnu vlažnost koja može biti zadržana bez kontaminiranog gravitacijskog procjeđivanja vode.[8] Kretanje vode kroz otpad ovisi o propusnosti otpada, poroznosti, vlažnosti, debljini, kemijskoj migraciji i unutrašnjim pokrovima koje formiraju nepropusne barijere i akumulacijske zone u otpadu.[9]

Količina procjednih voda ovisi i o prirodi samog otpada, ponajprije o sadržaju vode i stupnju sabijanja otpada. Količina procjednih voda je generalno veća što je otpad manje sabijen zbog toga što sabijanje smanjuje stupanj filtracije.

Procjedne vode uglavnom se karakteriziraju putem ekoloških pokazatelja kakvoće otpadnih voda tj. temeljem vrijednosti sljedećih pokazatelja: kemijska potrošnja kisika (KPK), biokemijska potrošnja kisika (BPK_5), biorazgradivost (BPK_5/KPK), pH vrijednost, suspendirane tvari (SS), koncentracija amonijakalnog dušika (NH_3-N), i koncentracija teških metala.[4] Iako sastav procjednih voda može veoma varirati unutar slijednih aerobnih,

acidogenih, metanogenih i završnih faza razgradnje otpada. Definirana su tri tipa procjednih voda prema starosti odlagališta, što je prikazano u Tablici 1.

Tablica 1. Karakteristike procjednih vode prema starosti odlagališta otpada, *(HMK- hlapive masne kiseline)[4]

	Novo	Srednje	Staro
Dob (godine)	< 5	5 – 10	> 10
pH	6,5	6,5 – 7,5	> 7,5
KPK (mg/L)	> 10.000	4.000 – 10.000	< 4.000
Organski spojevi	70-90 % HMK*	5-30% HMK* + humusne kiseline i fulvinske kiseline	Humusne i fulvinske kiseline
Teški metali	Nisko - srednje		Nisko
Biorazgradivost	Značajno	Srednje	Nisko

Postojeće veze između starosti odlagališta i sastava organskih tvari mogu biti koristan kriterij za izbor prikladnog procesa obrade.

Količina dostupne vode, osim navedenih razloga, može biti i pod utjecajem curenja, skladišnog kapaciteta odlagališta i isparavanja. Količina procjedne vode ovisi o sezonama, jer su oborine glavni izvor procjednih voda. Procjedne vode su često onečišćene organskim zagađivačima i toksičnim metalima, što ćemo vidjeti u daljnjem tekstu.

2.3. TIPOVI ONEČIŠĆIVALA

2.3.1. Organska onečišćivala

Organska onečišćivala su organski spojevi koji su štetni za ekosustav. Oni mogu biti kancerogeni, toksični i mutageni za organizam. Organska onečišćivala mogu biti akumulirani u organizmu zbog toga što su lipofilni i mogu proći kroz membranu. Ovo može uzrokovati nekoliko problema za organizam i može dovesti do pojave biomagnifikacije u hranidbenom lancu.

Organski sadržaj u procjednoj vodi može biti mjeren različitim globalnim parametrima, kao što su ukupni organski ugljik (engl. *Total organic carbon*, TOC) i otopljeni organski ugljik (engl. *Dissolved organic cabron*, DOC). Međutim, nisu svi organski spojevi onečišćivala, kao npr. humus. Da bi odredili jesu li prisutna organska onečišćivala moramo primijeniti mnogo specifičnije analize. Organska onečišćivala većinom se kvantificiraju koristeći metode masene spektrometrije.[10] Plinska kromatografija u kombinaciji s masenom spektrometrijom (GS-MS) je jedna od uobičajenijih metoda za identificiranje stotina tisuća spojeva spektra. Tekućinska kromatografija u kombinaciji s masenom spektrometrijom (LC-MS) također se koristi za spojeve veće molekularne težine i polarna organska onečišćivala.[11] Postoji beskonačan broj organskih onečišćivala i stoga su oni podijeljeni u grupe. Vjeruje se da su poznati organski onečišćivala samo vrh ledenog brijega u usporedbi s onim nepoznatim.

2.3.1.1. Naftni ugljikovodici (PHCs)

Naftni ugljikovodici (engl. *Petroleum hydrocarbons*), su glavne komponente sirove nafte i mnogih proizvoda baziranih na nafti. Ova se grupa sastoji od stotina različitih spojeva s različitim kemijskim svojstvima. Veći naftni ugljikovodici su više otporni i manje topljivi u vodi nego naftni ugljikovodici manje težine. Toksičnost i kancerogenost variraju u skupini. Ovi spojevi mogu negativno utjecati na reproduktivnu sposobnost organizma. Mnoge opasne kemikalije sa sličnim svojstvima naftnim ugljikovodicima mogu se otopiti u njima, omogućujući tako njihov daljnji transport.[12]

Jedna grupa naftni ugljikovodika su alifatski ugljikovodici. Ova grupa ne sadrži aromatske i cikličke ugljikovodike. Njihova svojstva ovise o broju ugljikovih atoma u molekuli. Alifatski ugljikovodici sa malim brojem ugljikovih atoma, kao npr. etan i etin, su plinovi i jako su zapaljivi. Spojevi s većim brojem ugljikovih atoma su tekućine ili krutine. Prisutnost alifatskih ugljikovodika u procjednim vodama može podrazumijevati prisutnost i nekih drugih štetnih organskih spojeva također, jer oni često koegzistiraju zbog njihovih sličnih lipofilnih svojstava.

2.3.1.2. Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH)

Policiklički aromatski ugljikovodici (engl. *Polycyclic aromatic hydrocarbons*), su grupa spojeva pronađena u procjednim vodama. Oni se sastoje od aromatskog prstena koji čine vodik i ugljik. Oni postoje u prirodi, međutim postoje i uslijed ljudskih aktivnosti. Stvaraju se uslijed nepotpunog izgaranja i mogu potjecati iz drugih izvora, poput elektrana ili prometa. Šumski požari su najveći prirodni izvor policiklički aromatskih ugljikovodika. Također se nalaze u naftnom otpadu, koji je često odložen na odlagalištima. Ovo može dovoditi do negativnog lokalnog učinka na okoliš.[12] Prisutni su i u drugom otpadu, kao što je katran ili drvo impregnirano konzervansima.

Policiklički aromatski ugljikovodici su otporni i isto tako lipofilni. Smatraju se okolišnim onečišćivalima i mogu se akumulirati u organizmu. Štetnost varira između različitih PAH-ova. Spojevi mogu biti toksični, mutageni i kancerogeni. Generalno oni nisu veoma toksični, ali produkti njihove razgradnje mogu biti štetni. Transformacije se mogu događati kada su PAH spojevi oksidirani, primjerice izlažući ih UV zrakama. Sinergijski efekt se može dogoditi između različitih PAH spojeva. Studije pokazuju vezu između izloženosti PAH spojevima i smanjenom kapacitetu za učenje među djecom. PAH spojevi također imaju štetan učinak i na ekosustav.[13]

Danas, imamo podjelu PAH spojeva u različite kategorije ovisno o njihovoj molarnoj masi. Spojevi veće molarne mase nazivaju se PAH H, zatim srednje molekulske mase PAH M i male molekulske mase PAH L. Ove tri grupe imaju različita fizikalna i kemijska svojstva, dok se kancerogenost PAH spojeva povećava s povećanjem mase.

Jedni od spojeva u koje se PAH spojevi mogu transformirati su oxy-PAH. Ovi spojevi su PAH spojevi sa jednom ili više karbonilnih skupina. Nedavno su istraživači podigli zabrinutost oko prisutnosti oxy-PAH spojeva u okolišu.[14] PAH spojevi mogu biti transformirani u oxy-PAH spojeve putem mikroorganizama. Transformacija se može događati i putem kemijske oksidacije ili foto oksidacije. Vjeruje se da su oxy-PAH spojevi mnogo otporniji od obični PAH spojeva. Istraživanja pokazuju da su to krajnji spojevi koji nastaju u mnogim reakcijskim putovima, te da se naposljetku neće promijeniti dalje u prirodi. Karbonilna skupina kod oxy-PAH spojeva može djelomično mijenjati sama svojstva molekule, postaju više polarne pa stoga mogu lakše dospjeti u vodu. Neki oxy-PAH spojevi su toksični prema mikroorganizmima, za razliku od obični PAH spojeva.

2.3.1.3. Poliklorirani bifenili (PCB)

Poliklorirani bifenili (engl. *Polychlorinated biphenyls*), su kemijski spojevi sa više klorovih atoma supstituiranih na dva spojena benzenska prstena sa hidroksilnim skupinama. Ovo su komponente koje se ne javljaju prirodno, nego su posljedica čovjekovog djelovanja. PCB-ovi se mogu lako transportirati u prirodni, te mogu biti pronađeni gotovo bilo gdje.

PCB-ovi su bili široko upotrebljavani do 1970-tih uslijed njihovih stabilnih kemijskih svojstva. Ovi spojevi su otporni na vatru, ne provode struju tako dobro i ne razgrađuju se lako.[12] Zbog njihovih različitih svojstava, upotrebljavaju se kod električne opreme, izolacije i plastike. PCB-ovi su tekućine ili smole, zavisno od sadržaja klora. Molekule sa više klorovih atoma su manje viskozne i manje topljive u vodi. PCB spojevi su lipofilni, bioakumulativni i biomagnifikanti. Dokazano su kancerogeni i mogu uzrokovati oštećenja jetre kod ljudi, i smanjuju mogućnost reprodukcije kod ptica.

Količina PCB spojeva koji dospijevaju u okoliš putem industrije ili ljudskih aktivnosti je vrlo mala. Umjesto toga, PCB-ovi se šire s mjesta gdje su velike količine PCB-ova prethodno odložene, poput odlagališta. Kako su ovi spojevi više upotrebljavani u prošlosti, možemo ih očekivati u nekim procjednim vodama starijih odlagališta. Njihova svojstva i mogućnost biomagnifikacije znači da su jako štetni za okoliš.

2.3.2. Teški metali

Metali se prirodno pojavljuju u okolišu u tlu, stijenama i vodi. Mnogi od njih su neophodni za biljke, životinje i ljude poput Fe, Mg i Cu. Samo male doze metala su dnevno potrebne i ako dođe do toga da se u okolišu pojavljuju u većim koncentracijama tada postaju toksične. Veće koncentracije metala se pojavljuju uslijed ljudskih aktivnosti poput rudnika i industrija. Zbog toga što su metali prirodni elementi oni se ne mogu razgrađivati, nego ostaju u visokim koncentracijama sve dok ne dođe do razrjeđivanja. Jedini put kojim se metali mogu ukloniti u okolišu su razrjeđenje i sedimentacija. Međutim ljudska aktivnost, promjena pH ili koncentracije kisika mogu dovesti do ponovnog otpuštanja metala.

Metali su podijeljeni u različite grupe metala baziranih na njihovoj gustoći, molarnoj masi i dr. Grupa sa najvećom gustoćom je često najštetnija, te se metali iz te grupe obično kategoriziraju kao teški metali.

Koncentracije teških metala u procjednim vodama odlagališta otpada su često male ili umjerene no sve ovisi o lokalitetu. Koncentracija teških metala u procjednim vodama je veća tijekom acidogene faze i reducira se kada dostiže metanogenu fazu.[7] Istraživanja koja su obuhvaćala curenje metala iz odlagališta su pokazala da samo mali dio od 0,02% metala iz odlagališta završi u procjednoj vodi tijekom prva 3 desetljeća.[6] Glavni uzrok tome je neutralni ili bazični pH koji ne dozvoljava sorpciju. Karbonati i sulfidi u odlagalištima se mogu istaložiti, imobilizirati ili vezati na sebe teške metale poput Cd, Cu i Pb. Kod mnogih odlagališta, sulfidi koji se talože s metalima su glavni razlog male koncentracije teških metala u procjednoj vodi. Teški metali su prisutni u procjednoj vodi ako se otpad s teškim metalima odlaže na odlagališta i mobilizira. Ako procjedna voda sadrži koloide, tada je veći rizik da teški metali, kao što su Cd, Cu, Pb i Cr, budu transportirani izvan odlagališta s koloidima.

2.3.2.1. Kadmij, Cd

Kadmij je opasan metal koji može biti pronađen u procjednoj vodi. U okolišu se javlja prirodno u zemlji i na površinu može izaći vulkanskim erupcijama, pa se smatra da 62%

kadmija dolazi upravo iz tog izvora. Industrije također emitiraju Cd, npr. industrija metala, elektronike i proizvodnje plastike. Cd se lako transportira u zrak pa tako neadekvatno sagorijevanje otpada ili fosilnih goriva raspršuje Cd jako daleko, često zahvaćajući i druge zemlje. Procjedne vode s visokom koncentracijom Cd trebaju se obrađivati da bi se smanjio rizik onečišćenja recipijenata. Male koncentracije Cd znaju biti opasne za životinje i ljude. Ako smo izloženi tek i malim dozama, povećavamo rizik od frakture kostiju, smanjenje funkcije jetre i raka.

2.3.2.2. Krom, Cr

Krom se koristi u bojama, fungicidima, Cr slitinama i u industriji proizvodnje kože i stakla.[15] Učinci kroma na okoliš zavise od oksidacijskog stanja koji varira od Cr^{2+} do Cr^{6+}. Uobičajena stanja u kojim se nalazi u procjednim vodama su Cr^{3+} i Cr^{6+}. Najtoksičniji je u Cr^{6+}, i to pri malima koncentracijama. U takvom stanju uzrokuje različite prijetnje za ljude i životinje poput raka i mutacija. Lako se rasprostire u okolišu zbog svoje mogućnosti reagiranja i otapanja u vodi. Ravnoteža između Cr^{3+} i Cr^{6+} je ovisna o pH, redoks potencijalu i koncentraciji kisika. Pri velikim koncentracijama kisika, koncentracija Cr^{6+} je povišena u procjednoj vodi. Ako je u vodi prisutno željezo topljivost Cr^{3+} je smanjena zbog vezivanja ili taloženja.

2.3.2.3. Bakar, Cu

Bakar je esencijalan za gotovo sve životinje i biljke.[16] Biljke ga tako iskorištavaju za klorofilnu biosintezu. Opasnost koja prijeti od Cu je to da se može nakupljati u organizmu. Čak i kada je Cu pronađen u malim koncentracijama u obližnjim vodama, organizam ga može sadržavati u velikim količinama, stotinama i tisućama puta većim nego u vodi. Izloženost velikoj koncentraciji za ljude dovodi do iritacije intestinalnog kanala, zatim duža izloženost malim dozama može dovesti do oštećenja jetre u ljudi. Bakar se često upotrebljava i kao pesticid, u bojama, cijevima i za električne kablove. Mnogo puta se

dodaje u premaze i pesticide upravo iz razloga jer stvara takvu okolinu u kojoj alge i gljivice ne mogu preživjeti.

