

Obrada procjednih voda s odlagališta otpada Jakuševac, Zagreb, aktivnim ugljenom i prirodnim zeolitom klinoptilolitom s područja Krapine

KUI 24/2005.
Prispjelo 25. ožujka 2004.
Prihvaćeno 30. lipnja 2005.

A. Farkaš, M. Rožić*, K. Košutić** i A. Pisarović

Institut za međunarodne odnose, Lj. Vukotinovića 2, Zagreb, Hrvatska

* Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Hrvatska

** Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, Zagreb

U radu je prikazan pokušaj primjene prirodnog zeolita klinoptilolita u kombinaciji s aktivnim ugljenom za pročišćavanje procjednih voda s deponija otpada. Amonijevi ioni čine glavni oblik dušika u procjednim vodama, pa je njihovo uklanjanje prije ispuštanja u okoliš jedan od najvažnijih problema u provođenju zaštite podzemnih i površinskih voda. U radu je ispitano uklanjanje amonijevih iona upotrebom prirodnog zeolita s područja Donjeg Jesenja, Krapina te uklanjanje organske tvari iz uzoraka procjedne vode s odlagališta otpada Jakuševac. U laboratorijskim pokusima ispitane su fizičke i kemijske karakteristike zeolita te izmjena amonijevih iona u modelnim i realnim otopinama. Iz procjedne vode izmijenjeno je 4,2 mg amonijevih iona/g zeolita, dok je iz modelne otopine, iste koncentracije amonijevih iona, izmijenjeno 17,70 mg amonijevih iona/g zeolita. Prethodnom obradom procjedne vode aktivnim ugljenom izmjena amonijevih iona poboljšana je za samo 6,5 % unatoč smanjenju masenog udjela ukupnog organskog ugljika za 55 %. Rezultati su posljedica opterećenja procesnih voda organskom tvari koja se ne uklanja aktivnim ugljenom te adsorpcijom na zeolit znatno smanjuje izmjenu amonijevih iona.

Ključne riječi: Procjedne vode, odlagalište otpada, prirodni zeolit, klinoptilolit, aktivni ugljen

Uvod

Posljednjih dvadeset godina za pročišćavanje otpadnih voda intenzivno se proučavaju svojstva prirodnih kationskih aluminosilikatnih izmjenjivača – zeolita.^{1–11}

U zeolitima do izmjene dolazi zbog aktivnih hidratiziranih kationa (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) u kanalima koji tvore kruti anionski kostur. Za razliku od strukturnih atoma aluminija i silicija koji su međusobno vezani kemijskim (kovalentnim) vezama preko zajedničkih atoma kisika, kationi su s aluminosilikatnom strukturom vezani uglavnom slabijim elektrostatskim vezama, što uvjetuje njihovu pokretljivost i mogućnost zamjene s kationima iz otopine.^{10,12}

Neselektivna priroda konvencionalnih kationskih izmjenjivačkih smola čini troškove procesa uklanjanja amonijevih iona iz otpadnih voda prevelikima, te se ispituje primjenjivost zeolitnog minerala klinoptilolita čiji su kalcijevi i natrijevi oblici vrlo selektivni za amonijeve ione.¹¹

Odloženi otpad na Jakuševcu bio je u izravnom dodiru s debelim šljunčanim vodonosnim naslagama i onečišćavao je izvorišta pitke vode Zagreba. Nakon dovršenja izgradnje sanitarne deponije, procjedne se vode prikupljaju pomoću drenažnog sustava u dva sabirna, posebno opremljena bazena s nepropusnim dnom. Povremeno se procjedne vode iz sabirnika vraćaju na deponij. Recirkulacijom procjedne

vode i evaporacijom vrši se redukcija količine vode dok bi se ostatak trebao pročititi prije ispuštanja u Savu.

Sumporovi spojevi te amonijak/amonijevi ioni glavni su anorganski oblici onečišćenja procjednih voda. Od organskog onečišćenja dominiraju topljive komponente te produkti biološke razgradnje otpada.¹³

Na sastav procjednih voda uvelike utječe starost otpada. Za procjedne vode novijih deponija karakteristične su male količine organskog onečišćenja dobivenog aerobnom razgradnjom otpada. U sljedećoj fazi dolazi do prijelaza aerobnih u anaerobne uvjete, pa je u procjednim vodama moguće odrediti KPK vrijednosti od 500 do 19 000 mg L^{-1} te hlapljive organske kiseline u masenim koncentracijama od 100 do 3000 mg L^{-1} . U trećoj fazi dolazi do pretvorbe biološki razgradljivih organskih tvari u intermedijarne organske kiseline, amonijak, vodik i ugljikov dioksid. KPK vrijednosti procjednih voda kreću se od 1500 do 70 000 mg L^{-1} a BPK vrijednosti od 1000 do 60 000 mg L^{-1} . Prijelaz od faze stvaranja organskih kiselina do stvaranja metana u fazi fermentacije traje četiri do deset godina. U zadnjoj fazi, zbog ograničenih količina nutrienasa, biološka aktivnost znatno se smanjuje. Ipak, može se nastaviti spora razgradnja biološki otpornog organskog onečišćenja uz stvaranje makromolekulskih humusnih tvari koje su otpornije mikrobiološkoj razgradnji, zbog čega je njihovo uklanjanje iz procjednih voda konvencionalnim metodama biološke obrade

teško. KPK vrijednosti procjednih voda starog, znatno ispranog otpada manje su od 2000 mg L^{-1} . Na sastav procjednih voda također znatno utječu sastav otpada te klimatski uvjeti.^{14,15}

