



# ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

## ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

### ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

#### ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«ΠΛΥΣΗ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΡΙΝ ΤΗΝ  
ΤΑΦΗ ΤΟΥΣ»

Pivnenko Kostyantyn



#### ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθ. Ευάγγελος Γιδαράκος (Επιβλέπων)  
Καθ. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος  
Αναπλ.Καθ. Θεοχάρης Τσούτσος

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η διπλωματική αυτή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια της συνεργασίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με το Πανεπιστήμιο της Πάντοβα (Ιταλία) κατά την χρονική περίοδο του χειμερινού εξαμήνου του 2009. Για την ολοκλήρωσή της, πέραν της προσωπικής εργασίας, συνεισέφεραν πολλοί άνθρωποι τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω.

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μου, τον Καθηγητή κ. Raffaello Cossu, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της δουλειάς μου. Επίσης, ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Ευάγγελο Γιδαράκο τόσο για την εμπιστοσύνη που μου έχει δείξει για την αντιπροσώπευση της ομάδας του στο ίδρυμα υποδοχής όσο και για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις του.

Ευχαριστώ τους καθηγητές της τριμελούς επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Θεοχάρη Τσούτσο για την παρουσία τους και την αξιολόγηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Οφείλω επιπλέον να ευχαριστήσω την κ. Lai Tiziana, μέλος ερευνητικού προσωπικού του τμήματος Υδραυλικής, Παράκτιας Μηχανικής, Περιβάλλοντος και Γεωτεχνολογιών του Πανεπιστημίου της Πάντοβα για την ουσιαστική βοήθειά της στην επιμέλεια της εργασίας μου, καθώς επίσης και για την παροχή οποιασδήποτε άλλης βοήθειας χρειάστηκε.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηριακού προσωπικού του εργαστηρίου Περιβαλλοντικής και Υγειονομικής Μηχανικής του Πανεπιστημίου της Πάντοβα, την κ. Sandon Annalisa και τον κ. Rinaldo Nicola για την βοήθεια στην διεκπεραίωση του πειραματικού μέρους της εργασίας και για το επιπλέον γνωστικό επίπεδο που μου προσέφεραν πάνω στα θέματα της χημείας.

Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Pivnenko Kostyantyn

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	-1-
1.1 Επιπτώσεις ενός χώρου ταφής στο περιβάλλον .....	-1-
1.2 Βιώσιμη ταφή απορριμμάτων .....	-2-
1.2.1 Η εξέλιξη της εδαφικής διάθεσης απορριμμάτων .....	-2-
1.2.2 Η αρχή του ισοζυγίου μάζας στην ταφή .....	-4-
1.2.3 Μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στο περιβάλλον από χώρους ταφής απορριμμάτων ...	-6-
1.3 Στρατηγικές για την επίτευξη της βιώσιμης ταφής απορριμμάτων .....	-7-
1.3.1 Προεπεξεργασία .....	-8-
1.3.2 <i>In situ</i> επεξεργασία .....	-9-
1.4 Πλύση των απορριμμάτων ως μέθοδος προεπεξεργασίας τους .....	-10-
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ .....	-12-
2.1 Χαρακτηρισμός και σύσταση του δείγματος .....	-12-
2.2 Πλύση απορριμμάτων σε εργαστηριακή κλίμακα .....	-13-
2.3 Πλύση απορριμμάτων σε πιλοτική κλίμακα .....	-14-
2.4 Προσομοίωση συνθηκών χώρου ταφής .....	-14-
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	-15-
3.1 Σύνθεση απορριμμάτων .....	-15-
3.2 Σύσταση Απορριμμάτων .....	-16-
3.2.1 Ανάλυση Φυσικό-Χημικής Σύστασης Δειγμάτων .....	-16-
3.2.2 Αποτελέσματα της δοκιμής εκχύλισης .....	-18-
3.3 Απόδοση της πλύσης απορριμμάτων. ....	-19-
3.3.1 Αποτελέσματα της δοκιμής εκχύλισης μετά την επεξεργασία με πλύση .....	-19-

3.3.2 Η απόδοση της πλύσης .....	-19-
3.3.3.Χαρακτηρισμός των εκλουσμάτων της πλύσης των απορριμμάτων.....	-20-
3.4 Εκτίμηση της μακροχρόνιας ρύπανσης και βιώσιμη ταφή απορριμμάτων. Αποτελέσματα της δοκιμής με στήλες.....	-21-
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	-24-

Η εδαφική διάθεση είναι μια από τις αρχαιότερες τεχνικές διαχείρισης στερεών απορριμμάτων. Πριν 5000 χρόνια στην Κνωσό, την πρωτεύουσα της Κρήτης, εμφανίζονται οι πρώτοι καταγραμμένοι χώροι διάθεσης απορριμμάτων, στους οποίους τα απόβλητα μαζεύονταν σε λάκκους και καλύπτονταν με χώμα. Οι καιροί άλλαξαν, η αύξηση και η συγκεντροποίηση του πληθυσμού έφεραν καινούργιες προκλήσεις. Η μορφή της εδαφικής διάθεσης απορριμμάτων εξελίχτηκε από “χωματερές” σε χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ), αλλά η ισορροπία με το περιβάλλον δεν έχει ακόμα επιτευχθεί.

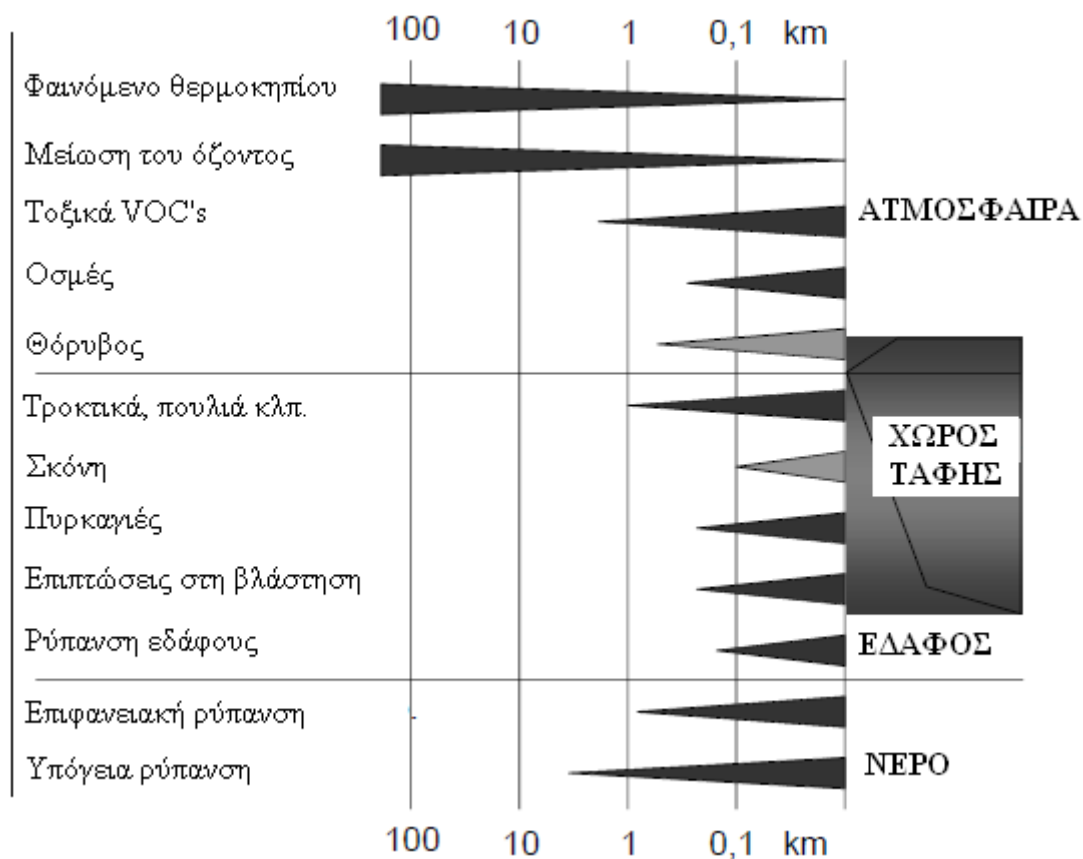
### ***1.1 Επιπτώσεις ενός χώρου ταφής στο περιβάλλον***

Χώρος ταφής απορριμμάτων αντιπροσωπεύει έναν γιγαντιαίων διαστάσεων αντιδραστήρα στον οποίον στερεά, υγρά και αέρια αντιδρούν με αποτέλεσμα την παραγωγή υγρών (στραγγίσματα) και αέριων (βιοαέριο) προϊόντων (Cossu, 2005). Η ποσότητα των προϊόντων που παράγεται εξαρτάται κυρίως από την ποσότητα της οργανικής ύλης διαθέσιμης για αποδόμηση.

Τα στραγγίσματα και το βιοαέριο, διαφεύγοντας από τον χώρο ταφής, μεταφέρουν στο περιβάλλον τα οργανικά και τα ανόργανα συστατικά των απορριμμάτων, προκαλώντας αέρια και υδάτινη ρύπανση.

Οι επιπτώσεις στο περιβάλλον από έναν χώρο ταφής απορριμμάτων μπορούν να διαχωριστούν σε επιπτώσεις τοπικής και παγκόσμιας κλίμακας. Παγκόσμιας κλίμακας επιπτώσεις περιλαμβάνουν συνεισφορά στο φαινόμενο θερμοκηπίου και την μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος (γνωστή ως “τρύπα” του όζοντος) από το παραγόμενο βιοαέριο. Σε τοπική κλίμακα, από την άλλη, ανήκουν οι επιπτώσεις που γίνονται αντιληπτές μέχρι και μερικά χιλιόμετρα από τον χώρο διάθεσης αποβλήτων (αλλαγή στο ανάγλυφο, θόρυβος, δύσοσμες, αύξηση πληθυσμού των τρωκτικών και των πουλιών κλπ.)

Το Σχήμα 1.1 δείχνει τις επιπτώσεις ενός συμβατικού χώρου ταφής σε σχέση με την απόσταση από αυτόν.



Σχήμα 1.1. Επιπτώσεις ενός συμβατικού χώρου ταφής στο περιβάλλον (Cossu, 2005).

Σε συνάρτηση με τον χρόνο, οι επιπτώσεις μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: βραχυπρόθεσμες (θόρυβος, οσμές, κλπ.), οι οποίες εμφανίζονται κυρίως κατά την διάρκεια της λειτουργίας του χώρου διάθεσης, μεσοπρόθεσμες (μέχρι και 30 χρόνια μετά το κλείσιμο), οι οποίες σχετίζονται με την παραγωγή βιοαερίου και μακροπρόθεσμες (100 χρόνια και παραπάνω μετά το κλείσιμο), οι οποίες σχετίζονται με την παραγωγή στραγγισμάτων.

Οι παλαιότερες μελέτες δείχνουν πως τα χρονικά όρια μεταφροντίδας ενός χώρου ταφής, όπως αυτά ορίζονται από την ισχύουσα νομοθεσία, δεν είναι αρκετά για να επιτευχθεί ισορροπία του με το περιβάλλον. Εφαρμόζοντας διάφορες τεχνικές προεπεξεργασίας των απορριμμάτων πριν την ταφή τους μπορούμε να μειώσουμε σημαντικά την περίοδο μεταφροντίδας του χώρου ταφής.

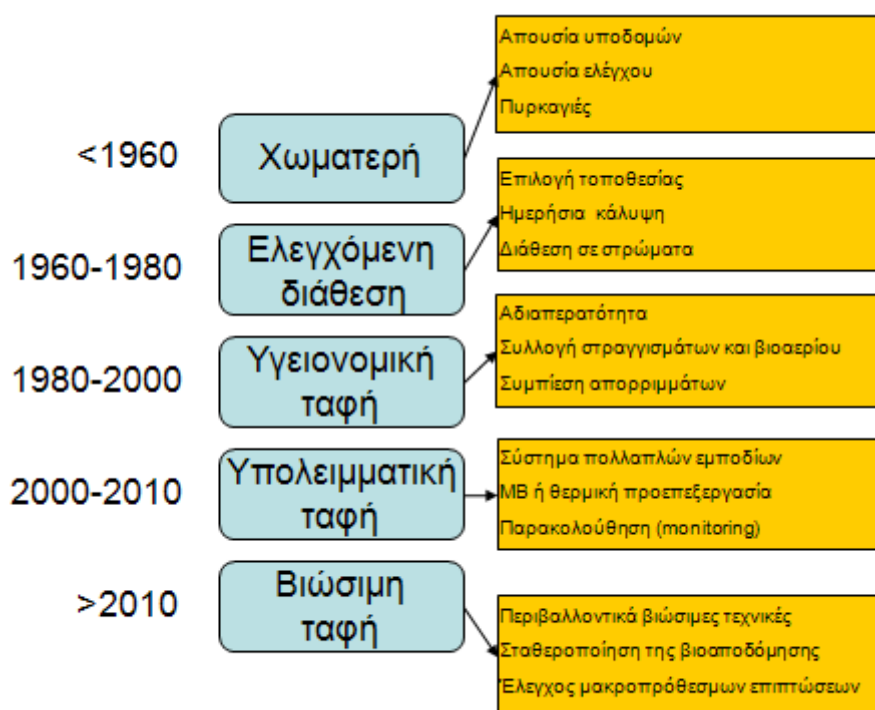
## 1.2 Βιώσιμη ταφή απορριμμάτων

### 1.2.1 Η εξέλιξη της εδαφικής διάθεσης απορριμμάτων

Βιώσιμη ταφή αντιπροσωπεύει το πιο εξελιγμένο στάδιο στην εδαφική διάθεση απορριμμάτων (Butti και Cossu, 2010). Στο Σχήμα 1.2 αναπαριστάνεται η χρονική εξέλιξη της εδαφικής διάθεσης απορριμμάτων όπως επίσης και οι αντίστοιχες τεχνικές που εφαρμόζονται για περιορισμό των εκπομπών (στραγγίσματα και βιοαέριο) και σταθεροποίηση και έλεγχος των αποβλήτων.

Οι παλαιότερες μορφές διάθεσης, όπως “χωματερή” και “ελεγχόμενη ταφή”, αντικαταστάθηκαν από “υγειονομική ταφή” στις αρχές της δεκαετίας του ογδόντα. Η υγειονομική ταφή έφερε τόσο σημαντικές εξελίξεις όπως αδιαπέραστες μεμβράνες και ολοκληρωμένο σύστημα στράγγισης, χάρη στις οποίες συλλογή και επεξεργασία των υγρών και των αερίων εκπομπών έγινε δυνατόν.

Η υγειονομική ταφή εξελίχθηκε σε “υπολειμματική ταφή” σε μια προσπάθεια της ευρωπαϊκής κοινότητας να μειώσει τις ποσότητες των απορριμμάτων που καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής. Με βάση τις τελευταίες νομοθετικές μεταρρυθμίσεις τα απορρίμματα χωρίς την κατάλληλη προεπεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση/ανακύκλωση δεν μπορούν πλέον να σταλούν για εδαφική διάθεση.



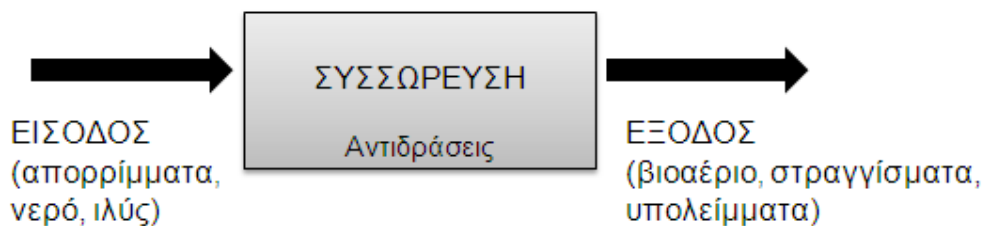
Σχήμα 1.2. Χρονική εξέλιξη της εδαφικής διάθεσης απορριμμάτων (Butti και Cossu, 2010).

Αν και η υπολειμματική ταφή προϋποθέτει την παρακολούθηση και τον έλεγχο των παραγόμενων εκπομπών, ακόμα και μετά το κλείσιμο του χώρου ταφής, δεν θέτονται ποιοτικά όρια για τον προσδιορισμό του σημείου στο οποίο μπορούμε πλέον να ισχυριστούμε πως η ταφή έφτασε σε ισορροπία με το περιβάλλον.

Έχοντας ως σημείο αναφοράς τις παλαιότερες μεθόδους ταφής και με βάση τις πρόσφατες μελέτες που έχουν γίνει, εισάγεται η έννοια της “βιώσιμης ταφής”. Η βιώσιμη ταφή περιλαμβάνει καινούργια εργαλεία για τον βιώσιμο έλεγχο των μακροπρόθεσμων επιπτώσεων ενός χώρου διάθεσης αποβλήτων. Ο στόχος της βιώσιμης ταφής είναι η μείωση των επιπτώσεων στην ατμόσφαιρα, το έδαφος και τα ύδατα από έναν χώρο ταφής, έτσι ώστε η επίδραση στο περιβάλλον να είναι ελάχιστη και οι σχετικοί κίνδυνοι αμελητέοι. Όλα αυτά θα πρέπει να επιτευχθούν στο χρονικό περιθώριο μίας ανθρώπινης γενιάς (30-35 χρόνια).

### 1.2.2 Η αρχή του ισοζυγίου μάζας στην ταφή

Ένα χρήσιμο εργαλείο για την προσέγγιση της έννοιας της βιώσιμης ταφής είναι το ισοζύγιο μάζας. Με αυτήν την προσέγγιση είναι δυνατόν να εκτιμήσουμε την επίδραση διαφόρων τεχνικών στην διαχείριση χώρων εδαφικής διάθεσης απορριμμάτων (Cossu et al., 2004).



Σχήμα 1.3. Σχεδιάγραμμα ισοζυγίου μάζας σε έναν χώρο ταφής απορριμμάτων (Cossu et al., 2004)

Στην προσέγγιση με ισοζύγιο μάζας ένας χώρος ταφής περιγράφεται απλοποιημένα ως ένας αντιδραστήρας ροής πλήρους ανάμιξης (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR). Ένα πολύπλοκο σύστημα μπορεί να περιγραφεί και με πολλαπλούς CSTR αντιδραστήρες.

Η αρχική υπόθεση για έναν CSTR αντιδραστήρα είναι η ομογενοποίησή του, δηλαδή πως η συγκέντρωση για μια συγκεκριμένη ουσία είναι σταθερή σε όλον τον όγκο του αντιδραστήρα. Θεωρώντας τον χώρο ταφής ως αντιδραστήρα (Σχήμα 1.3) προκύπτει το παρακάτω ισοζύγιο μάζας:

$$\text{συσσώρευση} = \text{είσοδος} - \text{έξοδος} \pm \text{αντίδραση} \quad (1)$$

Είσοδος στην εξίσωση (1) αντιπροσωπεύει την μάζα απορριμμάτων που προστίθεται στον χώρο ταφής από διάφορες πηγές. Υποθέτοντας  $n$  ρεύματα με  $i$  συστατικά με παροχή  $Q_i$  (t/y), το καθένα με διαφορετική συγκέντρωση επί των στερεών ( $x_{Si}$  σε mg/kg απορριμμάτων), η μαθηματική έκφραση της εισόδου θα είναι η ακόλουθη:

$$\text{Είσοδος} = \sum_{i=1}^n Q_i \cdot x_{Si} \quad (2)$$

Έξοδος στην εξίσωση (1) αντιπροσωπεύει την μάζα που διαφεύγει από τον χώρο ταφής μέσω του βιοαερίου ( $q_G$ , m<sup>3</sup>/y) και των στραγγισμάτων ( $q_L$ , l/y). Εάν οι συγκεντρώσεις των ρύπων στο βιοαέριο και στα στραγγίσματα είναι  $x_G$  (mg/m<sup>3</sup>) και  $x_L$  (mg/l), αντίστοιχα, η μαθηματική έκφραση της εξόδου θα είναι η ακόλουθη:

$$\text{Εξοδος} = x_L \cdot q_L + x_G \cdot q_G \quad (3)$$

Για να διαχωρίσουμε τα κλάσματα του βιοαερίου και των στραγγισμάτων που συλλέγονται ( $q_{Gr}$  και  $q_{Lr}$ ) από αυτά που διαφεύγουν ανεξέλεγκτα στο περιβάλλον ( $q_{Gd}$  και  $q_{Ld}$ ) ισχύουν τα παρακάτω:

$$q_L = q_{Lr} + q_{Ld} \quad \text{και} \quad q_G = q_{Gr} + q_{Gd} \quad (4)$$

Ο όρος συσσώρευση στην εξίσωση (1) αντιπροσωπεύει την αύξηση μάζας ( $m$ ) των απορριμμάτων κατά τη δοσμένη χρονική περίοδο ( $t$ ):

$$\text{Συσσώρευση} = dm/dt \quad (5)$$

Η συσσώρευση της μάζας μπορεί να κινητοποιηθεί μέσω των φυσικό-χημικών μετασχηματισμών και να μεταφερθεί στην υγρή φάση (στράγγιση,  $m_{mob}$ ), ή να μετασχηματιστεί σε σταθεροποιημένη μορφή ( $m_{fix}$ ) και να παραμείνει στο σώμα του χώρου ταφής.