2.3.2.4. Olovo, Pb

Olovo je toksično za biljke, životinje i ljude. Visoke koncentracije mogu imati negativan efekt na živčani sustav kod životinja i ljudi.[16] Djeca i novorođenčad su osobito osjetljiv. Glavni izvor olova dolazi iz nafte, međutim danas se koristi nafta bez olova. Današnji izvori olova su elektronika, streljivo i neki dijelovi opreme za pecanje. Od 1990-tih pa do danas znatno je smanjena upotreba olova, te je zabranjena njegova upotreba u elektronici od 2006. Unatoč tomu, velika količina površinskih voda nije se oporavila od onečišćenja olovom. Također se pokazalo da se Pb koncentracije mogu povećavati poslije acidogene faze u odlagalištu, u suprotnosti s mnogim drugim metalima.

2.3.2.5. Živa , Hg

Živa je jedan od najtoksičnijih i najštetnijih metala. Pojavljuje se u mnogo različitih formi i većina njih je jako toksična za ljude i životinje.[17] Najtoksičnija forma je metil-živa, organometalni kation $[CH_3Hg]^+$. Izloženost živi, za posljedicu ima rizik od oštećenja centralnog živčanog sustava i djeca su mnogo ranjivija nego odrasli. Živa se veže za masno tkivo i nakuplja se u tijelu. Metil-živa tako se može prenijeti s majke na dijete tijekom trudnoće ili dojenja. Najveći izvor žive su rudnici zlata. Izgaranje ugljena i otpada također širi Hg. Procjedna voda može sadržavati živu.

2.3.2.6. Nikal, Ni

Kao i drugi toksični metali, nikal je otporan i može biti bioakumulativan. On iritira pluća, kožu i kancerogen je. Nikal prirodno postoji u okolišu, i neophodan je u malim koncentracijama za rast mnogih živih organizama.[18] Povišene koncentracije Ni mogu biti

nađene oko rudnih, metalnih i otpadnih industrija, kao i industrija koje se bave spaljivanjem. Oko ovih izvora nikal se nakuplja u biljkama i životinjama. On se može prenositi u ekosustav kemijskim, fizikalnim i biološkim procesima.

2.3.2.7. Cink, Zn

Cink je esencijalan metal za organizam, ali povišene koncentracije mogu uništiti vodeni svijet. U okolišu prirodno postoji u visokim koncentracijama i nije toliko toksičan kao mnogi drugi toksični metali. Cink se široko upotrebljava za galvanizaciju metala i slitine za elektroniku.[16] Od onda se cink u okoliš otpušta sagorijevanjem, nagrizanjem i putem otpada. Koncentracije cinka su najveće u procjednim vodama odlagališta otpada tijekom acidogene faze.

2.3.3. Amonijakalni dušik (NH_3-N)

Amonijakalni dušik je mjera za količinu amonijaka, toksičnog onečišćivala u odlagalištima otpada,[19] i drugim otpadnim produktima kao što su kanalizacija, tekuće gnojivo i drugi tekući organski otpadni produkti. Također se koristi kao mjera kvalitete vode u rijekama, jezerima ili rezervoarima vode. Amonijakalni dušik može direktno utjecati na trovanje ljudi ili narušavati ravnotežu vodenih sustava.

Prisutnost visokih koncentracija amonijakalnog dušika u procjednim vodama odlagališta tijekom dugih vremenskih perioda je jedan od glavnih problema s kojim se suočavaju na odlagalištima otpada.[20] Prema istraživanjima odlagališta mogu proizvoditi procjednu vodu s visokim koncentracijama NH_3-N čak i 50 godina nakon zaustavljanja punjenja odlagališta otpadom. Visoke koncentracije neobrađenog NH_3-N vode ka stimulaciji rasta algi, smanjuju performanse bioloških sistema obrade vode, ubrzavaju eutrofikaciju, poboljšavaju trošenje otopljenog kisika, i povećavaju toksičnost za žive organizme u površinskim vodama. Kako svojstva procjednih voda nastavljaju biti opasna i toksična tijekom dugog perioda, uklanjanje amonijakalnog dušika je postalo važna briga u obradi procjednih voda tijekom nekoliko zadnjih desetljeća. Za uklanjanje NH_3-N, primjenjuje se

nekoliko tehnologije obrada otpadnih voda, uključujući taloženje, koagulaciju, anaerobno uklanjanje amonijaka, bioreaktore, membranske tehnologije, stripiranje i dr.

2.4. POSTUPCI OBRADE PROCJEDNIH VODA

2.4.1. Transfer procjednih voda

Transfer procjednih voda uključuje postupke kao što su recikliranje/recirkulacija i kombinirana obrada s vodom iz sustava javne odvodnje tj. kanalizacijom.

Tijekom posljednjih desetljeća recikliranje/recirkulacija procjednih voda natrag kroz odlagalište imalo je široku primjenu kao jedno od najjeftinijih dostupnih rješenja. Primjenom ovog postupka se ponovnom cirkulacijom procjednih voda povećava sadržaj vlage u tijelu odlagališta čime se ujedno osigurava distribucija hranjivih tvari i enzima između metanogena i čvrste/tekuće tvari.

Recikliranje procjednih voda ne poboljšava samo kvalitetu procjednih voda nego također smanjuje vrijeme potrebno za postizanje stabilizacije odlagališta s nekoliko desetljeća na 2 do 3 godine. Iako su pozitivni efekti primjene recikliranja primijećeni u razlaganju čvrstog otpada, nema još dovoljno dostupnih podataka koji se tiču utjecaja recirkulacije procjednih voda na efikasnost obrade otpada u kontroliranim anaerobnim digestorima.[21]

Zna se da veliki stupanj recirkulacije može negativno utjecati na anaerobnu razlaganje čvrstog otpada. Primijećeno je da recirkulacija procjednih voda može dovesti do kočenja metanogeneze zbog toga što može uzrokovati veliki porast koncentracije organskih kiselina koje su toksične za mikroorganizme koji sudjeluju u metanogenezi. Nadalje ako je volumen procjednih voda koje recirkuliraju vrlo velik dolazi do problema kao što je zakiseljenje, to jest pada pH vrijednost.

Unazad nekoliko godina često rješenje je bila obrada procjednih voda zajedno s vodom iz kanalizacije u postrojenjima za obradu komunalnih otpadnih voda. To je rješenje bilo popularno zbog jednostavnih i niskih troškova obrade.[4] Jedan od argumenata koji ide u korist primjene ovakve obrade je i činjenica da se hranjive tvari za rast mikroorganizama u postrojenjima za obradu komunalnih otpadnih voda ne moraju dodavati; dušik se unosi procjednim vodama dok se fosfor unosi kanalizacijskim vodama. No, osim hranjivih tvari procjedne vode sa sobom donose organske spojeve s inhibitorskim svojstvima, tj. malom biorazgradivošću, te teške metale koji mogu umanjiti učinkovitost obrade i rezultirati

povećanjem koncentracije metala u efluentu, čime se dovodi u pitanje korištenje ovog postupka za obradu procjednih voda.[22]

2.4.2. Biološka obrada

Biološka obrada je primarno korištena da bi se smanjio sadržaj organske tvari i dušika u procjednoj vodi. Metode biološke obrade koriste prednosti mikroorganizama koji su sposobni pretvoriti neželjene produkte u biomasu i plinove. No glavni razlog korištenja biološke obrade nije samo uklanjanje organskih onečišćivala, jer biološka obrada prilikom uklanjanja organske tvari može ukloniti i dijelove organskih onečišćivala. Ovi procesi su jako osjetljivi i njihova učinkovitost može biti spriječena ili dijelom narušena upravo prisutnošću organskih onečišćivala ili teških metala.

Ipak zbog svoje pouzdanosti, jednostavnosti i visoke ekonomičnosti, biološka obrada je obično korištena za obradu procjednih voda koje imaju velike vrijednosti BPK_5 pokazatelja. Biološke metode obrade se mogu podijeliti na: aerobne i anaerobne procese. Aerobni procese obrade se češće koriste prvenstveno zbog svoje učinkovitosti i jednostavne primjene. Ovi procesi provode se tako da je aktivna biomasa u suspenziji ili imobilizirana.[23]

Biološke anaerobne metode obrade podrazumijevaju razgradnju organskog sadržaja djelovanjem mikroorganizama u odsutnosti kisika uz nastajanje bioplina. Za razliku od aerobnih procesa, anaerobnim postupcima se stvaraju male količine mulja, dok se proces, kao i u slučaju aerobne razgradnje, može provoditi na dva načina: sa suspendiranim ili imobiliziranim mikroorganizmima na biofilmu. Biološki procesi su se pokazali kao vrlo učinkoviti za uklanjanje organskih tvari na bazi dušika u slučaju procjednih voda mladih odlagališta otpada, kada omjer BPK_5/KPK ima visoku vrijednost (iznad 0,5).

2.4.2.1. Aerobna obrada

Aerobnom obradom procjednih voda postiže se djelomično uklanjanje biorazgradivih organskih onečišćivala i također pritom dolazi do nitrifikacije amonijaka. Aerobni biološki

procesi bazirani na suspendiranom rastu biomase kao što su aerirane lagune, konvencionalni procesi za dobivanje aktivnog mulja i SBR postupak (engl. *Sequencing batch reactor*) često su istraživani i primjenjivani procesi za obradu procjednih voda.[24]

Među spomenutim aerobnim biološkim metodama, s ekonomskog aspekta, aerirane lagune su najprihvatljivije rješenje, obzirom da takav sustav ne zahtijeva neke posebne mjere kao ni visoko educirano osoblje. Međutim, kao i kod svih bioloških metoda efikasnost uklanjanja onečišćenja značajno ovisi o temperaturnim promjenama, čime je njihova primjena geografski limitirana, proces je dugotrajan (nekoliko mjeseci), a kvaliteta izlaznog efluenta najčešće ne zadovoljava uvjete za ispust u okoliš.

Procesi s aktivnim muljem najrasprostranjenija su tehnologija obrade komunalnih otpadnih voda pa tako i za kombiniranu obradu procjednih i komunalnih otpadnih voda. Unatoč ekonomičnosti i jednostavnosti ova metoda nije se pokazala adekvatnom za obradu procjednih voda odlagališta.[25] Obradom procjedne vode procesom s aktivnim muljem postiže se zadovoljavajuće uklanjanje organskog opterećenja hranjivih tvari i amonijevih spojeva. No postoje nedostatci koji umanjuju njezinu učinkovitost, kao što su osjetljivost na visoke koncentracije amonijakalnog dušika i teških metala, te na niske vrijednosti BPK_5/KPK, dugo vrijeme aeracije i vrlo sporo taloženje nastalog mulja.

SBR (engl. *Sequencing batch reactor*) - predstavlja diskontinuirani postupak obrade otpadne vode aktivnim muljem, u kojem se u jednom bazenu – bioreaktoru sekvencijalno odvijaju pojedini stupnjevi obrade. Pogodan je za postupak nitrifikacije – denitrifikacije jer pruža operacijski režim koji omogućuje istodobnu oksidaciju organskog ugljika i nitrifikaciju. Kod SBR postupka : biomasa se nalazi u suspenziji, a sustav radi na principu aeracije otpadne vode s ciljem provođenja bioloških procesa. Sam proces zahtijeva minimalno dva odvojena ali povezana tanka na principu preljeva. Proces se može podijeliti na 4 faze : punjenje, obrada, taloženje i ispuštanje.

Ovim procesom može se postići smanjenje KPK vrijednosti do 75% te uklanjanje NH_3-N do 99% uz vrijeme zadržavanja od 20-40 dana. Velika prednost SBR postupka je fleksibilnost koja je posebno važna uzimajući u obzir da procjedne vode imaju visok stupanj varijabilnosti u sastavu i kvantiteti.[25]

Zbog problema s velikom količinom mulja i teškog izdvajanja kod konvencionalnih aerobnih sustava, razvijen je niz inovativnih aerobnih procesa koji koriste biofilm, tj.

procese s imobiliziranom biomasom. Kod tih sustava ne dolazi do gubitka aktivne biomase, što predstavlja veliku prednost. Također je smanjen utjecaj niskih temperatura na nitrifikaciju te inhibicija zbog visoke koncentracije dušika u odnosu na sustave sa suspendiranom biomasom. Od sustava s imobiliziranom biomasom ističu se prokapnici (engl. *Trickling filters*) i reaktor s pokretnim slojem nosača s biofilmom (engl. *Moving – bed biofilm reactor* (MBBR)).

Prokapnici - se svrstavaju u skupinu bioloških postupaka za pročišćavanje otpadnih voda čija je osnovna karakteristika razgradnja organske tvari pomoću mikroorganizama pričvršćenih na određeni tip podloge. Prokapnici se sastoje od nepropusnih spremnika ispunjenih poroznom ispunom (nosačem biofilma). Otpadna voda kroz prokapnik protječe (prokapljuje) vertikalno u smjeru odozgo prema dolje. Prokapnike karakterizira ispuna kamenim komadima, troskom i različito oblikovanim plastičnim materijalim.[26]

Visoka učinkovitost uklanjanja pojedinih parametara uz niske troškove izgradnje, pogona i održavanja čini prokapnike prihvatljivim sustavima za pročišćavanje procjednih voda odlagališta otpada i otpadnih voda iz kućanstava, lakše industrije i komercijalnih središta. Prokapnici predstavljaju pouzdano rješenje kako za urbana tako i za ruralna područja.

Kombinacija tehnologije odvajanja pomoću membrana i aerobnih bioreaktora, najčešće zvanih membranski bioreaktori, također predstavlja novitet u obradi procjednih voda.

MBBR (engl. *Moving – bed biofilm reactor*) - proces je baziran na upotrebi suspendiranih poroznih polimernih nosača u stalnom pokretu u aeracijskom spremniku dok aktivna biomasa raste u obliku biofilma na njihovoj površini.[27] Glavne prednosti ove metode u usporedbi s konvencionalnim procesima sa suspendiranom biomasom su viša koncentracija biomase, nepostojanje perioda taloženja mulja, niža osjetljivost na toksične spojeve i uklanjanje organskih tvari i amonijaka u jednom procesu što ih čini prikladnijim za obradu toksičnih organskih onečišćivala i dušikom opterećenih otpadnih voda kao što su procjedne vode odlagališta otpada.

2.4.2.2. Anaerobna obrada

Anaerobni postupci su biološki postupci u kojima se pomoću mikroorganizama bez prisustva kisika, otopljeni sastojci i netopive čestice organskog podrijetla ili mulja (primarni ili višak aktivnog mulja dobiven postupkom aerobne obrade procjednih voda) pretvaraju u bioplin kojeg čine metan i ugljikov dioksid.

Obrada procjednih voda procesom anaerobne digestije predstavlja završetak biokemijskih procesa započetih na odlagalištu te je posebno pogodna za procjedne vode s novijih odlagališta otpada i druge otpadne vode opterećene organskim spojevima.[28] Suprotno aerobnim procesima, anaerobna digestija je niskoenergetski proces i proizvodi vrlo malo čvrstih nusprodukata. Nadalje, moguće je iskorištavanje nastalog metana za zagrijavanje digestora čija je uobičajena radna temperatura 35 °C.