Sastav procjedne vode izravno utječe i na mogućnost njezine obrade. Budući da je kvaliteta procjedne vode prilično varijabilna, ovisno o mjestu i vremenu, ni biološkom obradom ni fizikalno-kemijskim procesima obrade pojedinačno ne mogu se postići velike djelotvornosti obrade. Čimbenik koji najviše utječe na redosljed i djelotvornost obrade procjednih voda starost je odlagališta. Procjedne vode novijih deponija (prvih nekoliko godina) sadrže velike koncentracije biološki razgradljivih organskih tvari, što ih čini podložnim biološkoj obradi. Ipak, nekoliko veličina, npr. velike koncentracije metala kao npr. bakra, cinka i nikla, a također i velike masene koncentracije amonijaka (veće od 1000 mg L^{-1}) mogu usporiti biološku obradu, pa se za njihovo uklanjanje primjenjuje fizikalno-kemijska predobrada. Osim kao metode predobrade, fizikalno-kemijski procesi djelotvorni su u obradi procjednih voda starijih odlagališta.^{16–20} Posljednjih nekoliko godina, za obradu otpadnih voda važni su postali membranski procesi, a nekoliko radova i prikazuje uspješnu uporabu nanofiltracije za obradu procjednih voda.^{21–26}

U ovom radu ispitana je jedna od mogućnosti pročišćavanja otpadne procjedne vode s naglaskom na uklanjanje amonijevih iona uporabom prirodnog zeolita klinoptilolita zbog njegove niske cijene i velike selektivnosti za amonijeve ione. U ispitivanjima je rabljen zeolitni tuf s dominantnim sadržajem klinoptilolita s područja Krapine.

Materijali i metode

Uzorak zeolita

Za ispitivanja je primijenjen uzorak zeolita promjera čestica od 0,5 do 2,0 mm.

Identifikacija mineralnih komponenti u uzorku zeolita načinjena je rentgenskom difrakcijskom analizom (XRD) na praškastom uzorku. Za XRD analizu upotrijebljen je rentgenogram PHILIPS 1710 uz primjenu Cu-K α zračenja. Rentgenska je analiza pokazala da se u uzorku zeolita uz klinoptilolit kao glavnu mineralnu komponentu nalazi i različiti feldspati (plagiokl, labradorit, bitovnit, oligokl) te ilit i α -kvarc. Prema ranijim istraživanjima maseni udjel klinoptilolita u prirodnom zeolitnom tufu je 50–60%.²⁷

Analiza procjednih voda

Uzorci procjednih voda uzimani su u razdoblju od šest mjeseci. Prije analize uzoraka, da bi se spriječila biološka razgradnja organskih tvari i amonijevih iona, uzorci su konzervirani s CuSO_4 (1 g L^{-1}) i zakiseljeni s H_3PO_4 do pH 4,0 uz indikator metiloranž. Ispitivanjem izmjene amonijevih iona u modelnoj otopini iste koncentracije amonijevih i bakrovih iona dobiveno je da bakreni ioni zbog velike selektivnosti klinoptilolita za amonijeve ione ne utječu na izmjenu amonijevih iona. Uzorci su ispitani u roku 24 sata prema standardnim metodama za ispitivanje otpadnih voda.²⁸ Tablica 1 prikazuje usporedbu raspona koncentracija ispitivanih veličina uzoraka procjednih voda.

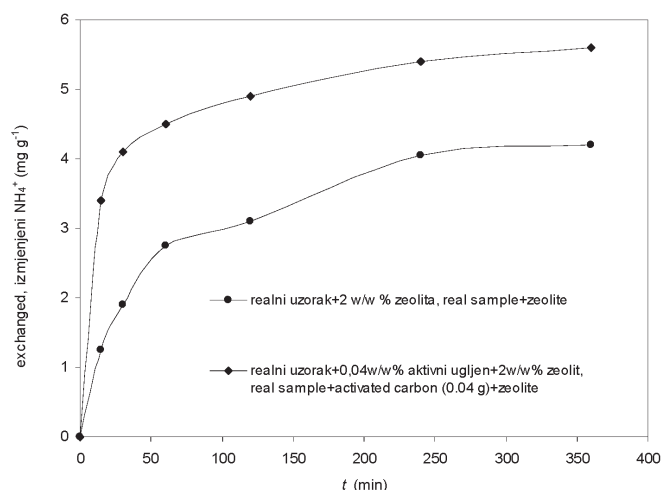
Izmjena amonijevih iona iz procjedne vode na zeolitu statičkim postupkom

U šest Erlenmeyerovih tikvica izvagano je po 2,00 g zeolita i dodano po 100,0 mL procijedne otpadne vode. Suspenzije su mućkane na temperaturi od $23 (\pm 1) ^\circ\text{C}$ u mućkalici INNOVA 4080 brzinom vrtnje od 200 min^{-1} , 15 i 30 minuta, te 1, 2, 4 i 6 sati. Nakon mućkanja suspenzije su centrifugirane, a u otopinama je određena koncentracija amonijevih iona. Amonijeve ioni određivani su uporabom NH_3 -selektivne elektrode METROHM, AG.

Iz razlike početne koncentracije i koncentracija amonijevih iona u uzorcima procjednih voda nakon mućkanja izračunate su mase izmjenjenih amonijevih iona po jednadžbi (1):

$$q_t = \frac{(\gamma_0 - \gamma_t)}{m_z} \cdot v, \quad (1)$$

gdje su γ_0 i γ_t (mg L^{-1}) početna masena koncentracija amonijevih iona u otopini i masena koncentracija amonijevih iona u otopini u vremenu t , m_z je masa zeolita (g), a v je obujam otopine (L) (slika 1).



