

ELEKTROKEMIJSKA/ULTRAZVUČNA/ ELEKTROMAGNETSKA OBRADA ZRELOG ODLAGALIŠNOG ELUATA

dr. sc. Višnja Oreščanin

OREŠČANIN j.d.o.o.
A. Jakšića 30, 10000 Zagreb
vorescan@gmail.com

Robert Kollar

Napredna energija d.o.o.
V. Prekrata 43, 10000 Zagreb

Karlo Nađ

Napredna energija d.o.o.,
V. Prekrata 43, 10000 Zagreb

Damir Ruk

Komunalac
Mosna 15, 48000 Koprivnica

doc. dr. sc. Ivan Halkijević

Građevinski fakultet
Sveučilišta u Zagrebu
Zavod za hidrotehniku
Fra Andrije Kačića-Miošića 26,
10000 Zagreb

Marin Kuspilić

Građevinski fakultet
Sveučilišta u Zagrebu
Zavod za hidrotehniku
Fra Andrije Kačića-Miošića 26,
10000 Zagreb

Svrha ovog rada je razvoj sustava za pročišćavanje procjednih voda starih odlagališta komunalnog otpada simultanom primjenom elektrokemijskih, ultrazvučnih i elektromagnetskih metoda u laboratorijskim uvjetima i pilot postrojenju. Procjedna voda je uzeta s dva sanitarna odlagališta (Piškornica i Tarno) i podvrgnuta elektrokemijskoj obradi primjenom elektroda od nehrđajućeg čelika, željeza i aluminijske. Reakcije zagađivala iz procjednih voda s elektrokemijski generiranim hipokloritom, kromatima i slobodnim radikalima, kao i termička razgradnja u kavitacijskim mjehurićima su odgovorni za brzo i efikasno uklanjanje organske tvari i amonija s učinkovitosti uklanjanja KPK, BPK₅ i amonijaka preko 99 % nakon 85 minuta obrade. Uklanjanje teških metala do 99,93 % uglavnom je postignuto elektrokoagulacijom pomoću elektroda od željeza i aluminijske. Svi mjereni pokazatelji u obrađenoj vodi kako u laboratorijskim uvjetima tako i na pilot postrojenju su bili znatno niži u odnosu na njihove maksimalno dopuštene koncentracije za vode koje se mogu ispustiti u prirodni prijemnik.

Ključne riječi: procjedna voda, elektrokoagulacija, elektromagnetska obrada, elektrooksidacija, elektoredukcija, procjedna voda, ultrazvuk

1. UVOD

Brzi industrijski i gospodarski rast u posljednjih nekoliko desetljeća u mnogim je zemljama rezultirao povećanom količinom kako komunalnog tako i industrijskog otpada (Lin i Chang, 2000.). Dnevna proizvodnja otpada po stanovniku obično se kreće u rasponu od 0,5 do 1,0 kg. Najveća količina otpada nastaje u razvijenim zemljama i zemljama s intenzivnim industrijskim rastom. Ukupna proizvodnja komunalnog otpada u Republici Hrvatskoj u 2010. je iznosila 1629915 tona ili 1 kg/stanovniku/dan (Oreščanin, 2014.). Od tog je iznosa 86 % miješani komunalni otpad. U većini zemalja uobičajena praksa gospodarenja komunalnim otpadom je odlaganje na odlagališta. U Hrvatskoj,

među 301 službenim odlagalištem, kod njih 107 proces sanacije je završen, 48 su u procesu sanacije, a 146 od njih je još uvijek u pripremi za sanaciju (Oreščanin, 2014.). Odlaganje otpada osobito na nereguliranim odlagalištima može izazvati značajan negativan utjecaj na sve sastavnice okoliša i najznačajniji rizik za okoliš predstavljaju raspadni produkti otpada - odlagališni plinovi i procjedne vode (Oreščanin, 2014.).

Procjedne vode nastaju kao posljedica složenih fizikalno-kemijskih i biokemijskih transformacija krutog otpada koji se odlaže na odlagališta, kao i procjeđivanja i cirkulacije atmosferske vode kroz tijelo odlagališta (Oreščanin et al., 2011.; Oreščanin et al., 2012.a).

Volumen i sastav procjedne vode prvenstveno ovisi o vrsti i sastavu otpada, starosti odlagališta, kao i klimatskim parametrima. Starost odlagališta je jedan od ključnih čimbenika koji utječu na sastav procjednih voda (Oreščanin et al., 2011.; Oreščanin et al., 2012.a; Oreščanin et al., 2012.b; Renou et al., 2008.). Iako sastav procjedne vode može značajno varirati, ovisno o gore navedenim faktorima, njihove zajedničke karakteristike su visoka vodljivost, prisutnost slabo razgradljive organske tvari, tamna boja i neugodan miris (Oreščanin et al., 2011.; Oreščanin et al., 2012.a; Oreščanin et al., 2012.b; Renou et al., 2008.). Imajući u vidu složen i varijabilan sastav procjedne vode, njenu nisku biorazgradivost, kao i visoku toksičnost potvrđenu na različitim test sustavima (Gajski et al., 2012.; Garaj-Vrhovac et al., 2013.; Radić Brkanac et al., 2014.) potrebno je primijeniti kombinirani sustav obrade kako bi se vrijednosti kritičnih pokazatelja svele na dozvoljene.