Ο όρος αντίδραση στην εξίσωση (1) αντιπροσωπεύει τον μετασχηματισμό της μάζας των απορριμμάτων. Ο πιο απλός τρόπος αναπαράστασης αυτού του μηχανισμού είναι με κινητική μηδενικής και πρώτης τάξης (με ρυθμό της αντίδρασης  $r$  σε  $mg/m^3y$ , στον όγκο του αντιδραστήρα  $V$  σε  $m^3$ ):

$$\text{Αντίδραση} = rV \quad (6)$$

Με βάση τους όρους που περιγράφονται παραπάνω προκύπτει το ακόλουθο αναλυτικό ισοζύγιο μάζας:

$$dm/dt = \sum Q_i x_{Si} - (x_L q_L + x_G q_G) - rV \quad (7)$$

Φέρνοντας στο πρώτο μέρος της εξίσωσης τους όρους που αντιπροσωπεύουν το ανεξέλεγκτο κομμάτι των στραγγισμάτων και του βιοαερίου γίνεται κατανοητό, από μαθηματικής πλευράς, πως η βιώσιμη ταφή μπορεί να επιτευχθεί με την ελαχιστοποίηση του πρώτου μέρους της εξίσωσης (ελαχιστοποιώντας τους θετικούς όρους του δευτέρου μέρους της εξίσωσης και μεγιστοποιώντας τους αρνητικούς).

$$x_L q_{Ld} + x_G q_{Gd} = \sum Q_i x_{Si} - x_L q_{Lr} - x_G q_{Gr} - dm/dt_{mob} - dm/dt_{fix} - rV \quad (8)$$

Με βάση τα προηγούμενα απαιτείται να γίνει η ελαχιστοποίηση της εισερχόμενης μάζας ( $\sum Q_i x_{Si}$ ), είτε ελέγχοντας την παροχή ( $Q_i$ ) είτε ελέγχοντας την ποιότητα ( $x_{Si}$ ), ή μεγιστοποίηση των συλλεγομένων προϊόντων ( $x_G q_{Gr}$  και  $x_L q_{Lr}$ ) πάλι με έλεγχο είτε της ποσότητας είτε της ποιότητας. Οι όροι της συσσώρευσης ( $dm/dt_{mob}$  και  $dm/dt_{fix}$ ) μεγιστοποιούνται στους μεγαλύτερους ρυθμούς αποδόμησης (π.χ. εφαρμόζοντας αερόβιες τεχνικές).

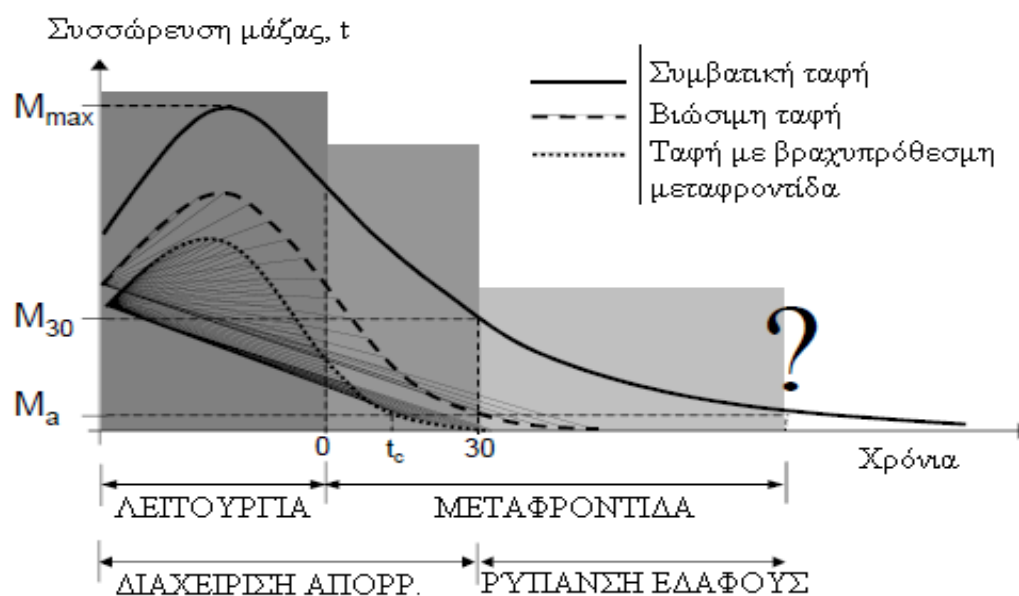
Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως με βάση το ισοζύγιο μάζας και σε αντίθεση με την υπάρχουσα νομοθεσία, που έχει σαν σκοπό την μείωση των παραγόμενων προϊόντων

(στραγγισμάτων και βιοαερίου), είναι απαραίτητη η παρουσία αρκετών ποσοτήτων νερού στο σώμα του χώρου ταφής, είτε για αύξηση ρυθμών αποδόμησης είτε σαν μέσο για μεταφορά μάζας (flushing).

### 1.2.3 Μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στο περιβάλλον από χώρους ταφής απορριμμάτων

Μελέτες που έχουν γίνει υποδεικνύουν πως οι επιπτώσεις από έναν συμβατικό χώρο ταφής μπορεί να έχουν μεγάλη χρονική διάρκεια ακόμα και μετά το κλείσιμό του, ιδιαίτερα όσον αφορά το αμμωνιακό άζωτο (Price et al., 2003). Με βάση τα προηγούμενα το Σχήμα 1.4 παρουσιάζει την συσσώρευση της μάζας (άνθρακα ή άζωτο) σε έναν χώρο ταφής συναρτήσει του χρόνου.

Το μέγιστο της συσσώρευσης παρουσιάζεται κατά την φάση της λειτουργίας και μειώνεται σταδιακά κατά τη μεταφροντίδα. Η αρχική φάση (ενεργή) της μεταφροντίδας αναλαμβάνεται από τον διαχειριστή του έργου με τα συναπτόμενα κόστη και τους κινδύνους. Στην δεύτερη φάση (παθητική) της μεταφροντίδας, που ορίζεται από την υπεύθυνη αρχή, με απουσία των ελέγχων και παρακολούθησης η ισορροπία των απορριμμάτων και του περιβάλλοντος επιτυγχάνεται ασυμπτωτικά.



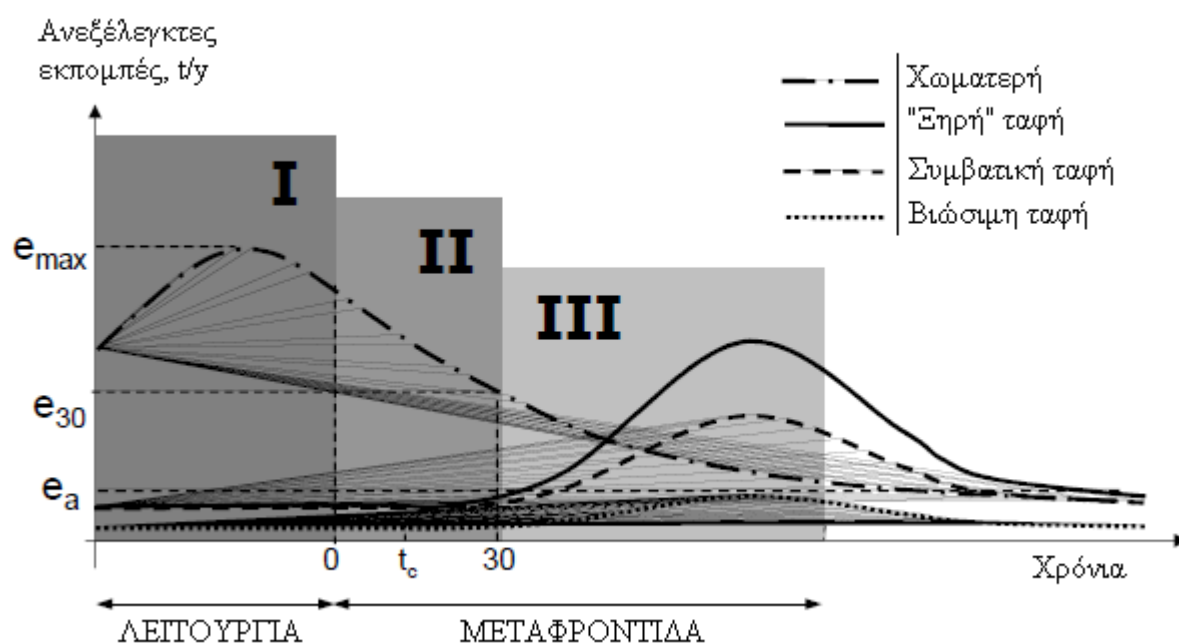
Σχήμα 1.4. Ποιοτική τάση συσσώρευσης της μάζας του άνθρακα ή του αζώτου σε διαφορετικές φάσεις λειτουργίας διαφόρων ειδών ταφής (Cossu, 2005).

Με την εφαρμογή των συμβατικών τεχνικών στην ταφή απορριμμάτων παρατηρούμε (Σχήμα 1.4) πως ακόμα και μετά από την χρονική περίοδο των 30 ετών η συσσωρευμένη μάζα του άνθρακα και του αζώτου ( $M_{30}$ ) είναι σε πολύ υψηλότερα επίπεδα από τα περιβαλλοντικά αποδεκτά όρια ( $M_a$ ). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την θεώρηση του χώρου ταφής ως ρυπασμένης περιοχής με επακόλουθες δαπάνες και κινδύνους.

Βιώσιμη ταφή, από την άλλη, θα πρέπει να επιτύχει την ισορροπία του χώρου με το περιβάλλον μέσα στην πρώτη φάση της μεταφροντίδας (30 έτη). Παρουσία κάποιων

οικονομικών κινήτρων μπορεί να μειώσει περαιτέρω την διάρκεια της πρώτης φάσης μεταφροντίδας.

Τα προαναφερόμενα φαίνονται ακόμα πιο κρίσιμα λαμβάνοντας υπόψη τις ανεξέλεγκτες εκπομπές από διάφορα είδη ταφών (Σχήμα 1.5). Αξίζει να σημειωθεί πως η συμβατική ταφή (contained landfill), ενώ μπορεί να παρουσιάζει χαμηλά επίπεδα ρύπανσης στην αρχική φάση λειτουργίας, μπορεί να επιφέρει εκτεταμένη ρύπανση στη μην ελεγχόμενη φάση μεταφροντίδας. Στην περίπτωση αστοχίας των μεμβρανών η ρύπανση που θα προκληθεί θα πρέπει να είναι κάτω από τα περιβαλλοντικά αποδεκτά όρια ( $e_a$ ) για να αποφευχθούν πιθανά μελλοντικά προβλήματα.



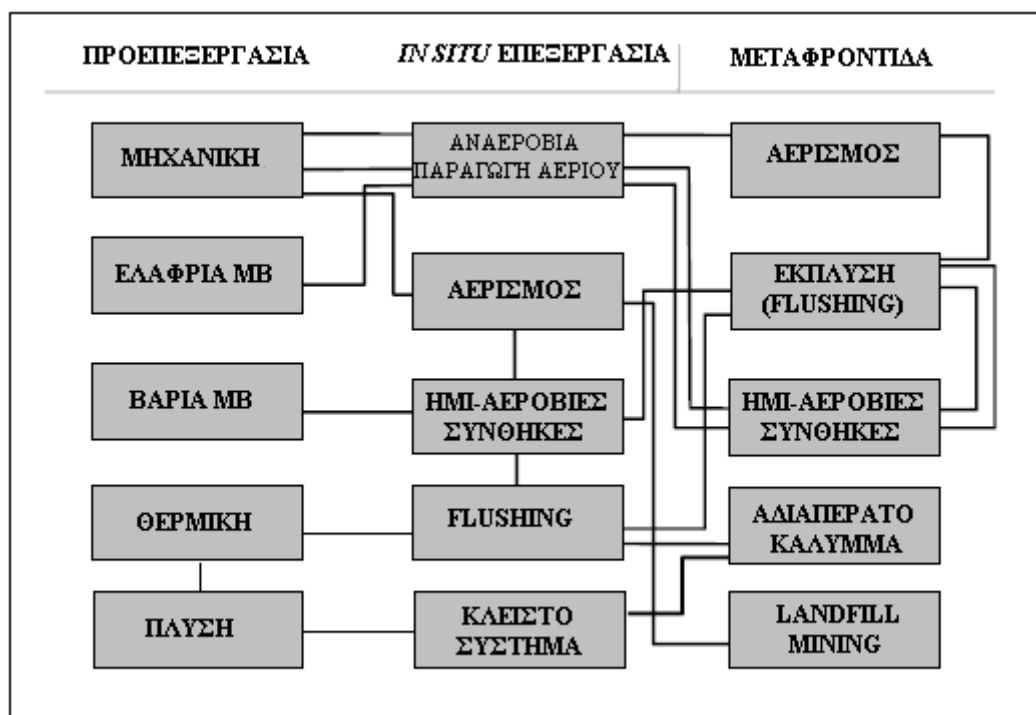
Σχήμα 1.5. Ανεξέλεγκτες εκπομπές των στραγγισμάτων και του βιοαερίου όπως παρουσιάζονται από εδαφικές διαθέσεις διαφόρων ειδών (Cossu, 2005).

### 1.3 Στρατηγικές για την επίτευξη της βιώσιμης ταφής απορριμμάτων

Βιώσιμη ταφή απορριμμάτων θα πρέπει να είναι σε θέση να εγγυηθεί ότι οι εκπομπές των παραγόμενων ρύπων μετά το κλείσιμο του χώρου διάθεσης ( $e_{30}$ ) θα είναι χαμηλότερες από τις περιβαλλοντικά αποδεκτές ( $e_a$ ), με άλλα λόγια η ισορροπία με το περιβάλλον θα πρέπει να επιτευχθεί μέσα σε 30 χρόνια (ανθρώπινη γενιά).

Για να επιτευχθούν τα παραπάνω το πρώτο βήμα θα πρέπει να περιλαμβάνει την μείωση της ποσότητας απορριμμάτων για εδαφική διάθεση (μείωση, επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση, ανάκτηση). Το δεύτερο βήμα, σημαντικό για την ποιότητα απορριμμάτων προς διάθεση, θα είναι η προεπεξεργασία των απορριμμάτων και η μείωση της διαθέσιμης οργανικής ύλης.

Εάν τα παραπάνω βήματα κριθούν ανεπαρκή για την επίτευξη της ισορροπίας με το περιβάλλον στα χρονικά περιθώρια που αναθέτονται, *in situ* τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν πριν και κατά την διάρκεια της περιόδου μεταφροντίδας. Το Σχήμα 1.6 απεικονίζει μερικές ολοκληρωμένες λύσεις για την επίτευξη του στόχου της βιώσιμης ταφής.



Σχήμα 1.6. Πιθανοί συνδυασμοί τεχνικών βελτίωσης της αποτελεσματικότητας της ταφής.

### 1.3.1 Προεπεξεργασία

Οι κύριοι μέθοδοι προεπεξεργασίας των απορριμμάτων πριν την ταφή τους συνοψίζονται στις τρεις παρακάτω κατηγορίες:

- Μηχανική προεπεξεργασία
- Βιολογική προεπεξεργασία
- Θερμική προεπεξεργασία

Η μηχανική επεξεργασία έχει σαν σκοπό τον διαχωρισμό των απορριμμάτων σε δυο κλάσματα. Το κλάσμα με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη, το οποίο στην συνέχεια προωθείται για βιολογική επεξεργασία, και το κλάσμα με υψηλή θερμογόνο δύναμη, το οποίο στην συνέχεια προωθείται για αποτέφρωση και ανάκτηση ενέργειας.

Η βιολογική προεπεξεργασία έχει ως σκοπό την ελεγχόμενη αποδόμηση οργανικών συστατικών των απορριμμάτων και αναφέρεται στην αερόβια και αναερόβια επεξεργασία. Αναερόβια επεξεργασία επικεντρώνεται στην παραγωγή εκμεταλλευόμενου βιοαερίου ενώ αερόβια στην παραγωγή του εδαφοβελτιωτικού

υλικού (κόμποστ). Stegmann (2005) αναφέρει μείωση την παραγωγής βιοαερίου και της ποιότητας στραγγισμάτων μέχρι και 90% στα βιολογικά προεπεξεργασμένα απορρίμματα.

Η θερμική επεξεργασία αναφέρεται στην αποτέφρωση των απορριμμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ως αποτέλεσμα της αποτέφρωσης παρατηρείται μείωση του όγκου (μέχρι και 90%) και της μάζας (μέχρι και 70%) των απορριμμάτων. Παρόλο την αποτελεσματικότητα η μέθοδος έχει συγκριτικά υψηλές απαιτήσεις σε κεφάλαιο και παραγωγή επικίνδυνων παραπροϊόντων (ιπτάμενη τέφρα και τέφρα πυθμένα).

### 1.3.2 In situ επεξεργασία

Οι *in situ* τεχνικές επεξεργασίας έχουν σαν σκοπό την αύξηση του ρυθμού αποδόμησης των απορριμμάτων. Θεωρούνται ως εναλλακτικές λύσεις για την συμβατική αναερόβια ταφή, που αποσκοπούν στην επίτευξη της βιώσιμης ταφής απορριμμάτων.

Οι πιο διαδεδομένες *in situ* τεχνικές είναι οι εξής:

- Καταναγκαστικός αερισμός
- Φυσικός αερισμός (ημι-αερόβια ταφή)
- Κατακόρυφη έκπλυση (flushing)

Ένα δίκτυο σωληνώσεων (κατακόρυφων και οριζόντιων) μαζί με έναν συμπιεστή αέρα αποτελούν μια διάταξη που χρησιμοποιείται για καταναγκαστικό αερισμό. Ως αποτέλεσμα του αερισμού οι οργανικές ενώσεις αεριοποιούνται και διαφεύγουν από τον χώρο ταφής ως διοξείδιο του άνθρακα, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο το φορτίο των στραγγισμάτων.

Ο φυσικός αερισμός έχει ως αρχή την διαφορά θερμοκρασίας που δημιουργείται μεταξύ του χώρου ταφής και του περιβάλλοντος ως αποτέλεσμα της μικροβιακής δραστηριότητας. Κατά κανόνα σωλίνες συλλογής στραγγισμάτων χρησιμοποιούνται για την φυσική ροή αέρα στον χώρο ταφής. Έλλειψη ολοκληρωμένου δικτύου σωληνώσεων και απουσία αέρα υπό πίεση δημιουργούν ασυνέχειες στο σώμα του χώρου ταφής (ημι-αερόβιες συνθήκες).

Έκπλυση (flushing) είναι μια τεχνική εφαρμογής μεγάλων όγκων νερού στο σώμα των απορριμμάτων με σκοπό την απομάκρυνση του διαλυτού κλάσματος και αύξηση των ρυθμών αποδόμησης αυξάνοντας έτσι τα επίπεδα υγρασίας, τα οποία είναι απαραίτητα για τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Ο Walker et al., (1997) εκτιμά ότι 5 με 7.5 κυβικά μέτρα νερού ανά τόνο απορριμμάτων μπορούν να απομακρύνουν το μεγαλύτερο μέρος των διαλυτών συστατικών των αποβλήτων.

Οι επιδράσεις των διαφόρων τεχνικών επεξεργασίας απορριμμάτων στις μεταβλητές του ισοζυγίου μάζας (Παράγραφος 1.2.2) αναφέρονται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1. Τεχνικές επεξεργασίας και μεταβλητές ισοζυγίου μάζας.