Slika 1 – Izmjena amonijevih iona na prirodnom zeolitu iz uzorka procjedne vode s prethodnom obradom aktivnim ugljenom i bez nje; $v(\text{otopine}) = 100,0 \text{ mL}$, $m(\text{zeolit}) = 2,00 \text{ g}$; $\gamma(\text{NH}_4^+) = 820 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{KPK} = 1940 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{UOU} = 1033 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{BPK}_5 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{ukupni fenoli} = 0,157 \text{ mg L}^{-1}$, $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 128 \text{ mg L}^{-1}$, $\gamma(\text{K}^+) = 801 \text{ mg L}^{-1}$

Fig. 1 – Exchange of ammonium ions on natural zeolite from sample of leachate water with and without pretreatment with activated carbon; $v(\text{solution}) = 100.0 \text{ mL}$, $m(\text{zeolit}) = 2.00 \text{ g}$; $\gamma(\text{NH}_4^+) = 820 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{COD} = 1940 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{TOC} = 1033 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{BOD}_5 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{total phenols} = 0.157 \text{ mg L}^{-1}$, $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 128 \text{ mg L}^{-1}$, $\gamma(\text{K}^+) = 801 \text{ mg L}^{-1}$

Izmjena amonijevih iona na zeolitu statičkim postupkom nakon prethodne obrade aktivnim ugljenom

Za obradu procjednih voda ispitana je primjenjivost aktivnog ugljena NORIT 0,8 SUPRA. Ispitivani aktivni ugljen odgovara potrebama U. S. Food Chemical Codex. Prema specifikaciji navedenog aktivnog ugljena apsorpcija fenola iznosi $w = 6 \%$.

U šest Erlenmeyerovih tikvica izvagano je po 2,00 g zeolita i dodano po 100,0 mL procjedne otpadne vode prethodno

T a b l i c a 1 – Usporedba raspona koncentracija kemijskih i fizičkih parametara procjednih voda

T a b l e 1 – Comparison of concentration ranges of chemical and physical parameters of leachate waters

Parametar Parameter	“Prosjek” “Average”	Min. vrijednost Min. value	Max. vrijednost Max. value	Propisane vrijednosti* Prescribed values*	Propisane vrijednosti** Prescribed values**
BPK ₅ (BOD ₅) / mg O ₂ L ⁻¹	1050	200	2800	25	250
KPK (COD) / mg O ₂ L ⁻¹	1500	1893	5910	125	700
UOU (TOC) / mg C L ⁻¹	3500	873	3660	30	–
Nitrati (Nitrates) / mg N L ⁻¹	2	0,4	2,68	10,0	–
NH ₄ ⁺ / mg L ⁻¹	400	125	500	15,0	–
o-fosfati (o-phosphates) / mg P L ⁻¹	1	0,02	1	1,0	–
Ukupna tvrdoća (Total hardness(CaCO ₃)) / mg L ⁻¹	3200	517	3225	–	–
Ukupna otopljena tvar (Total dissolved matter) / mg L ⁻¹	5000	1000	5950	35	80
pH	7,3	7,08	7,85	6,5 – 8,0	5,0 – 9,5
Kalcij (Calcium) / mg L ⁻¹	1000	14	1080	–	–
Magnezij (Magnesium) / mg L ⁻¹	100	79	200	–	–
Natrij (Sodium) / mg L ⁻¹	700	252	1098	–	–
Klorid (Chloride) / mg L ⁻¹	980	555	1520	–	1000
Sulfati (Sulphates) / mg L ⁻¹	380	279	430	–	400
Ukupni krom (Chromium total) / mg L ⁻¹	0,3	0,275	0,3	1,0	2,0
Kadmij (Cadmium) / mg L ⁻¹	0,005	b. d. l.	b. d. l.	–	–
Bakar (Copper) / mg L ⁻¹	0,5	< 0,02	0,67	0,1	0,5
Olovo (Lead) / mg L ⁻¹	0,5	0,315	9,43	0,2	2,0
Nikal (Nickel) / mg L ⁻¹	1,2	b. d. l.	b. d. l.	1,0	2,0
Željezo (Iron) / mg L ⁻¹	7	5,53	19,45	2,0	10,0
Cink (Zinc) / mg L ⁻¹	2	0,02	5,28	1,0	2,0
Ukupni fenoli (Total phenols) / mg L ⁻¹	1,0	0,15	2,0	0,1	10,0

* Granične vrijednosti koncentracija opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama koje mogu biti ispuštene u prirodni recipijent II kategorije prema lokalnom propisu o graničnim vrijednostima za indikatore opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama

* Marginal values of concentrations of hazardous and other substances in wastewaters that may be discharged into natural recipients of category II according to the Croatian By-law on margin values for indicators of hazardous and other substances in wastewaters

** Granične vrijednosti koncentracija opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama koje mogu biti ispuštene u javni kanalizacijski sustav prema lokalnom propisu o graničnim vrijednostima za indikatore opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama

** Marginal values of concentrations of hazardous and other substances in wastewaters that may be discharged into the public drainage system according to the Croatian By-law on margin values for indicators of hazardous and other substances in wastewaters

b.d.l. – ispod granice detekcije
below detection limit

obrađene s $w = 0,04$ % aktivnog ugljena. Suspenzije su mučkane brzinom vrtnje od 200 min^{-1} , 15 i 30 minuta, te 1, 2, 4 i 6 sati. Nakon mučkanja suspenzije su centrifugirane, a u otopinama je određena koncentracija amonijevih iona na osnovi kojih su izračunate mase izmijenjenih amonijevih iona (slika 1).

Uklanjanje organskog ugljika iz uzoraka procjednih voda aktivnim ugljenom i zeolitom

Da bi se ispitala djelotvornost aktivnog ugljena za uklanjanje organskog onečišćenja, u otpadnim je vodama nakon obrade s različitim udjelima aktivnog ugljena ($w = 0,04$; $0,10$; $0,20$; $0,50$; $1,00$; $2,50$; $3,50$ i $5,00$ %) određena vrijednost ukupnog organskog ugljika na instrumentu Carbon analyzer IONICS 1555, Ionics. Uzorci procjednih voda ob-

rađeni različitim udjelima aktivnog ugljena naknadno su obrađeni i s $w = 2,00$ i $5,00$ % zeolita. Suspenzije su mučkane 6 sati, nakon mučkanja centrifugirane i u dobivenim filtratima određen ukupni organski ugljik (tablica 2). U uzorcima procjednih voda obrađenih s različitim udjelima aktivnog ugljena i naknadno obrađenih s $w = 2,00$ % zeolita određene su i koncentracije amonijevih iona te izračunate mase izmijenjenih amonijevih iona.