Oreščanin et al. (2011.) kombinacijom taloženja, koagulacije/flokulacije i ionske izmjene pomoću kalcijevog oksida, željezovog klorida i klinoptilolita su postigli uklanjanje boje, mutnoće, suspendirane tvari, amonija, KPK, Fe i Zn za 96,09 %, 98,55 %, 98,26 %, 81,60 %, 81,00 %, 98,12 % i 93,97 %. U drugoj studiji (Oreščanin et al., 2012.a) kombinacijom naprednih oksidacijskih procesa, elektrokemijske i mikrovalne obrade je postignuta učinkovitost uklanjanja boje, mutnoće, suspendirane tvari, amonija, KPK i željeza za 98,43 %, 99,48 %, 98,96 %, 98,80 %, 94,17 % i 98,56 %. Kombinacijom predtretmana s kalcijevim oksidom i konačne elektrokemijske obrade pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika, željeza i aluminija uklonjeno je 94,2 % KPK, 99,7 % boje, 99,3 % mutnoće, 99,3 % suspendirane tvari i 99,7 % amonija iz procjedne vode odlagališta Piškornica (Oreščanin et al., 2012.b).

Elektrokemijske metode pojedinačno ili u kombinaciji s drugim metodama obrade sve se više primjenjuju za pročišćavanje procjednih voda sanitarnih odlagališta otpada. Literaturni podatci, kao i rezultati vlastitih istraživanja su pokazali da se među elektrokemijskim metodama elektrooksidacija (izravna ili neizravna) pokazala najučinkovitijom u uklanjanju organskog opterećenja i amonija iz odlagališnih procjednih voda.

Primjenom elektrooksidacije pomoću titanovih anoda presvučenih Sn-Pd-Ru oksidom je uklonjeno 92 % KPK i 100 % amonija iz procjednih voda starog odlagališta otpada (Chiang et al., 1995). Elektrooksidacija pomoću titanovih anoda presvučenih olovnim oksidom (Cossu et al., 1998) je rezultirala uklanjanjem KPK, amonija i boje iz procjedne vode u rasponu od 91,7 % od 100 %. Oko 80 % KPK je uklonjeno iz procjedne vode s ulaznom vrijednosti KPK od 718 mg dm⁻³ nakon tri sata elektrooksidacije (Panizza et al., 2010.) pomoću titanove anode presvučene olovnim dioksidom i katode od nehrđajućeg čelika. Elektrooksidacija obrada upotrebom grafitne elektrode i Na₂SO₄ kao elektrolita

rezultiralo je uklanjanjem 68 % KPK iz procjedne vode s ulaznom koncentracijom KPK od 1414 mg dm⁻³ (Bashir et al., 2009.). Primjenom anodne oksidacije uklonjeno je 69 % KPK i 80 % amonija iz odlagališnih procjednih voda (Fernandes et al., 2013.).

Kombiniranjem elektrokemijskih metoda uklonjeno je od 30 do 60 % KPK i 70 % boje iz procjednih voda (Thaveemaitreea et al., 2003.). Primjenom dvije vrste elektrolitičkih ćelija (Al-Cu i Fe-Cu) uklonjeno je 30 – 50 % KPK iz procjedne vode s ulaznom vrijednosti KPK od 4979 mg dm⁻³ (Veli et al., 2003.). Pomoću Fe i Al anoda uklonjeno je 87 %, odnosno 77 % KPK iz procjedne vode s ulaznom vrijednosti KPK od 4022,5 mg dm⁻³ (Tsai et al., 1997). Oreščanin et al., 2012.a kombinirajući napredne oksidacijske procese, elektrokemijsku i mikrovalnu obradu su uklonili 94,17 % KPK iz procjednih voda starog odlagališta s početnom vrijednosti KPK od 617 mg dm⁻³. Kombiniranom CaO/elektrokemijskom obradom (Oreščanin et al., 2012.b) uklonjeno je preko 94 % KPK iz procjednih voda starih odlagališta. Nakon 30 minuta elektrokoagulacije pomoću aluminijevih elektroda uklonjeno je 45 % KPK i 60 % boje iz procjedne vode prethodno obrađene nanofiltracijom (Top et al., 2011.).

Simultana indirektna anodna oksidacija i napredna oksidacija pomoću slobodnih radikala nastalih tijekom ultrazvučne obrade je rezultirala brzom razgradnjom organskog opterećenja i amonija te smanjenjem vremena obrade sa 520 minuta (Oreščanin et al., 2012.a), odnosno 240 minuta (Oreščanin et al., 2012.b) na samo 85 minuta za isti volumen procjedne vode i iste vrste i postavke elektroda. Predloženim sustavom obrade također je izbjegnuta i pasivacija aluminijevih elektroda, a što bi imalo za posljedicu smanjenje njihove učinkovitosti s vremenom.

Cilj ovog rada je bio istražiti poboljšanje učinkovitosti uklanjanja organske tvari iz zrelog odlagališnog eluata u usporedbi s dostupnim literaturnim podatcima i skraćenje trajanja ukupnog procesa obrade te sprječavanje pasivacije aluminijevih elektroda. U tu svrhu simultano su primijenjene elektrokemijske, ultrazvučne i elektromagnetske metode. Rezultati dobiveni u laboratorijskim uvjetima i pilot postrojenju će se koristiti za optimizaciju operativnih parametara kod proizvodnje industrijskog sustava za obradu procjednih voda.