UASB proces (engl. *Up – flow anaerobic sludge blanket*) - je moderna anaerobna obrada koju karakterizira visoka učinkovitost i kratko vrijeme hidrauličkog zadržavanja. Ovaj reaktor predstavlja anaerobni reaktor sa slojem „lebdeće biomase“ anaerobnih bakterijskih vrsta koje stvaraju brzo sedimentirajuće mikroskopske formacije, takozvane granule koje pod anaerobnim uvjetima provode razgradnju u vodi prisutne organske tvari uz pomoć aktivnog mulja do hlapivih masnih kiselina i nadalje metanskim vrenjem a kao krajnji produkt razgradnje nastaje bioplin tj. smjesa metana i ugljikova dioksida.

UASB reaktori su u slučaju visoko opterećenih voda organskim tvarima, pokazali bolju učinkovitost u usporedbi s ostalim anaerobnim reaktorima. Temperature procesa obično su između 20 i 35°C te se na nižim temperaturama postiže prosječna učinkovitost smanjenja KPK iznad 70%, odnosno 80% pri višoj temperaturi. Visoko učinkovita obrada pri niskim temperaturama može minimizirati potrebu za zagrijavanjem procjednih voda prije obrade te stoga postaje zanimljiva i isplativa opcija.[29] Najveći nedostatak takve obrade ostaje osjetljivost na toksične spojeve.

2.4.3. Fizikalno – kemijska obrada

Fizikalno – kemijski procesi obrade procjednih voda uključuju uklanjanje suspendiranih čestica, koloidnih čestica, plutajućih materijala, boje i toksičnih spojeva bilo flotacijom, koagulacijom/flokulacijom, adsorpcijom ili stripiranjem. Fizikalno – kemijska obrada procjednih voda s odlagališta se koristi kao dodatna obrada u liniji obrade, najčešće kao prethodna obrada ili pak zadnji stupanj, tj. naknadno pročišćavanje. Također fizikalno – kemijski procesu su pogodni u slučaju kada je potrebno uklanjanje specifičnog onečišćavala, npr. stripiranje amonijakalnog dušika.

2.4.3.1. Kemijsko taloženje

Zbog visoke učinkovitosti, jednostavnosti procesa i jeftine procesne opreme, kemijsko taloženje se često koristi za uklanjanje bionerazgradivih organskih spojeva i teških metala iz procjednih voda. Tijekom kemijskog taloženja, otopljeni ioni u otopini se prevode u čvrstu fazu kemijskom reakcijom, što se u slučaju metala najčešće provodi taloženjem u obliku hidroksida. Kao sredstvo za taloženje koriste se magnezijev fosfat (Mg_3PO_4) ili vapno (CaO) ovisno o spojevima koje je potrebno ukloniti (NH_3-N ili toksične metale).

Korištenjem ove tehnike u Turskoj pri uklanjanju amonijakalnog dušika (NH_3-N) iz anaerobno predobrađenih procjednih voda amonijak je preveden u dušikovo gnojivo a kao sredstvo za taloženje koristio se $CaCO_3$.[9] Postignuto je smanjenje KPK pokazatelja za oko 50 %, te 90%-tno uklanjanje NH_3-N, uz početnu vrijednost KPK od 4.024 mg/L i koncentraciju od 2.240 mg/L. Iz literaturnih rezultata dobivenih na temelju istraživanja može se primijetiti kako je kemijsko taloženje pogodnije za uklanjanje NH_3-N nego za uklanjanje organskih spojeva.

Tehnika taloženja korištena je također za uklanjanje NH_3-N iz stabiliziranih procjednih voda odlagališta u Hong Kongu.[29] Uklanjanje metalnih iona provodi se kemijskim taloženjem u obliku hidroksida. Na primjeru procjednih voda mladog odlagališta u Turskoj, istraživana je učinkovitost vapna kao sredstva za taloženje pri uklanjanju teških metala poput Cu (II), Pb (II), Fe (II), Mn (II) i Ni (II). Uz upotrebu vapna, kako bi se povećala učinkovitost taloženja metala, podešena je pH vrijednost na 11,0. Unatoč visokoj

učinkovitosti uklanjanja, kao nedostatci procesa kemijskog taloženja prepoznati su: veliki trošak kemikalija, osjetljivost postupka na promjene pH, nastanak sekundarnog mulja i potreba za zbrinjavanjem nastalog mulja.

2.4.3.2. Koagulacija/flokulacija

Ovaj postupak se koristi za uklanjanje bionerazgradivih organskih spojeva i teških metala iz procjednih voda odlagališta otpada. Kod procesa koagulacije dodavanjem koagulanata dolazi do destabilizacije koloidnih čestica. Zatim dolazi do nakupljanja destabiliziranih/koaguliranih čestica i stvaranja sve većih nakupina (flokula) koje je moguće izdvojiti iz otopine. Kao koagulanti, uobičajeno se koriste željezove ili aluminijeve soli, ipak veći broj istraživanja upućuje na to da dodatkom željezovih soli imamo veću uspješnost kod ovog postupka. Ovdje je potrebno naglasiti da jako važno podesiti pravilan pH.

Proces koagulacije/flokulacije uz $FeCl_3$ primijenjen je za uklanjanje teških metala iz stabiliziranih procjednih voda, koje uz metalne ione sadrže visoke koncentracije organskih i anorganskih tvari. Rezultati istraživanja pokazali su veću učinkovitost uklanjanja metala u bazičnom pH, posebno iznad 9, dok se u kiselim uvjetima postižu lošiji rezultati.[9]

Za poboljšanje smanjenja KPK vrijednosti procjednih voda, kao koagulant se može upotrijebiti i vapno. Nedostatci ove tehnike uključuju visoke troškove rada zbog visoke potrošnje reaktanata te osjetljivost postupka na promjene pH i stvaranje mulja kojeg je potrebno zbrinuti.

2.4.3.3. Adsorpcija

Proces adsorpcije podrazumijeva prijenos mase tvari iz tekuće faze na čvrstu fazu, na koju se vezuje fizičkom i/ili kemijskom vezom.[30] Uzrokovana je privlačnim silama (ionskim, kovalentnim ili vezama metalne prirode) između površine adsorbensa i molekula u plinu ili otopini koje se adsorbiraju i stoga je popraćena oslobađanjem topline. Proces adsorpcije vrlo je istraživan te često korišten za uklanjanje onečišćivala iz plinova i kapljevina. Od do

sada navedenih fizikalno – kemijskih postupaka, adsorpcija je najčešće korištena za uklanjanje organskih spojeva iz procjednih voda.

Zbog svojih fizikalnih svojstava, velike površine, mikroporozne strukture, visokog adsorpcijskog kapaciteta i površinske aktivnosti aktivni ugljen je najčešće korišteni adsorbens i to u dva oblika: zrnati aktivni ugljen (engl. *Granular activated carbon*, GAC) ili aktivni ugljen u prahu (engl. *Powdered activated carbon*, PAC). Posljednjih godina sve je češće istraživana primjena aktivnog ugljena za uklanjanje organskog i anorganskog onečišćenja iz procjednih voda odlagališta otpada.

Obrada procjednih voda odlagališta koristeći GAC kao adsorbens se pokazala najučinkovitijom za uklanjanje teških metala: Cd^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+} i Zn^{2+}. Koristeći GAC u neutralnom pH području može se postići 80-96%-tno uklanjanje teških metala.[22]

Osim aktivnog ugljena često su istraživanja usmjerena na upotrebu nekonvencionalnih materijala kao adsorbensa, koji su često lokalno dostupni u velikim količinama kao što su otpad iz poljoprivrede i otpad različitih industrija. Takvi se materijali mogu kemijski mijenjati tj. aktivirati i koristiti kao jeftiniji „low-cost“ adsorbensi. Također, još jedan alternativni pristup je i pretvorba otpada, neiskorištenog resursa, u aktivni ugljen koji se može koristiti kao adsorbens, što takvom takvome otpadnom materijalu daje značajnu ekonomsku vrijednost. Tako se pomaže industriji u smanjenju troškova zbrinjavanja otpada i , što je važnije, dobiva se jeftini alternativni adsorbens kao zamjena za skupi komercijalni aktivni ugljen. Jeftiniji adsorbensi kao što su ugljen kokosove ljuske i zeolit, također se mogu koristiti za smanjenje KPK procjednih voda.[22]

2.4.3.4. Stripiranje

Zbog svoje učinkovitosti stripiranje je često korištena tehnika za uklanjanje NH_3-N iz procjednih voda odlagališta. Stirpiranje se temelji na protustrujnom cirkuliranju zraka i onečišćene vode uz povećanje međufazne površine pomoću punila te se najčešće koristi za uklanjanje hlapivih organskih spojeva (engl. *Volatile organic compounds* – VOC) i amonijevih spojeva. Nedostatak stripiranja je provođenje procesa u lužnatom pH području i relativno visokoj temperaturi. Kako bi uklanjanje onečišćivala stripiranjem bilo uspješno,

proces se mora voditi pri visokim pH vrijednostima, a kontaminirana plinska faza se mora obraditi sa sumpornom (H_2SO_4) ili kloridnom kiselinom. NH_3-N se prenosi iz otpada u zrak i zatim se apsorbira iz zraka u jaku kiselinu kao što je H_2SO_4 ili izravno u tok okolnog zraka.

Unatoč svojim prednostima, glavni nedostatak ove tehnike je negativni utjecaj na okoliš zbog emisija plina u atmosferu. Stoga je nužna daljnja obrada plina s HCl ili H_2SO_4, čime se povećavaju operativni troškovi obrade procjednih voda zbog troška kemikalija. Druga ograničenja te tehnike su potreba za podešavanjem pH obrađene otpadne vode prije ispuštanja ili daljnje obrade i smanjenje učinkovitosti uklanjanja NH_3-N kada se radi o malim početnim koncentracijama.[9]

2.4.4. Nove metode obrade procjednih voda

2.4.4.1. Membranski procesi

Sve većim pooštravanjem zahtijeva za kvalitetom obrađene vode prije ispuštanja u prirodne prijemnike konvencionalne metode obrade nisu dovoljne za postizanje razine obrade posebice u slučaju procjednih voda starijih odlagališta koje su stabilnije i teže biorazgradive. U zadnjih 20-ak godina, razvijene su metode obrade temeljene na membranskim tehnologijama kao održiva alternativa koja može zadovoljiti nove oštrije propise za kvalitetom obrađene vode u većini zemalja.[31]

Membranski procesi za obradu voda uključuju: mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF) i reverznu osmozu (RO). U procesima obrade procjednih voda odlagališta otpada najčešće su korišteni nanofiltracija i reverzna osmoza.

2.4.4.1.1. Nanofiltracija

Nanofiltracija je tlačni membranski postupak koji se izvodi pri tlak od 5-15 bara, s veličinom pora na membrani od 15 μm. Zbog svojih jedinstvenih svojstava, nanofiltracija se pokazala pogodnom za uklanjanje organskih spojeva i teških metala iz procjednih voda

odlagališta. Ovaj proces ima sposobnost ukloniti čestice s molekularnom masom većom od 300 kao i anorganske tvari, iako su manje od veličine pora, zbog elektrostatske interakcije između iona i membrane.

Dakle, nanofiltracije je učinkovita za uklanjanje organskih onečišćivala s početnim vrijednostima KPK u rasponu 920 – 3000 mg/L.[9] Zbog negativno nabijenih skupina na membrani, nanofiltracije je učinkovita za uklanjanje toksičnih metala. Za razliku od reverzne osmoze, nanofiltracija ima blažu membransku strukturu, koja omogućuje veća strujanja i manje operativne troškove obrade procjednih voda.

2.4.4.1.2. Reverzna osmoza

Reverzna osmoza je vrlo učinkovita metoda te je među novim procesima za obradu procjednih voda odlagališta otpada. Princip rada procesa je obrnut onome u prirodi, poznatom kao osmoza; kada tvari prolaze kroz polupropusnu membranu iz područja manje u područje veće koncentracije potpomognute osmotskim tlakom koji se stvara na stijenkama membrane uslijed razlike u koncentraciji.

U procesu reverzne osmoze (slika) pod utjecajem vanjskog tlaka kojeg stvaraju pumpe, vodeni se medij tlači obrnuto djelovanju osmotskog tlaka i prolazi kroz polupropusnu membranu.[32] Membrana predstavlja barijeru koja selektivno propušta čestice koje se nalaze u vodenom mediju na temelju njihove razlike u veličini, obliku i kemijskoj strukturi.

Ulazni vodeni medij razdvaja se na dva dijela: diluat ili dio koji je prošao kroz membranu i koncentrat ili zasićeni dio koji ne prolazi membranu. Membrane koje se koriste u ovom postupku moraju biti mehanički jake, otporne na kemikalije i biološku aktivnost, izdržljive, pH i temperaturnu tolerantne, fleksibilne i ekonomične. S obzirom na fleksibilnost procesa, različite protoke, neovisnost o pH vrijednostima i temperaturi, reverzna osmoza predstavlja alternativu fizikalno – kemijskim postupcima za uklanjanje onečišćivala iz voda pa tako i procjednih voda.

Nedostatci ove metode odnose se na nisku učinkovitost uklanjanja malih molekula koje prolaze kroz membranu čime je onečišćuju te dolazi do nepoželjnog taloženja otopljene

tvari na vanjskoj površini membrane. Drugo ograničenje je visoka potrošnja energije na koju otpada 60-80% ukupnog troška postupka RO.[9] Dakle, pri odabiru postupka treba uzeti u obzir isplativost RO.

2.4.4.2. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced oxidation process,* AOP) su procesi obrade vode u kojima, pod utjecajem kemijske, električne energije ili energije zračenja, dolazi do stvaranja visoko reaktivnih radikalnih čestica, hidroksilnih radikala (•OH) s visokim oksidacijskim potencijalom.[9] Hidroksilni radikali su visokoreaktivni naspram većine organskih tvari zbog čega se koriste i za smanjenje organskog opterećenja i/ili toksičnosti u otpadnim vodama.

U usporedbi s klasičnim procesima kemijske oksidacije, reakcije oksidacije s hidroksilnim radikalima su znatno brže i učinkovitije. Obzirom na sadržaj organskog ugljika, AOP-i se primjenjuju za vode u kojima se vrijednost ukupnog organskog ugljika (UOU) kreće od 100-1000 mg/L, a KPK vrijednost manja od 5 g/L.[33]

Obrada više opterećenih voda je moguća ali ekonomski neisplativa zbog porasta potrošnje relativno skupih reaktanata. U tim slučajevima prikladnija je primjena drugih metoda obrade kao što su mokra oksidacija odnosno spaljivanje. AOP-i se mogu koristiti u kombinaciji s biološkom obradom, provodi se oksidativna razgradnja toksičnih i postojanih spojeva koji naknadno ulaze u biološku obradu. AOP-i se mogu kombinirati s fizikalnim metodama obrade kao što su koagulacija/flokulacija, adsorpcija ili filtracija.