Ispitivanje utjecaja kalijevih i kalcijevih iona na izmjenu amonijevih iona iz modelnih otopina statičkim postupkom

Na izmjenu amonijevih iona ispitan je utjecaj kalcijevih iona s početnim masenim koncentracijama od 100 , 200 i 400 mg L^{-1} i utjecaj kalijevih iona s početnim koncentracija-

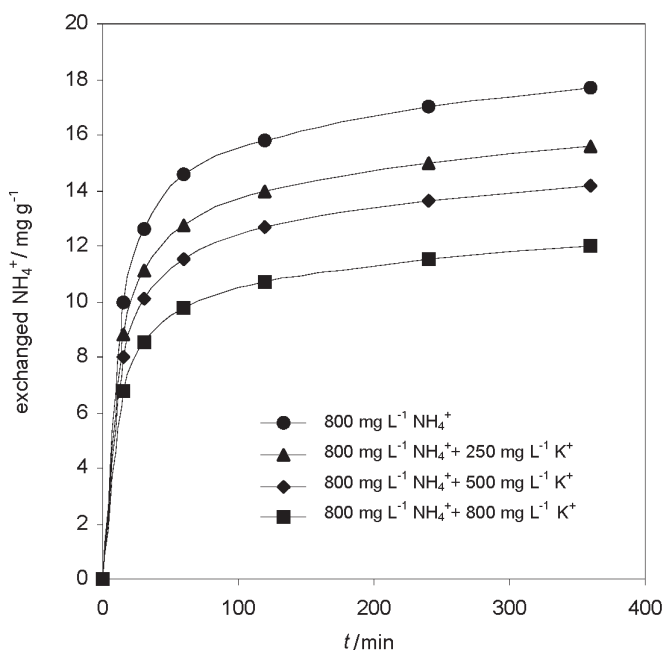
Tablica 2 – Koncentracije ukupnog organskog ugljika u uzorcima procjednih voda nakon obrade s različitim masama aktivnog ugljena i naknadne obrade s $w = 2,00$ i $5,00$ % zeolita

Table 2 – Concentrations of total organic carbon in samples of leachate water upon treatment with different masses of activated carbon and subsequent treatment with $w = 2.00$ and 5.00 % zeolite

UOU/mg L ⁻¹ TOC/mg L ⁻¹	w (aktivni ugljen) / % w (activated carbon) / %							
	0,04	0,1	0,2	0,5	1	2,5	3,5	5
Aktivni ugljen Activated carbon	985	882	788	723	617	510	480	460
Zeolit (w = 2 %) nakon aktivnog ugljena Zeolite (w = 2 %) after activated carbon	769	669	559	493	432	297	250	260
Zeolit (w = 5 %) nakon aktivnog ugljena Zeolite (w = 5 %) after activated carbon	630	530	435	370	264	156	130	104

ma od 250, 500 i 800 mg L⁻¹. Otopine kalijevih i kalcijevih iona priređene su otapanjem KCl i CaCl₂ u destiliranoj vodi. Koncentracija amonijevih iona u otopinama iznosila je 800 mg L⁻¹.

Uzorki zeolita (2,00 g) uravnotežavani su mućkanjem 15 minuta te 2, 4 i 6 sati s po 100,0 mL modelnih otopina. U otopinama su nakon uravnoteženja određene koncentracije amonijevih iona na osnovi kojih su izračunate mase izmjenjenih amonijevih iona (slike 2 i 3.).

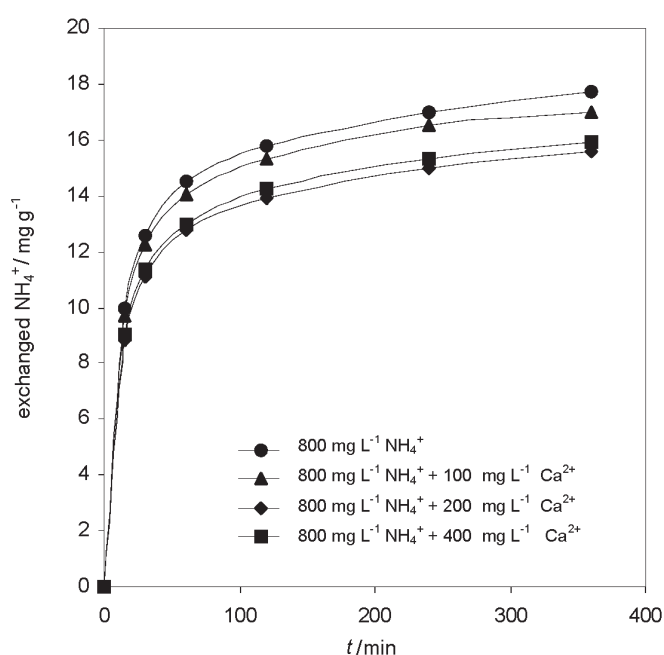


Slika 2 – Izmjena amonijevih iona na prirodnom zeolitu iz modelnih otopina amonijevih i kalijevih iona; $v(\text{otopine}) = 100,0$ mL, $m(\text{zeolit}) = 2,00$ g

Fig. 2 – Exchange of ammonium ions on natural zeolite from model solutions of ammonium and potassium ions; $v(\text{solution}) = 100.0$ mL, $m(\text{zeolit}) = 2.00$ g

Izmjena amonijevih iona iz procjedne i modelne vode na zeolit postupkom u koloni

Primijenjene su dvije, plastičnim cijevima spojene kolone od fiberglasa promjera 7,0 cm i duljine 60,0 cm (slika 4).