Tijekom eksperimenta korištene su procjedne vode s dva stara odlagališta otpada Piškornica i Tarno (slika 1) koji se značajno razlikuju u sastavu svojih procjednih voda. Odlagalište Piškornica se nalazi u općini Koprivnički Ivanec, 9 km sjeverno od grada Koprivnice i 2,5 km od sela Puštakovac. Detaljni opis odlagališta je prikazan u ranijim radovima (Oreščanin et al., 2011.; Oreščanin et al., 2012.a; Oreščanin et al., 2012.b).

Odlagalište neopasnog otpada Tarno se nalazi oko 4,5 km sjeverozapadno od centra Ivanić Grada. Pokriva površinu od oko 43000 m², a sastoji se od pet sektora. Odlaganje otpada je započelo 1990. godine. Na odlagalištu se provodi aktivno otplinjavanje i obrada



Slika 1: Lokacije odlagališta Piškornica i Tarno

odlagališnih plinova, kao i prikupljanje procjednih voda u vodonepropusne lagune. Odlagalište je ograđeno i opremljeno sustavom zaštite od požara. Za ovo odlagalište nema objavljenih rezultata istraživanja o sastavu i metodama obrade procjedne vode. Nasuprot tome, procjedne vode s odlagališta Piškornica su detaljno obrađene u prethodnim radovima. (Oreščanin et al., 2011.; Oreščanin et al., 2012.a; Oreščanin et al., 2012.b).

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Uzorkovanje

Za potrebe analize i testova pročišćavanja uzeto je 500 dm⁻³ otpadne vode sa svakog odlagališta koja je u laboratoriju čuvana na +4°C do analize i obrade. Homogenost uzoraka je postignuta miješanjem na 600 o min.⁻¹ tijekom 10 minuta (Oreščanin et al., 2012.b).

2.2. Laboratorijski testovi pročišćavanja

Za svaki je eksperiment uzeto 10 dm⁻³ procjedne vode. U procjednu vodu odlagališta Piškornica je dodano 2 g dm⁻³ NaCl, a procjedna voda s odlagališta Tarno je podvrgnuta obradi u svom izvornom obliku, budući da je sadržavala dovoljnu količinu klorida potrebnu za generiranje kloro i hipoklorita. Procjedne vode s oba odlagališta (Piškornica i Tarno) su zatim podvrgnute elektrooksidaciji/elektrokoagulaciji pomoću seta elektroda od nerđajućeg čelika ($I = 70$ A; $U = 12$ V., vrijeme reakcije 45 minuta), nakon čega je slijedila elektroredukcija / elektrokoagulacija pomoću seta željezovih elektroda ($I = 70$ A; $U = 12$ V, vrijeme reakcije 10 minuta) i konačno elektrokoagulacija pomoću seta aluminijevih elektroda ($I = 70$ A; $U = 12$ V, vrijeme reakcije 15 minuta). Svaki set elektroda se sastojao od deset kvadratnih, jedan milimetar debelih, međusobno paralelno položenih ploča (75 x 250 mm) odvojenih elektro- izolatorom. Razmak između ploča je iznosio 10 mm. Tijekom cijelog postupka elektrokemijske obrade procjedna voda je cirkulirala kroz elektromagnet i piezoelektričnu jedinicu (42 kHz; 20 W). Nakon obrade aluminijevim elektrodama nastala suspenzija je podvrgnuta miješanju mješuricama ozona dobivenim pomoću ozon generatora Model OzoneMax 1668 (500 mg h⁻¹) u trajanju od 15 minuta kako bi se

dovršio proces koagulacije / flokulacije te oksidacije organske tvari. Vrijeme taloženja je iznosilo 30 minuta. Svi eksperimenti provedeni su u triplikatu, a relativna standardna devijacija je bila manja od 10 %.

2.3. Obrada u pilot postrojenju

Ukupno 90 dm⁻³ procjedne vode iz odlagališta Tarno je upumpano u cilindričnu reakcijsku posudu volumena 120 dm⁻³ i podvrgnuto elektrooksidaciji/elektrokoagulaciji pomoću seta elektroda od nerđajućeg čelika (ukupna površina elektroda = 0,6552 m², udaljenost između elektroda 10 mm; $U = 12$ V, $I = 70$ A) u trajanju od 45 minuta, nakon čega je slijedila elektroredukcija/elektrokoagulacija sa željezovim elektrodama u trajanju od 10 minuta (ukupna površina elektroda = 0,6552 m², udaljenost između elektroda = 10 mm, $U = 12$ V, $I = 70$ A) i konačno, elektrokoagulaciji pomoću aluminijevog seta elektroda (ukupna površina elektroda = 0,5688 m², udaljenost između elektroda = 10 mm, $U = 12$ V, $I = 65$ A) u trajanju od 15 minuta. Tijekom elektrokemijske obrade procjedna voda je cirkulirala kroz elektromagnet (4000 Gauss) i piezoelektričnu jedinicu (42 kHz; 20 W). Nakon obrade aluminijevim elektrodama nastala suspenzija je podvrgnuta miješanju mješuricama ozona dobivenim pomoću ozon generatora Model OzoneMax 1668 (500 mg h⁻¹) u trajanju od 15 minuta, nakon čega je slijedilo taloženje u trajanju od 45 minuta. Eksperiment je proveden u triplikatu.