ΤΕΧΝΙΚΕΣ	$X_{Si}$	$Q_i$	$x_L$	$q_{Lr}$	$x_G$	$q_{Gr}$	$dm/dt$ fix	$dm/dt$ mob	rV
Μηχανική προεπεξεργασία			+		+		+		+
Βιολογική προεπεξεργασία	+								
Θερμική προεπεξεργασία	++	++							
Μείωση απορριμμάτων		+							
Ανακυκλοφορία στραγγ.			+						+
Flushing				++					+
<i>In situ</i> αερισμός						+	++		++
Αναερόβια ταφή			+		+		+		+

#### 1.4 Πλύση των απορριμμάτων ως μέθοδος προεπεξεργασίας τους

Η πλύση των απορριμμάτων ως προεπεξεργασία πριν την τελική απόρριψή τους είναι μια μέθοδος που προτάθηκε τελευταία, και για τον λόγο αυτόν έχει μελετηθεί επαρκώς μόνο για ένα είδος απορρίμματος – υπολείμματα καύσης των αστικών στερεών απορριμμάτων (τέφρα πυθμένα, κατά βάση, που αντιπροσωπεύει σχεδόν 80% των υπολειμμάτων καύσης (Chimenos et al., 1998)). Μελέτες που έχουν γίνει πάνω στην πλύση του συγκεκριμένου είδους απορρίμματος έχουν δείξει πως η πλύση, χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές (μηχανική πλύση, ελικοειδής πλύση, ιντζέκτορ πλύση, κλπ.), είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος προεπεξεργασίας των υπολειμμάτων καύσης με την απόδοσή της να ανέρχεται πάνω από 80% για χλωριούχα, χαλκό και μαγγάνιο (Hoshikawa et al., 2004, Yamaguchi et al., 2004, Higuchi και Hanashima, 1999). Επίσης, οι μελέτες που έχουν γίνει με πλύση υπολειμμάτων κατατεμαχισμού των αυτοκινήτων (car fluff) δείχνουν ότι μπορεί να είναι μια αποτελεσματική μέθοδος όσον αφορά την μείωση της ενδεχόμενης ρύπανσης και η απόδοσή της να φτάνει 60% όσον αφορά τα μέταλλα, χλωριούχα, θειικά άλατα, φθοριούχα και διαλυμένο οργανικό άνθρακα (Cossu et al., 2008).

Η πλύση άλλων ειδών απορριμμάτων έχει πραγματοποιηθεί και σε μια πρόσφατη μελέτη (Cossu et al., 2010), που περιλαμβάνει επίσης υπολείμματα μηχανικής-βιολογικής επεξεργασίας και υπολείμματα ανακύκλωσης πλαστικών. Αυτή η μελέτη περιλάμβανε τον χαρακτηρισμό της σύστασης του στερεού δείγματος αποβλήτου και την εκτίμηση των βέλτιστων συνθηκών διεξαγωγής μηχανικής πλύσης, όπως επίσης και τον προσδιορισμό της απόδοσης της μεθόδου για κάθε κλάσμα απορριμμάτων. Όμως, τα αποτελέσματα της τελευταίας μελέτης δείχνουν πως είναι αναγκαίες περαιτέρω μελέτες σε μεγαλύτερη κλίμακα πριν την εμπορική εφαρμογή της μεθόδου.

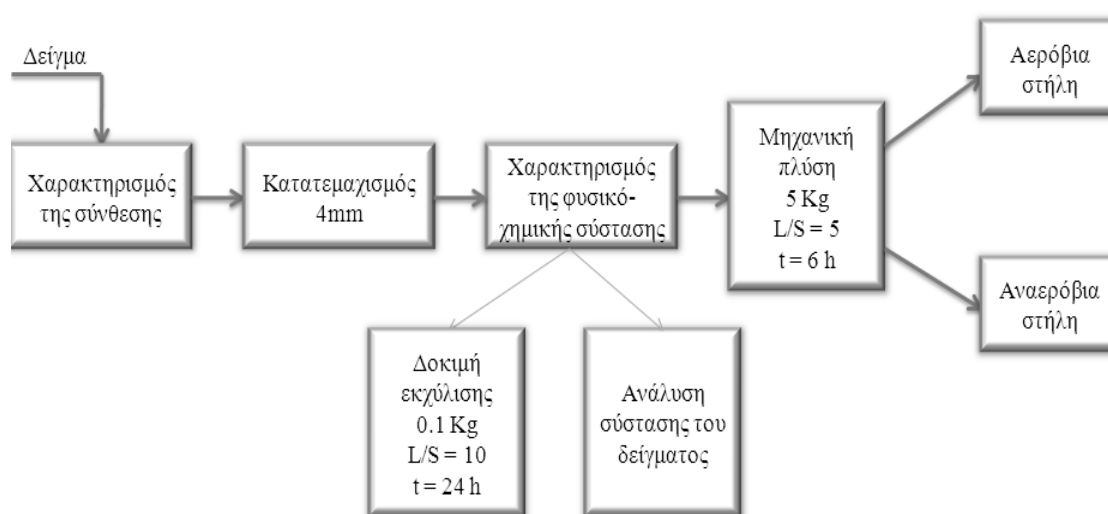
Το πρώτο μέρος της παρούσας μελέτης έχει σαν σκοπό την επαλήθευση, σε πιλοτική κλίμακα, των πειραματικών αποτελεσμάτων των μελετών που έχουν προηγηθεί σε ότι αφορά την πλύση των απορριμμάτων. Ενώ το δεύτερο μέρος της αποσκοπεί στην εργαστηριακή προσομοίωση της ταφής των απορριμμάτων μετά την πλύση και την παρακολούθηση της ποιότητας των παραγόμενων διασταλαγμάτων.

Τα κλάσματα στερεών απορριμμάτων που ακολουθούν, χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη:

- Υπολείμματα αρχικού κοσκινίσματος στην ανακύκλωση πλαστικών (Undersieve, US)
- Τελικά υπολείμματα διεργασίας ανακύκλωσης πλαστικών (End of the Belt, EB)
- Υπολείμματα μηχανικής-βιολογικής επεξεργασίας αστικών στερεών απορριμμάτων (Mechanical-Biological Treatment, MBT)
- Υπολείμματα κατατεμαχισμού αυτοκινήτων (Automotive Shredder Residue, ASR)
- Υπολειμματική τέφρα καύσης αστικών στερεών απορριμμάτων (Bottom Ash, BA)

Όλα τα παραπάνω κλάσματα απορριμμάτων προεπεξεργάστηκαν με πλύση και τοποθετήθηκαν σε πλαστικές (PVC) στήλες για παρακολούθηση και ανάλυση των παραγόμενων στραγγισμάτων. Το μέρος του πειράματος με στήλες είχε ως σκοπό την προσομοίωση συνθηκών ενός χώρου υγειονομικής ταφής, υπό κλίμακα, για μια ακριβέστερη πρόβλεψη ποιότητας παραγόμενων στραγγισμάτων. Οι μελέτες δείχνουν πως μια δυναμική δοκιμή στράγγισης διαλείποντος έργου (leaching batch test) δεν παράγει ακριβή αποτελέσματα όσον αφορά την πρόβλεψη της ποιότητας στραγγισμάτων ενός χώρου ταφής απορριμμάτων.

Το πειραματικό σχεδιάγραμμα (Σχήμα 2.1) περιλαμβάνει τα επιμέρους στάδια που εκτελέστηκαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης. Το πρώτο βήμα της διαδικασίας αποτελούσε ο ποιοτικός χαρακτηρισμός της σύνθεσης του δείγματος, το οποίο κατατεμαχίζοταν στην συνέχεια. Στο κατατεμαχισμένο δείγμα πριν την προεπεξεργασία με πλύση, πραγματοποιούνταν φυσικό-χημικός χαρακτηρισμός της σύστασής του. Η φυσικό-χημική ανάλυση, εκτός της χημικής σύστασης του στερεού δείγματος, περιλάμβανε και την εκτίμηση εκχύλισης των σημαντικότερων συστατικών του. Στη συνέχεια, και έπειτα από τη πλύση του απορρίμματος, το δείγμα τοποθετιόταν σε δυο στήλες – σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες.



Σχήμα 2.1. Σχεδιάγραμμα του πειράματος.

### 2.1 Χαρακτηρισμός και σύσταση του δείγματος

Χρησιμοποιώντας τέσσερα διαφορετικά κόσκινα, με μέγεθος διάκενων 100, 75, 50, 20 mm, το κάθε δείγμα (εκτός των υπολειμμάτων καύσης) χωρίστηκε σε πέντε κοκκομετρικά (granulometric) κλάσματα. Στη συνέχεια, το κάθε κλάσμα του δείγματος κατηγοριοποιήθηκε στις ακόλουθες επτά κατηγορίες: πλαστικά, ξύλο και χαρτί, οργανικό κλάσμα (υπολείμματα κουζίνας και κήπου), μέταλλα, γυαλί και αδρανή, συνθετικά και τέλος αστικά επικίνδυνα απόβλητα (μπαταρίες, φάρμακα κλπ.). Η υπολειμματική τέφρα (BA), από την άλλη, διήλθε σε κόσκινα με μέγεθος διακένων 20 και 10mm, για να διαχωριστεί το δείγμα από τα αδρανή και τα μέταλλα. Μετά την ποιοτική ανάλυση, τα δείγματα διαχωρίστηκαν από τα μέταλλα, τα αδρανή και το επικίνδυνο κλάσμα και κατατεμαχίστηκαν σε μέγεθος μικρότερο ή ίσο των 4mm για να ακολουθήσει έτσι η ανάλυση της φυσικό-χημικής σύνθεσης του δείγματος και η διαδικασία της πλύσης του.

Η εκτίμηση της φυσικό-χημικής σύνθεσης περιλαμβάνει την ανάλυση των παρακάτω παραμέτρων:

- Ολικά Στερεά (TS) και Αιωρούμενα Στερεά (VS)
- Δείκτης Αναπνοής των 7 ημερών (RI<sub>7</sub>)
- Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC)
- Ολικό Kjeldahl Άζωτο (TKN)
- Μέταλλα (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Zn)

Οι μέθοδοι και/ή ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε στις αναλύσεις των δειγμάτων των απορριμμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 2.2 (σελ.34).

Για να εκτιμήσουμε τη ποσότητα των διαλυτών συστατικών που εμπεριέχονται στο στερεό δείγμα, εκτελέστηκε μια δυναμική δοκιμή εκχύλισης διαλείποντος έργου (leaching batch test), σύμφωνα με το UNI EN 12547-2. Στην συνέχεια, ακολούθησε φιλτράρισμα 0.45μm για την εκτίμηση της συγκέντρωσης του διαλυτού κλάσματος των βαρέων μετάλλων, των χλωριούχων, των θειικών και φθοριούχων, του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) όπως επίσης και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο(COD) και το ολικό Kjeldahl άζωτο (TKN). Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δύο τελευταία συμπεριλαμβάνονται στην ανάλυση λόγω της μεγάλης σημασίας τους όσον αφορά τη διαδικασία εκτίμησης της αποικοδόμησης των απορριμμάτων και την παρουσία οργανικών χημικών ενώσεων στα στραγγίσματα ενός χώρου υγειονομικής ταφής.

## **2.2 Πλύση απορριμμάτων σε εργαστηριακή κλίμακα**

Το παρόν κομμάτι δεν περιλαμβάνεται στο πειραματικό σχεδιάγραμμα της μελέτης, επειδή οι βέλτιστες συνθήκες (η αναλογία υγρού-στερεού και ο χρόνος επαφής τους) για μηχανική πλύση έχουν προσδιοριστεί σε προγενέστερες μελέτες (Cossu et al.,2010) για τα 4 από τα 5 είδη απορριμμάτων. Η πλύση σε εργαστηριακή κλίμακα εκτελέστηκε μόνο στο δείγμα υπολείμματος καύσης για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών πλύσης του.

Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα τέφρας πυθμένα (0,5kg ξηρό βάρος) τοποθετήθηκε σε ένα δοχείο 5 λίτρων. Στη συνέχεια στο δοχείο προστέθηκαν 2,5 και 5 λίτρα απιονισμένου νερού (για να επιτευχθεί αναλογία υγρού-στερεού 5 και 10, αντίστοιχα) για διάφορες χρονικές στιγμές: 3, 6, 12, 24, 48 ώρες. Τα δείγματα ανακινήθηκαν με ένα κατακόρυφο αναδευτήρα Rotax 6.8 με 20 στροφές το λεπτό ώστε να επιτευχθεί πλήρη ανάμιξη υγρού και στερεού.

### **2.3 Πλύση απορριμμάτων σε πιλοτική κλίμακα**

Για να επαληθευτεί η απόδοση της πλύσης σε μια κλίμακα μεγαλύτερη της εργαστηριακής, η πλύση πραγματοποιήθηκε σε μία συσκευή ανάδευσης σκυροδέματος (concrete mixer). Στην συσκευή τοποθετήθηκε μία αντιπροσωπευτική ποσότητα δείγματος (περίπου 5 Kg) και στη συνέχεια προστέθηκε μία ανάλογη ποσότητα νερού για να επιτευχθεί αναλογία υγρού-στερεού ίση με 5. Η διάρκεια της πλύσης ορίστηκε να είναι 6 ώρες και η ταχύτητα της συσκευής υπολογίστηκε να είναι 26 στροφές ανά λεπτό. Μετά την πλύση το στερεό δείγμα διαχωρίστηκε από το υγρό κλάσμα, το οποίο πέρασε από ένα ποιοτικό φίλτρο (με πόρους διαμέτρου 25-30μm). Το φιλτραρισμένο υγρό αποθηκεύτηκε στους 5°C για περαιτέρω αναλύσεις.

### **2.4 Προσομοίωση συνθηκών χώρου ταφής**

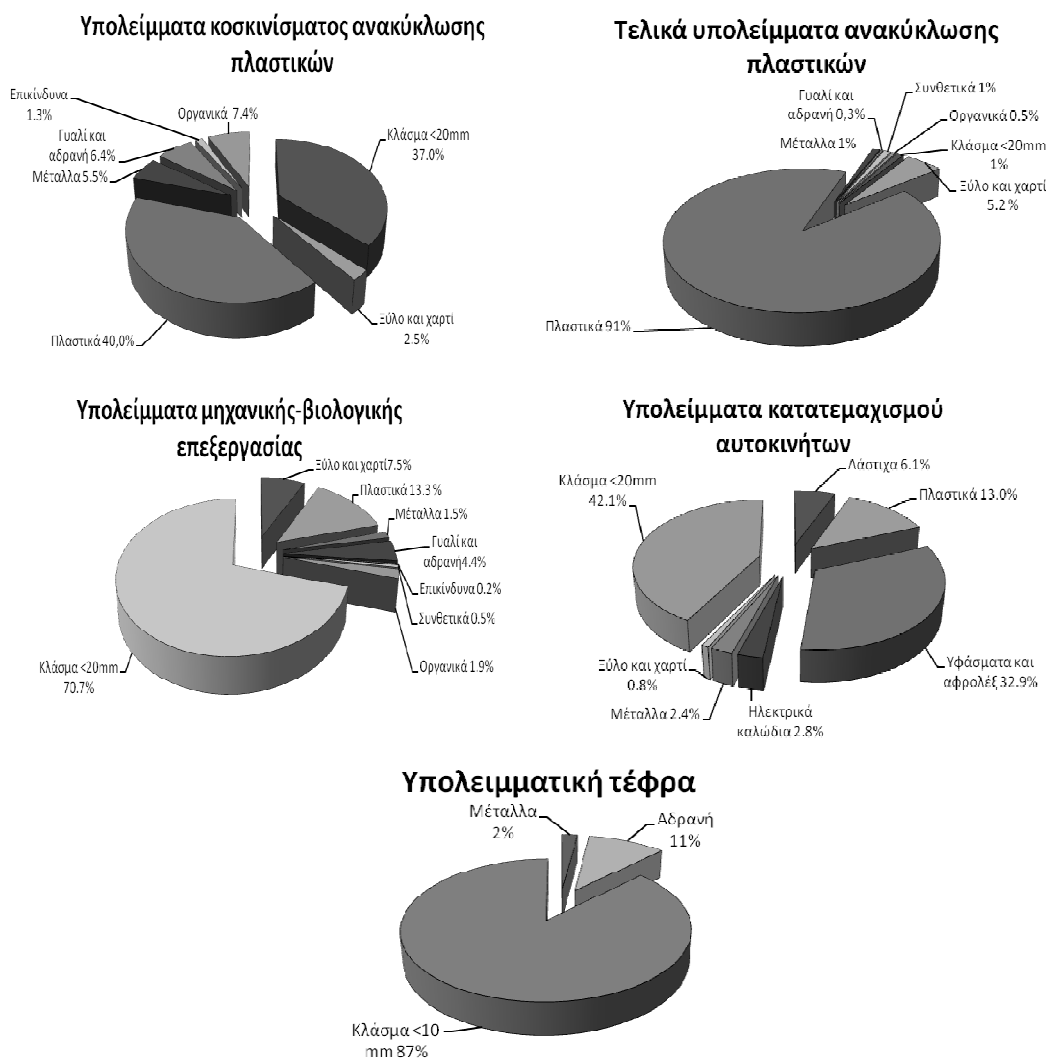
Μετά την πλύση σε πιλοτική κλίμακα και τον διαχωρισμό του στερεού δείγματος από το υγρό, το δείγμα τοποθετήθηκε σε πλαστικές (PVC) διαφανείς στήλες με εσωτερική διάμετρο 10cm και ύψος 104cm (Εικόνα 2.14, σελ. 39). Οι στήλες σφραγίστηκαν αεροστεγώς με ειδικές φλάντζες. Στις άνω φλάντζες τοποθετήθηκαν βαλβίδες για παροχή νερού και παρακολούθηση του επιπέδου του οξυγόνου ενώ οι κάτω φλάντζες εξοπλίστηκαν με βαλβίδες για τη συλλογή στραγγισμάτων. Για την αποφυγή της φράξης των βαλβίδων, στο κάτω μέρος της κάθε στήλης τοποθετήθηκαν στρώσεις από χαλίκι (μέγεθος χαλικιών 20-40mm και ύψος χαλικιών 10cm).

Το κάθε δείγμα απορριμμάτων, μετά τη πλύση, τοποθετήθηκε σε δύο ξεχωριστές στήλες με καθιερωμένες αερόβιες συνθήκες στη μία και αναερόβιες στην άλλη. Σε όλες τις στήλες προστέθηκαν σακούλες συλλογής βιοαερίου για την επιβεβαίωση των αερόβιων και αναερόβιων συνθηκών με την εβδομαδιαία παρακολούθηση των συγκεντρώσεων οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα. Οι αερόβιες συνθήκες για κάθε στήλη επιτεύχθηκαν με την χρήση αντλίας αέρα μέγιστης παροχής των 4 NI/h.

Η προσομοίωση της βροχόπτωσης έγινε με την καθημερινή προσθήκη νερού σε κάθε στήλη και για να αποφευχθούν οι ακόρεστες ζώνες και προτιμώμενες διαδρομές κίνησης νερού (preferential pathways), τοποθετήθηκε σε κάθε στήλη ένα στρώμα χαλικιού πάνω από τα απορρίμματα. Τα στραγγίσματα συλλέγονταν εβδομαδιαία και οι αναλογίες υγρού-στερεού 1, 2, 3, 5, 10, 15 λήφθηκαν υπόψη για την εκτέλεση των σχετικών αναλύσεων.

#### 3.1 Σύνθεση απορριμμάτων

Η ποσοστιαία ποιοτική σύνθεση του συνολικού βάρους των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη φαίνεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1. Ποιοτική σύνθεση των δειγμάτων

Το κλάσμα μικρότερο των 20 mm που φαίνεται στα διαγράμματα του παραπάνω σχήματος (10 mm στη περίπτωση των υπολειμμάτων καύσης), θεωρήθηκε ως ξεχωριστή κατηγορία λόγω των μικρών διαστάσεων του υλικού και της αδυναμίας για περαιτέρω κατηγοριοποίησή του. Η συγκεκριμένη κατηγορία (κλάσμα <20 mm) αντιπροσωπεύει γενικά ένα μεγάλο μέρος της σύνθεσης των δειγμάτων εξαιτίας της προεπεξεργασίας που έχει επέλθει το καθένα, εκτός από τα τελικά υπολείμματα

ανακύκλωσης πλαστικών (EB), τα οποία από τη φύση τους αποτελούνται από μεγαλύτερα αντικείμενα (πλαστικές σακούλες, πλαστικά μπουκάλια, κλπ.).