Ovisno o načinu nastajanja hidroksilnih radikala AOP-i se mogu podijeliti na kemijske, fotokemijske i fotokatalitičke, mehaničke i električne procese. U kemijske procese se ubrajaju procesi koji uključuju upotrebu ozona i/ili vodikovog peroksida uz prisutnost katalizatora. Fotokemijski ili fotokatalitički procesi uključuju nastajanje hidroksilnih radikala primjenom UV ili sunčevog zračenja uz prisutnost oksidansa (ozon i/ili vodikov peroksid) ili katalizatora (titanov dioksid, cinkov oksid, itd.). Hidroksilni radikali mogu nastati pod utjecajem mehaničke energije (ultrazvuk) ili električne energije (visokonaponsko pražnjenje).[34]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. PRIPREMA UZORKA I POSTUPCI

3.1.1. Prikupljanje procjednih voda iz odlagališta

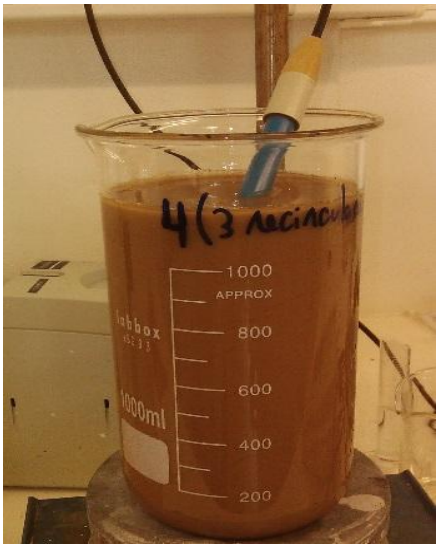
Procjedne vode (Slika 2.) koje su se koristile u ovom radu su dolazile iz odlagališta za neopasni otpad AMCAL, koji se nalazi u mjestu Vila Ruiva, grad Cuba, općina Beja u Portugalu. Uzorci su prikupljani na ulazu u lagunu i prenošeni u laboratorij pomoću PVC (polivinil klorid) posuda od 5 do 100 litara. Uzorci su tada pohranjivani u laboratorij, te dati na daljnje ispitivanje i analizu.



Slika 2. Prikaz uzorka procjedne vode

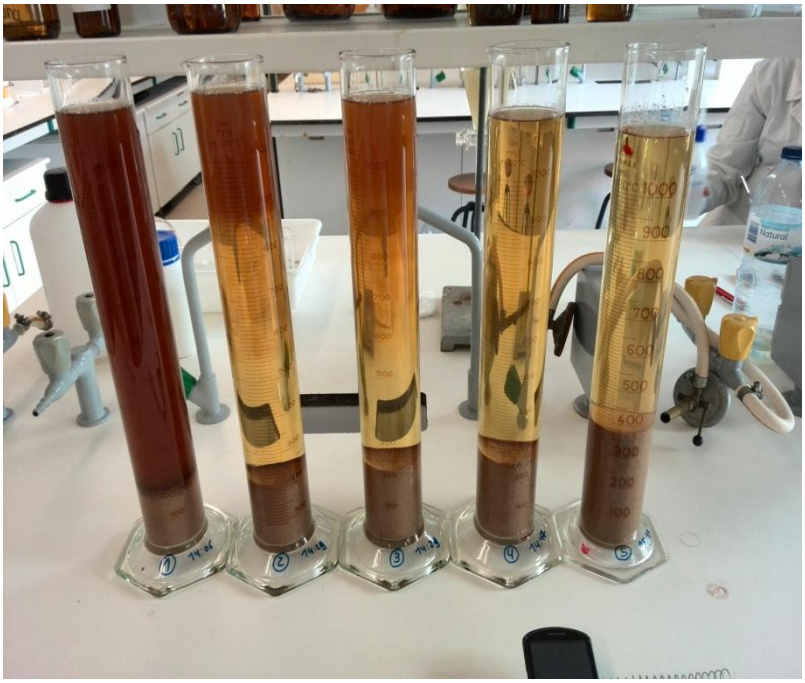
3.1.2. Testovi kemijskog taloženja

Procjedna voda je tretirana primjenom osnovnih procesa kemijskog taloženja (Slika 3.). Ovi procesi se sastoje u dodavanju $Ca(OH)_2$ da bi dobili puferiran uzorak pomoću brzog miješanjem na magnetskoj miješalici pri 300 okretaja u minuti. Provođena su dva različita testa, sa zaustavljanjem miješanja nakon postizanja željene vrijednosti pH vrijednosti, gdje nije nastavljeno optimiziranje ovog procesa, te drugi test s neprekinutim miješanjem u trajanju od 40 minuta, gdje je nakon toga slijedila optimizacija u vidu količine dodanog $Ca(OH)_2$. Nakon zaustavljanja miješanja, uzorci se ostavljaju da bi se sedimentirali oko 2 sata, te se nakon toga jednostavnim dekantiranjem odvaja talog i otopina iznad njega.



Slika 3. Prikaz kemijskog taloženja uz pomoć $Ca(OH)_2$

Sedimentacijski testovi (Slika 4.) su bili rađeni u standardnim staklenim test tubama kapaciteta od jednog litra, a volumen se očitavao u vremenu.



Slika 4. Prikaz sedimentacijskih testova

3.1.3. Testovi karbonizacije (obogaćivanja s CO_2)

Nakon odvajanja tekućine od taloga poslije sedimentacije, uzorci bi bili podvrgnuti karbonizaciji (obogaćivanju s CO_2 iz zraka) tako što bi bili prebacivani u plastične posude volumena između 3 i 4 litra (Slika 5.), gdje bi se ostavljali u stanju mirovanja, bez miješanja, što je omogućavalo formiranje novog taloga. Testovi su provođeni pri sobnoj temperaturi u kontaktu s atmosferom s dodirnom površinom od 169 cm^2. Uzorci su uzimani s vremenom da bi se odredili sljedeći parametri: pH, provodljivost, redoks potencijal, apsorbancija, KPK, BPK_5, ukupna tvrdoća, Ca-tvrdoća, fosfor, alkalitet, amonijakalni dušik, ukupni dušik, nitrati, nitriti, fluoridi, kloridi, sulfati, cink, željezo, mangan, bakar, olovo i krom. Na kraju ovog testa određena je suha masa taloga (ostatka) i nastavljena njegova karakterizacija: pH, provodljivost, organska materija, cink, željezo, mangan, bakar olovo urea, amonijakalni i ukupni dušik.



Slika 5. Uzorci podvrgnuti karbonizaciji (obogaćivanju s CO_2)

3.2. FIZIKALNO-KEMIJSKA KARATERIZACIJA PROCJEDNE VODE, METODE I INSTRUMENTI

3.2.1. Absorbancija

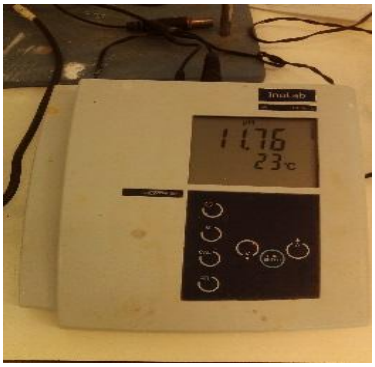
Neki spojevi imaju visoku sposobnost apsorpcije zračenja u određenoj regiji, pa tako imamo određivanje absorbancije na određenim valnim duljinama, poput ABS - 254 nm (za ultraljubičastu kvarcnu kivetu, optičkog puta od 1 cm) i ABS - 410 nm (za kivetu od stakla, optičkog puta od 1 cm). Očitanja su izvršena na spektrofotometru Ultraspec 2100pro (Slika 6.). Valna duljina od 254 nm je karakteristična za organske spojeve velike molarne mase, visoke aromatičnosti, velikog broja dvostrukih i trostrukih veza i fenolnih grupa. Valna duljina od 410 nm je karakteristična za spojeve koji su odgovorni za boju.[35]



Slika 6. Spektrofotometar Ultraspec 2100pro

3.2.2. pH, redoks potencijal i električna vodljivost

Redoks potencijal i pH su određivani potenciometrijski na pH-metru WTW inoLab (Slika 7.) s elektrodama SenTix 41 i SenTix ORP. Električna vodljivost je određivana na uređaju Jenway 4510 (Slika 8.).



Slika 7. pH-metar WTW inoLab



Slika 8. Jenway 4510

3.2.3. Kemijska potrošnja kisika, KPK

KPK je određena je spektrofotometrijski na valnoj duljini od 600 nm u kvarcnoj kiveti, a temelji se na reakciji oksidacije s kalijevim dikromatom (redukcija dikromat iona do zelenog kromovog iona) u kiselom mediju sa sumpornom kiselinom pri temperaturi od 150 ±2 °C tijekom 2 sata u digestoru s uređajem WPA Hydrocheck HC 6016 (Slika 9.), u prisutnosti srebrovog sulfata (Ag_2SO_4) kao katalizatora.[35] Da bi se spriječila interferencija, odnosno ometanje od strane kloridnih iona, ova reakcija se izvodi u prisutnosti živinog (II) sulfata koji se taloži kao živin klorid i lako se uklanja sedimentacijom, filtracijom ili centrifugom. Kalibracijska krivulja je određena korištenjem kalij hidrogen ftalata (KPH) na 105 °C tijekom 2 sata kao standardne otopine.



Slika 9. WPA Hydrocheck HC 6016

3.2.4. Biokemijska potrošnja kisika, BPK_5

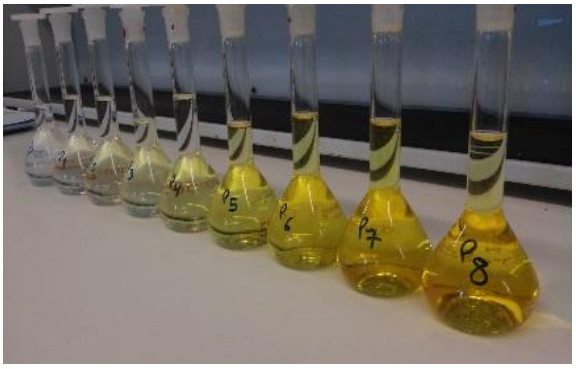
Biokemijska potrošnja kisika određuje se respirometrijski uređajem „OXITOP“ (Slika 10.), to je elektronički uređaj koji mjeri potrošnju kisika u boci s uzorkom otpadne vode i potrošnju automatski preračunava u BPK_5-vrijednost.[36] Određivanje je indirektno, temelji se na smanjenju parcijalnog tlaka kisika u zraku iznad uzorka, u dobro zatvorenoj boci. U svaku bocu se stavi magnetsko miješalo,a u spremnik ispod zatvarača se stavi 3 do 5 zrnaca NaOH radi apsorpcije CO_2 koja nastaje za vrijeme testa. U svaku se bocu odmjeri prethodno određeni volumen uzorka te se boce zatvore OXITOP zatvaračem u koji je ugrađen mjerni sustav i stave se na odgovarajuće mjesto u termostatu u kojemu je temperatura 20 °C. Automatsko mjerenje počinje kada temperatura uzorka postigne 20 °C i nakon 5 dana se očita izmjerena BPK_5 –vrijednost.



Slika 10 Prikaz boca i zatvarača metode OXITOP

3.2.5. Fosfor

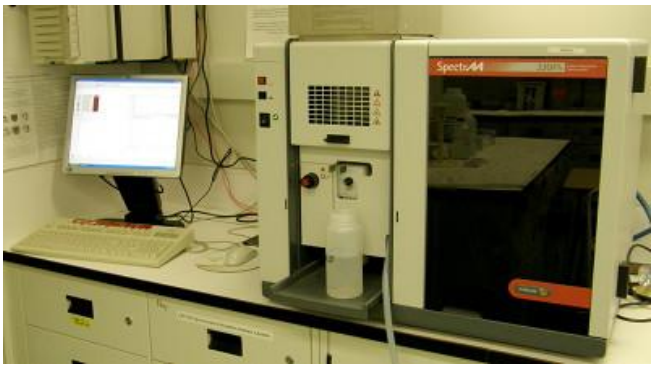
Ukupni sadržaj fosfora je određen mjerenjem inteziteta žutih otopina (Slika 11.) na valnoj duljini od 470 nm na spektrofotometru Ultraspec 2100 pro. Ova metoda je temeljena na reakciji ortofosfata s reagensom vandat-molibdatom, tvoreći vandamolibdofosfornu kiselinu.[35] Da bi preveli organske fosfate i polifosfate u ortofosfate, uzorci su bili podvrgnuti suhoj razgradnji s 6M klorovodičnom kiselinom nakon kalciniranja pri 600 °C u peći P Selecta-Horn 186331.



Slika 21. Prikaz otopina za određivanje ukupnog fosfora

3.2.6. Metali

Da bi odredili metale primijenili smo metodu ekstrakcije elemenata u tragovima topljivih u zlatotopki (u skladu s ISO 11466 (1995)),[37] ova metoda se primjenjuje za razgradnju organske tvari i otapanje metala. Zlatotopka je smjesa koncentrirane klorovodične i koncentrirane dušične kiseline u omjeru 3:1. Nakon razgradnje uzorka sadržaj metala je određen korištenjem plamene atomske apsorpcijske spektrometrije (FAAS) na uređajima Varian (SpectrAA 220FS (Slika 12.), 220Z i 110Z).



Slika 12. Varian Spectra AA 220FS

3.2.7. Ukupni dušik (po Kjeldahl-u)

Ukupni dušik (organski i amonijakalni, ne uključujući nitrate i nitrite) je određen metodom po Kjeldahl-u,[36] koja se temeljni na mineralizaciji organski komponenti u uzorku, reakcija se odvija u kiselom mediju (sumporna kiselina), uz prisutnost katalizatora (bakrov sulfat, titan oksid, stearinska kiselina i kalijev sulfat), pri temperaturi većoj od 330 °C. Na uređaju

P-SELECTA BLOC DIGEST 6 (Slika 13.) se završava konverzacija dušika u amonijak, te se zatim destilira na uređaju za destilaciju BUCHI Distilation Unit B-316 (Slika 14.). Količina prisutnog amonijaka a samim tim i dušika određuje se titrimetrijski, tako što otopini dodamo bornu kiselinu (2%), uz prisutnost indikatora Tashiro, te titriramo s klorovodičnom kiselinom poznate koncentracije.