2.4. Kemijska analiza

Boja, mutnoća, suspendirana tvar (ST), fluoridi, fosfati, amonij, kemijska potrošnja kisika (KPK), ukupni organski ugljik (UOU), željezo i šesterovalentni krom su određeni HACH DR 890 kolorimetrom (Hach, Loveland, CO). Za digestiju uzoraka korišten je DRB 200 reaktor (Hach). Petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK₅) je određena sustavom OxiTop (WTW, Weilheim, Njemačka). pH vrijednost i elektrovodljivost su određeni pomoću PHT-027 - multiparametar monitora (Kelilong Electron Co Ltd, Fuan Fujian, Kina) (Oreščanin et al., 2012.b). Kloridi su određeni titrimetrijski. Teški metali su određeni metodom fluorescencije X zraka (energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF) nakon postupka prekoncentracije (Oreščanin 2014.b).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Odlagalište Piškornica

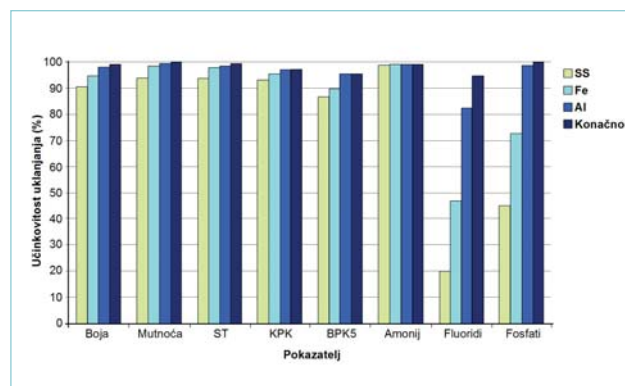
3.1.1. Karakteristike procjedne vode prije obrade

Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja u procjednoj vodi odlagališta Piškornica i njihove granične vrijednosti su prikazane u **tablici 1**. Procjedna voda je okarakterizirana tamno smeđom bojom uzrokovanom prisutstvom huminskih tvari visoke molekularne mase i niske biorazgradivosti (BPK₅/KPK = 0,09). Pokazatelji boja, mutnoća, suspendirana tvar, KPK, BPK₅, amonij i fosfati značajno premašuju granične vrijednosti za ispust u okoliš prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13 i 43/14). Teški metali su prisutni u niskim koncentracijama. Nešto veće vrijednosti su dobivene jedino za željezo (1,819 mg dm⁻³) i cink (0,877 mg dm⁻³). Međutim, obje vrijednosti bile su niže u odnosu na maksimalno dopuštene koncentracije za otpadne vode koje se smiju ispustiti u prirodni prijemnik.

3.1.2. Rezultati kombinirane obrade u laboratorijskim uvjetima

Kombinirana obrada pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika, ultrazvuka i elektromagneta se pokazala vrlo učinkovitom u uklanjanju organskih pokazatelja, suspendirane tvari i amonija (**slika 2**). Nakon 45 minuta obrade uklonjeno je 90,17 % boje, 93,71 %

mutnoće, 93,74 % suspendirane tvari, 93,10 % KPK, 86,76 % BPK₅ i 98,84 % amonija. Značajno niža učinkovitost uklanjanja je postignuta za teške metale, od 19,71 % do 27,95 %, fosfate (45,40 %) i fluoride (19,69 %), dok je koncentracija kromata porasla za 1,6 puta u odnosu na početnu vrijednost. Povećane vrijednosti kromata mogu se objasniti činjenicom da se tijekom elektrooksidacije iz žrtvujućih anoda od nehrđajućeg čelika zajedno s Fe²⁺ ionima također oslobađa i Mn²⁺, Cr⁶⁺ i Ni²⁺.



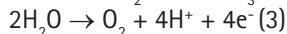
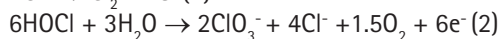
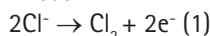
Slika 2: Učinkovitost uklanjanja pokazatelja iz procjednih voda uzetih sa sanitarnog odlagališta Piškornica nakon svakog stupnja obrade u laboratorijskim uvjetima. SS - elektrokemijska obrada pomoću seta elektroda od nehrđajućeg čelika, ultrazvuka i elektromagneta; Fe - elektrokemijska obrada pomoću seta elektroda od željeza, ultrazvuka i elektromagneta; Al - elektrokemijska obrada pomoću seta elektroda od aluminija, ultrazvuka i elektromagneta; Završna - koagulacija/flokulacija pomoću elektrokemijski generiranih kationa željeza i aluminija uz miješanje mjehurićima ozona

Tablica 1: Fizikalno-kemijski pokazatelji određeni u procjednoj vodi sa sanitarnog odlagališta Piškornica prije i nakon simultane elektrokemijske (elektrooksidacija/elektroredukcija/elektrokoagulacija), elektromagnetske i ultrazvučne obrade u laboratorijskim uvjetima i granične vrijednosti pokazatelja za ispust u okoliš