Το πλαστικό κυριαρχεί στη σύνθεση των υπολειμμάτων ανακύκλωσης πλαστικών (US και EB) λόγω της φύσης των δειγμάτων. Το γεγονός ότι το τελικό υπόλειμμα (EB) αποτελείται κατά 91% από τα μη-ανακυκλώσιμα πλαστικά κάνει την αποτέφρωση, για το συγκεκριμένο είδος απορρίμματος, μία αξιοσημείωτη επιλογή. Η παρουσία του οργανικού κλάσματος (7.5%) και του κλάσματος <20 mm (37%) είναι οι σημαντικότεροι λόγοι για τους οποίους τα υπολείμματα κοσκίνισματος (US) δεν υφίστανται περαιτέρω ανάκτηση πλαστικών και απορρίπτονται. Το μεταλλικό κλάσμα του δείγματος US (5.5%) αποτελείται κυρίως από καλώδια και θρύμματα ηλεκτρονικού εξοπλισμού ενώ του δείγματος EB (1%) αποτελείται αποκλειστικά από συσκευασίες αλουμινίου.

Εφόσον, το προϊόν (ή το παραπροϊόν) της μηχανικής-βιολογικής επεξεργασίας θα έπρεπε να μοιάζει με “χώμα”, το γεγονός ότι το MBT κατά 71% αποτελείται από κλάσμα μικρότερο των 20 mm, είναι αναμενόμενο. Η περιεκτικότητα του MBT σε πλαστικό (13%) οφείλεται ως επί το πλείστον στις μη-βιοαποδομήσιμες πλαστικές σακούλες που χρησιμοποιούνται στη συλλογή απορριμμάτων.

Το δείγμα “car fluff” (ASR) αντιπροσωπεύεται κατά βάση από το κλάσμα <20 mm (42%), λόγω της παρουσίας των θρυμμάτων, και από ύφασμα και αφρολέξ (33%), λόγω της υψηλής ποσότητας των μη ανακυκλώσιμων υλικών γέμισης καθισμάτων και ταπετσαριών αυτοκινήτων.

Μπορεί τα μέταλλα (2.4%) και τα ηλεκτρικά καλώδια (2.8%) να αντιπροσωπεύουν λίγο παραπάνω από το 5% της σύνθεσης των υπολειμμάτων κατατεμαχισμού αυτοκινήτων (ASR), η ποικιλία αυτού του κλάσματος (διαφορετικά είδη μετάλλων), όπως και η πιθανότητα εκχύλισής τους αποτελούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Η αποτέφρωση των στερεών απορριμμάτων είναι γνωστή για την απόδοσή της αναφορικά με την μείωση του όγκου των αποβλήτων και την αδρανοποίηση των οργανικών συστατικών τους. Τα δείγματα του υπολείμματος καύσης που εξετάστηκαν αποτελούνται κατά μεγαλύτερο μέρος από το κλάσμα <20 mm (87%), αλλά και από τα μέταλλα (2%) και τα αδρανή (11%).

### **3.2 Σύσταση Απορριμμάτων**

#### **3.2.1 Ανάλυση Φυσικό-Χημικής Σύστασης Δειγμάτων**

Τα αποτελέσματα σχετικά με τη σύσταση των δειγμάτων αναφέρονται στον Πίνακα 4.1 (σελ.50).

Στο σύνολο τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν από χαμηλά ποσοστά υγρασίας και ειδικά τα υπολείμματα διαχωρισμού πλαστικών (EB) και τα υπολείμματα κατατεμαχισμού αυτοκινήτων (ASR). Τα υψηλότερα ποσοστά υγρασίας στο δείγμα της τέφρας του πυθμένα εξηγούνται από τη διαδικασία σβέσης (quenching procedure) της τέφρας και

από τις περιβαλλοντικές συνθήκες αποθήκευσης της τέφρας στην εγκατάσταση της θερμικής επεξεργασίας.

Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε ολικό οργανικό άνθρακα (TOC, 75% ξηρού βάρους) βρέθηκε στο δείγμα τελικού υπολείμματος ανακύκλωσης πλαστικών (EB). Το δείγμα “car fluff” (ASR) και τα υπολείμματα κοσκινίσματος (US) έδειξαν τιμές TOC ίσες με 60% του ξηρού βάρους του υλικού. Όπως ήταν αναμενόμενο η χαμηλότερη τιμή αφορά τα υπολείμματα της αποτέφρωσης (3%).

Η παρουσία αζώτου στα απορρίμματα οφείλεται κυρίως στην εκτεταμένη χρήση των πλαστικών πολυουρεθανίου στη βιομηχανία (αφρός μόνωσης, συσκευασία, αφρολέξ κτλ), στις οργανικές ουσίες (πρωτεΐνη) και στις χουμικές ουσίες: η υψηλότερη περιεκτικότητα σε TKN, αντιστοιχεί σε 2% του ξηρού βάρους, μετρήθηκε για το δείγμα υπολειμμάτων κατατεμαχισμού αυτοκινήτων (ASR), ενώ η χαμηλότερη τιμή μετρήθηκε για το δείγμα του υπολείμματος καύσης (0,05% του ξηρού βάρους).

Οι υψηλότερες ποσότητες μετάλλων που βρέθηκαν στα δείγματα αντιστοιχούν στον χαλκό (Cu) και στον ψευδάργυρο (Zn). Οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στο δείγμα του “car fluff” (ASR), είναι περίπου 10574 mg/kg<sub>TS</sub> χαλκού και 3946 mg/kg<sub>TS</sub> ψευδάργυρου, που αντιστοιχούν στο 1% και στο 0,4% του ξηρού βάρους. Το παραπάνω οφείλεται στο γεγονός ότι ο χαλκός εμφανίζεται σε ηλεκτρικά καλώδια ενώ ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται ως προσθετικό σε μερικά είδη λάστιχου και σαν χρωστική ουσία σε βαφές. Συγκεντρώσεις χαλκού και ψευδάργυρου που υπερβαίνουν τις τιμές 6000 και 4500 mg/kg<sub>TS</sub>, αντίστοιχα, μετρήθηκαν επίσης στη τέφρα πυθμένα. Βιβλιογραφικές αναφορές δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου (Zn) και του χαλκού (Cu) σε υπολείμματα καύσης ποικίλλουν σημαντικά, κυρίως λόγω διαφορών στη ποιοτική σύνθεση των στερεών απορριμμάτων που αποτεφρώνονται (Polletini and Pomi, 2004, Yamaguchi et al., 2004, Chimenow et al., 1999). Στο δείγμα του υπολείμματος μηχανικής-βιολογικής επεξεργασίας (MBT) μετρήθηκαν σημαντικές συγκεντρώσεις μολύβδου (281 mg/kg<sub>TS</sub>) καθώς επίσης χαλκού και ψευδάργυρου (περίπου 600 mg/kg<sub>TS</sub>). Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στη παρουσία δημοτικών αποβλήτων (υπολείμματα καθαρισμού δρόμων) τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Charlesworth et al., 2003, Wei and Yang, 2009). Λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων των μεταλλικών ιχνοστοιχείων (As, Hg, Se) στην σύσταση των δειγμάτων (πριν την επεξεργασία με πλύση) και την χαμηλή τους διαλυτότητα στο νερό αποφασίστηκε να μην συμπεριληφθούν στις περαιτέρω αναλύσεις.

Οι τιμές που αφορούν το δείκτη αναπνοής των 7 ημερών (RI<sub>7</sub>) υποδεικνύουν χαμηλή βιολογική δραστηριότητα για όλα τα υλικά. Η υψηλότερη τιμή μετρήθηκε για τα υπολείμματα μηχανικής-βιολογικής επεξεργασίας (15mgO<sub>2</sub>/kg<sub>TS</sub>), το οποίο ήταν αναμενόμενο εφόσον το δείγμα είχε συλλεχθεί στην αρχή της φάσης ωρίμανσης, στην οποία ακόμα υφίσταται σχετικά έντονη βιολογική αποδόμηση.

Για να εκτιμηθεί η βιοαποδομησιμότητα που εμφανίζουν τα στερεά δείγματα πριν και μετά τη πλύση, ο δείκτης αναπνοής υπολογίστηκε πριν και μετά την επεξεργασία.

Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι οι περιοριστικοί παράγοντες για τη μικροβιολογική δραστηριότητα στα στερεά δείγματα ήταν η υγρασία και η παρουσία της οργανικής ύλης (η θερμοκρασία δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος). Μετά τη πλύση, η κατανάλωση του οξυγόνου αυξήθηκε 2 φορές για τα υπολείμματα κοσκινίσματος (US) και 4 φορές για τα τελικά υπολείμματα (EB),  $8.1\text{mgO}_2/\text{kg}_{\text{TS}}$  και  $2.7\text{mgO}_2/\text{kg}_{\text{TS}}$ , αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι η υγρασία ήταν ο περιοριστικός παράγοντας για αυτά τα δείγματα. Από την άλλη, τα MBT, ASR και τα BA δείγματα έδειξαν μικρή αύξηση (ή και πτώση) στην κατανάλωση οξυγόνου μετά τη πλύση, υποδεικνύοντας ότι η οργανική ουσία ήταν ο περιοριστικός παράγοντας για τη μικροβιακή δραστηριότητα ( $13.5\text{mgO}_2/\text{kg}_{\text{TS}}$ ,  $1.6\text{mgO}_2/\text{kg}_{\text{TS}}$  και  $0.7\text{mgO}_2/\text{kg}_{\text{TS}}$ , αντίστοιχα). Η παραπάνω παρατήρηση αναδεικνύει άλλο ένα πλεονέκτημα της πλύσης ως μέθοδο προεπεξεργασίας, αύξηση υγρασίας των απορριμμάτων μπορεί να προκαλέσει αύξηση των ρυθμών βιολογικής αποδόμησης.

### 3.2.2 Αποτελέσματα της δοκιμής εκχύλισης

Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στις δοκιμές εκχύλισης που εκτελέστηκαν στα δείγματα αποβλήτων πριν την πλύση αναφέρονται στον Πίνακα 4.2 (σελ.52).

Οι συγκεντρώσεις DOC που μετρήθηκαν στα εκλούσματα, από τα δείγματα που μελετήθηκαν, εκτός από τη τέφρα πυθμένα, υπερβαίνουν ή είναι αρκετά κοντά στα όρια που θεσπίστηκαν για τη διάθεση απορριμμάτων σε χώρους ταφής επικίνδυνων αποβλήτων. Παρόλα αυτά, τα US, EB και MBT απορρίμματα θεωρούνται όμοια με τα αστικά στερεά απορρίμματα και ως αποτέλεσμα τα νομοθετικά όρια δεν εφαρμόζονται πάνω σε αυτά και δεν απαιτείται ποιοτική ανάλυση πριν τη ταφή.

Οι υψηλότερες τιμές COD μετρήθηκαν στο έκλουσμα από τα MBT (περίπου  $1350\text{mgO}_2/\text{lt}$ ) και US (περίπου  $1000\text{mgO}_2/\text{lt}$ ) δείγματα, ενώ η χαμηλότερη συγκέντρωση (περίπου  $90\text{mgO}_2/\text{lt}$ ) μετρήθηκε για το BA δείγμα.

Η περιεκτικότητα του TKN ήταν υψηλότερη στο MBT δείγμα ( $105\text{mgO}_2/\text{lt}$ ), ενώ η χαμηλότερη συγκέντρωση παρατηρήθηκε για τα ASR και BA εκλούσματα ( $8.4\text{mgN}/\text{lt}$  και  $7.4\text{mgN}/\text{lt}$  αντίστοιχα). Συγκρίνοντας τα παραπάνω αποτελέσματα με τα αποτελέσματα της σύστασης των στερεών δειγμάτων παρατηρούμε ότι το άζωτο που βρίσκεται στο δείγμα ASR είναι σχεδόν τελείως αστράγγιστο, το οποίο εξηγείτε με τη παρουσία των πλαστικών πολυουρεθανίου στο δείγμα. Αντίθετα, το άζωτο που βρέθηκε στο US, EB και MBT ήταν αρκετά διαλυτό επειδή βρισκόταν υπό μορφή διαλυτών πρωτεϊνών και χουμικών ουσιών. Οι τιμές της φυσικό-χημικής σύστασης και τα αποτελέσματα της δοκιμής εκχύλισης που μετρήθηκαν για το BA υποδεικνύουν παρουσία οργανικής ύλης, η οποία δεν είχε αδρανοποιηθεί τελείως με την αποτέφρωση. Βιβλιογραφικές μελέτες έχουν δείξει παρόμοια αποτελέσματα όσον αφορά το οργανικό κλάσμα των υπολειμμάτων καύσης απορριμμάτων (Zhang et al.,2004).

Όσον αφορά τα μέταλλα, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν για το ψευδάργυρο ( $2.28\text{mg}/\text{lt}$  στο έκλουσμα από το ASR και περίπου  $1.5\text{mg}/\text{lt}$  στο

έκλουσμα από το US και MBT δείγμα) και το χαλκό (0.46 mg/lit στο έκλουσμα από το BA και 0.34 mg/lit στο έκλουσμα από το MBT δείγμα). Επίσης, στο έκλουσμα του δείγματος MBT βρέθηκαν συγκεντρώσεις νικελίου και χρωμίου, 0.36 mg/lit και 0.32mg/lit, αντίστοιχα. Το έκλουσμα του δείγματος ASR χαρακτηρίστηκε από χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων, οι οποίες σε γενικές γραμμές δεν ξεπερνούσαν τα όρια ταφής αδρανών υλικών, εκτός από τον ψευδάργυρο, η συγκέντρωση του οποίου όμως δεν έχει υπερβεί τα όρια για την ταφή των μη επικίνδυνων αποβλήτων.

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των χλωριούχων, 674 mg/lit και 443 mg/lit , μετρήθηκαν στα εκλούσματα των MBT και των BA δειγμάτων αντίστοιχα.

Στα εκλούσματα των δειγμάτων MBT και BA μετρήθηκαν επίσης οι υψηλότερες συγκεντρώσεις για την ηλεκτρική αγωγιμότητα με τιμές 4,2 και 3,2 mS/cm, αντίστοιχα. Οι υψηλές τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συσχετίζονται με τις υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων (ανιόντων και κατιόντων) όπως επίσης και με τη παρουσία των ιονισμένων αιωρούμενων σωματιδίων (Prieto et al., 2000).

### **3.3 Απόδοση της πλύσης απορριμμάτων.**

#### **3.3.1 Αποτελέσματα της δοκιμής εκχύλισης μετά την επεξεργασία με πλύση**

Η απόδοση της απομάκρυνσης των συστατικών των απορριμμάτων, που πιθανόν να προκαλούσαν αυξημένα φορτία στα στραγγίσματα ενός ΧΥΤΑ, υπολογίστηκε συγκρίνοντας τις δοκιμές εκχύλισης πριν και μετά την πλύση σε πιλοτική κλίμακα (t=6 ώρες , υγρό/στερεό=5 lit/kg<sub>TS</sub>).

#### **3.3.2 Η απόδοση της πλύσης**

Τα ποσοστά απομάκρυνσης των πιο σημαντικών παραμέτρων αναφέρονται στον Πίνακα 4.4 (σελ.54).

Τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης για το TKN παρατηρούνται στα δείγματα US και EB, οι συγκεντρώσεις της παραμέτρου στο έκλουσμα από τη δοκιμή εκχύλισης μειώθηκαν μετά την επεξεργασία από τα 50mgN/lit και 25mgN/lit αντίστοιχα σε λιγότερο από 5 mgN/lit και για τα δυο δείγματα.

Τα ποσοστά απομάκρυνσης του DOC κυμαίνονται από 20% για το BA μέχρι 92% για το EB. Επίσης, ήταν αξιοσημείωτη η απόδοση απομάκρυνσης του DOC στο δείγμα US (86%). Η απομάκρυνση για το δείγμα ASR μετρήθηκε να φτάνει τα 63%, με τη μείωση της συγκέντρωσης στο έκλουσμα από 95mgC/lit σε 35 mgC/lit μετά τη πλύση.

Τα ποσοστά απομάκρυνσης που μετρήθηκαν για το COD είναι συσχετίσιμα με αυτά του DOC.

Όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν οι συγκεντρώσεις του χαλκού, του νικελίου και του ψευδάργυρου στα εκλούσματα των δοκιμών εκχύλισης μετά τη πλύση ήταν σημαντικά μικρότερες, η μείωση του διαλυτού κλάσματος που παρατηρήθηκε ήταν μεγαλύτερη του 80% σχεδόν σε όλα τα δείγματα. Τα επίπεδα απομάκρυνσης για τα υπόλοιπα μέταλλα που αναλύθηκαν ποικίλαν ανάλογα με το είδος του απορρίμματος: παραδείγματος χάριν, η απόδοση απομάκρυνσης του μολυβδαίνιου κυμάνθηκε από 28% (US) μέχρι 80%(EB).

Αν και οι συγκεντρώσεις των φθοριούχων στις δοκιμές εκχύλισης των απορριμμάτων δεν ξεπεράσανε τα όρια για πόσιμο νερό που θεσπίστηκαν από την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (WHO, 1985) παρατηρήθηκε σημαντική απομάκρυνση για όλα τα δείγματα και κυμάνθηκε από 33% μέχρι 82% ( MBT και EB αντίστοιχα).

Η μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μπορεί να θεωρηθεί ως γενικός δείκτης απομάκρυνσης μεταλλικών ιόντων, αλάτων και ιονισμένων σωματιδίων. Όλα τα δείγματα έδειξαν σημαντική απόδοση στην απομάκρυνση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, από 54% μέχρι 79% για το ASR και EB αντίστοιχα.

### 3.3.3.Χαρακτηρισμός των εκλουσμάτων της πλύσης των απορριμμάτων

Στον Πίνακα 4.5 (σελ.55) παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των σημαντικότερων παραμέτρων που μετρήθηκαν στα εκλούσματα της διεργασίας της πλύσης. Αυτές οι συγκεντρώσεις συγκρίθηκαν με τα όρια για την απόρριψη υγρών αποβλήτων στο αστικό δίκτυο αποχέτευσης που θεσπίστηκε από τον ιταλικό νόμο 152/06.

Στο έκλουσμα πλύσης του δείγματος υπολείμματος κοσκινίσματος (US) παρατηρήθηκαν τα υψηλότερα ποσοστά οργανικής ύλης με COD πάνω από 4700 mgO<sub>2</sub>/lt ,TKN 288 mgN/lt και TOC μεγαλύτερο από 1000 mgC/lt ,το οποίο εξηγείτε με τη παρουσία λεπτού, εύκολα αποδομήσιμου, σωματιδιακού κλάσματος στην σύνθεση του δείγματος. Το υπόλειμμα μηχανικής-βιολογικής επεξεργασίας (MBT) και το τελικό υπόλειμμα ανακύκλωσης πλαστικών (EB) παρουσίασαν χαμηλότερες αλλά αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις οργανικών υλικών.

Εφόσον τα μέταλλα δεν εκροφούνται εύκολα στις συνθήκες που έγινε η πλύση (pH, θερμοκρασία, κτλ), οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα εκλούσματα διαφέρουν σημαντικά, από λιγότερο των 0.006mg/lt (για το κάδμιο του BA,ASR,MBT, US) μέχρι πάνω από 9mg/lt (για το ψευδάργυρο του US), ανάλογα με τις συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων μετάλλων στα στερεά δείγματα.

Συνολικά, τα αποτελέσματα αναδεικνύουν πως στη περίπτωση της εφαρμογής της πλύσης σε πραγματική κλίμακα τα εκλούσματα των πλύσεων θα έπρεπε να επεξεργάζονται πριν από την απόρριψη τους στο αποχετευτικό δίκτυο.