Slika 13. P-SELECTA BLOC DIGEST

3.2.8. Amonijakalni dušik

Amonijakalni dušik je određen tako što je najprije podvrgnut destilaciji na uređaju za destilaciju BUCHI Distilation Unit B-316 (Slika 14.), nakon alkaliziranja medija do pH vrijednosti od oko 9,5 koristeći se puferskom otopinom 0.0125 natrijevog tetraborata i natrijevog hidroksida 6 N.[35] Količina prisutnog amonijakalnog dušika određuje se titrimetrijski, tako što destiliranoj otopini dodamo bornu kiselinu (2%), uz prisutnost indikatora Tashiro, te titriramo s klorovodičnom kiselinom poznate koncentracije.



Slika 14. BUCHI Distilation Unit B-316

3.2.9. Nitrati

Nitrati su određivani salicilatnim postupkom koji se temelji na formiranju, u kiselom mediju uz zagrijavanje iona NO^{2+} ,koji reagiraju sa salicilatom u bazičnom mediju, tvoreći tako nitrobenzojev spoj žute boje (Slika 15.). Intenzitet obojenja se mjeri na valnoj duljini od 420 nm na spektrofotometru Ultraspec 2100 pro, a koncentracija se izračunava pomoću kalibracijskog pravca.



Slika 15. Prikaz otopina nizrobenzojevog spoja

3.2.10. Nitriti

Nitriti su određivani mjerenjem intenziteta ljubičasto ružičaste obojene otopine na valnoj duljini od 543 nm na spektrofotometru Ultraspec 2100 pro. Ovaj postupak omogućava nastajanje ljubičasto rozih obojenja u otopini pri pH vrijednosti između 2.0 i 2.5, budući da se stvara veza između reagensa N-(1-naftil)-etilendiamina diklorhidrata i sulfanilamida.[36]



Slika 16. Prikaz obojenih otopina za određivanje nitrita

3.2.11. Otopljeni kisik

Otopljeni kisik je određivan metodom po Winkleru. Nakon što dodamo uzorak u bocu, dodajemo konzervans koji sadrži ione $Mn^{2+,}$ I^- i OH^-. Kisik oksidira Mn^{2+} ion do Mn^{3+} iona. Pojava taloga ukazuje na kraj reakcije. Talog otapamo u kiselom mediju, pa se koncentracija Mn^{3+} iona smanjuje, čime dolazi do stvaranja joda (Slika 17.), koji se titrira standardnom otopinom natrijevog tiosulfata, uz prisutnost škrob otopine kao indikatora.



Slika 17. Stvaranje joda kod metode za određivanje otopljenog kisika

3.2.12. Tvrdoća vode, ukupna, karbonatna i preostala

Ukupna i karbonatna tvrdoća vode su određivane volumetrijski, stvaranjem kompleksa s EDTA.[35] Određivanje ukupne tvrdoće provodi se uz pomoć indikatora Eriokrom crno T i pufera (EDTA + magnezijev sulfat + NH_4Cl + koncentriranog amonijaka i destilirane vode). Određivane karbonatne tvrdoće provodi se u prisutnosti Calcon indikatora u baznim uvjetima (uz dodatak 5 mL NaOH da se dobije pH od oko 12), poslije taloženja magnezij hidroksida dodajemo i trietanolamin da bi smanjili utjecaj interferencija od strane željeza, mangana i bakra. Preostala tvrdoća (Mg tvrdoća) se računa iz razlike ukupne i karbonatne tvrdoće.

3.2.13. Alkalitet

Alkalitet je određen volumetrijski koristeći standardnu otopinu klorovodične kiseline u dvije faze, za dva različita alkaliteta.[35] Prva faza se odvija u prisutnosti fenolftaleina kao indikatora (alkalitet po fenolftaleinu), uz promjenu boje otopine iz ružičaste u bezbojnu. Druga faza se odvija u prisutnosti metil oranža kao indikatora, titracija s klorovodičnom kiselinom uz promjenu boje iz žute u narančastu, što nam omogućuje odrediti ukupni alkalitet.

3.3. KARAKTERIZACIJA NASTALOG TALOGA (OSTATKA), METODE I INSTRUMENTI

3.3.1. Masa suhe tvari

Masa suhe tvari u talogu je određena gravimetrijskom metodom, koja se temelji na razlici mase uzorka prije i poslije isparavanja u pećnici Memmert (Slika 18.) na 105 °C sve do konstantne mase u porculanskoj posudi.[38]



Slika 18. Pećnica Memmert

3.3.2. Sadržaj organske tvari

Za sadržaj organske tvari korištena je metoda spaljivanja na 550 °C u pećnici P-Selecta Horn 186331 (Slika 19.) tijekom 6 sati, a na temelju gubitka težine uzorka nakon isparavanja u pećnici Memmert na 105 °C određen je sadržaj organske tvari.



Slika 19. Pećnica P-Selecta Horn 186331

3.3.3. Vodljivost i pH

Vodljivost i pH taloga (ostatka) određeni su potenciometrijski, no prvo su pomiješani talog i destilirana voda u omjeru 1 : 2,5 te izloženi trešnji u horizontalnom vibratoru P SELECTA UNITRONIC P AB, u trajanju od 1 minute. Nakon toga se mjerila vrijednost već spomenutim pH-metrom WTW inoLab s elektrodom SenTix 41 i uređajem JENWAY 4510 za određivanje vodljivosti.

3.3.4. Urea

Urea je određivana pomoću ureaze po normiranoj metodi EN 15604 (Gnojiva -Određivanje različitih formi dušika u istom uzorku koji sadrži dušik u nitritnom ili amonijakalnom obliku, te u obliku uree i cijanamida). Urea prisutna u uzorku se prevodi u amonijakalni dušik putem enzima ureaze. Amonijakalni dušik se potom neutralizira poznatom količinom i suviškom klorovodične kiseline. Pomoću suviška klorovodične kiseline, određuje se količina uree tako što znamo da ekvivalentna količina klorovodične kiseline neutralizira istu količinu amonijakalnog dušika, titracijom s NaOH na pH vrijednosti 5,4.

3.3.5. Metali, ukupni dušik (po Kjeldahl-u), amonijakalni dušik

Metali, ukupni dušik i amonijakalni dušik određeni su istim metodama i instrumentima korištenim za fizikalno-kemijsku karakterizaciju procjedne vode.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom poglavlju biti će predstavljeni i diskutirani rezultati dobiveni obradom procjedne vode gore navedenog odlagališta u Portugalu. Kao što je ranije spomenuto, odlaganje dijela otpada na uređena odlagališta još uvijek je neizbježna karika gospodarenja otpadom te je samim tim i neizbježan nastanak procjednih voda. Procjedne vode odlagališta otpada spadaju među najonečišćenije otpadne vode i mogu imati štetan učinak na ljudsko zdravlje i okoliš. Stoga je nužno njihovo sakupljane i obrada s ciljem uklanjanja prisutnih štetnih tvari i smanjenja njihovih koncentracija na razine prihvatljive za okoliš.

U ovom radu za uklanjanje ciljanih štetnih tvari, amonijkalnog dušika, korištena je metoda kemijskog taloženja gdje se pokušalo uz neke nove ideje dovesti do njegovog potpunog uklanjanja što je i bio cilj samog rada. Kemijsko taloženje je poznato zbog svoje visoke učinkovitosti, jednostavnosti procesa i jeftine procesne opreme, što se pokazalo i u ovom radu. Kao sredstvo za taloženje koristilo se vapno (CaO), imena Cal Viva proizvođača Calcidrata S.A. iz Portugala.[39] Vapnu bi se dodavala destilirana voda, da bi se dobilo gašeno vapno, čime su se postigli bolji rezultati. Provođeni su testovi i s drugim vrstama vapna istog proizvođača no ni sa jednim se nisu postignuli tako dobri rezultati kao s Cal Viva.

Ovo poglavlje će biti podijeljeno na dva dijela; u prvom dijelu se karakterizirala procjedna voda, te se željelo ustanoviti da li je metoda uspješna. U ovom prvom dijelu nije bila provođena optimizacija procesa. Kod drugog dijela rada cilj je bio dobiti što bolje rezultate, te se ovdje provodila i optimizacija procesa.

4.1. KARAKTERIZACIJA PROCJEDNE VODE I PRIMJENA METODE

Kod karakterizacije procjedne vode bila su korištena 2 uzorka, koja su uzimana u različitim periodima. Jedan uzorak je bio stariji, odnosno odstajao je u laboratoriju određeni period, dok je drugi uzorkovan te slijedno analiziran. Sukladno tome, može se zaključiti da je uzrok ustanovljenim velikim odstupanja kod određenih tipova karakterizacije procjedne vode njegova pohrana u laboratoriju (bio zatvoren u velike PVC boce od 50 L na duže

vrijeme), gdje je došlo do određenih promjena uslijed uvjeta skladištenja. Neke analize poput absorbancije na 254 nm nije bilo moguće odrediti zbog toga što je procjedna voda jako tamne boje pa čak ni uz velika razrjeđenja nije postignut bilo kakav rezultat (Tablica 2.)

Tablica 2. Karakterizacija procjedne vode

	Parametri	**Uzorak procjedne vode**			
		Vrijednosti		**Srednja**	Odstupanje
Kvaliteta procjedne vode	**pH**	8.3	8.2	**8.2**	0.1
	Provodljivost (mS)	19.4	20.0	**19.7**	0.3
	Redoks potencijal (mV)		14	**14**	0
	ABS (254nm)				
	ABS (410nm)		1.108	**1.108**	0
	KPK (mg O_2/L)	1432	1258	**1345**	87
	BPK_5 (mg O_2/L)	1450	515	**983**	468
	Fosfor (mg P/L)	20	0	**10**	10
	Ukupna tvrdoća (mg $CaCO_3$ /L)	38400	734	**19567**	18833
	Karbonatna tvrdoća (mg $CaCO_3$ /L)	678	707	**693**	15
	Preostala tvrdoća (mg $CaCO_3$ /L)	37567	27	**18797**	18770
	Alkalitet (metil oranž) (mg $CaCO_3$/L)	7499	9257	**8378**	879
	Alkalitet (fenolftalein) (mg $CaCO_3$/L)	5249	0	**2625**	2625
	Fluoridi (mg/L)	0	0	**0**	0
	Kloridi (mg/L)	2619	2615	**2617**	2
	Sulfati (mg/L)	171	105	**138**	33
	Nitriti (mg NO_2^-/L)	6.5	0.0	**3.3**	3.3
	Nitrati (mg $NO_3^{-/}$L)	11.1	1.6	**6.4**	4.8
	Amonijaklni dušik (mg NH_3/L)	1067	1052	**1060**	8
	Ukupni dušik (po Kjeldahl-u) (mg N/L)	1201	1201	**1201**	0
	Organski dušik (mg N/L)	134		**134**	0
	Cink (mg/L)		0.3	**0.3**	0
	Željezo (mg/L)		16.5	**16.5**	0
	Mangan (mg/L)		0.7	**0.7**	0
	Krom (ug/L)		448.7	**448.7**	0
	Bakar (mg/L)		0.1	**0.1**	0
	Olovo (ug/L)		46.2	**46.2**	0

Sljedeći korak je bio uzimanje uzorka procjedne vode te pokušaj metode kemijskog taloženja gašenim vapnom u iznosu od 160 ml po litri uzorka procjedne vode. Nakon dodatka gašenog vapna smjesa je bila stavljena na magnetsku miješalicu gdje se brzinom od 300 okretaja po minuti miješala dok vrijednost pH ne bi porasla preko 12, na način da

se svakih pola minute zaustavilo miješanje, čekalo da se otopina smiri, pa bi se miješanje nastavilo. Dobiveni rezultati su bili uspoređeni s uzorkom procjedne vode (Tablica 3).

Tablica 3. Karakterizacija vode nakon kemijskog taloženja (300 rpm)

Parametri	**Kemijsko taloženje (nije optimizirano)**				
	Vrijednosti			**Srednja**	**Uklanjanje (%)**
pH	12.3			12.3	**-50**
Provodljivost (mS)	10.3			10.3	**48**
KPK (mg O_2/L)	561			561	**58**
BPK_5 (mg O_2/L)	50			50	**95**
Fosfor (mg P/L)	0			0	**-**
Ukupna tvrdoća (mg $CaCO_3$ /L)	508			508	**97**
Karbonatna tvrdoća (mg $CaCO_3$ /L)	45			45	**93**
Preostala tvrdoća (mg $CaCO_3$ /L)	461			461	**98**
Alkalitet (metil oranž) (mg $CaCO_3$/L)	5249			5249	**37**
Alkalitet (fenolftalein) (mg $CaCO_3$/L)	5100			5100	**-94**
Fluoridi (mg/L)	0	0	0	0	**-**
Kloridi (mg/L)	3539	3684	3461	3561	**-36**
Sulfati (mg/L)	42	34	29	35	**75**
Nitriti (mg NO_2^{-}/L)	6.1			6.1	**-88**
Nitrati (mg NO_3^{-}/L)	13.7			13.7	**-116**
Amonijaklni dušik (mg NH_3/L)	746			746	**30**
Ukupni dušik (po Kjeldahl-u) (mg N/L)	805			805	**33**
Organski dušik (mg N/L)	59			59	**56**

Kao što se može vidjeti, nakon primjene metode kemijskog taloženja dobivena voda nije karakterizirana na isti način kao i procjedna voda, tako da metali i absorbancija nisu bili analizirani, ali to i nije bio glavni cilj ovog rada u danom trenutku. Cilj o uspješnosti izvedbe same metode kemijskog taloženja bio je ostvaren te se krenulo u daljnje provođenje prema postavljenom planu.

Sljedeći korak kod ovog rada bila je implementacija ideje o stajanju otopine nakon kemijskog taloženja na zraku (Tablica 4.), odnosno podvrgavanja karbonizaciji u svrhu uklanjanja amonijakalnog dušika. Na ovu ideju došla je mentorica na instituciji gdje su provedena istraživanja, prof. dr. sc. Maria de Fatima Nunes de Carvalho na temelju njenih dotadašnjih uspješnih rezultata na sličnim uzorcima procjednih voda. U tablici 4. možemo vidjeti da je vrijednost amonijkalnog dušika pala na nulu nakon 18 dana stajanja na zraku.