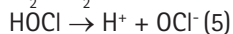
Pokazatelj	Ulazna vrijednost	Izlazna vrijednost	Granična vrijednost	Učinkovitost uklanjanja (%)
Boja (PtCo)	5400	73	Bez	99,02
Mutnoća (NTU)	1400	6	Bez	99,57
ST (mg dm ⁻³)	591	4	35	99,32
pH	8,21	8,13	6,5-9	-
KPK (mg dm ⁻³)	681	19	125	97,21
BPK ₅ (mg dm ⁻³)	68	3	25	95,59
NH ₄ ⁺ (mg dm ⁻³)	129	1,1	10	99,15
Cl ⁻ (mg dm ⁻³)	794	2730	-	-
Fe (mg dm ⁻³)	1,819	0,018	2	99,01
Zn (mg dm ⁻³)	0,877	0,014	1	98,40
Cr (mg dm ⁻³)	0,094	0	0,1	100,00
Ni (mg dm ⁻³)	0,011	0	0,5	100,00
Cu (mg dm ⁻³)	0,023	0,006	0,5	73,91
Pb (mg dm ⁻³)	0,011	0	0,5	100,00
F (mg dm ⁻³)	0,391	0,02	10	94,88
PO ₄ ³⁻ (mg dm ⁻³)	3,37	0,01	2	99,70

Prevladavajući mehanizam uklanjanja organskih pokazatelja i amonija je putem indirektno anodne oksidacije pomoću elektrokemijski generiranog klora i hipoklorita nastalih iz klorida dodanih u otpadni effluent (Oreščanin et al., 2012.a). Nastanak klora i hipoklorita može se opisati sljedećim reakcijama:

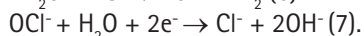
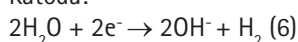
Anoda:



Sumarna reakcija:



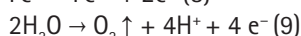
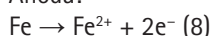
Katoda:



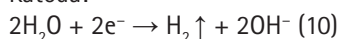
Nadalje, sonifikacija procjedne vode rezultira brzim formiranjem, rastom i raspadanjem kavitacijskih mjehurića. Visoka temperatura (3000–5000 K) i tlak (500–10000 atm) unutar mjehurića uzrokuju kako pirolitičku razgradnju organske tvari i amonija unutar kavitacijskih mjehurića, tako i njihovu oksidaciju pomoću slobodnih radikala (uglavnom $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$) nastalih termičkom razgradnjom vode i kisika tijekom procesa kavitacije.

Kromati oslobođeni iz žrtvujućih anoda također imaju značajnu ulogu u oksidaciji organskog opterećenja. Suvišak Cr^{6+} reducira se u Cr^{3+} u toku druge faze obrade, tj. elektroredukcije/elektrokoagulacije pomoću željezovih elektroda (Oreščanin et al., 2012.a; Oreščanin et al., 2012.b). Topljivi i toksični Cr^{6+} se podvrgava elektroredukciji pomoću elektrokemijski generiranog Fe^{2+} u esencijalni, stabilni Cr^{3+} , dok se Fe^{2+} oksidira u značajno stabilniji Fe^{3+} . Istovremeno na katodi dolazi do redukcije vode, pri čemu nastaje vodik i OH^- ioni. Reakcijom kationa i OH^- iona nastaju stabilni hidroksidi, a elektrokemijski generirani plinovi (H_2 , O_2) na svom putu prema površini vrše miješanje suspenzije i osiguravaju stalan kontakt zagađivala s flokulama željeza. Sve navedeno odvija se prema sljedećim reakcijama:

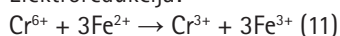
Anoda:



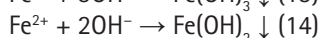
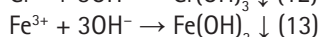
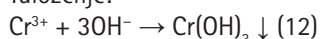
Katoda:



Elektroredukcija:



Taloženje:



Osim taloženja odgovarajućih hidroksida, koagulacija/flokulacija pomoću elektrokemijski generiranih iona željeza te sutaloženje sa željezovim hidroksidima također ima važnu ulogu u uklanjanju zagađivala.

Nakon obrade pomoću željezovih elektroda uklonjeno je 94,94 % boje, 98,29 % mutnoće, 97,63 % ST, 95,45 % KPK, 89,71 % BPK_5 , 99,15 % amonija, 46,80 % fluorida i 72,70 % fosfata. Oksidacija slobodnim radikalima nastalim posredstvom ultrazvuka je odgovorna za uklanjanje organskih zagađivala. U ovoj fazi obrade značajno se poboljšala učinkovitost uklanjanja teških metala koja se kretala od 64,72 % do 98,52 %.

Osim žučkaste boje koja potječe od organske tvari niske molekularne mase, svi ostali parametri u procjednoj vodi bili su niži u usporedbi s graničnim vrijednostima. Da bi se uklonile navedene tvari provedena je 15-minutna elektrokoagulacija pomoću aluminijskih elektroda. Ovaj stupanj obrade se pokazao najučinkovitijim u slučaju uklanjanja fluorida (82,10 %) i fosfata (98,81 %). Učinkovitost uklanjanja boje se povećala za 3 % u odnosu na prethodni korak. Mehanizmi uklanjanja zagađivala elektrokoagulacijom pomoću aluminijskih elektroda detaljno su opisani u ranijim radovima (Oreščanin et al., 2012.a; Oreščanin et al., 2012.b).