Slika 3 – Izmjena amonijevih iona na prirodnom zeolitu iz modelnih otopina amonijevih i kalcijevih iona; $v(\text{otopine}) = 100,0$ mL, $m(\text{zeolit}) = 2,00$ g

Fig. 3 – Exchange of ammonium ions on natural zeolite from model solutions of ammonium and calcium ions; $v(\text{solution}) = 100.0$ mL, $m(\text{zeolite}) = 2.00$ g

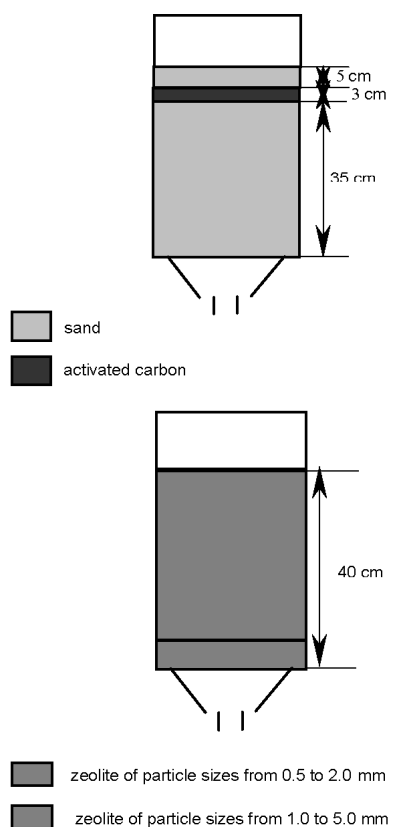
Prva kolona punjena je kremenim pijeskom mase 1300 g i aktivnim ugljenom mase 46,5 g, dok je druga punjena zeolitom mase 1440 g. Iznad kolona postavljena je staklena boca s ispitivanim influentom. Tijekom rada kolone kontroliran je protok vode koji je iznosio 1,5 L h⁻¹. Obujam efluenta u kojima su određivane koncentracije amonijeva iona iznosio je 1,0 L. Određivane su krivulje proboja amonijevih iona iz procjedne vode kao i iz modelne vode amonijevih iona masene koncentracije 820 mg L⁻¹ (slika 5).

Praćene su i pH vrijednosti, vodljivost, BPK₅, TOC, ukupni fenoli i ukupna tvrdoća efluenta prve, pete i desete litre procjedne vode (tablica 3). Ukupno je propušteno 13 L procjedne vode i 25 L modelne vode.

T a b l i c a 3 – Rezultati fizičkih i kemijskih parametara procjedne vode propuštene kroz kolone

T a b l e 3 – Results of physical and chemical parameters of leachate water passed through the columns

Parameter	Neobrađena procjedna voda Untreated leachate water	Prva litra propuštene procjedne vode First litre of leachate water passed	Peta litra propuštene procjedne vode 5 th litre of leachate water passed	Deseta litra propuštene procjedne vode 10 th litre of leachate water passed
pH	7,77	7,60	7,41	7,30
Vodljivost (Conductivity) / S cm ⁻¹	11700	11500	10830	10220
BPK ₅ (BOD ₅) / mg L ⁻¹	200	50	57	154
UOU (TOC) / mg L ⁻¹	1033	200	418	800
Ukupni fenoli (Total fenols) / mg L ⁻¹	0,157	0,002	0,015	0,047
NH ₄ ⁺ /mg L ⁻¹	820	0	0	35
Ukupna tvrdoća (Total hardness), (CaCO ₃)/mg L ⁻¹	1150	1000	848	1340
Mg ²⁺ /mg L ⁻¹	196	100	117	122
Ca ²⁺ /mg L ⁻¹	128	140	158	334

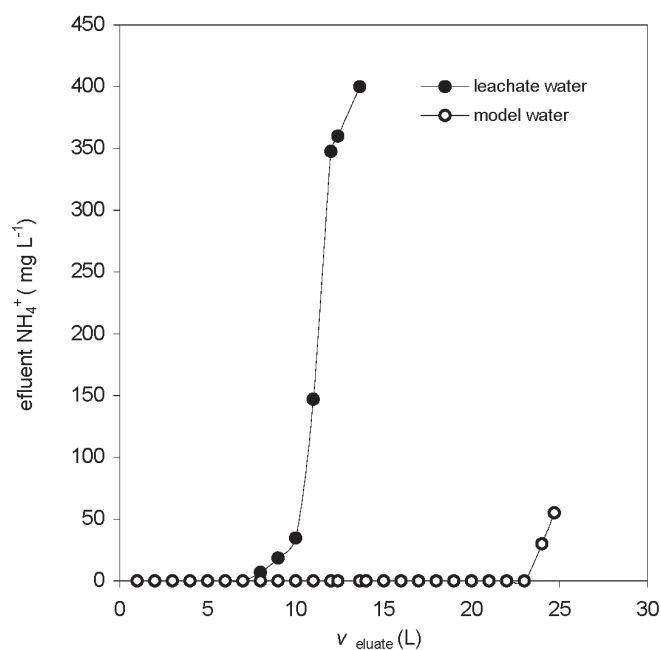


Slika 4 – Shematski prikaz kolona

Fig. 4 – Schematic presentation of columns

Rezultati i diskusija

Iz rezultata oglednih ispitivanja procjednih voda iz sabirnih bazena tijekom šest mjeseci ustanovljena je promjenjiva koncentracija amonijevih iona te drugih spojeva koji prema Pravilniku o граниčnim vrijednostima pokazatelja opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama (Narodne novine 40/99 i