Tablica 4. Karakterizacija vode nakon kemijskog taloženja i stajanja na zraku

Parametri	Kemijsko taloženje -> zrak				
	Vrijednosti			Srednja	Uklanjanje (%)
pH	10.4	10.4	10.5	10.5	**-27**
Provodljivost (mS)	12.7	12.8	12.8	12.8	**35**
KPK (mg O_2/L)	680			680	**49**
BPK_5 (mg O_2/L)	200			200	**80**
Fosfor (mg P/L)	0	0	0	0	**-**
Ukupna tvrdoća (mg $CaCO_3$ /L)	85			85	**100**
Karbonatna tvrdoća (mg $CaCO_3$ /L)	3			3	**100**
Preostala tvrdoća (mg $CaCO_3$ /L)	81			81	**100**
Alkalitet (metil oranž) (mg $CaCO_3$/L)	3937			3937	**53**
Alkalitet (fenolftalein) (mg $CaCO_3$/L)	2287			2287	**13**
Nitriti (mg NO_2^-/L)	7.8	7.7	7.4	7.6	**-135**
Nitrati (mg NO_3^-/L)	19.1	20.7	20.7	20.2	**-217**
Amonijaklni dušik (mg NH_3/L)	1	0	0	0	**100**
Ukupni dušik (po Kjeldah-u) (mg N/L)	71	70	70	70	**94**
Organski dušik (mg N/L)	70	70	70	70	**48**

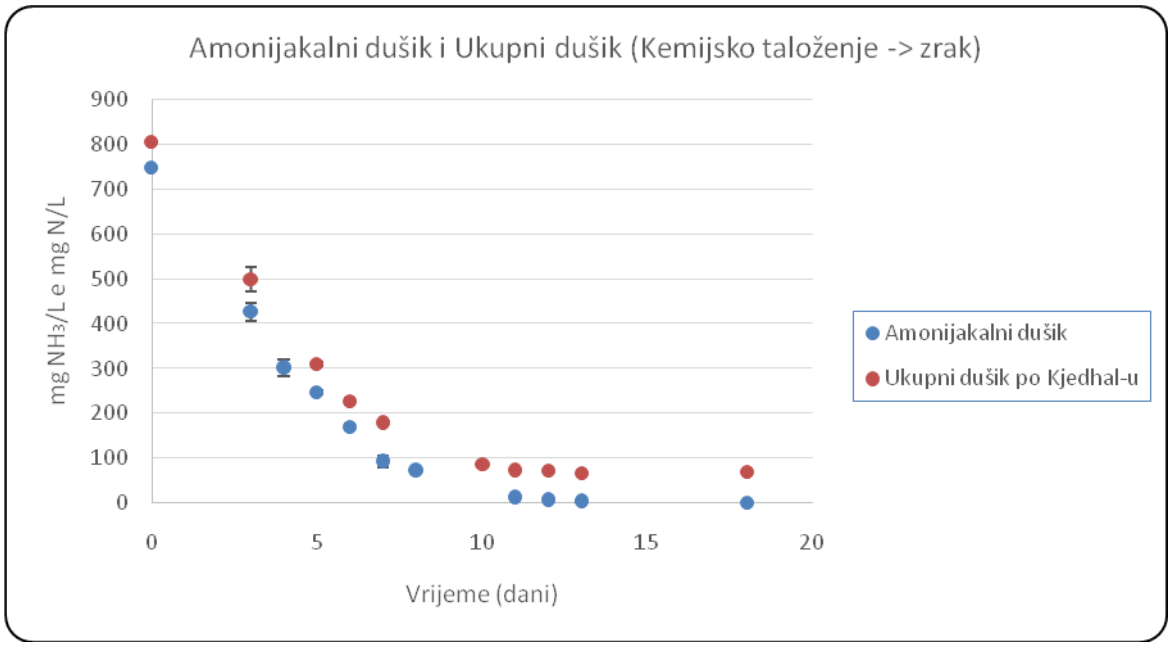
Kako bi bili sigurni nakon koliko se dana vrijednost amonijakalnog dušika spustila do 0 svaki dan je provedena analiza amonijakalnog dušika (Tablica 5.).

Tablica 5. Uklanjanje amonijakalnog dušika stajanjem na zraku

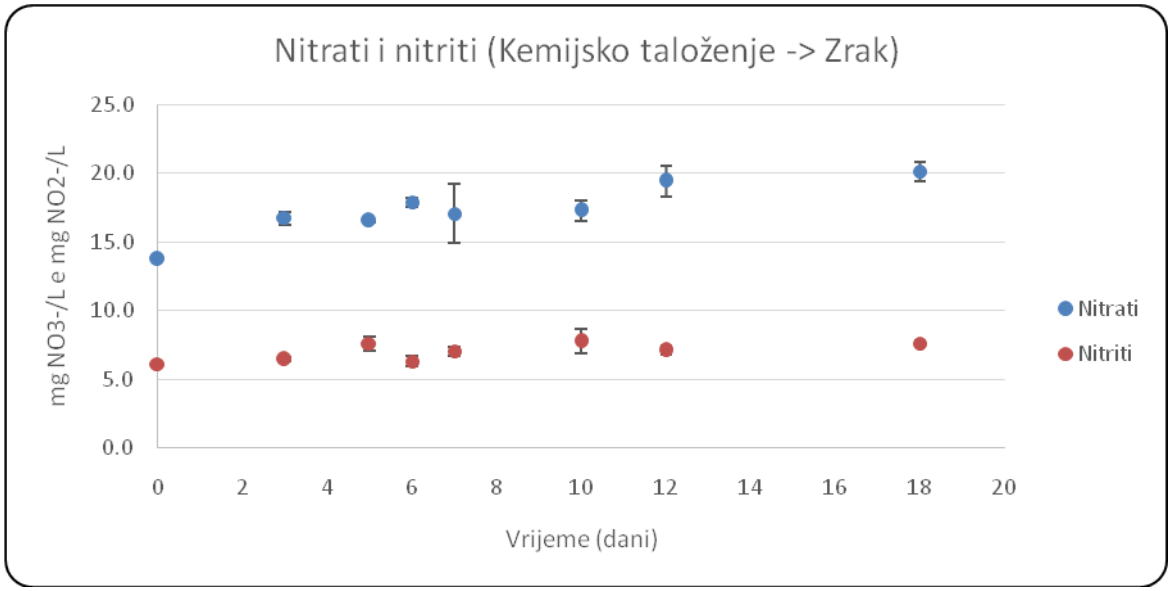
Datum	Dani	Amonijakalni dušik (mg NH_3/L)			
		Vrijednosti			Srednja
20.03.2015	0	746			**746**
23.03.2015	3	404	418	456	**426**
24.03.2015	4	304	275	326	**302**
25.03.2015	5	240	245	253	**246**
26.03.2015	6	159	170	178	**169**
27.03.2015	7	74	95	109	**92**
28.03.2015	8	71	70	78	**73**
31.03.2015	11	13	11	13	**13**
01.04.2015	12	7	6	8	**7**
02.04.2015	13	5	3	4	**4**
07.04.2015	18	1	0	0	**0**

Uz analizu amonijakalnog dušika, svaki dan provedene su i analize pH, provodljivosti, ukupnog dušika (po Kjeldahl-u), nitrata i nitrita, upravo da bi se mogle izvesti korelacije

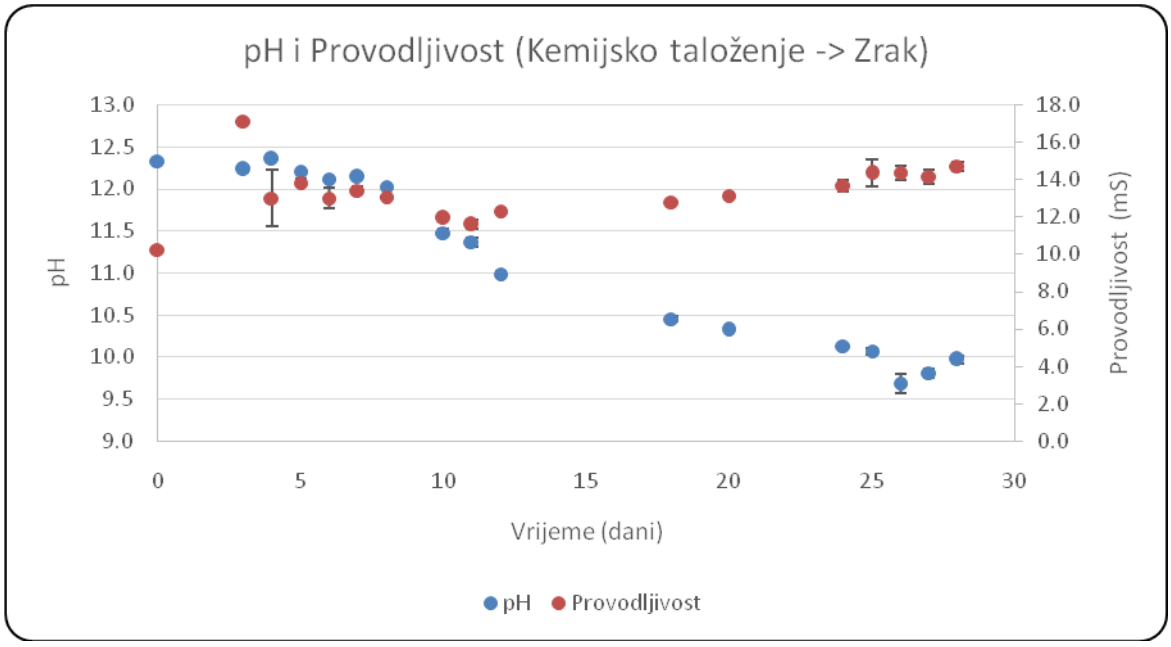
svih parametara koji se mogu vidjeti na sljedećim Slikama 20., 21. i 22. Druge analize navedene u Tablici 4. su provedene na kraju eksperimenta, odnosno kada bi vrijednost amonijakalnog dušika dosegla vrijednost 0. Treba napomenuti da su analize vrijednosti pH i provodljivosti provođene i nakon 18 dana (Slika 22).



Slika 20. Prikaz odnosa amonijakalnog dušika i ukupnog dušika i njihovog smanjenja na zraku



Slika 21. Prikaz odnosa nitrata i nitrita tijekom stajanja na zraku



Slika 22. Prikaz odnosa pH i provodljivosti

Na Slici 20. vidi se jasna razlika između amonijakalnog i ukupnog dušika, ali se također može vidjeti da njihove vrijednosti zavise jedna o drugoj s manjim oscilacijama, vjerojatno uslijed manjih pogrešaka tijekom analize. Na Slici 21. vidimo da nitrati i nitriti nakon pada u odnosu na početnu otopinu pokazuju blagi, no ne i značajni porast svojih vrijednosti s vremenom. Kod odnosa pH i provodljivosti na Slici 22., provodljivost blago raste, a jasno se vidi da pH vrijednost s vremenom opada do približne vrijednosti 9,5 nakon čega ponovno počinje lagano rasti. Ovo je jako bitan parametar kod ispuštanja obrađene procjedne vode u okoliš, o čemu će se diskutirati kasnije u ovom poglavlju.

Uz navedene eksperimente s ostavljanjem otopine nakon kemijskog taloženja na zraku, dakle podvrgavanja karbonizaciji, istodobno su provođena još dva tipa eksperimenata. Jedan od njih se sastojao u dodatku plina CO_2 (dobivanog u laboratoriju pomoću jake kiseline i sode bikarbone) procjednoj vodi nakon kemijskog taloženja. Cilj je bio smanjiti pH (Tablica 6.), u svrhu utvrđivanja mogućnosti dobivanja istovjetnih rezultata na nižem pH. CO_2 bi se dodavao sve dok pH vrijednost nije dosegla vrijednost 8. Nakon karakterizacije otopine, ona je također ostavljena 18 dana na zraku (Tablica 7.) kao i prethodna kod koje se koristilo samo kemijsko taloženje i karbonizacija (Tablica 4.). Ovaj eksperiment je poslužio da usporedi se usporedi uspješnost primijenjenih metoda.

Tablica 6. Prikaz karakterizacije otopine nakon smanjenja pH pomoću CO_2

Parametri	Kemijsko taloženje -> CO_2	
	Vrijednosti	Uklanjanje (%)
pH	8.0	**2**
Provodljivost (mS)	14.3	**27**
Nitriti (mg NO^{2-}/L)	6.1	**-88**
Nitrati (mg NO^{3-}/L)	13.7	**-116**
Amonijaklni dušik (mg NH_3/L)	746	**30**
Ukupni dušik (po Kjeldahl-u) (mg N/L)	805	**33**
Organski dušik (mg N/L)	59	**56**

Tablica 7. Prikaz karakterizacije otopine nakon smanjenja pH pomoću CO_2 i stajanja na zraku

Parametri	Kemijsko taloženje -> CO2 -> Zrak	
	Vrijednosti	Uklanjanje (%)
pH	8.8	**-7**
Provodljivost (mS)	15.0	**24**
Nitriti (mg NO^{2-}/L)	7.8	**-140**
Nitrati (mg NO^{3-}/L)	20.0	**-215**
Amonijaklni dušik (mg NH_3/L)	231	**78**
Ukupni dušik (po Kjeldahl-u) (mg N/L)	345	**71**
Organski dušik (mg N/L)	114	**15**

Iz Tablice 6. vidi se da se dodatkom CO_2 u cilju smanjenja pH vrijednosti nije postiglo znatno unaprjeđenje njene kvalitete u odnosu na karakterizaciju vode nakon samog kemijskog taloženja (Tablica 3.). Jedina uočljiva promjena je smanjenje pH koje se željelo postići, te povećanje provodljivosti. Nakon karbonizacije (Tablica 7.) može se vidjeti da te iste vrijednosti blago rastu, dok se ujedno koncentracija amonijakalnog dušika smanjila za 78 % u odnosu na uzorak procjedne vode (Tablica 3.), međutim amonijakalni dušik nije nestao u potpunosti kao što je bio slučaj ranije (Tablica 4.). Ova metoda nije bila primjenjivana u daljnjim eksperimentima, no bit će uzeta u obzir kao zadnji korak za smanjenje pH prije ispuštanja procjedne vode u okoliš u daljnjoj raspravi.

Uz dodatak CO_2 iskušana je još jedna metoda za smanjenje pH. Drugi način je bio dodatak sumporne kiseline (H_2SO_4) sve dok se vrijednost pH ne bi spustila do vrijednosti 8 (Tablica 8.). Kao i kod ranijih eksperimenata, i kod ovoga je procjedna voda ostavljena 18 dana na zraku da bi se moglo usporediti razlike do kojih je došlo (Tablica 9.).

Tablica 8. Prikaz karakterizacije otopine nakon smanjenja pH pomoću H_2SO_4

Parametri	Kemijsko taloženje -> H_2SO_4	
	Vrijednosti	Uklanjanje (%)
pH	8.0	**3**
Provodljivost (mS)	16.2	**18**
Nitriti (mg NO^{2-}/L)	6.1	**-88**
Nitrati (mg NO^{3-}/L)	13.7	**-116**
Amonijaklni dušik (mg NH_3/L)	746	**30**
Ukupni dušik (po Kjeldahl-u) (mg N/L)	805	**33**
Organski dušik (mg N/L)	59	**56**

Tablica 9. Prikaz karakterizacije otopine nakon smanjenja pH pomoću H_2SO_4 i stajanja na zraku

Parametri	Kemijsko taloženje -> H_2SO_4 -> zrak	
	Vrijednosti	Uklanjanje (%)
pH	7.6	**8**
Provodljivost (mS)	19.8	**-1**
Nitriti (mg NO^{2-}/L)	7.2	**-122**
Nitrati (mg NO^{3-}/L)	14.2	**-124**
Amonijaklni dušik (mg NH_3/L)	871	**18**
Ukupni dušik (po Kjeldah-u) (mg N/L)	956	**20**
Organski dušik (mg N/L)	85	**37**

Kod smanjenja pH pomoću H_2SO_4 (Tablica 8) mogu se vidjeti slični rezultati kao i kod smanjenja pH otopine pomoću CO_2 (Tablica 6); osim pH i provodljivosti ništa se nije promijenilo u odnosu na početne vrijednosti obrađene procjedne vode (Tablica 3.). Međutim, kod ostavljanja ove otopine na zraku, karbonizacije (Tablica 9.) situacija se dodatno pogoršava; vrijednost amonijakalnog dušika se prvi put u ovom radu ne smanjuje nego se čak i povećava. Nakon dobivenih rezultata, metoda sa H_2SO_4 se više nije provodila.