### ***3.4 Εκτίμηση της μακροχρόνιας ρύπανσης και βιώσιμη ταφή απορριμμάτων. Αποτελέσματα της δοκιμής με στήλες***

Η πιθανή μακροχρόνια ρύπανση ενός χώρου ταφής καθορίζεται από την παρουσία στα στραγγίσματα υπολειμματικών συγκεντρώσεων διαφόρων ουσιών. Σύμφωνα με τους Butti και Cossu (2010), οι πιο μακροχρόνιες επιδράσεις στο περιβάλλον από ένα ΧΥΤΑ οφείλονται στη παρουσία αμμωνιακού αζώτου στα στραγγίσματα. Άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι τα μέταλλα αποκτούν ισορροπία με το περιβάλλον, δηλαδή οι συγκεντρώσεις τους στα στραγγίσματα δεν το μεταβάλλουν σημαντικά, μετά το πέρασμα μεγάλων χρονικών περιόδων (Revans et al., 1999).

Η ποιότητα των στραγγισμάτων στις αερόβιες και αναερόβιες στήλες μετά τη προεπεξεργασία με πλύση μπορεί να εκτιμηθεί συγκρίνοντας την χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων των μακροπαραμέτρων όπως των COD, TOC και TKN. Τα αναλυτικά δεδομένα των συγκεντρώσεων των παραμέτρων αυτών στα στραγγίσματα των στηλών παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β (σελ. 72).

Παλιότερες μελέτες έχουν δείξει ότι το COD τείνει να ακολουθεί τις τάσεις του TOC, καθώς η μείωση της οργανικής ύλης έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της απαίτησης σε οξυγόνο για την οξείδωσή της (Stevens et al., 2005, Aziz and Tebbutt, 1979). Η παραπάνω παρατήρηση επαληθεύεται και από την παρούσα μελέτη όπως προκύπτει και από τα Διαγράμματα 4.6-4.7. Οι συγκεντρώσεις του COD όπως επίσης και του TOC (Διάγραμμα 4.7) έχουν μια σημαντική τάση μείωσης για όλα τα δείγματα με εμφανής διαφορές ανάμεσα στις αναερόβιες και αερόβιες στήλες. Στις αερόβιες στήλες οι υψηλότεροι ρυθμοί αποδόμησης και η οξείδωση οργανικής ύλης σε διοξείδιο του άνθρακα έχουν σαν αποτέλεσμα τη μικρότερη παρουσία οργανικών στα στραγγίσματα. Αντίθετα, οι ανοξικές συνθήκες στις αναερόβιες στήλες έχουν σαν αποτέλεσμα υψηλότερο περιεχόμενο σε οργανική ύλη ικανή να οξειδωθεί και επομένως υψηλότερες τιμές COD. Για παράδειγμα, το δείγμα υπολείμματος κοσκινίσματος (US) στην αναερόβια στήλη έδειξε, κατά τη διάρκεια του πειράματος, μείωση του COD από τιμές μεγαλύτερες των 3000mgO<sub>2</sub>/lt σε τιμές μικρότερες από 200 mgO<sub>2</sub>/lt ενώ στην αερόβια στήλη ακόμα και οι αρχικές τιμές του COD ήταν πολύ χαμηλότερες και παρουσίασαν μία μείωση από 418 σε 33 mgO<sub>2</sub>/lt.

Τα στραγγίσματα του ΒΑ έδειξαν τη χαμηλότερη συγκέντρωση TOC (και ως εκ τούτου και του COD ) σε σχέση με τα άλλα κλάσματα αποβλήτων, το οποίο αναδεικνύει ότι κατά τη διάρκεια της αποτέφρωσης των αστικών απορριμμάτων τα οργανικά συστατικά τους δεν έχουν τελείως αδρανοποιηθεί, αλλά ένα μικρό ποσοστό παραμένει στην υπολειμματική τέφρα. Τα στραγγίσματα από την αερόβια στήλη, παρά τις χαμηλές τιμές TOC (λιγότερο από 60mgC/lt), έδειξαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις οργανικής ύλης λόγω των υψηλότερων ρυθμών αποδόμησης στις αερόβιες συνθήκες.

Χαμηλές συγκεντρώσεις του TKN στα εκλούσματα μπορεί να οφείλονται στο χαμηλό περιεχόμενο των στερεών δειγμάτων σε διαλυτό άζωτο και στα υψηλά

ποσοστά απομάκρυνσης του TKN με τη διαδικασία της πλύσης. Ως αποτέλεσμα της αποδόμησης της οργανικής ύλης που περιέχει άζωτο δημιουργείται η αμμωνία η οποία μετατρέπεται σε νιτρικά και νιτρώδη μέσω της διεργασίας της νιτροποίησης σε αερόβιες συνθήκες. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι μόνο τα στραγγίσματα από το δείγμα EB έδειξαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις TKN σε αερόβιες στήλες παρά σε αναερόβιες ενώ όλα τα υπόλοιπα δείγματα δεν έδειξαν καμία σταθερή σχέση μεταξύ συγκεντρώσεων TKN και συνθηκών που επικρατούσαν στις στήλες. Από την άλλη, οι συγκεντρώσεις αμμωνίας (Παράρτημα Β) που μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας μία σπεκτροφωτομετρική μέθοδο μεγαλύτερης ακρίβειας, έδειξαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις αμμωνίας σε αερόβιες στήλες το οποίο ήταν αναμενόμενο.

Οι συγκεντρώσεις του TKN από τα στραγγίσματα των δειγμάτων ASR και BA δεν παρουσιάζονται στα διαγράμματα λόγω των μη ανιχνεύσιμων συγκεντρώσεων (κάτω από 5 mgN/l).

Η σημαντικότερη διεργασία που εξηγεί χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στα στραγγίσματα ενός ΧΥΤΑ είναι η ρόφηση και η κατακρήμνιση. Τα στερεά απορρίμματα περιέχουν υλικά όμοια με το "χώμα" και οργανική ύλη, τα οποία έχουν σημαντική ικανότητα ρόφησης, ιδιαίτερα στη περιοχή του ουδέτερου και του υψηλού pH, όπως στη περίπτωση μας. Επιπρόσθετα, η χαμηλή διαλυτότητα των θεικών κατακρημνισμάτων των βαρέων μετάλλων αναγνωρίζεται ως σημαντικός μηχανισμός (εκτός από το χρώμιο) για τη χαμηλή τους συγκέντρωση στα στραγγίσματα (Bilgili et al., 2006). Οι συγκεντρώσεις του χαλκού (Διάγραμμα 4.9) στα US, ASR και BA παρέμειναν χαμηλότερες των ορίων για την απόρριψη αποβλήτων στο αστικό σύστημα καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος (λιγότερο από 0.4mg/l), ενώ οι συγκεντρώσεις στο δείγμα EB μετρήθηκαν κάτω από τα παραπάνω όρια μετά από 21 μέρες του πειράματος (υγρό/στερεό=3). Οι συγκεντρώσεις στο δείγμα υπολείμματος μηχανικής-βιολογικής επεξεργασίας (MBT) παρέμειναν κάτω από τα όρια εκτός από κάποιες κορυφές στα Υ/Σ1 και Υ/Σ3 για την αερόβια στήλη (0.53mg/l και 0.65mg/l, αντίστοιχα). Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου (Διάγραμμα 4.10), αυτές παρέμειναν κάτω από τα όρια απόρριψης στο αποχετευτικό δίκτυο (1.0mg/l) για τις περισσότερες αναλογίες Υ/Σ των US, EB (εκτός από τη κορυφή στο Υ/Σ1 της αναερόβιας στήλης (2.1mg/l), υπολείμματα μηχανικής-βιολογικής επεξεργασίας (εκτός από κάποιες ασήμαντες κορυφές στα Υ/Σ 1 και 2). Οι χαμηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στα στραγγίσματα της υπολειμματικής τέφρας (BA) εξηγούνται από τον σχηματισμό ανθρακικού ψευδαργύρου (Pasel, 2006), ως αποτέλεσμα της αερόβιας και της αναερόβιας ανθράκωσης της τέφρας του πυθμένα (Rendek et al., 2006), το οποίο είναι αδιάλυτο στο νερό.

Το μεγαλύτερο ποσοστό των χλωριούχων, ως αποτέλεσμα της υψηλής διαλυτότητας τους, απομακρύνθηκε από την διεργασία πλύσης. Τα χλωριούχα που παρέμειναν στα στερεά δείγματα μετά τη πλύση δεν έδειξαν καμία αξιοσημείωτη διαφορά στη διαλυτότητα ανάμεσα στις αερόβιες και αναερόβιες στήλες (Διαγραμμα 4.11), το οποίο αποδεικνύεται και από παλαιότερες μελέτες (Ehrig and Scheelhaase, 1993). Οι

υψηλότερες συγκεντρώσεις στα στραγγίσματα των αναερόβιων στηλών μπορεί να είναι αποτέλεσμα της ανομοιογένειας των δειγμάτων των απορριμμάτων ή των υψηλότερων ρυθμών αποδόμησης που αυξάνουν τη διαλυτότητα των χλωριούχων στις αερόβιες στήλες.

#### 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα που περιγράφηκαν προηγουμένως συμπεραίνονται τα παρακάτω:

##### Διεργασία της πλύσης

- Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης κάνοντας χρήση της πλύσης απορριμμάτων σε πιλοτική κλίμακα επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα των μελετών που έχουν γίνει στο παρελθόν σε εργαστηριακή κλίμακα.
- Η απόδοση απομάκρυνσης του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC), που υπολογίστηκε συγκρίνοντας τις δοκιμές εκχύλισης πριν και μετά τη πλύση, ήταν πάνω από 60% για όλα τα δείγματα (το 20% που υπολογίστηκε για την υπολειμματική τέφρα (BA) εξηγείται λόγω της χαμηλής αρχικής συγκέντρωσης).
- Η απόδοση απομάκρυνσης του ολικού Kjeldahl αζώτου (TKN) κυμάνθηκε από 38% μέχρι πάνω από 90% για την υπολειμματική τέφρα (BA) και US, αντίστοιχα, το οποίο είχε ενδιαφέρον όσον αφορά τις μακροχρόνιες περιβαλλοντικές επιπτώσεις ενός ΧΥΤΑ, οι οποίες είναι συσχετισμένες με την παρουσία του αμμωνιακού αζώτου στα στραγγίσματα.
- Η απόδοση απομάκρυνσης μετάλλων, ποίκιλλε ανάλογα με το δείγμα δείχνοντας απόδοση περισσότερο από 50% κατά μέσο όρο.
- Τα υγρά απόβλητα (εκλούσματα) της διεργασίας πλύσης έδειξαν τιμές μερικών παραμέτρων υψηλότερες των ορίων απόρριψης στο αποχετευτικό δίκτυο. Αυτό σημαίνει ότι η εφαρμογή της πλύσης απορριμμάτων σε πραγματική κλίμακα απαιτεί επεξεργασία των λυμάτων πριν τη απόρριψη.
- Μετά την προεπεξεργασία με πλύση, το δείγμα ASR δεν θεωρείται πλέον επικίνδυνο απόβλητο λόγω μείωσης του DOC (στις δοκιμές εκχύλισης από 95 σε 35mgC/l).
- Το άζωτο της χημικής σύνθεσης του δείγματος ASR( 2% του ξηρού βάρους) είναι σχεδόν τελείως αστράγγιστο, επειδή βρίσκεται υπό μορφή πολυουρεθανίου, ενώ στα υπόλοιπα δείγματα το άζωτο αποτελεί μέρος του διαλυτού κλάσματος (πρωτεΐνες, χουμικές ενώσεις κτλ).

##### Δοκιμή με στήλες

- Οι στήλες με αερόβιες συνθήκες παρουσίασαν υψηλότερους ρυθμούς αποδόμησης σε όλα τα δείγματα που είχε ως αποτέλεσμα χαμηλότερες συγκεντρώσεις των σημαντικότερων παραμέτρων στα στραγγίσματα.

- Τα μέταλλα δεν έδειξαν καμία συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων στα στραγγίσματα και των συνθηκών λειτουργίας (αερόβιες και αναερόβιες).

Συνοψίζοντας τα παραπάνω συμπεράσματα είναι προφανές πως η πλύση απορριμμάτων ως μέθοδος προεπεξεργασίας πριν την ταφή τους αντιπροσωπεύει μια αποδοτική διεργασία με πολλά πλεονεκτήματα. Το δεύτερο μέρος της μελέτης απέδειξε επίσης πως χρειάζονται σύνθετες λύσεις για το πολύπλοκο πρόβλημα διάθεσης στερεών απορριμμάτων. Η προεπεξεργασία με πλύση είναι ένα ακόμα βήμα για την επίτευξη βιώσιμης εδαφικής ταφής απορριμμάτων.

UNIVERSITY OF PADOVA

DEPARTMENT OF MARITIME, ENVIRONMENT AND GEOTECHNOLOGIES

THESIS WORK

WASHING OF WASTE AS A PRE-TREATMENT BEFORE LANDFILLING. EXTENDED  
COLUMN TEST.

Pivnenko Kostyantyn

Supervisor : Prof. Raffaello Cossu

Advisor : Phd. Tiziana Lai

INTRODUCTION.....	- 3 -
PROBLEMS AND STRATEGIES FOR LANDFILL SUSTAINABILITY .....	- 5 -
1.1 Environmental impacts of a landfill .....	- 5 -
1.2 Sustainable landfilling .....	- 6 -
1.2.1 Landfilling evolution.....	- 6 -
1.2.2 Final Storage Quality (FSQ).....	- 7 -
1.2.3 Principles of mass balance in landfilling.....	- 8 -
1.2.4 Long-term impacts of different landfill concepts.....	- 10 -
1.3 Strategies for achieving sustainable landfilling.....	- 12 -
1.3.1 Pre-treatments.....	- 13 -
1.3.2 <i>In situ</i> treatments .....	- 14 -
1.4 Previous studies on waste washing .....	- 15 -
1.4.1 Mechanical washing.....	- 15 -
1.4.2 Submerged washing .....	- 16 -
1.4.3 Spiral washing.....	- 16 -
1.4.4 Ejector washing.....	- 17 -
1.4.5 Other studies.....	- 18 -
1.4.6 Significant results of the previous studies.....	- 18 -
MATERIALS AND METHODS.....	- 21 -
2.1 Waste samples .....	- 21 -
2.1.1 Residues from plastics separation processes .....	- 21 -
2.1.2 Mechanical-Biological Treatment residue .....	- 22 -
2.1.3 Automotive Shredder Residue (ASR) .....	- 25 -
2.1.4 Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash (MSWI-BA) .....	- 27 -
2.2 Description of the experimental process .....	- 29 -
2.2.1 Sampling procedure.....	- 29 -
2.2.2 Composition analysis of the samples .....	- 30 -
2.2.3 Laboratory sample preparation.....	- 31 -
2.2.4 Waste characterization.....	- 32 -
2.4 Desorption model .....	- 34 -
2.5 Laboratory scale washing test .....	- 37 -
2.6 Pilot scale washing test .....	- 37 -
2.6 Column test .....	- 38 -
ANALYTICAL METHODS .....	- 40 -
3.1 Total solids (TS), Volatile solids (VS) and moisture.....	- 40 -
3.2 Respirometric Index (RI) .....	- 40 -
3.3 Total Organic Carbon (TOC) and Dissolved Organic Carbon (DOC) .....	- 41 -
3.4 Chemical Oxygen Demand (COD) .....	- 42 -
3.5 Total Kjeldahl Nitrogen (TKN).....	- 43 -
3.6 Metals .....	- 44 -
3.7 Chlorides .....	- 45 -
3.8 Fluorides.....	- 45 -
3.9 Sulphates .....	- 46 -
3.10 pH.....	- 46 -
RESULTS AND DISCUSSION .....	- 47 -
4.1 Composition characterization.....	- 47 -

4.2 Waste characterization .....	- 50 -
4.2.1 Physical-chemical characterisation of raw waste samples .....	- 50 -
4.2.2 Results of leaching batch test .....	- 51 -
4.3 Waste washing efficiency .....	- 53 -
4.3.1 Results of leaching batch test after washing treatment .....	- 53 -
4.3.2 Removal efficiency of washing in leachable fraction .....	- 53 -
4.4 Waste washing eluate characterization .....	- 54 -
4.5 Columns test .....	- 56 -
CONCLUSIONS .....	- 64 -
REFERENCES .....	- 65 -
APPENDIX A .....	- 68 -
APPENDIX B .....	- 72 -
APPENDIX C .....	- 75 -

## INTRODUCTION

Waste landfilling, being one of the simplest waste management techniques, has been known to people for more than 5000 years. In fact, back in 3000 B.C. in the Cretan capital, Knossos, the first recorded landfill sites were created where waste was placed in large pits and covered with earth at various levels. But times changed, population growth and centralization brought new issues to be dealt with. Landfills evolved from open dumps to sanitary landfills but equilibrium with the environment is still to be reached.

Attempts to reduce environmental impacts of a landfill were made by its operation as a dry tomb, by introducing an impermeable top cover which would divert natural precipitation from contacting solid waste, reducing so the amounts of leachate produced, and bottom cover which would prevent leachate release. Although such landfill shows short-term improvements in the pollution levels, long-term perspectives are not so bright as the insufficient moisture content would result in waste mummification and/or the impermeable lining would eventually fail, releasing leachate into the environment.

Latest trend in landfilling is the sustainable landfill concept. Although no conventional definition of sustainable landfill has been established, there is general consensus throughout the scientific community that a landfill can be considered sustainable if emissions do not significantly modify the quality of the surrounding environmental compartments: air, water and soil (Hjelmar and Hansen, 2005; Stegmann *et al.*, 2003). To produce a synergistic effect in reducing the uncontrolled diffusion of leachate and biogas into the environment the multibarrier concept was introduced (Cossu, 1995). According to which, there are three barriers on the way of achieving sustainable landfilling:

- quantity and quality of waste (a decrease in waste quantities and the pre-treatment of landfilled waste);
- landfill design and operation (final covering of the landfill and its ability to regulate leaching of wastes as well as the drainage and lining systems employed in a landfill);
- quality of the site (control of biological degradation of deposited waste).

Seeking the best available techniques to overcome each one of the barriers presented above is what scientists involved in solid waste management should be concentrated on. Pre-treatment (physical treatment, thermal treatment, mechanical-biological, etc.) of waste as well as *in situ* treatment (aerobic landfill, flushing, etc.) is of particular interest in frames of this study. Knowing that the major impact produced by landfills is represented by the emission of leachate, washing of waste as a pre-treatment prior landfilling can be a considerable option (Cossu, 2009; Higuchi, 2001; etc.). Pilot scale washing and monitoring of waste leaching, in aerobic and anaerobic conditions, were performed, in this study, on following waste fractions:

- End of plastic separation process (EB). Residues produced following the separation of recyclable plastic packaging from other material through separate collection of plastics;
- Under-sieve plastic separation (US). Residues produced by a sieve before the separation of recyclable plastic packaging from other material through separate collection of plastics;
- Mechanical-Biological Treatment (MBT). Residues resulting from mechanical-biological pre-treatment;
- Automotive Shredder Residue (ASR). Residues from the shredding of vehicles;
- Bottom Ash (BA). Residue of a municipal waste incineration plant.

First three from the above fractions (EB, US, MBT) were chosen as they represent common municipal solid waste fractions, already pre-treated (mechanically, biologically etc.), which are being landfilled nowadays. The ASR fraction, although being considered special waste, has been chosen for this study because of the inability of its incineration due to the potentially toxic gases production. BA, on the other hand, could be re-used as construction material but still is sent to a landfill, due to the heavy metals leaching possibility. Although the effect of washing on the last waste fraction (BA) has been studied extensively (Hoshikawa et al., 2004, Yamaguchi et al., 2004, Higuchi and Hanashima, 1999), it is included in this study because of the considerable difference in incineration residues composition from country to country, which depends mostly on the composition of waste being incinerated.

Reduction of soluble fraction by washing was examined in order to reduce the long-term impact of the landfill containing the above waste. Long-term behaviour prediction was simulated in column tests conducted in two different conditions (aerobic and anaerobic) by analysing the leachate produced.

## PROBLEMS AND STRATEGIES FOR LANDFILL SUSTAINABILITY

### 1.1 Environmental impacts of a landfill

A landfill represents a giant scale reactor in which substances in solid, liquid and gas phases are in reaction with each other in order to produce liquid (leachate) and gas (biogas) products (Cossu., 2005). The quantity of products produced is regulated by the quantity of organic substance, available for degradation, in solid waste landfilled.

Leachate and biogas, which carry organic and inorganic substances after escaping from a landfill, are responsible for the most of the environmental impacts of a landfill, causing air and water pollution.