Slika 5 – Krivulje proboja amonijevih iona iz procjedne i modelne vode amonijevih iona; $m(\text{zeolita}) = 1440 \text{ g}$, $\text{protok} = 1,5 \text{ L h}^{-1}$, $v(\text{frakcije}) = 1 \text{ L}$ Fig. 5 – Breakthrough curves of ammonium ions from leachate water and model water of ammonium ions; $m(\text{zeolite}) = 1440 \text{ g}$, $\text{flow} = 1.5 \text{ L h}^{-1}$, $v(\text{fractions}) = 1 \text{ L}$

6/2001) prelaze maksimalno dopustive koncentracije u otpadnim vodama. Koncentracije organskih i anorganskih onečišćenja u otpadnoj vodi mijenjale su se ovisno o pritoku vode i meteorološkim uvjetima. Tablica 1 prikazuje rezultate nekih fizičkih i kemijskih karakteristika otpadnih voda. Vrijednosti pH kretale su se od 7,0 do 7,85, što je u području dopuštenih vrijednosti. Prosječna vrijednost kemijske potrošnje kisika od 1500 mg L^{-1} veća je od граниčne vrijednosti u otpadnim vodama koje se smiju ispuštati u prirodni prijemnik, a koja iznosi 125 mg L^{-1} . Prosječna vrijed-

nost biokemijske potrošnje kisika od 1050 mg L^{-1} ukazuje na opterećenje voda biološki razgradljivim supstancijama. Prosječni sadržaj otopljenih krutina iznosio je 5000 mg L^{-1} . Prosječne koncentracije amonijevih iona bile su 400 mg L^{-1} , a tipičan raspon masenih koncentracija od 130 do 850 mg L^{-1} . Prosjek masenih koncentracija ukupnih fenola u uzorcima procjednih voda bilo je $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Na slici 1 prikazana je izmjena amonijevih iona iz ispitivanog uzorka procjedne vode na zeolit nakon 15 i 30 min, te nakon 1, 2, 4 i 6 sati uravnotežavanja. Nakon 6 sati uravnotežavanja, na zeolitu je izmijenjeno samo $4,2 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolita, dok se iz modelne otopine amonijevih iona koncentracije 800 mg L^{-1} izmjenjuje $17,70 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolita (slike 3 i 4). Dakle, u uzorku procjedne vode izmijenjeno je za približno 75 % manje amonijevih iona.

Nakon obrade procjedne vode s $w = 0,04 \%$ aktivnog ugljena, na zeolitu se, nakon 6 sati uravnotežavanja, izmijenilo $5,60 \text{ mg}$ amonijevih iona/g zeolita (slika 1). Aktivni ugljen poboljšao je izmjenu amonijevih iona za samo približno 6,5 %, a daljnji dodatak aktivnog ugljena nije utjecao na masu izmijenjenih amonijevih iona.

S povećanjem mase aktivnog ugljena udjel ukupnog organskog ugljika u procjednoj vodi smanjivao se do približno $w = 2,50 \%$ dodanog aktivnog ugljena. Daljnjim povećanjem mase aktivnog ugljena nije se znatno smanjio udjel organskog ugljika u vodi (tablica 2).

Smanjenje vrijednosti ukupnog organskog ugljika u vodama nakon obrade s aktivnim ugljenom i nakon naknadne obrade s $w = 2,00 \%$ zeolita približno je konstantno i iznosi od 200 do 230 mg L^{-1} . Smanjenje vrijednosti ukupnog organskog ugljika u vodama nakon obrade s aktivnim ugljenom i nakon naknadne obrade s $w = 5,00 \%$ zeolita također je približno konstantno i iznosi približno 350 mg L^{-1} . Rezultati pokazuju da se neke od organskih komponenta koje se ne adsorbiraju na aktivni ugljen adsorbiraju na zeolit i time smanjuju mogućnost izmjene amonijevih iona. $2,00 \text{ g}$ zeolita adsorbiralo je od $10,0$ do $11,5 \text{ mg}$ ukupnog organskog ugljika/g zeolita, a $5,00 \text{ g}$ zeolita približno $7,2 \text{ mg}$ ukupnog organskog ugljika/g zeolita.

U otpadnim vodama u većim koncentracijama nalaze se i kalijevi ioni, koji zbog velike selektivnosti klinoptilolita za kalijeve ione (selektivnost klinoptilolita prema alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima smanjuje se u nizu: $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$) mogu smanjivati učinkovitost izmjene amonijevih iona na zeolitu. Stoga je ispitan i utjecaj kalijevih iona na izmjenu amonijevih iona. Na izmjenu amonijevih iona, osim kalijevih iona, ispitan je i utjecaj kalcijevih iona. Rezultati izmjene amonijevih iona uz kalijeve i kalijeve ione iz simuliranih otopina na prirodni zeolit prikazani su na slikama 2 i 3. Na izmjenu amonijevih iona veći utjecaj imaju kalijevi ioni od kalcijevih iona, što proizlazi iz selektivnosti zeolita. Iz modelne otopine koncentracije 800 mg L^{-1} amonijevih iona u kojoj je 250 mg L^{-1} kalijevih iona izmijenjeno je $15,62 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolita, a iz otopine u kojoj je 800 mg L^{-1} kalijevih iona $12,02 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolita. Iz otopine u kojoj je 100 mg L^{-1} kalcijevih iona izmijenjeno je $17,20 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolita, a iz otopine u kojoj je 400 mg L^{-1} kalcijevih iona $15,93 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolita. Dakle, iz otopine koncentracije $800 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+$, kalijevi ioni koncentracije 800 mg L^{-1} smanjuju izmjenu amonije-

vih iona za otprilike 32 %, a kalcijevi ioni koncentracije 100 mg L^{-1} za otprilike 2,8 %.