4.2. OPTIMIZACIJA METODE I REZULTATI

U ovom poglavlju su opisane i prikazane analize kojima se pokušalo što bolje unaprijediti, odnosno optimizirati sam proces radi veće učinkovitosti procesa.

U dosadašnjem dijelu rada koristilo se 160 mL otopine gašenog vapna (koja se pripravljala tako što bi 200 g živog vapna bilo otopljeno u 1 L destilirane vode) na 1 L uzorka procjedne vode. Također miješanje same otopine gašenog vapna i uzorka procjedne vode odvijalo se uz miješanje od 300 okretaja po minuti u koracima od pola minute, što je bilo praćeno periodima mirovanja, te se ovo slijedno ponavljalo do postizanja pH vrijednosti veće od 12.

U ovom radu se dodatno željelo provjeriti što će dogoditi ako se ne prekine miješanje uzorka i gašenog vapna na duže vrijeme. Tijekom ovih eksperimenata, pH vrijednost je bila konstantna za vrijeme neprekinutog miješanja sve do 10-te minute, te je nakon tog perioda pH vrijednost naglo počela rasti. Nakon tog rezultata pristupilo se optimizaciji vremena miješanja (Tablica 10.)

Tablica 10. Optimizacija procesa (vrijeme miješanja)

Parametri	**20/04/15**					
Brzina miješanja	300 rpm					
Vrijeme miješanja (min)	10	20	30	40	50	60
Gašeno vapno (ml)	160					
pH (početni)	7.94	8.01	8.1	8.22	8.15	8.2
pH (nakon dodatka)	12.25	-	12.41	12.56	12.53	12.52
KPK (mg O2/L)	563	558	549	477	549	536
Amonijakalni dušik (mg NH_3/L)	922	910	904	892	886	871
Abs 410nm	0.537	0.463	0.483	0.356	0.362	0.346
Abs 254nm	0.504	0.467	0.454	0.428	0.404	0.401
pH	12.39	12.41	12.41	12.41	12.42	12.42
Provodljivost (mS)	20.8	21.6	21.7	22.4	22.1	22.2

Kao što se vidi iz Tablice 10. najbolji rezultati (za količinu amonijakalnog dušika, KPK, i apsorbanciju na 410nm i 254 nm) postignuti su za vremena miješanja od 40, 50 i 60 min. Naknadno je provedena i još jedna optimizacija u vidu količine dodanog gašenog vapna da bi se vidjelo hoće li se dobiti bolji rezultati nego u slučaju dodatka 160 ml gašenog vapna

na 1 L procjedne vode (Tablica 11.). Iz Tablice 11, može se vidjeti da su najbolji rezultati postignuti sa dodatkom 200 ml gašenog vapna na 1 L procjedne vode.

Tablica 11. Optimizacija procesa (količina gašenog vapna)

Parametri	**21/04/15**					
Brzina miješanja	300 rpm					
Vrijeme miješanja (min)	50					60
Gašeno vapno (ml)	50	100	120	140	200	100
pH početni	8.04	8.16	8.34	8.17	8.12	8.13
pH nakon dodatka	9.85	12.42	12.4	12.38	12.4	12.4
KPK (mg O2/L)	-	583	505	505	394	508
Amonijakalni dušik (mg NH_3/L)	968	900	889	889	830	912
Abs 410nm	> 3	0.599	0.456	0.403	0.328	0.634
Abs 254nm	1.751	0.525	0.492	0.463	0.408	0.555
pH	9.99	12.49	12.45	12.43	12.55	12.53
Provodljivost (mS)	14.22	23.5	23.6	23.7	23.4	23.3

Nakon optimizacije procesa stvorena je dobra podloga za nastavak provođenja procesa obrade procjedne vode. Ipak, treba naglasiti da su zbog ograničenja laboratorijskih uvjeta i dostupnosti procjedne vode za provođenje drugih testova na istraživanoj procjednoj vodi (obrada sa močvarnim biljkama), daljnja istraživanja nastavljena pri uvjetima 40 min miješanja i 160 ml gašenog vapna. Kao što se može vidjeti iz tablica 10. i 11., razlike pri ovim uvjetima te onim gdje su postignuti najbolji rezultati vrlo male.

Primjenom kemijskog taloženja uz dodatak 160 ml gašenog vapna i miješanja od 40 min postignuti su sljedeći rezultati (Tablica 12)., gdje je prikazana karakterizacija obrađene procjedne voda kao i početne (Tablica 2.). Amonijakalni dušik se nakon kemijskog taloženja nije u potpunosti uklonio (slično kao i kod prvih testiranih uvjeta (Tablica 3)). Sukladno tome, i ovaj puta se pristupilo slijednom postupku karbonizacije. Može se primjetiti da je u slučaju odabranih uvjeta (160 ml i 40 min) bilo dovoljno 16 dana karbonizacije da se u potpunosti ukloni amonijakalni dušik (Tablica 13). Rezultati postignuti nakon ovog završnog eksperimenta su uspoređeni sa s graničnim vrijednostima emisija procjednih voda iz odlagališta neopasnog otpada (Tablica 14).

Tablica 12. Primjena kemijskog taloženja nakon optimizacije

Parametri		Kemijsko taloženje (optimizirano)				
		Vrijednosti			Srednja	Uklanjanje (%)
Kvaliteta obrađene vode	**pH**	12.5	12.5	12.5	12.5	**-52**
	Provodljivost (mS)	23.1			23.1	**-17**
	Redoks potencijal (mV)	-216	-177	-170	-188	**1420**
	ABS (254nm)	0.414			0.414	**-**
	ABS (410nm)	0.374			0.374	**66**
	KPK (mg O_2/L)	291			291	**78**
	BPK_5 (mg O_2/L)	0			0	**100**
	Fosfor (mg P/L)	0			0	**100**
	Ukupna tvrdoća (mg $CaCO_3$ /L)	514	602	463	527	**97**
	Karbonatna tvrdoća (mg $CaCO_3$ /L)	497	565	418	494	**29**
	Preostala tvrdoća (mg $CaCO_3$ /L)	16	37	45	33	**100**
	Alkalitet (metil oranž) (mg $CaCO_3$/L)	7547			7547	**10**
	Alkalitet (fenolftalein) (mg $CaCO_3$/L)	6937	6831	6138	6635	**-153**
	Fluoridi (mg/L)	0	0		0	**-**
	Kloridi (mg/L)	2501	2373		2437	**7**
	Sulfati (mg/L)	39	51		45	**67**
	Nitriti (mg NO^{2-}/L)	0.1			0.1	**96**
	Nitrati (mg NO^{3-}/L)	0.7			0.7	**88**
	Amonijaklni dušik (mg NH_3/L)	874	903	891	889	**16**
	Ukupni dušik (po Kjeldahl-u) (mg N/L)	930			930	**23**
	Organski dušik (mg N/L)	56			56	**58**
	Cink (mg/L)	0.0			0.0	**100**
	Željezo (mg/L)	0.3			0.3	**98**
	Mangan (mg/L)	0.0			0.0	**100**
	Krom (ug/L)	45.9			45.9	**90**
	Bakar (mg/L)	0.0			0.0	**100**
	Olovo (ug/L)	11.9			11.9	**74**

Tablica 13. Podvrgavanje karbonizaciji nakon kemijskog taloženja

Parametri		Kemijsko taloženje (optimizirano) -> zrak				
		Vrijednosti			Srednja	Uklanjanje (%)
Kvaliteta obrađene vode	**pH**	11.7	11.5	11.4	11.5	**-40**
	Provodljivost (mS)	14.6	15.0	15.5	15.0	**24**
	Redoks potencijal (mV)	2	18	27	16	**-10**
	ABS (254nm)	0.177	0.152	0.149	0.159	
	ABS (410nm)	0.143	0.142	0.137	0.141	**87**
	KPK (mg O_2/L)	472	480	472	474	**65**
	BPK_5 (mg O_2/L)	0				**100**
	Fosfor (mg P/L)	0	0	0	0	**100**
	Ukupna tvrdoća (mg $CaCO_3$ /L)	0	0	0	0	**100**
	Karbonatna tvrdoća (mg $CaCO_3$ /L)	0	0	0	0	**100**
	Preostala tvrdoća (mg $CaCO_3$ /L)	0	0	0	0	**100**
	Alkalitet (metil oranž) (mg $CaCO_3$/L)	4367	4480	4593	4480	**47**
	Alkalitet (fenolftalein) (mg $CaCO_3$/L)	2362	2268	2418	2349	**10**
	Fluoridi (mg/L)	0	0		0	**-**
	Kloridi (mg/L)	2980	2992		2986	**-14**
	Sulfati (mg/L)	30	17		23	**83**
	Nitriti (mg NO^{2-}/L)	0.3	0.3	0.3	0.3	**90**
	Nitrati (mg $NO^{3-/}$L)	0.7	0.5	0.6	0.6	**91**
	Amonijaklni dušik (mg NH_3/L)	0	0	0	0	**100**
	Ukupni dušik (po Kjeldahl-u) (mg N/L)	46	46	47	46	**96**
	Organski dušik (mg N/L)	46	46	47	46	**65**
	Cink (mg/L)	0.0			0.0	**100**
	Željezo (mg/L)	0.0			0.0	**100**
	Mangan (mg/L)	0.0			0.0	**100**
	Krom (ug/L)	61.9			61.9	**86**
	Bakar (mg/L)	0.0			0.0	**100**
	Olovo (ug/L)	22.1			22.1	**52**

Tablica 14. Granične vrijednosti emisija procjednih voda iz odlagališta neopasnog otpada, Hrvatska[40]

POKAZATELJI	IZRAŽENI KAO	JEDINICA	POVRŠINSKE VODE	SUSTAV JAVNE ODVODNJE
FIZIKALNO-KEMIJSKI				
1. Temperatura		°C	30	40
2. pH-vrijednost			6,0-9,0	6,5-9,5
ORGANSKI				
6. BPK_5	O_2	mg/l	20	250
7. KPK	O_2	mg/l	100	700
ANORGANSKI				
14. Amonijakalni dušik	N	mg/l	5	-
15. Nitrati	N	mg/l	2	-
16. Nitriti	N	mg/l	1	10
17. Ukupni dušik	N	mg/l	15	50
18. Ukupni fosfor	P	mg/l	2 (1 jezera)	10
20. Bakar	Cu	mg/l	0,5	0,5
22. Cink	Zn	mg/l	2	2
23. Ukupni krom	Cr	mg/l	0,5	0,5
24. Krom (VI)	Cr	mg/l	0,1	0,1
25. Mangan	Mn	mg/l	2	4
27. Olovo	Pb	mg/l	0,5	0,5
29. Željezo	Fe	mg/l	2	10

Iz Tablice 14. koja prikazuje granične vrijednosti emisija procjednih voda iz odlagališta neopasnog otpada za RH,[40] izostavljeni su rezultati za pokazatelje pod rednim brojevima 3. (suspendirane tvari), 4. i 5. (ekotoksikološki pokazatelji), 8., 9., 10., 11., 12., i 13. (ukupni organski ugljik, teško hlapljive lipofilne tvari, ukupni ugljikovodici, adsorbilni organski halogeni, lakohlapljivi organski ugljikovodici i fenoli), zatim 19., 21., 26., 28. i 30. (arsen, barij, nikal, selen i živa). Razlog tome je što njihovo praćenje nije bilo cilj ovog rada. Iz usporedbe rezultata prikazanih u Tablici 13., te graničnih vrijednosti (Tablica 14.), može se vidjeti da je procjedna voda nakon obrade postignula zadovoljavajuću kvalitetu s obzirom

na pokazatelje, tj. parametre, kao što su fosfor, amonijakalni dušik, cink, željezo, mangan i bakar (u potpunosti uklonjeni). Nadalje, iako nije postignuto 100% uklanjanje većine ostalih pokazatelja (olovo, krom, KPK i BPK_5, ukupni dušik, nitrati i nitriti), njihove vrijednosti postignute provedenom obradom ukazuju na činjenicu da se tako obrađena procjedna voda može sigurno ispustiti u sustav javne odvodnje. Jedini parametar po kojem se ova obrađena procjedna voda ne bi mogla ispuštati u sustav javne odvodnje je pH vrijednost gdje je maksimalna granična vrijednost 9,5 (Tablica 14.), dok se u ovom radu postignula vrijednost od 11,5 (Tablica 13).

Sukladno iznesenim rezultatima te ideja proizašlih iz njih (pod-poglavlje 4.1, snižavanje pH u eksperimentima s CO_2), može se zaključiti da se visoka pH vrijednost obrađene procjedne vode (11,5) može spustiti na dozvoljenu granicu (9,5) slijednom obradom s CO_2. Ipak, treba naglasiti da ovo nije potvrđeno eksperimentalnim mjerenjima.

Kao što je gore navedeno, cilj rada je bio uklanjanje amonijakalnog dušika iz procjedne vode. Nakon postignutih zadovoljavajućih rezultata, pristupilo se provjeri količine amonijakalnog dušika i uree u nastalom talogu (ostatku), koji je preostao nakon obrade kemijskog taloženja te slijednog kemijskog taloženja sa karbonizacijom (Tablica 15). Opaženo je da se nastali talog formira u vrlo malim količinama (oko 1,09 g/L), te ima vrijednost pH 10 i vrlo visoku električnu provodljivost od 61,53 mS (Tablica 15.). Vidi se također da su koncentracije uree i amonijakalnog dušika puno veće nakon slijednog procesa, nego nakon samog kemijskog taloženja, dok su vrijednosti ukupnog dušika vrlo slične.