Generally the impacts of a landfill could be divided into macro and micro scale impacts. On the macro scale landfills biogas is responsible for the contribution to the greenhouse effect (methane and carbon dioxide emissions) and to the ozone depletion process, commonly referred to as “ozone hole”. On the micro scale impacts of a landfill can be seen for as far as few kilometres from the site (toxic VOCs, changes in the landscape and visual discomfort, noises, unpleasant odours, increased population of insects, birds, and rodents, etc.).

Figure 1 illustrates the impacts of a conventional landfill on the environment regarding the distance from the site.

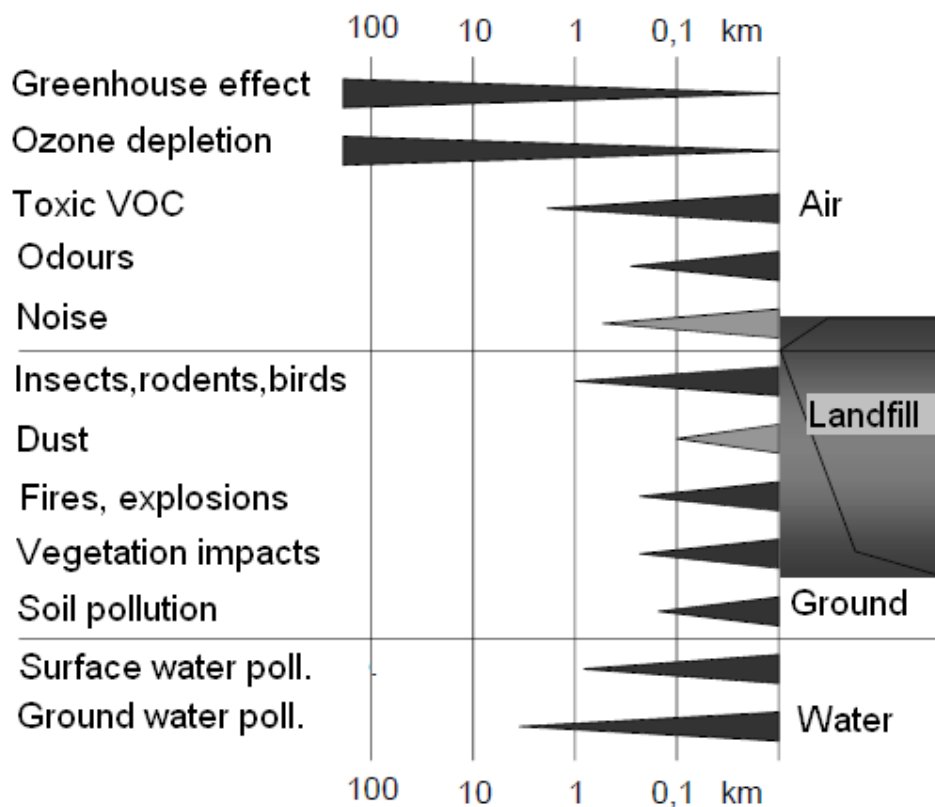


Figure 1.1. Extension of a landfill impacts on the environment (Cossu et al., 2004).

Using time-based criteria for dividing the impacts of a landfill though its lifetime following categories would occur: short-term impacts (noises, dust etc.) related to the operation phase of a landfill, mid-term impacts (within 30 years after landfill closure) related to biogas emissions and long-term impacts (hundred years and more) related to leachate release.

Considerable quantities of biogas are produced only in the first 30 years after closure of a landfill. During this period flux gas production can range from 2 to 4  $\text{Nm}^3/\text{m}^2/\text{year}$  (Rettemberger et al., 1992). Biogas emission and quality can be controlled by adopting compost as top cover material of a landfill. This biocover can reduce the unpleasant odours and can also oxidise methane to carbon dioxide reducing the contribution of a landfill to the greenhouse effect as methane's contribution is 21 times greater than carbon's (Abichou et al., 2009).

On the other hand, even after the period of 30 years quality of the landfill emissions remains higher than the limits for safe discharge into the environment (Finnveden and Nielsen, 1999).

By reducing the potential concentration of pollutants in leachate (by pre-treatment of waste) equilibrium with the environment can be reached in shorter period of time, making one more barrier to fall on the way of achieving sustainable landfilling.

## ***1.2 Sustainable landfilling***

### **1.2.1 Landfilling evolution**

Sustainable landfill represents the most advanced stage in landfilling solid waste residues (Butti and Cossu, 2010). In Figure 1.2 evolution of landfill concept, as well as the corresponding techniques implied for emission control (leachate and biogas) and waste stabilization and control, are shown.

The oldest landfill concepts, described as “open dump” (being even now the most common way of waste management in developing countries) and “controlled disposal”, have been substituted by first “sanitary landfills” in the early eighties which introduced impermeable membranes and drainage systems, making possible collection and treatment of the leachate and biogas produced.

The above concept has been changed with the change of the century. New European directives (Official Journal, 2008), in an attempt to divert the municipal solid waste from being landfilled and to recover and recycle as big fraction of waste as possible, introduced new policies towards the waste sent to landfills. Following the directive, waste, could not be landfilled without being pre-treated and reusable/recyclable fraction removed. Organic fraction of municipal waste would also have to be pre-treated as to decrease of degradable fraction. Only residues of these (pre-treatment) processes are allowed to be landfilled.

Although “residual landfill” concept introduced monitoring and post-closure control of a site, it sets no qualitative targets in order to compile with the environmental sustainability as the only limit that indicates the end point of the post-closure monitoring period is time-based (thirty years), regardless whether the *final storage quality* has been reached or not. Moreover by forbidding, indirectly, the recirculation of leachate through the landfill body, the new directive extends the period through which the leachate and biogas is produced and by that postpones the reach of equilibrium between landfill and environment.

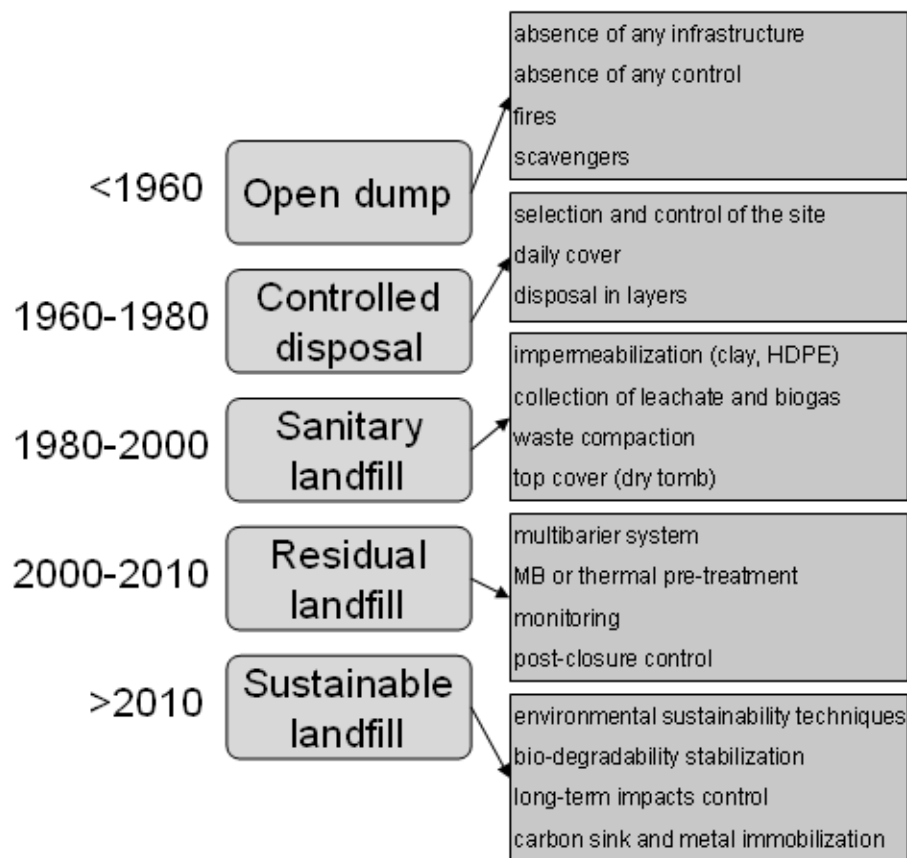


Figure 1.2. Landfill evolution and corresponding techniques implied (Butti and Cossu, 2010).

The directive provides no criteria (e.g. as to the parameters analyzed which could indicate the state of biological degradability) in order to reach the sustainability of a landfill in the post-closure period.

Having as reference point all the positive effects accomplished by the previous landfilling concepts and the results obtained in the newest researches, the concept of a “sustainable landfill” has been introduced, showing new strategies for sustainable control of the long-term emissions from a landfill. The objective of the sustainable landfill concept is to accomplish reduction of landfill impacts on air, soil and groundwater quality to the levels no more significant to the surrounding environment and when the related risk can be considered negligible. All this has to be achieved in a generation time (30-35 years).

### 1.2.2 Final Storage Quality (FSQ)

The concept of Final Storage Quality is strictly linked to the concept of landfill sustainability. The term “final storage” was coined in the middle eighties, by Baccini, Hensler and others from the Swiss working group on landfills (Belevi and Baccini, 1989). It refers to the quality reached by emissions and waste, at a certain point in time, when all active control measures can be safely removed. This equilibrium point has to be reached within the period of one generation, commonly taken to be approximately 30 years, in order to not “compromise the ability of future generations to meet their own needs” (WECD, 1987).

Current European landfill legislation (European Landfill Directive, 1999/31/CE) dictates that aftercare should continue for at least 30 years after closure of a landfill; during this period monitoring and maintenance activities are guaranteed by the waste fee.

There is increasing recognition that the legislation approach, which could be defined as a time-based, is not an appropriate tool for use in assessing the endpoint of landfill aftercare. Indeed, the stabilization degree of landfilled waste does not depend only on time but also on waste characteristics, operation techniques and site-specific conditions. In order to achieve FSQ over a sustainable period of time, it should be established what kind and amount of landfill emissions can be deemed acceptable for the environment (Cossu et al., 2007).

How to put this principle into practice represents one of the main research issues to be faced by those involved in the field of landfilling. Several approaches have been proposed: the first provides for the application of table reference values for biogas, leachate and residual waste, whilst the second takes into account the specific site conditions of each landfill through the application of risk analyses.

An approach based on a combination of minimum set target values to be met, together with specific target values respecting the local site conditions, may also prove suitable. A schematic representation of the procedure for assessing the Final Storage Quality of a landfill, as described by Cossu et al. (2007), is shown in Figure 1.3.

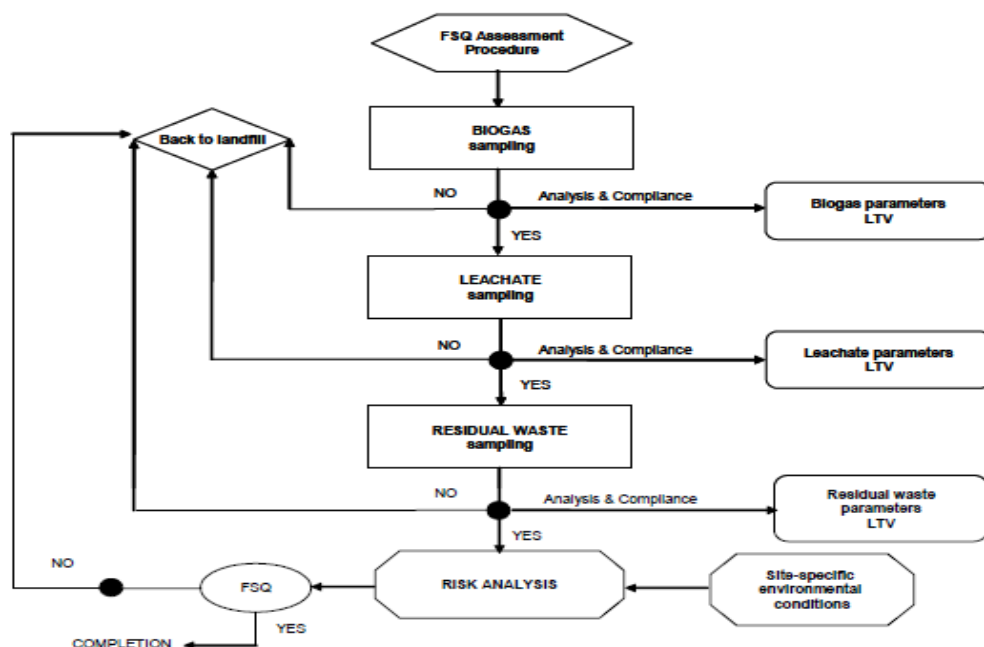


Figure 1.3. Scheme of the procedure proposed for assessing the Final Storage Quality of a landfill. LTV – Legislation Threshold Value (Cossu et al., 2007).

### 1.2.3 Principles of mass balance in landfilling

A useful tool for approaching the sustainable landfill concept and for organizing the information needed for supporting policy the mass balance model. With this model it is possible to determine the effects of different alternatives for waste and landfill management, on the reductions of the emissions within a given time frame (Cossu et al., 2004).

The mass balance usually considers the fate of substances entering and leaving a system in various ways.

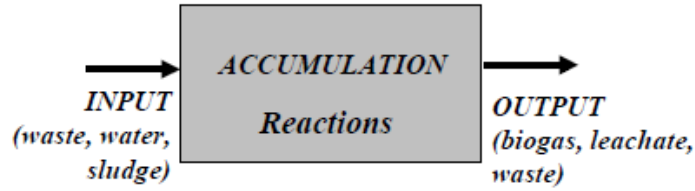


Figure 1.4. The landfill mass flow scheme (Cossu et al., 2004).

The modeling approach to the mass balance tries to simplify the system with a Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR). CSTRs are also useful to describe more complex systems for which the assumption of a single CSTR is not acceptable. Such a system can be described by a distributed parameters model using a network of CSTRs with possible feedback. This is the case of a landfill with some sectors managed in different ways.

The basic assumption is that the concentration of a given substance in the volume  $V$  of the landfill is always uniformly distributed in the space. If a change in time of the concentration occurs instantaneously the new concentration is distributed all over the system.

Considering the landfill as a reactor (Figure 1.4) where reactions and mass accumulation occur the input and output of the component of interest (carbon, nitrogen), associated to the waste and to the emissions (leachate, biogas) the mass balance equation can be summarized as follows:

$$\text{accumulation} = \text{input} - \text{output} \pm \text{reaction} \quad (1)$$

*Input* in equation (1) represents the mass entering the volume from a variety of sources and different ways. If “ $n$ ” streams of “ $i$ ” waste components are considered with mass  $Q_i$  (t/year), each one with a different concentration in the solid phase ( $x_{Si}$  in mg/kg waste), the mathematical expression is:

$$\text{Input} = \sum_{i=1}^n Q_i \cdot x_{Si} \quad (2)$$

*Output* in equation (1) is the mass leaving the landfill through biogas ( $q_G$ , m<sup>3</sup>/y) and leachate ( $q_L$ , l/y). If the concentrations of the contaminant in the biogas and in the leachate are respectively  $x_G$  (mg/l) and  $x_L$  (mg/m<sup>3</sup>), the expression is:

$$\text{Output} = x_L \cdot q_L + x_G \cdot q_G \quad (3)$$

In order to distinguish between the fraction of leachate and biogas that are collected ( $q_{Lr}$  and  $q_{Gr}$ ) and the fraction that migrates in a uncontrolled way through the barrier of the system ( $q_{Ld}$  and  $q_{Gd}$ ) the following can be written:

$$q_L = q_{Lr} + q_{Ld} \quad q_G = q_{Gr} + q_{Gd} \quad (4)$$

The accumulation term, which represents the increase of mass ( $m$ ) in the landfill system over time ( $t$ ) is expressed as:

$$\text{Accumulation} = dm/dt \quad (5)$$

The accumulated mass in the landfill can undergo chemical-physical transformations and will either be mobilized and transferred into the liquid phase by means of natural lixiviation ( $m_{mob}$ ), or transformed into stable non extractable compounds ( $m_{fix}$ ): the mobile accumulated fraction should be contained in order not to spread in an uncontrolled way into the environment.

*Reaction term* in equation (1) is a way of leaving the system for the mass by chemical transformation into other substances. The simplest way for this process is a zero or first order kinetic ( $r$  in  $mg/m^3y$ ):

$$\text{Reaction} = rV \quad (6)$$

Reaction can either occur in an anaerobic environment (with the generation of the typical landfill gas) or under aerobic conditions with air inflow and oxydized gas generation.

The total balance for the system is represented under, according to the different external and internal terms as described earlier.

$$dm/dt = \sum Q_i x_{Si} - (x_L q_L + x_G q_G) - rV \quad (7)$$

Rearranging the equation in order to bring into the first half of the equation the terms expressing the uncontrolled emissions of leachate and gas it is clear, from the mathematical view point, what an engineer should aim in designing a sustainable landfill and how to achieve it: minimize the uncontrolled emissions ( $x_L q_L$  and  $x_G q_G$ ), i.e. minimize the positive terms in the second half of the mass balance equation and maximize the negative ones.

$$x_L q_L + x_G q_G = \sum Q_i x_{Si} - x_L q_{Lr} - x_G q_{Gr} - dm/dt_{mob} - dm/dt_{fix} - rV \quad (8)$$

This means the following: minimization of the amount of mass component introduced in the landfill ( $\sum Q_i x_{Si}$ ), either controlling the flow ( $Q_i$ ) either controlling the quality ( $x_{Si}$ ) maximization of the amount of the mass component associated to the collected biogas and leachate ( $x_L q_{Lr}$  and  $x_G q_{Gr}$ ), again either controlling the quality and the quality maximization of the containment of the mobile accumulated fraction ( $dm/dt_{mob}$ ) and of the stabilization (fixation) processes ( $dm/dt_{fix}$ ) maximization the reaction rate of the degradable compounds. This is favored by aerobic conditions.

It is worth to highlight, contrary to the prevailing regulation which aim to minimize the leachate production, the relevance in the mass balance equation of the input of water in the waste mass, either as a reactant for the biodegradation (influence on the reaction rate) either as a mean for favouring the mass transport (flushing).

Minimize the leachate production by prescribing heavy sealing top cover (as in the the Italian Landfill Regulation) can result in a sort of waste mummification which can prolong for a very long time the emission potential of a landfill (centuries, according to Kruempelbeck and Ehrig, 1999), in contrast with any sustainability concept.

#### 1.2.4 Long-term impacts of different landfill concepts

Several studies proved that emissions from traditional contained anaerobic landfilling can last for very long time, particularly for the ammoniac nitrogen (Price et al., 2003).

Therefore for a traditional landfill the mass accumulation vs time of a generic component considered for the mass balance (carbon or nitrogen, for example) follows the trend depicted in Figure 1.5.

The maximum of accumulation is reached during the operation phase and then decreases slowly during the aftercare phase. The aftercare phase can be divided in two part: an active and passive ones. During the active aftercare financial provision is provided by the landfill manager, the landfill is controlled and the environmental and legal liability stay with the landfill manager. When the active aftercare phase reaches the end point, according to the Authority evaluation (how and when is still a very controversial and open point) the passive aftercare starts when the control will be absent and the equilibrium between the landfill and the environment will be asymptotically reached.

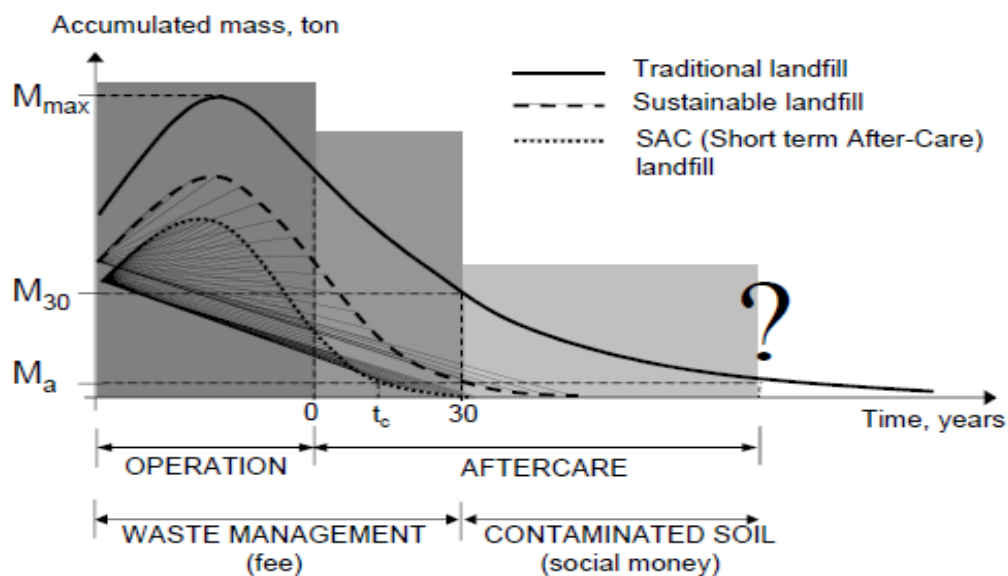


Figure 1.5. Qualitative trend of the accumulation of the mass of carbon or nitrogen along the landfill lifetime for different kinds of landfill (Cossu, 2005).