Slika 5 prikazuje krivulju proboja amonijevih iona iz procjedne vode prolaskom kroz pretkolonu i kolonu. Do proboja amonijevih iona došlo je nakon propuštenih 7 L vode. Ukupni kapacitet izmjene amonijevih iona za propuštenih 10 L otpadne vode iznosio je $6,90 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolita, a kapacitet prodora $3,98 \text{ mg/g}$ zeolita. Slika 5 prikazuje i krivulju proboja amonijevih iona iz modelne vode amonijevih iona koncentracije 820 mg L^{-1} . Do proboja amonijevih iona došlo je nakon propuštenih 23 L vode. Ukupni kapacitet izmjene amonijevih iona za propuštenih 24 L otpadne vode iznosio je $13,65 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolita, a kapacitet prodora $13,1 \text{ mg/g}$ zeolita. Kod prolaska procjedne vode kroz kolone praćene su i veličine kao što su pH vrijednost vode, vodljivost, BPK_5 , UOU, fenoli, ukupna tvrdoća, Mg^{2+} i Ca^{2+} ioni. Rezultati analize prikazani su u tablici 3. Iz rezultata se vidi da su amonijevi ioni i fenoli, koji se smatraju vrlo toksičnim tvarima znatno smanjili svoju koncentraciju. Primjenom aktivnog ugljena i zeolita smanjio se udjel organskog onečišćenja. Međutim, već kod 10 L propuštene vode udjel organskog onečišćenja približio se početnom onečišćenju najvjerojatnije zbog premale količine aktivnog ugljena u pretkoloni.

Zaključak

Rezultati pokazuju da karakteristike otpadne vode znatno utječu na učinkovitost zeolita kao kationskog izmjenjivača. Osim anorganskih kationa, na kapacitet izmjene utječu i organske molekule zauzimajući mjesta adsorpcije.

Rezultati pokazuju da je u uzorku procjedne vode slabija izmjena amonijevih iona za približno 75 % u odnosu na modelnu otopinu amonijevih iona. Kalijevi ioni, zbog velike selektivnosti klinoptilolita, smanjuju izmjenu amonijevih iona za približno 32 %. Budući da je vrlo malo dostupnih radova o utjecaju organskih spojeva na svojstva zeolita kao kationskih izmjenjivača, potrebna su dodatna ispitivanja na tom području. Prednost ispitivanog postupka svakako je u tome što je prirodni zeolit jeftin i selektivan ionski izmjenjivač, pa je ta metoda svakako ekonomičnija od ostalih metoda obrade. Prirodni zeolit je nakon obrade zasićen amonijevim ionima, te se može primijeniti kao sporo otpuštajuće gnojivo u poljoprivredi.²⁹ Dobiveni rezultati pokazuju nedostatke predložene metode pročišćavanja, međutim mogu poslužiti za razmatranje složenijih postupaka koji bi uspješnije smanjili opterećenje procjednih voda amonijevim ionima i makromolekularnom organskom tvari kao glavnim oblicima onečišćenja procjednih voda. Zbog toga su potrebna dodatna ispitivanja na polju potencijalne upotrebe ispitivanog postupka u kombinaciji s drugim tehnikama radi uspješnijeg uklanjanja kompleksnog onečišćenja iz procjednih voda.

Literatura References

1. E. Czaran, A. Meszaros-Kis, E. Domokos, J. Papp, *Nuclear and Chemical Waste Management* **8** (1988) 107.
2. H. T. Dryden, L. R. Weatherley, *Aquacultural Engineering* **8** (1989) 109.

3. B. Beler-Baykal, M. Oldenburg, I. Sekoulov, *Environmental Technology* **28** (1996) 717.
4. N. A. Booker, E. L. Priestley, A. J. Priestley, *Water Sci. Technol.* **34** (1996) 17.
5. M. L. Nguyen, C. C. Tanner, *New Zealand Journal of Agricultural Research* **41** (1998) 427.
6. M. Pansini, C. Colella, M. de'Gennaro, *Desalination* **83** (1991) 145.
7. E. Maliou, M. Loizidou, N. Spyrellis, *Sci. Total Environ.* **149** (1994) 139.
8. Z. Milan, E. Sanchez, P. Weiland, C. de Las Pozas, R. Borja, R. Mayari, N. Roviroso, *Chemical Engineering Journal* **66** (1997) 65.
9. C. Colella, *Stud. Sci. Catal.* **135** (2001) 13.
10. C. Colella, *Mineral. Deposita* **31** (1996) 554.
11. B. W. Mercer, L. L. Ames, C. J. Touhill, W. J. Van Slike, R. B. Dean, *J. Water Pollut. Control Fed.* **42** (1970) R95.
12. M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović, *Kem. Ind.* **53** (2004) 449.
13. I. Ahel, N. Tepić, S. Britvić, M. Ahel, *Fresenius Environmental Bulletin* **9** (2000) 726.
14. E. S. K. Chian, *Wat. Res.* **11** (1977) 159.
15. E. S. K. Chian, F. B. DeWalle, *Journal of Environmental Engineering Division ASCE* **102** (1976) 411.
16. J. D. Keenan, L. Steiner, A. A. Fungaroli, *WPCF Journal* **56** (1984) 27.
17. D. J. L. Forgie, *Water Pollution Resource Journal Canada* **23** (1988) 341.
18. F. B. DeWalle, E. S. K. Chian, *Journal of Environmental Engineering Division ASCE* **100** (1974) 1089.
19. S. P. Cho, S. C. Hong, Suk-In Hong, *Chemical Engineering Journal* **98** (2004) 245.
20. J. Rodriguez, L. Castrillon, E. Maranon, H. Sastre, E. Fernandez, *Wat. Res.* **38** (2004) 3297.
21. R. Rautenbach, R. Mellis, *Desalination* **101** (1995) 105.
22. K. Linde, A.-S. Jönsson, *Desalination* **103** (1995) 223.
23. T. A. Peters, *Desalination* **119** (1998) 289.
24. E. C. Devitt, F. Ducellier, P. Corte, M. R. Wiesner, *Water Res.* **32** (1998) 2563.
25. K. Kimura, G. Amy, J. Drewes, Y. Watanabe, *J. Membr. Sci.* **221** (2003) 89.
26. T. Ahel, I. Mijatović, M. Matošić, M. Ahel, *Food Technol. Biotechnol.* **42** (2004) 99.
27. L. Čurković, Š. Cerjan-Stefanović, T. Filipan, *Wat. Res.* **31** (1997) 1379.
28. APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 16th ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1985.
29. S. J. Kang, *J. Agricul. Chem. Society* **32** (1989) 386.