Ova činjenica pokazuje da se amonijakalni dušik adsorbira procesom taloženja tijekom karbonizacije, a sama prisutnost uree ($(NH_2)_2CO$) u nastalom talogu može biti izvedena iz sljedećih reakcija koje se događaju u otopini[41]:

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^- \quad (1)$$

$$2\ NH_4^+ + CO_2 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 2H^+ \quad (2)$$

$$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow (NH_2)_2CO + 2H_2O \quad (3)$$

Mehanizam nastajanja uree je puno kompleksniji, dok je gornjim reakcijama prikazan pojednostavljen proces. Ipak, treba naglasiti da se na temelju malih količina nastale uree u talogu, može zaključiti, da ovaj proces ne bi trebao biti odgovoran za uklanjanje cjelokupnog amonijakalnog dušika iz otopine, nego tek jednog manjeg dijela

Tablica 15. Karakterizacija nastalog taloga (ostatka)

Parametri	Kemijsko taloženje	Kemijsko taloženje -> zrak
pH	12.37	10.00
Provodljivost (mS)	28.50	61.53
Suha tvar (%)	97.91	96.46
Vlažnost (%)	2.09	3.54
Sadržaj organske tvari(%)	10.94	14.95
Cink (mg/L)	0.24	-
Željezo (mg/L)	2.45	-
Mangan (mg/L)	0.18	-
Krom (ug/L)	0.79	-
Bakar (mg/L)	0.15	-
Olovo (ug/L)	25.15	-
Urea (%)	0.04	0.12
Ukupni dušik (g N/Kg)	1.96	1.85
Amonijakalni dušik (g N/Kg)	0.15	0.79

Sukladno tome, provođeni su daljnji testovi u cilju potvrđivanja hipoteze, koja upućuje da većina amonijakalnog dušika odlazi u atmosferu, odnosno da se pretvara u plin (engl. *volatilization*) amonijak te plin kao takav napušta otopinu. Testovi su pokazali da se uistinu taj proces i događa. Dobiveni rezultati su u sladu sa literaturnim podacima; pri pH vrijednostima ≤7,5 gubitci amonijaka nisu veliki, no s povećanjem pH na vrijednost 8,0 ili više amonijakalni dušik se više od 95 % nalazi u obliku iona NH_4^+.[42] Sukladno tome, primijećeno je da kada se amonijakalni dušik nalazi u tom obliku da je njegovo uklanjanje puno veće, te da se pri pH vrijednosti većoj od 9,3 postiže vrlo veliko uklanjanje. Uzimajući u obzir navedene literaturne podatke, te činjenicu da je pH u ovom radu bio 12,5 (Tablica 12.), dok bi nakon 16 dana pao na vrijednost od 11,5 (Tablica 13.), može se zaključiti da je većina amonijakalnog dušika bila u obliku NH_4^+ iona, te je kao takav bio podložan pretvaranju u plin amonijak, te se lagano uklanjano iz procjedne vode navedenim procesom volatilizacije. Parametri koji utječu na pretvaranje amonijakalnog dušika u plin amonijak mogu se podijeliti na (i) parametre vode (pH, koncentraciju amonijakalnog dušika, alkalitet, temperaturu, kretanje vode i turbulencije, dubina, prisutnost ili aktivnost algi, koncentracija fosfora), (ii) parametre atmosfere (temperatura zraka, brzina vjetra, parcijalni tlak NH_3 iznad otopine i druge),[42] te ostale paramete (poput parametara tla i drugih koji nisu bitni za ovaj rad pa stoga neće biti uzeti u obzir). Vidi se da mnogi

parametri utječu na pretvaranje amonijakalnog dušika u amonijak, stoga bi za bolje razumijevanje samog procesa uklanjanja amonijakalnog dušika trebalo pratiti i analizirati ostale parametre koji utječu na njegovo pretvaranje u amonijak.

Treba naglasiti da amonijak u atmosferi predstavlja brigu za okoliš iz dva razloga: formiranja vrlo finih čestica u zraku i nekontroliranog vraćanja dušika u tlo i vegetaciju. Kada se amonijak ispušta u atmosferu zadržava se u blizini površine pa se značajne količine mogu pohranjivati u tlu i vegetaciji u krugu od stotinjak metara od izvora. Preostali amonijak može brzo reagirati s kiselim spojevima u zraku (kao što su dušična ili sumporna kiselina) te nastaju vrlo male sekundarne čestice aerosola. Te čestice mogu dužim stajanjem u zraku tvoriti atmosferske izmaglice ili predstavljati zdravstvene probleme zbog toga što udisanjem mogu dospjeti duboko u pluća, izazivati kašljanje i kihanje, te raznorazne iritacije pluća, oka, grla i nosa.[43]

Smatra se da je doprinos amonijaka od obrade otpadnih voda u atmosferi neusporedivo manji u odnosnu na doprinos amonijaka od poljoprivrede i stočarstva.[44]

Budući da zakonska regulativa te briga za okoliš nalažu uklanjanje nastalog amonijaka, moguće rješenje je stripiranje amonijaka, objašnjenog u pod-poglavlju 2.4.3.4.

5. ZAKLJUČCI

U ovom radu je istraživano uklanjanje amonijakalnog dušika iz procjednih voda odlagališta otpada uređenog odlagališta u Portugalu.

Procjednu vodu se karakteriziralo svim parametrima za procjedne i otpadne vode, u svrhu usporedbe obrađene vode s procjednom vodom.

Uklanjanju amonijakalnog dušika pristupilo se fizikalno kemijskim postupcima kemijskog taloženja uz pomoć otopine gašenog vapna. Nakon kemijskog taloženja, otopinu se podvrgavalo karbonizaciji, te se obrađene voda karakterizirala na način kao i procjedna. Naposljetku su istraživani postupci kojima se amonijakalni dušik uklonio iz otopine. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Fizikalno-kemijski postupak kemijskog taloženja (uz pomoć gašenog vapna) te slijedne karbonizacije se pokazao kao proces visoke učinkovitosti, jednostavnosti, jeftine procesne opreme, te ekološke prihvatljivosti, za uklanjanje amonijakalnog dušika, teških metala te drugih parametra otpadnih i procjednih voda
- Na učinkovitost ovog procesa jasno ukazuje usporedba rezultata obrađene otpadne i Graničnih vrijednosti emisija procjednih voda iz odlagališta neopasnog otpada u Hrvatskoj
- Provedba testova sa CO_2 i sumpornom kiselinom u cilju reguliranja pH vrijednosti, potvrđuju činjenicu o važnosti pH za ovaj postupak; kod pH vrijednosti više od 9 gotovo se sav amonijakalni dušik preveo u NH_4^+ što je omogućilo njegov bolje uklanjanje
- Na temelju dobivenih rezultata, te kemizma procesa, zaključeno je da se tijekom karbonizacije događaju tri odvojena procesa: adsorbiranje amonijakalog dušika u talog, transformacija amonijakalnog u ureu te njeno taloženje i naposljetku pretvaranje amonijakalnog dušika u plin amonijak (engl. *volatilization*). Dodatnim testovima je pokazano da je zadnji mehanizam odgovaran za uklanjanje amonijakalnog dušika iz obrađene procjedne vode pri testiranim uvjetima

6. LITERATURA

1. Ludwig, C., Hellweg, S., Stucki S.,: Municipal Solid Waste Management: Strategies and Technologies for Sustainable Solutions, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
2. Chandrappa, R., Das, D.B.; Solid Waste Management: Principles and partice, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
3. Lehr, J.H., Keeley J.,: Water Encyclopedia, Five-Volume Set 1st Edition, 2005.
4. Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P.,: Landfill lechate treatment: *Review and oppurtunity, J. Hazard. Mater*., **150** (2008) 468-493
5. Tchobanoglous, G., Kreith, F.,: Handbook of Solid Waste Management, Second Edition, 2002.
6. Kjeldsen, P., Morton, A.B., Alix, P.R, Baun, A., Ledin, A., Christensen, T.H.,: Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review; *Critical Reviews in Environmental Science and Technology,* **32(4)** (2002), 297-336
7. Baird, C., Cann, M.,.: Environmental Chemistry, Opseg 1, 2008.
8. Lončarić Božić, A., Kušić, H.,: Upravljanje otpadom, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
9. Kurniawan, T.A., Lo, W.H., Chan, G.Y; Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate, *J. Hazard. Mater*., **82** (2006) 92-95
10. Benfenati, E., Barcelò, D., Johnson, I., Galassi, S., Levsen, K:,; Emerging organic contaminants in leachates from industrial waste landfills and industrial effluent, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **22(10)** (2003) 757–765
11. Petrovic, M., Farré, M., Alda, M., Perez, S., Postigo, C., Köck M., Radjenovic, J., Gros, M., Barcelo, D.,,: Recent trends in the liquid chromatography–mass spectrometry analysis of organic contaminants in environmental samples, *Journal of Chromatography A*, **1217(25)** (2010) 4004–4017
12. Walker, C. H.: Organic Pollutants: An Ecotoxicological Perspective. 2nd Edition, Taylor and Francis Inc, London., 2009.
13. Samanta, S.K., Singh, O.V., Jain, R.K.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Environmental pollution and bioremediation, *Trends in Biotechnology*, **20(6)** (2002) 243-248

14. Lundstedt, S., White, P.A., Lemieux, C.L., Lynes, K.D., Lambert, I.B., Oberg, L., Haglund, P., Tysklind, M.,: Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites, *Ambio*, **36(6)** (2007) 475-85
15. WHO: Chromium in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. *World Health Organization, Geneva*, 2003.
16. Hrvatska enciklopedija (LZMK); broj 1, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb 1999.
17. WHO: Mercury and health http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs361/en/ pristup (20.10.2015.)
18. Eisler, R.: Nickel Hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic Review, *U.S. Geological Survey, Laurel, USA*, **34** (1998) 85-86
19. Aziz, H.A., Adlan, M.N., Zahari, M.S., Alias, S.: Removal of ammoniacal nitrogen (N-NH3) from municipal solid waste leachate by using activated carbon and limestone, *Waste Manag Res*., **22(5)** (2004) 371-5
20. Bashir, M.J.K., Aziz, H.A., Yusoff, M.S., Adlan, M.N.,: Application of response surface methodology (RSM) for optimization of ammoniacal nitrogen removal from semi-aerobic landfill leachate using ion exchange resin, *Desalination*, **254** (2010) 154-161
21. Ledakowicz, S., Kaczorkek, K.: Laboratoy simulation of anaerobic digestion of minicipal solid waste, *J. Envrion Sci. Health*, **39** (2004) 859-871
22. Wang, F., Smith, D.W., El-Din, M.G.,.: Application of advanced oyidation methods for landfill lechate treatment, *J. Environ. Eng. Sci.*, **2** (2003) 413-427
23. Harsem, J.,: Idenification of organic compounds in lechate from waste tip, *Water Res.*, **17** (1983) 699-705
24. DecRen Water Consult, Sewage Treatment, SBR, http://www.dwc-water.com/technologies/small-sewage-treatment/sbr/index.html (pristup 02.11.2015)
25. Kennedy, K.J., Letz, E.M.: Treatment of landill leachate usinng sequencing batch and continuous flow upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors, *Water Res.*, **34** (2000) 3640-3656

26. Sustainable sanitation and water managment , SSWM, Trickling Filter, http://www.sswm.info/content/trickling-filter (pristup 03.11.2015.)
27. Loukidou, M.X., Zoubouli,s A.I.,: Comparison of two biological treatment processes using attached-growth biomass for sanitary landfill leachate treatment, *Environmental Pollution*, **111(2)** (2001) 273-281
28. Pokhrel, D., Viraraghavan, T.: Lechate generation and treatment – a review, *Fresenius Eviron. Bull*., 13 (2004) 223-232
29. Kettunen, R.H., Hoilijoki, T.H., Rintala, J.A.: Anaerobic sequential anaerobic-aerobic treatments of minicipal landfill leachate at low temperatures, *Bioresour. Technol*., **58** (1996) 31-40
30. Worch, E.,: Adsorption Technology in Water Treatment; Fundamentals Processes and Modeling, Walter de Gruyter, Berlin, 2012.
31. Lin, C.Y, Chang, F.X., Chang, C.H.,: Co.digestion of leachate with septage using UASB reactor, *Bioresour Technol*., **73** (2000) 175-178
32. TopBestReviews, Reverse osmosis, http://topbestreviews.net/what-is-reverse-osmosis/ (pristup 15.11.2015.)
33. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R.,: Advanced oxidation processes, AOP= for water purification and recovery, *Catal. Today*, **53** (1999) 51-59
34. Kargi, F., Pamukoglu, M.Y.: Aerobic biological tratment of pretreated landfill leachate by fed-batch operation, *Enzyme Microb. Technol*., **33** (2003) 588-595
35. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998
36. Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D.,: Wastewater Engineering: Treatment and Reuse 4th edition, Metcalf & Eddy,: 2002.
37. ISO Soil quality — Extraction of trace elements soluble in aqua regia https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:11466:ed-1:v1:en (pristup 02.12.2015.)
38. Pinto, A.P., Mota, A.M., de Varennes, A., Pinto, F.C.,: Influence of organic matter on the uptake of cadmium, zinc, copper and iron by sorghum plants, *Sci Total Environ.*, **29** (2004) 326(1-3)239-47
39. Calcidrata Portugal, Cal Viva, http://www.calcidrata.pt/calcidrata/ (pristup 02.12.2015.)

40. Pravilinik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, Ministarstvo poljoprivrede na temelju članka Zakona o vodama (Narodne novine br. 153/09., 63/11., 130/11. i 56/13.)
41. Ahn, C.K.,. Lee, H.W, Lee, M.W., Changb, Y.S., Han, K., Rhee, C.H., Kim, J.Y., Chun, H.D., Park, J.M.,: Determination of Ammonium Salt/Ion Speciation in the CO2 Absorption Process Using Ammonia Solution: Modeling and Experimental Approaches, *Energy Procedia*, **4** (2011) 541–547
42. Vymazal, J., Kröpfelová, L.,: Wastewater Treatment in Constructed Wetlands with Horizontal Sub-Surface Flow, Environmental Pollution, 2008.
43. IPNI Nitrogen Notes, Ammonia Volatilization http://www.ipni.net/publication/nitrogenen.nsf/0/B219184650778DB985257DD60005826A/$FILE/NitrogenNotes-EN-6.pdf (pristup 20.12.2015.)
44. Roe, S.M., Spivey, M.D., Lindquist, H.C., Thesing K.B., Strait R.P., E.H. Pechan & Associates, Inc.: Estimating Ammonia Emission From Antrhophogenic Nonagricultural Sources – Draft Final Report, 2004.

ŽIVOTOPIS

Rođen sam 28. studenog 1990. godine u Mostaru. Osnovnu školu sam završio u Čapljini 2005. godine. Školovanje sam nastavio u općoj gimnaziji fra. Grge Martića u Mostaru. Nakon maturiranja 2009. godine upisao sam se na preddiplomski studij kemije na Kemijsko tehnološkom fakultetu u Splitu. 2013-te godine odlazim na svoju prvu Erasmus studentsku razmjenu u Ljubljanu, gdje na Fakultetu za kemiju i kemijsku tehnologiju odrađujem eksperimentalni dio završnog rada na temu „Studij viskoznosti otopina NaCl u smjesama 1,4 dioksana i vode pri raznim temperaturama“. Iste te godine diplomiram, te svoje daljnje školovanje nastavljam na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.