Nowadays with the traditional landfill technology after the financial provision time (30 years for the European landfill Directive) the accumulated mass of Carbon and Nitrogen ( $M_{30}$ ) is well above the environmental acceptable mass accumulation ( $M_a$ ).

This means that after the financial provision time the landfill should be regarded as a contaminated site.

On the contrary by the time covered with the financial provision, the sustainable landfill should present a mass accumulation below the environmental acceptable one ( $M_a$ ) as defined with appropriate tools (Table values, risk assessment or other) to be planned when designing the landfill system. If the provision time is 30 years this means that the landfill manager is committed to reach the targeted environmental equilibrium within 30 years. Some economical incentive may promote design and operation of landfill even with shorter aftercare time.

These aspects look even more critical when considering the uncontrolled emissions patterns for different kind of landfills (Figure 1.6). The uncontrolled emissions patterns of the contained landfills, infact, differently from the old landfills are such to postpone the environmental hazards in a way that the aftercare impacts may be very severe. When the physical barriers fail due to the normal aging (the lifetime of geomembranes and traditional mineral liner do not exceed the generation time; Cossu, 2005) the emissions release should be below the environmental acceptable

( $e_a$ ) level in order to avoid problems. This means that the accumulation trend should be influenced by influencing the individual terms of the mass balance, described earlier.

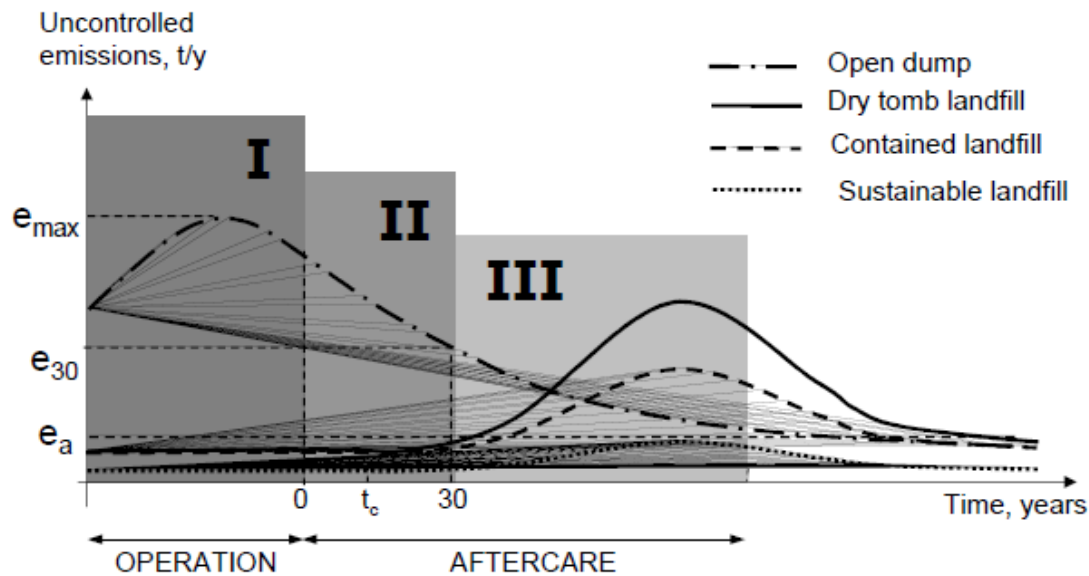


Figure 1.6. Uncontrolled emissions of leachate and gas as they can occur from different kinds of landfill according to the quality and duration of the adopted barriers (Cossu, 2005).

### 1.3 Strategies for achieving sustainable landfilling

The sustainable landfilling should guarantee that the emissions after closure of a landfill ( $e_{30}$ ) are lower than the environmentally acceptable ones ( $e_a$ ), in other words Final Storage Quality has to be reached within a generation time period (approximately 30 years).

To achieve the abovementioned objective first step would be reducing the quantity of waste being landfilled: it can be done by introducing, applying and following the waste management hierarchy (reduce, reuse, recycle, recover) by effective political administration.

The second step for achieving the goal, being of fundamental importance for the quality of the waste landfilled, is the pre-treatment before landfilling and reduction of the biodegradable organic fraction present in the waste.

If the above steps were not able to insure reaching the Final Storage Quality in acceptable period of time, *in situ* treatment methods can be used during the operation and after-care periods.

Pre-treatment, *in situ* treatment, and post-treatment in the aftercare phase should be considered in an integrated way, looking for the performance of the system and being prescriptive only for the final result: reach of the sustainable targets. Some of the possible integrated approaches are shown in the Figure 1.7.

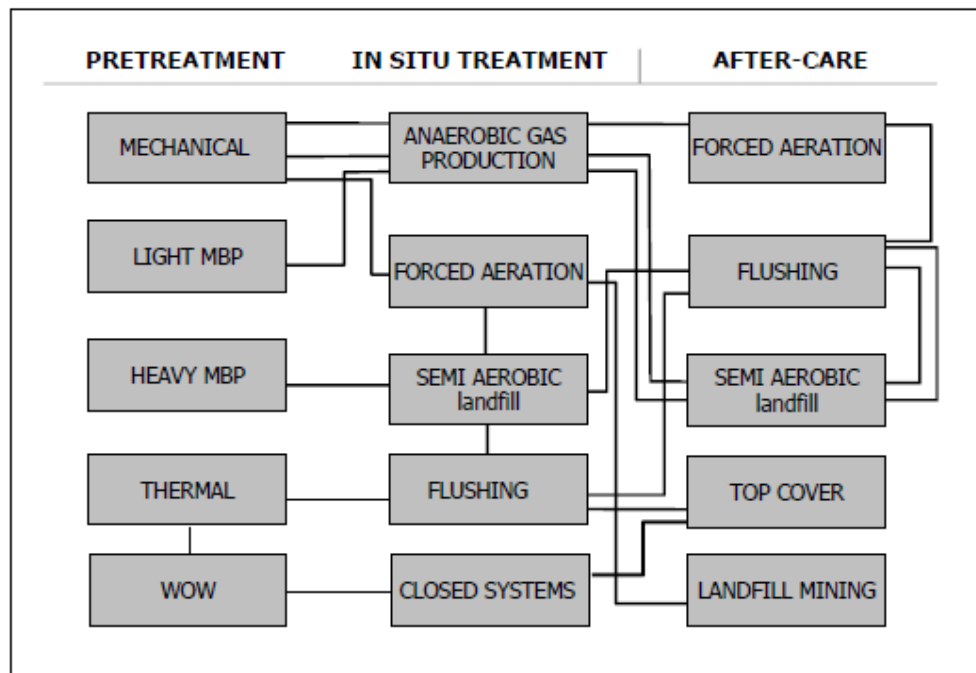


Figure 1.7. Different possible combination of operational alternatives for influencing the landfill.

### 1.3.1 Pre-treatments

The treatment methods applied most frequently on waste before landfilling can be summarized into following major categories:

- mechanical pre-treatment;
- biological pre-treatment;
- thermal pre-treatment.

In general mechanical pre-treatment is designed to separate the fraction of waste containing mostly organic substances, which is later sent to biological treatment, and the fraction with high calorific values, which is later sent to thermal energy recovery facility.

Biological treatment can refer to aerobic as well as anaerobic treatment. Anaerobic digestion breaks down the biodegradable component of the waste to produce biogas and soil improver. The biogas can be used to generate electricity and heat. Aerobic treatment aims to decompose organic matter present in waste into soil amendment (compost) and carbon dioxide (poorly implied composting can also emit side-products, such as methane and nitrous oxide). There is no energy produced by systems employing only composting treatment for the biodegradable waste. Some systems incorporate both anaerobic digestion and composting. This may either take the form of a full anaerobic digestion phase, followed by the maturation (composting) of the digestate. Alternatively a partial anaerobic digestion phase can be induced on water that is percolated through the raw waste, dissolving the readily available carbohydrates (sugars), with the remaining material being sent to a composting facility.

Studies made on biologically pre-treated waste indicate lower biogas production potential as well as reduction in leachate quality up to 90% (Stegmann, 2005). On the other hand, four months period required for compost maturation increases the cost of the pre-treatment. Moreover the product of

aerobic treatment process (compost), in most cases, cannot be used for agricultural needs because of heavy metals content (Pinamonti et al., 1997).

Thermal pre-treatment of waste involves combustion of solid waste at high temperatures resulting in reduction of waste's volume (up to 90%) and weight (up to 70%) as well as the best available reduction of organic substances. The application of this method, though, has its challenges as the initial investments are very high and secondary products produced (flying and bottom ashes) may be harmful to the environment. The inorganic nature of these residues makes the release of their emissions more influenced by chemical parameters equilibrium (pH, redox etc.) rather than by biological processes. Even in the case of these residues, they cannot be characterized as inert due to leachability of heavy metals and other parameters.

### 1.3.2 In situ treatments

In situ treatment implies technical solutions aim to increase degradation rates of the organic substances and/or leachability of the soluble substances in a landfill body. Those solutions are generally believed to be an alternative to typical anaerobic landfill site, being developed in order to achieve sustainable landfilling.

The major categories of the *in situ* treatment techniques are the following:

- forced aeration;
- natural aeration (semi-aerobic landfilling);
- flushing.

Forced aeration is conducted through a pipe system (vertical or horizontal) inside the landfill body and compression station producing compressed air for aeration. Aerated landfills have shown ten times faster degradation rates than conventional landfills. During the aeration process the organic substance is gasified and released from the landfill in form of the carbon dioxide, preventing in this way the enrichment of the leachate with organic compounds.

Natural aeration has been discovered in the attempt of proving feasibility of aerated landfilling. The main idea of natural aeration is that the heat generated by microorganism activity in a landfill causes the temperature inside the landfill to rise. If the end of leachate collection pipes are always open to air, convection current generated by the temperature difference between the landfill and the outside air make it possible for air (oxygen) to naturally enter the waste layers through the leachate collection pipes. Data on leachate quality and biogas production processed in Fukuoka University, Japan indicate that there are many advantages of a semi-aerobic landfill comparing to an anaerobic landfill (Hanashima, 1999).

Flushing is a technique of passing water through landfill body in order to faster the degradation rates (by adding moisture needed by microorganisms) and/or the removal of soluble waste fraction. Usually during the flushing procedure of a landfill great quantities of water are introduced, 2-3 times the annual precipitation level of the area. Walker et al., (1997) has estimated that water quantity of 5 to 7.5 m<sup>3</sup>/t can remove the greater part of soluble fraction of waste. Water is introduced from the top part of a landfill through the drainage system, and then leachate is collected and treated. Another possible option of flushing is leachate recirculation: this practice allows reintroduction of nutrients to the landfill causing faster degradation of organic substances.

The effects of some treatment techniques on the different variables from the mass balance equation (Paragraph 1.2.3) are summarized in the Table 1.1.

Table 1.1. Influence of different technologies and operation alternatives on the terms of the landfill mass balance.

Option	$X_{Si}$	$Q_i$	$x_L$	$q_{Lr}$	$x_G$	$q_{Gr}$	$\frac{dm}{dt}_{fix}$	$\frac{dm}{dt}_{mob}$	$rV$
Mechanical pretreatment			+		+		+		+
Biological pretreatment	+								
Thermal pretreatment	++	++							
Waste minimization		+							
Leachate recirculation			+						+
Open landfill/flushing				++					+
In situ aeration						+	++		++
Anaerobic landfill			+		+		+		+

#### ***1.4 Previous studies on waste washing***

The WOW (Wash-Out Waste) system is a project that has been developed at Fukuoka University (Japan) from 1997 and has received a lot of attention from industrial representatives around Japan. The object of the project was to estimate the application possibility and to develop best techniques of washing of solid waste before landfilling. This pre-treatment would make it possible to reduce the after-care period of a landfill, as in Japan a landfill can be put into disuse two years after leachate quality has reduced below that of treated leachate after completion of landfilling (Higuchi and Hanashima, 1999).

Most of the experiments conducted till now were using washing as a pre-treatment for waste incineration residues (bottom and fly ashes), mainly because most of the solid waste in Japan is incinerated and use of pre-treated ashes as construction material would be an option.

Four washing methods have been developed:

- mechanical washing (laboratory scale);
- submerged washing (laboratory scale);
- spiral washing (pilot scale);
- ejector washing (pilot scale).

##### **1.4.1 Mechanical washing**

Tests were conducted by putting ashes and tap water into a drum with capacity of 160 litres and a speed of 16 rounds per minute (rpm). Test conditions were as follows: liquid to solid ratio (L/S) was 100 liter to 10 kg, 100 L to 20 kg, 100 L to 25 kg, 100 L to 30 kg and 100 L to 520 kg (Higuchi et al., 2001). Washing time was 5 and 30 minutes. Figure 1.8 shows the schematic view of the test equipment.

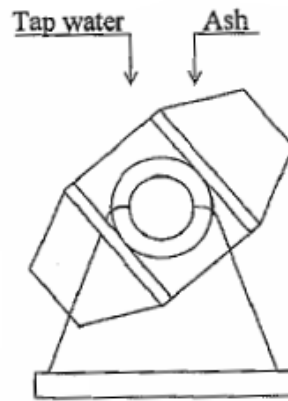


Figure 1.8. Schematic view of washing drum for mechanical washing (Higuchi et al., 2001)

#### 1.4.2 Submerged washing

Ashes and tap water were put into a 400 mm in diameter washing column having a height of 2 m to conduct a test under following conditions: L/S = 100 liter to 10 kg, 100 liter to 20 kg and washing time was 5 and 30 minutes. Washing was conducted by introducing compressed air from the bottom of the column at the speed of 1 and 2 m/min (Higuchi et al., 2001). Figure 1.9 shows the schematic view of the test equipment.

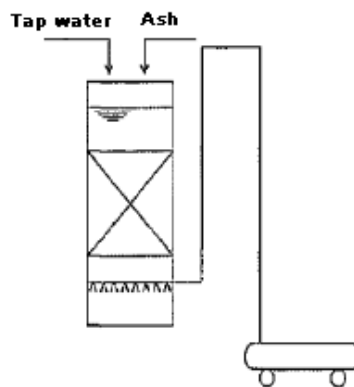


Figure 1.9. Schematic view of washing column for submerged washing (Higuchi et al., 2001)

#### 1.4.3 Spiral washing

At Fukuoka University a pilot plant was built (Figure 1.10) to test spiral washing technique at the rate of 50 kg/h. The flow is consisted of three step washing process. Raw ash is supplied to a trommel by a belt conveyor. For primary washing, a trommel is installed and 10 mm or greater coarse substances are washed and separated by sprinkling washing water by sprays from above. Raw wastes smaller than 10 mm are introduced into a spiral type washing apparatus, secondary washing step, together with washing water.

Material waste is secondary-washed by stirring and classified in a spiral type washing apparatus. Fine particles separated in the spiral washing apparatus from raw waste overflow together with washing wastewater. Washed material are scraped out by a bucket and feed to the dewatering apparatus.

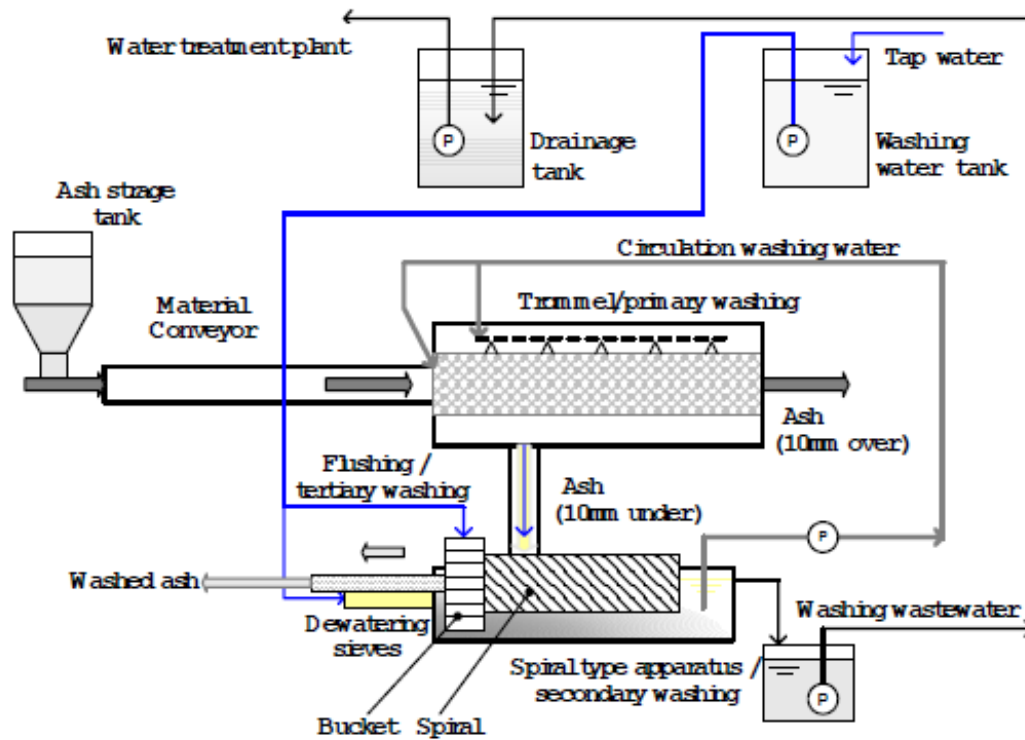


Figure 1.10. Scheme of the treatment flow of spiral washing facility (Tanioka et al., 2003)

For the final stage, wastes are tertiary-washed out by rinsing water supplied at the bucket and then dewatered by vibrating screen with 0.25 - 0.75-mm openings at 3,600 cpm oscillation frequency (Tanioka et al., 2003).

#### 1.4.4 Ejector washing

Figure 1.11 indicates the outline of injector type washing system. Objects to be washed are sucked by negative pressure (A) generated by high pressure washing water injected from the nozzle, and so sucked objects are contacted with high-pressure water without fail, and consequently, high washing effect is expected. As we can see from Figure 1.12 the washing (liquid-solid contact) is happening all the way from injector to solid-liquid separation tank. Also washing water can be recycled as many times as necessary or/and be sent to water treatment plant.