3.2. Odlagalište Tarno

3.2.1. Karakteristike procjedne vode

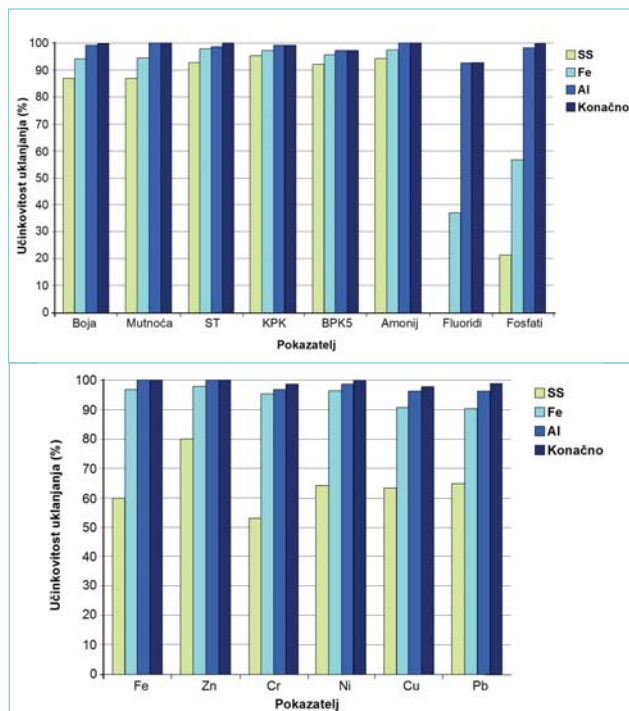
Vrijednosti svih mjerenih pokazatelja u procjednoj vodi iz odlagališta Tarno (osim fluorida) bile su značajno više u odnosu na vrijednosti istih pokazatelja u vodama s odlagališta Piškornica (tablica 2). Procjedne vode su okarakterizirane izuzetno neugodnim mirisom, crnom bojom, visokom vrijednosti mutnoće (3690 NTU) i vodljivosti (9,09 mS/cm). Nadalje, izmjerene vrijednosti suspendirane tvari, KPK, BPK_5 i amonija bile su više od graničnih za 40, 27, 10 i 96 puta. Svi teški metali s izuzetkom olova su prelazili granične vrijednosti od 1,8 do više od 14 puta, dok je vrijednost fosfata bila dva puta veća u odnosu na graničnu. Zbog niske biorazgradivosti ($\text{BPK}_{5/\text{KPK}} = 0,07$) ove vode nisu bile prikladne za biološku obradu.

3.2.2. Rezultati kombinirane obrade u laboratorijskim uvjetima

U prvom stupnju obrade koji je uključivao kombiniranu obradu pomoću elektroda od nehrđajućeg čelika, ultrazvuka i elektromagneta, nakon 45 minuta je uklonjeno 86,64 % boje, 86,7 % mutnoće, 92,82 % suspendirane tvari, 95,50 % KPK, 92 % BPK_5 i 94,40 % amonija (slika 3). Simultana oksidacija klorom i hipokloritom, kromatima i reaktivnim oksidativnim produktima kao i termička razgradnja unutar kavitacijskih mjehurića su odgovorni za ovako visok stupanj uklanjanja navedenih pokazatelja. Stupanj uklanjanja teških metala je veći u odnosu na procjedne vode s odlagališta Piškornica i kretao se između 53,04 % i 64,67 %, što se može pripisati višim ulaznim vrijednostima.

Tablica 2: Fizikalno-kemijski pokazatelji određeni u procjednoj vodi sa sanitarnog odlagališta Tarno prije i nakon simultane elektrokemijske (elektrooksidacija/elektroredukcija/elektrokoagulacija), elektromagnetske i ultrazvučne obrade u la++boratorijskim uvjetima i pilot postrojenju i granične vrijednosti pokazatelja za ispušt u okoliš

Pokazatelj	Ulazne vrijednosti	Izlazne vrijednosti		Granične vrijednosti	Učinkovitost uklanjanja (%)	
		Laboratorij	Pilot postrojenje		Laboratorij	Pilot postrojenje
Boja (PtCo)	9880	37	29	Bez	99,63	99,71
Mutnoća (NTU)	3690	4	5	Bez	99,89	99,86
ST (mg/L)	1420	4	3	35	99,72	99,79
pH	7,96	8,12	8,24	6,5-9	-	-
KPK (mg dm ⁻³)	3420	33	31	125	99,04	99,09
BPK ₅ (mg dm ⁻³)	250	7	9	25	97,20	96,40
NH ₄ ⁺ (mg dm ⁻³)	964	3,3	3,1	10	99,66	99,68
Cl ⁻ (mg dm ⁻³)	2827	2828	2823	-	-	-
Fe (mg dm ⁻³)	4,274	0,008	0,011	2	99,81	99,74
Zn (mg dm ⁻³)	3,592	0,016	0,021	1	99,55	99,42
Cr (mg dm ⁻³)	1,431	0,021	0,018	0,1	98,53	98,74
Ni (mg dm ⁻³)	1,592	0,003	0,001	0,5	99,81	99,93
Cu (mg dm ⁻³)	0,937	0,018	0,009	0,5	98,08	99,04
Pb (mg dm ⁻³)	0,351	0,003	0,001	0,5	99,15	99,71
F ⁻ (mg dm ⁻³)	0,27	0,02	0,01	10	92,59	96,30
PO ₄ ³⁻ (mg dm ⁻³)	4,31	0,03	0,03	2	99,30	99,30



Slika 3: Učinkovitost uklanjanja pokazatelja iz procjednih voda uzetih sa sanitarnog odlagališta Tarno nakon svakog stupnja obrade u laboratorijskim uvjetima. SS - elektrokemijska obrada pomoću seta elektroda od nehrđajućeg čelika, ultrazvuka i elektromagneta; Fe - elektrokemijska obrada pomoću seta elektroda od željeza, ultrazvuka i elektromagneta; Al - elektrokemijska obrada pomoću seta elektroda od aluminija, ultrazvuka i elektromagneta; Završna - koagulacija/flokulacija pomoću elektrokemijski generiranih kationa željeza i aluminija uz miješanje mjehurićima ozona

U ovom stupnju obrade nije bilo uklanjanja fluorida, a učinkovitost uklanjanja fosfata je iznosila svega 21,35 %.