Popis kratica i oznaka

List of abbreviations and symbols

- KPK – kemijska potrošnja kisika
 COD – chemical oxygen demand
- BPK – biokemijska potrošnja kisika
 BOD – biochemical oxygen demand
- UOU – ukupni organski ugljik
 TOC – total organic carbon
- γ – masena koncentracija, mg L⁻¹
 γ – mass concentration, mg L⁻¹
- w – maseni udjel, %
 w – mass fraction, %
- n – brzina vrtnje, min⁻¹
 n – rotation speed, min⁻¹

SUMMARY

Treatment of Leachate Waters from Landfill Using Activated Carbon and Natural Zeolite from the Krapina Region*A. Farkaš, M. Rožić, K. Košutić, and A. Pisarović*

The paper investigates the possibility of purifying leachate wastewaters from the waste dump Jakuševac, Zagreb, with natural zeolite clinoptilolite and activated carbon NORIT 0.8 SUPRA. Zeolite tuff with predominant content of the zeolite mineral clinoptilolite from the Krapina region, Croatia, was used in the trials.

The results of testing leachate waters from collection reservoirs during a period of six months revealed a varying concentration of ammonium ions and other compounds that, according to the Croatian by-laws on marginal values for indicators of hazardous and other substances in wastewaters (Official Gazette 40/99 and 6/2001), exceed the maximum allowable concentrations in wastewaters. Concentrations of organic and inorganic pollutants in wastewater varied in dependence on water inflow and on meteorological conditions. Table 1 provides a comparison of the range of concentrations of the studied parameters of leakage water samples. Concentration of NH_4^+ ions in the examined leachate water sample was 820 mg L^{-1} , that of K^+ ions 801 mg L^{-1} , Ca^{2+} ions 128 mg L^{-1} , total organic carbon 1033 mg L^{-1} , chemical oxygen demand 1940 mg L^{-1} while BOD_5 value was 200 mg L^{-1} .

Figure 1 presents the exchange of ammonium ions from the studied sample of leachate water on zeolite after 15 and 30 min, and after 1, 2, 4 and 6 h of equilibration by the static procedure. After 6 h of equilibration, only $4.2 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolite was exchanged on zeolite, while $17.70 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolite was exchanged from the model solution of ammonium ions of 800 mg L^{-1} concentration (Figs. 2 and 3). Thus, about 75 % less ammonium ions was exchanged in the leachate water sample.

Upon treatment of leachate water with $w = 0.04 \%$ activated carbon, $5.60 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolite was exchanged on zeolite after 6 hours of equilibration (Fig. 1). Activated carbon enhanced the exchange of ammonium ions only by ca. 6.5 %. Further addition of activated carbon had no effect on the mass of ammonium ions exchanged.

Increased mass of activated carbon reduced the content of total organic carbon in leachate water up to ca. $w = 2.50 \%$ of added activated carbon. Further increase of the mass of activated carbon in water did not reduce the organic carbon content to any considerable extent. Upon wastewater treatment with $w = 2.50 \%$ activated carbon, the value of total organic carbon dropped from 1033 to 510 mg L^{-1} , and after treatment with $w = 5.00 \%$ activated carbon to 460 mg L^{-1} (Table 2).

Some of the organic compounds that were not adsorbed onto activated carbon, most probably organic compounds of natural origin, reduced appreciably the exchange of ammonium ions through adsorption onto zeolite. 2.00 g zeolite adsorbed approximately 11 mg of total organic carbon/g zeolite, and 5.00 g zeolite about 7.2 mg of total organic carbon/g zeolite (Table 2).

Wastewaters contain rather high concentrations of K^+ ions, which due to high selectivity of clinoptilolite for K^+ ions (clinoptilolite selectivity toward alkaline and alkaline-earth cations decreases in the sequence: $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$) may undermine the efficiency of the exchange of ammonium ions on zeolite. Therefore, the influence of K^+ ions on the exchange of ammonium ions was investigated as well. Besides potassium ions, the effect of calcium ions was also investigated. Potassium ions of 800 mg L^{-1} concentration reduced the exchange of ammonium ions from the solution of 800 mg L^{-1} NH_4^+ concentration by ca. 32 %, and calcium ions of 100 mg L^{-1} concentration by ca. 2.8 % (Figures 2 and 3).

Figure 5 displays the curve of the NH_4^+ ions breakthrough from leachate water when passing through the pre-column filled with silica sand and activated carbon and the column filled with zeolite. The columns are represented schematically in Figure 4. Breakthrough of ammonium ions occurred after passage of 7 litres of leachate water. The total exchange capacity of ammonium ions for 10 L wastewater passed was $6.90 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolite, while the breakthrough capacity was $3.98 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolite. Breakthrough of ammonium ions from model water of ammonium ions occurred after 23 litres of water had been passed. The total exchange capacity of ammonium ions for 24 L model water was $13.65 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolite, while the breakthrough capacity was $13.1 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolite.

The results indicate that the characteristics of wastewater have a strong influence on the efficiency of zeolite as a cation exchanger. As there are very few papers on the influence of organic compounds on the properties of zeolites as cation exchangers, further research is necessary in this area as well as in the area of the potential use of zeolite in combination with other techniques in order to improve the removal of complex pollution from leachate waters.

*Institute for International Relations,
Lj. Vukotinića 2, Zagreb, Croatia*

Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, Zagreb, Croatia

Received March 25, 2004

Accepted June 30, 2005