U drugom stupnju obrade uočeno je značajno poboljšanje učinkovitosti uklanjanja teških metala koja se kretala u rasponu od 90,88 % do 98 %, fluorida (37,41 %) i fosfata (57,08 %). Uklanjanje organskog opterećenja, suspendirane tvari i amonija se povećalo od 2 do 8% u odnosu na prethodni stupanj. Nakon drugog stupnja obrade svi pokazatelji osim boje i mutnoće su bili niži od graničnih vrijednosti.

Nakon elektrokoagulacije pomoću aluminijevih elektroda, ultrazvuka i elektromagnetske obrade (treći stupanj) uklanjanje boje i mutnoće povećano je za oko 5%, teških metala između 1% i 6%, dok je najveći napredak zabilježen u uklanjanju fluorida (92,59 %) i fosfata (98,38 %). Lagano, ali ne i statistički značajno, povećanje uklanjanja svih mjenjenih pokazatelja je uočeno nakon flokulacije/ozonizacije (završna obrada). Učinkovitost uklanjanja boje, mutnoće, ST, KPK, amonija, Fe, Zn, Ni, Pb i fosfata bila je veća od 99 %, dok se uklanjanje ostalih pokazatelja kretalo u rasponu od 92,59 % do 98,53 %. Iako je vrijednost KPK više od pet puta veća, a amonija više od sedam puta veća u procjednoj vodi s odlagališta Tarno u odnosu na procjedne vode odlagališta Piškornica nije uočena značajna razlika u učinkovitosti uklanjanja ova dva pokazatelja između navedenih odlagališta. Također je vrijedno spomenuti da za vrijeme elektrokoagulacije pomoću aluminijevih

elektroda nije došlo do pasivacije elektroda i posljedično smanjenja njihove učinkovitosti, a što se može pripisati djelovanju ultrazvuka.

3.2.3. Rezultati kombinirane obrade na pilot postrojenju

Nakon odličnih laboratorijskih rezultata dobivenih na procjednim vodama oba odlagališta, procjedna voda iz odlagališta Tarno također je tretirana u pilot postrojenju kako bi se testirala razvijena metoda u realnim uvjetima i optimizirali parametri za razvoj industrijskog postrojenja. Prema rezultatima prikazanim u **tablici 2** moguće je zaključiti da kombinirana četverostupanjska obrada može ukloniti kako organsko tako i anorgansko opterećenje ispod graničnih vrijednosti iz otpadnih voda vrlo složenog sastava kao što je to procjedna voda. Nije utvrđena statistički značajna razlika u učinkovitosti uklanjanja mjerenih pokazatelja između laboratorijske obrade i obrade u pilot postrojenju.

4. ZAKLJUČAK

Iz prikazanih rezultata moguće je zaključiti da elektrokemijske metode u kombinaciji s ultrazvučnom i elektromagnetskom obradom predstavljaju vrlo efikasan sustav za obradu efluenta koji sadrže kompleksnu smjesu zagađivala, naročito onih koji sadrže značajan udio teško razgradljive organske tvari. Najveći stupanj uklanjanja organskog opterećenja i amonija kako u laboratorijskim testovima tako i na pilot postrojenju je postignut u prvom stupnju obrade, za što je najvećim dijelom odgovorna indirektna anodna oksidacija, oksidacija slobodnim radikalima i pirolitička razgradnja unutar kavitacijskih mjehurića. Najveći stupanj uklanjanja fluorida i fosfata je postignut u trećem stupnju obrade elektrokoagulacijom pomoću aluminijskih elektroda. Nakon kombinirane obrade vrijednosti svih mjerenih pokazatelja su bile značajno niže u odnosu na propisane granične vrijednosti. ■

LITERATURA

- Bashir MJK.; Isa MH.; Kutty SRM.; Awang ZB.; Aziz HA.; Mohajeri S.; Farooqi IH. (2009.): Landfill leachate treatment by electrochemical oxidation. *Waste Management*, 29, 2534–2541.
- Chiang L-C.; Chang J-E.; Wen T-C. (1995.): Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water Research*, 29, 671–678.
- Cossu R.; Polcaro M.; Lavagnolo C.; Mascia M.; Palmas S.; Renoldi F. (1998.): Electrochemical treatment of landfill leachate: Oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes. *Environmental Science & Technology*, 32, 3570–3573.
- Fernandes A.; Catalão E.; Ciriaco L.; Pacheco MJ.; Lopes A. (2013.): Electrochemical treatment of leachates from sanitary landfills. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 3, 125–135.
- Gajski G.; Oreščanin V.; Garaj-Vrhovac V. (2012.): Chemical composition and genotoxicity assessment of sanitary landfill leachate from Rovinj, Croatia. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 78, 253–259.
- Garaj-Vrhovac V.; Oreščanin V.; Gajski G.; Geric M.; Ruk D.; Kollar R.; Radic Brkanac S.; Cvjetko P. (2013.): Toxicological characterization of the landfill leachate prior/after chemical and electrochemical treatment: A study on human and plant cells. *Chemosphere*, 93, 939–945.
- Lin SH.; Chang CC. (2000.): Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Research*, 34, 4243–429.
- Oreščanin V. (2014.a.): Landfill leachates – chemical composition, toxic impacts and treatment methods. *Hrvatske vode*, 22(87), 1–12.
- Oreščanin, V. (2014.b.): Inertizacija zagađenih sedimenata različitim kemijskim metodama. *Hrvatske vode*, 22(89), 227–238.
- Oreščanin V.; Ruk D.; Kollar R.; Lovrenčić Mikelić I.; Nađ K.; Mikulić, N. (2011.): A combined treatment of landfill leachate using calcium oxide, ferric chloride and clinoptilolite. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 46, 323–328.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Ruk D.; Nađ K. (2012.a.): Characterization and electrochemical treatment of landfill leachate. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 47, 462–469.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Ruk D.; Nađ K.; Mikulić N. (2012.b.): A combined CaO/electrochemical treatment of the landfill leachate from different sanitary landfills in Croatia. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 47, 1749–1758.
- Panizza M.; Delucchi M.; Sirés I. (2010.): Electrochemical process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 1721–177.
- Radić Brkanac S.; Vujčić V.; Cvjetko P.; Baković V.; Oreščanin V. (2014.): Removal of landfill leachate toxicity and genotoxicity by two treatment methods. *Arhiv za Higijenu Rada i Toksikologiju*, 65, 89–99.
- Renou S.; Givaudan JG.; Poulain S.; Dirassouyan F.; Moulin P. (2008.): Landfill leachate treatment: Review and opportunities. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 468–493.
- Thaveemaitreea Y.; Polpraserta C.; Seung Hwana L. (2003.): Application of electrochemical process for landfill leachate treatment with emphasis on heavy metal and organic removal. *Environmental Technology*, 24, 1135–1145.
- Top S.; Sekman E.; Hoşver S.; Bilgili MS. (2011.): Characterization and electrocoagulative treatment

of nanofiltration concentrate of a full-scale landfill leachate treatment plant. *Desalination*, 268, 158-162.

Tsai CT.; Lin ST.; Shue YC.; Su PL. (1997.): Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. *Water Research*, 31, 3073-3081.

Veli S.; Öztürk T.; Dimoglo A., (2008.): Treatment of municipal solid wastes leachate by means of chemical and electro-coagulation. *Separation and Purification Technology*, 61, 82-88.

Electrochemical / ultrasound / electromagnetic treatment of mature landfill eluate

Abstract. The purpose of this paper is to develop a treatment system for leachate from old municipal landfills by means of electrochemical, ultrasound and electromagnetic methods in laboratory conditions and at a pilot plant. The leachate was taken from two sanitary landfills (Piškornica and Tarno) and subjected to electrochemical treatment by implementing electrodes made of stainless steel, iron and aluminium, and a simultaneous treatment with ultrasound and recirculation through electromagnetic field. The reactions of pollutants from the leachate with the electrochemically generated hypochlorite, chromates and free radicals as well as thermal decomposition in cavitation bubbles are responsible for fast, efficient removal of organic matter and ammonium. The removal efficiency of COD, BOD₅ and ammonium is over 99 % after 85-minute treatment. The removal of heavy metals up to 99.93 % is mostly achieved by means of electrocoagulation with iron and aluminium electrodes. All measured indicators in treated water, both in laboratory conditions and at the pilot plant, were significantly lower with respect to their maximum permitted concentrations in waters that can be discharged into a natural receiving body.

Key words: leachate, electrocoagulation, electromagnetic treatment, electrooxidation, electroreduction, ultrasound

Elektrochemische Behandlung, Ultraschallbehandlung und elektromagnetische Behandlung vom Abfalleluat im Reifegrad

Zusammenfassung. Ziel dieser Arbeit ist es, ein System zur Behandlung von Sickerwasser aus alten Mülldeponien zu entwickeln, wobei elektrochemische Methoden, Ultraschallmethoden und elektromagnetische Methoden im Labor und in einer Pilotanlage gleichzeitig verwendet werden. Das Sickerwasser wurde an zwei Deponien (Piškornica und Tarno) entnommen und der elektrochemischen Behandlung unter Anwendung von Edelstahl-, Eisen- und Aluminiumelektroden mit gleichzeitiger Ultraschallbehandlung und Rezirkulation durch das magnetische Feld unterzogen. Die Reaktionen von Schadstoffen aus dem Sickerwasser mit elektrochemisch generiertem Hypochlorit, Chromaten und freien Radikalen sowie der chemische Abbau in den Kavitationsblasen sind für die schnelle und wirkungsvolle Entfernung von organischen Stoffen und Ammonium zuständig. Die Entfernungseffizienz nach einer Behandlungszeit von 85 Minuten beträgt für den chemischen Sauerstoffbedarf, biochemischen Sauerstoffbedarf und Ammonium über 99%. Nach der Elektrokoagulation mit Eisen- und Aluminiumelektroden wurde 99,93% Schwermetalle entfernt. Alle gemessenen Indikatoren aus dem behandelten Wasser waren sowohl in Laborbedingungen als auch in der Pilotanlage wesentlich niedriger als ihre höchstzulässigen Konzentrationen im Wasser, das in natürliche Wasserläufe eingeleitet werden darf.

Schlüsselwörter: Sickerwasser, Elektrokoagulation, elektromagnetische Behandlung, Elektrooxidation, Elektroreduktion, Ultraschall