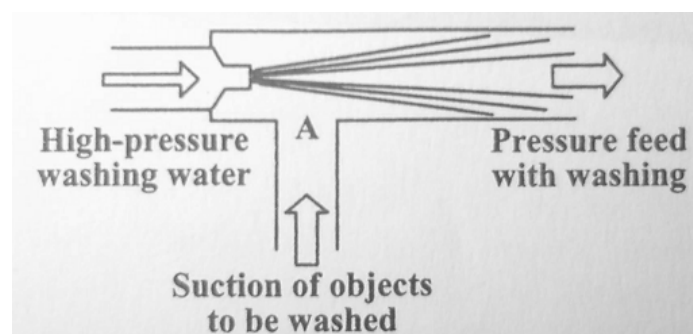
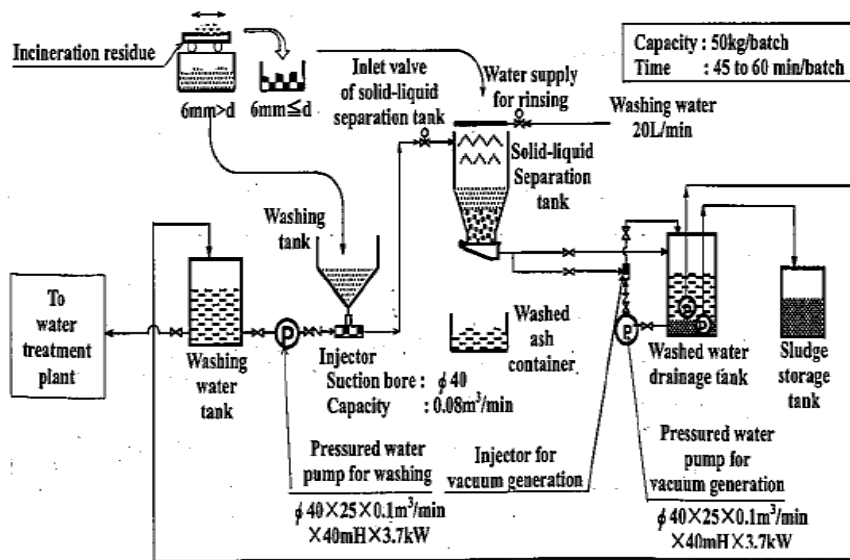


Figure 1.11. Schematic view of injector washing (Hoshikawa et al., 2004)



- optimal *mechanical washing* L/S ratio for incineration fly ashes of the fluidized bed incinerator was established to be 10 l/kg for 3 consequence washings of 5 minutes each

*Spiral washing* technique upon the stoker furnace residue was the next one to be studied (Tanioka et al., 2003). The results of this study are the following:

- optimal L/S ratio was established to be 8 l/kg
- preferable rotation speed of the cochlea was set to be 5 rpm
- 3 to 7% of the initial waste were removed from the facility in form of the suspended solids in the washing eluate
- high removal efficiency was observed for chlorides (80-90%)
- significant removal of Cd and Cr was also observed (20-30%)
- almost 50% of the dioxins present in a sample were removed by the washing

Study made by Hoshikawa et al. (2004) using high pressure washing technique called *ejector washing* showed the following results:

- optimal L/S ratio was considered to be 5 l/kg
- the percentage of removal of the heavy metals (As, Cd, Cr, Hg, Pb and Zn) notably varied, showing values from 25 to 75%
- washing method showed reduction of chlorides at nearly 90%
- removal of dioxins was also significant (approximately 50%)

Studies were made not only on the effects of washing of the incineration residues but also on the leachability of the washed waste in order to understand the long term behaviour of the pre-treated waste. Specifically Hanashima et al. (2004) conducted an experiment in the frames of the WOW system project, packing in lysimeters unwashed incineration residues and washed by *spiral* and *injector washing* residues comparing afterwards the quality of leachate collected from three different lysimeters. The results of this experiment are the following:

- values for BOD and COD were found lower in the leachate from *spiral washing* pretreated residues
- values for Total Kjeldahl Nitrogen were found to show no reduction trend and differ from time to time. Authors proposed conducting further researches in order to be able to explain the instability of nitrogen
- the concentrations of chlorides and lead were found much lower in the pre-treated residues leachate

In order to have a complete image of the WOW system environmental sustainability studies were done on the treatment of the wastewater of washing processes. Kawabata et al. (2004) has proposed the following sequence of biological and chemical-physical treatments of the residual liquid phase from *injector washing*:

- coagulation sedimentation (with controlled pH) for Ca removal
- sand filtration
- decomposition of dioxins by the advanced oxidation process

- activated sludge membrane for biodegradation of the organic substance
- activated carbon treatment
- desalination by reverse osmosis and electrodialysis
- salts recovery by evaporation for further use in industrial processes

This experiment showed the following results:

- reduction of organic substance, salts and heavy metals, present in the washing wastewater, more than 90%
- more than 99.99% of dioxins contained in the wastewater were removed during the sand filtration process. The advanced oxidation process was confirmed to have sufficient effect on the decomposition of low-chlorinated dioxins
- the treated water could easily be re-used as washing liquid phase or discharged according to the limits

Apart from the municipal solid waste incineration residues and WOW system studies had to be made on other waste fractions. Particularly Cossu et al. (2010) made the study on four different fractions of waste being landfilled, and those are the results of the study:

- optimal conditions for mechanical washing were established to be: L/S ratio 5 l/kg<sub>TS</sub> and 6 hours the duration of treatment
- great variety of DOC removal (from 25 to 85%) due to the differences between waste fractions studied
- considerable removal of TKN for three out of four samples (from 50 to 75%)
- high removal of Copper and Zink (approximately 90%)

Having analysed all the above results for the pre-treatment by washing, as for incineration residues but also for other residues sent to a landfill, this study was decided to be done. Having as objective continuing the work done by Cossu et al., (2010) and doing washing on bigger scale, than done before, also try to simulate landfill conditions (some of them) in order to predict the long-term behaviour of the washed waste (comparing aerobic and anaerobic conditions) and verify the method's applicability.

## ***MATERIALS AND METHODS***

### ***2.1 Waste samples***

Pilot scale washing of solid waste was decided to be performed on the following kinds of waste:

- End of plastic separation process (EB);
- Under-sieve plastic separation (US);
- Mechanical-Biological Treatment (MBT);
- Automotive Shredder Residue (ASR);
- Bottom Ash (BA).

The waste samples, which are analytically described in paragraphs 2.1.1-2.1.4, after being taken from specific solid waste management facilities (Veneto region) undergone physical characterization followed by analysis of physical-chemical characteristics.

#### **2.1.1 Residues from plastics separation processes**

The fraction of under-sieve and end of separation belt are two main residues derived from a municipal solid waste plastic separation plant, which handles separation of recyclable fraction of plastics. In particular area municipal solid waste is collected separately and so only plastic fraction is being sent to the plastic separation plant.

The scheme of a typical plastic separation plant and the quantities (% w) of different kinds of materials separated are shown in the 2.1.

Plastics, collected separately, are brought to the plant by trucks and stored in designated space provided which is kept closed in order to avoid the dispersion of odours. Mechanical orange-peel bucket is provided for loading the plastics accumulated to the loading hopper. From the hopper plastics are being transported, with a conveyor belt, to the manual separation part of the facility where non compatible fraction (bulky objects, boxes, etc.) is eliminated. Following the ballistic sieve plastic flow is separated into three fractions:

- fraction of plastics smaller in dimension than sieve spaces, called under-sieve
- heavy fraction, in which heavy plastic packaging can be found (cleaning products' bottles made of HDPE)
- light fraction, in which packaging and bottles can be found made of colourless, blue or coloured PET as well as non recyclable light fraction (plasmix) and aluminium cans and containers
- Under-sieve is being disposed in the specific area waiting to be collected and landfilled, whereas the other two fractions are being transported by a conveyor belt for further separation.

The light fraction passes through a magnetic separator in order to have metals separated and reaches an optic separator where PET packaging is separated from the rest of the flow (plasmix and aluminium). Plasmix, after separation from aluminium by an Eddy current separator, is being

compressed for further transportation and utilization. PET packaging, on the other hand, passes through manual separation in order to have colourless, blue and coloured fractions separated.

The heavy fraction, after being separated from metallic objects by magnetic separator, is accumulated in dedicated area. When enough material is accumulated manual separation starts in order to separate cleaning products' bottles (HDPE) from the rest of the fraction. This latest fraction, which cannot be separated into different fractions any more, is then called end of plastic separation process ("end of the belt").

In the end of the plastic separation process all plastics recovered are being compressed and stored in pallets waiting to be transported. The PET containers (coloured, blue, colourless) as well as HDPE bottles are being sent to the recycling facilities, plasmix is being sent either to incineration plant to be incinerated and produce energy or being smashed in order to add it to structural material (concrete), the "end of the belt" fraction is incinerated or, less frequently, sent to a landfill.

As we can see from the Figure, the quantity of under-sieve and "end of the belt" fractions cannot be disregarded as they represent almost 22% and 15% of the initial weight of the plastics waste brought to the separation plant.

Once being separated, under-sieve is landfilled whereas "end of the belt" is usually sent to an incineration plant due to its calorific potential.

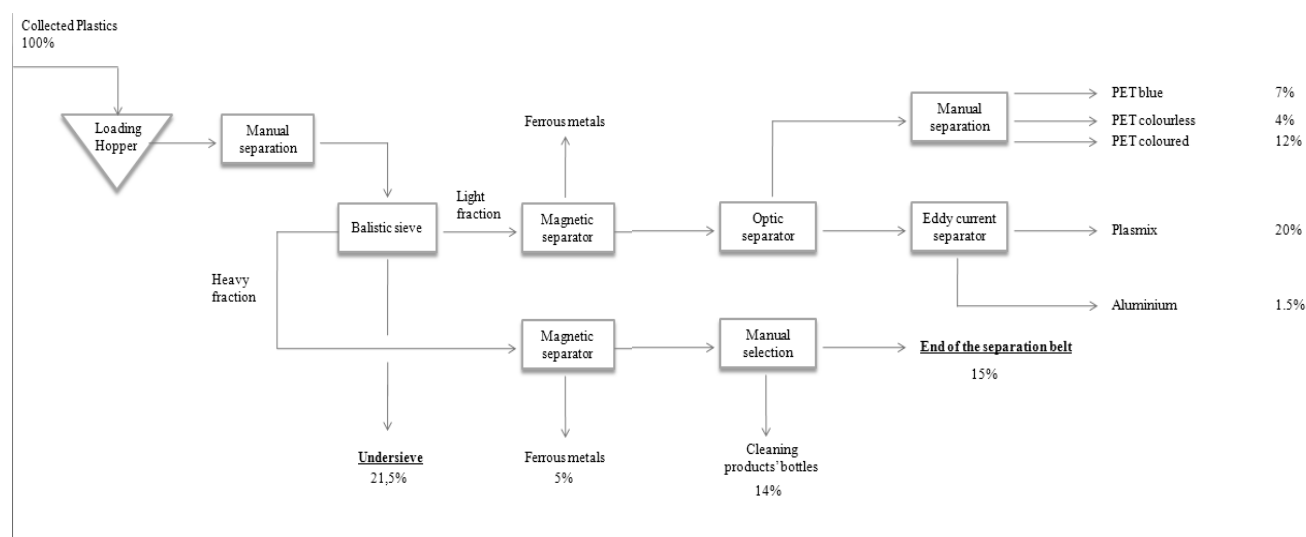


Figure 2.1. Scheme of typical plastic separation process.

The latest fractions consist mainly of non recyclable plastics and so of stable carbon, the landfilling of these fractions would divert the carbon from being released as CO<sub>2</sub> into the atmosphere and landfill would play the role of geologic carbon sink. Apart from stable part these fractions also consist of soluble part which has to be removed by pre-treatment before landfilling in order to prevent further leaching (and so pollution), this is why washing of waste as a pre-treatment option has been carried out on this fractions.

### 2.1.2 Mechanical-Biological Treatment residue

Mechanical-Biological Treatment (MBT) is a generic term for an integration of several processes commonly found in other waste management technologies such as Materials Recovery Facilities (MRFs), sorting and composting or anaerobic digestion plant. MBT plant can incorporate a number

of different processes in a variety of combinations. Additionally, MBT plant can be built for a range of purposes.

MBT is a residual waste treatment process that involves both mechanical and biological treatment processes. The first MBT plants were developed with the aim of reducing the environmental impact of landfilling residual waste. MBT therefore complements, but does not replace, other waste management technologies such as recycling and composting as part of an integrated waste management system.

A key advantage of MBT is that it can be configured to achieve several different aims. In line with the EU Landfill Directive and national recycling targets, some typical aims of MBT plants include the:

- Pre-treatment of waste going to landfill;
- Diversion of non-biodegradable and biodegradable MSW going to landfill through the mechanical sorting of MSW into materials for recycling and/or energy recovery as refuse derived fuel (RDF);
- Diversion of biodegradable MSW going to landfill by:
  - Reducing the dry mass of BMW prior to landfill;
  - Reducing the biodegradability of BMW prior to landfill.
- Stabilization into a compost-like output (CLO) for use on land;
- Conversion into a combustible biogas for energy recovery; and/or
- Drying materials to produce a high calorific organic rich fraction for use as RDF.

MBT plants may be configured in a variety of ways to achieve the required recycling, recovery and biodegradable municipal waste (BMW) diversion performance. Figure 2.2 illustrates the general mass balance for a typical MBT process.

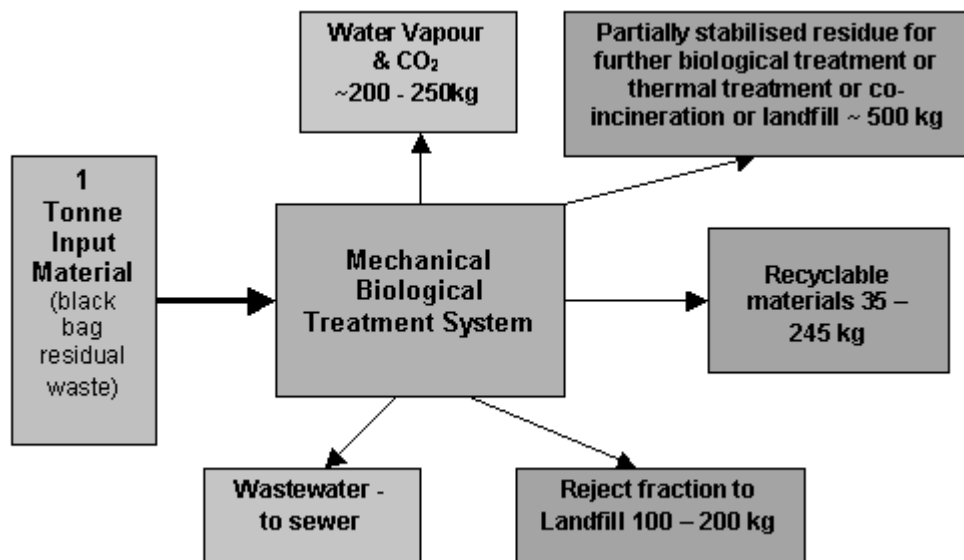


Figure 2.2. Mass balance diagram for Mechanical-Biological Treatment System.

Residual waste requires preparation before biological treatment or sorting of materials can be achieved. Initial waste preparation may take the form of simple removal of large objects, such as mattresses, carpets or other bulky wastes, which could cause problems with processing equipment downstream.

Further mechanical waste preparation techniques may be used which aim to prepare the materials for subsequent separation stages. The objective of these techniques may be to split open refuse bags, thereby liberating the materials inside; or to shred and homogenize the waste into smaller particle sizes suitable for a variety of separation processes, or subsequent biological treatment depending on the MBT process employed.

A summary of the different techniques used for waste preparation is provided in Table 2.1.

Table 2.1. Waste preparation techniques (Department for Environment, Food & Rural Affairs, UK, 2007)

Technique	Principle	Key Concerns
Hammer Mill	Material significantly reduced in size by swinging steel hammers	Wear on Hammers, pulverising and 'loss' of glass / aggregates, exclusion of pressurised containers
Shredder	Rotating knives or hooks rotate at a slow speed with high torque. The shearing action tears or cuts most materials	Large, strong objects can physically damage, exclusion of pressurised containers
Rotating Drum	Material is lifted up the sides of a rotating drum and then dropped back into the centre. Uses gravity to tumble, mix, and homogenize the wastes. Dense, abrasive items such as glass or metal will help break down the softer materials, resulting in considerable size reduction of paper and other biodegradable materials	Gentle action – high moisture of feedstock can be a problem
Ball Mill	Rotating drum using heavy balls to break up or pulverise the waste	Wear on balls, pulverising and 'loss' of glass / aggregates
Wet Rotating Drum with Knives	Waste is wetted, forming heavy lumps which break against the knives when tumbled in the drum	Relatively low size reduction. Potential for damage from large contraries
Bag Splitter	A more gentle shredder used to split plastic bags whilst leaving the majority of the waste intact	Not size reduction, may be damaged by large strong objects

A common aspect of many MBT plant used for MSW management is the sorting of mixed waste into different fractions using mechanical means. The sorting of material may be achieved before or after biological treatment. No sorting is required if the objective of the MBT process is to pre-treat all the residual MSW to produce a stabilized output for disposal to landfill.

Sorting the waste allows an MBT process to separate different materials which are suitable for different end uses. Potential end uses include material recycling, biological treatment, energy recovery through the production of RDF, and landfill. A variety of different techniques can be employed, and most MBT facilities use a series of several different techniques in combination to achieve specific end use requirements for different materials. Separation technologies exploit

varying properties of the different materials in the waste. These properties include the size and shape of different objects, their density, weight, magnetism, and electrical conductivity.

The biological element of an MBT process can take place prior to or after mechanical sorting of the waste. In some processes all the residual MSW is biologically treated to produce a stabilized output for disposal to landfill and no sorting is required. The biological processes used are either:

- Aerobic bio-drying;
- Aerobic in-vessel composting;
- Anaerobic digestion.

During anaerobic digestion biodegradable components of the waste are degraded to produce soil improver and biogas. The biogas can be used to generate electricity and heat.

Biological can also refer to a composting stage. Here the organic component is treated with aerobic microorganisms. They break down the waste into carbon dioxide and compost. There is no green energy produced by systems employing only composting treatment for the biodegradable waste.

In the case of biodrying, the waste material undergoes a period of rapid heating through the action of aerobic microbes. During this partial composting stage the heat generated by the microbes result in rapid drying of the waste. These systems are often configured to produce a refuse-derived fuel where a dry, light material is advantageous for later transportation and combustion.

Some systems incorporate both anaerobic digestion and composting. This may either take the form of a full anaerobic digestion phase, followed by the maturation (composting) of the digestate. Alternatively a partial anaerobic digestion phase can be induced on water that is percolated through the raw waste, dissolving the readily available sugars, with the remaining material being sent to a windrow composting facility.

Sample used in this study came from a plant processing only MBT residues by bio-oxidation (4 weeks) and maturation (6 weeks) in order to reduce the content of organic fraction before sending it to landfill to be used as covering material. Sampling was performed in the end of the bio-oxidation period (Department for Environment, Food & Rural Affairs, UK, 2007).

### 2.1.3 Automotive Shredder Residue (ASR)

Taking into consideration the fact that vehicles production in the past 30 years has doubled worldwide (Figure 2.3) and will continue to grow as new markets are being developed (China, India etc.) utilization of used vehicles is a great concern.

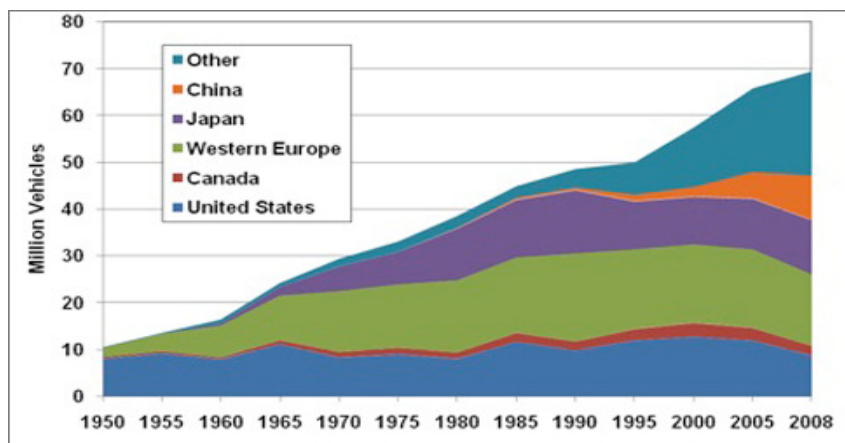


Figure 2.3. Vehicles production trend (Department of energy, US).

Growing concern towards environmental impact of the end of life vehicles (ELV) along with the lack of primary raw materials focused the attention towards the development of new recycling strategies occurring to the valorisation of secondary raw materials.

Currently, about 75% of ELV (expressed as total weight) is recycled in EU countries while the remaining 25%-30% is called auto shredder residue (ASR) or car fluff. This waste is made up of plastic, rubber and tissue, metals, glass and other rubbles.

Due to its highly heterogeneous and variable composition car fluff can be classified as “special waste” or as “hazardous waste” depending on the presence of hazardous substances (Decisions 2000/532/EC, 2001/18/EC2, 2001/119/EC3 and 2001/573/EC4 of Council).

Guideline 2000/53/EC established that after January 2015 the reuse and recovery of all ELV shall be increased to a minimum of 95% and the recovery and recycling of all ELV shall be increased to a minimum of 85%.

Conventional route for recovery of end of life vehicle include includes pre-treatment or depollution (e.g. removal of tires, the battery and fuel), shredding and sorting of the vehicle to recover valuable metals (75%) which can be recycled in iron and steelmaking processes.

Car fluff generated from this process, after shredding of the ELV, can be used for energy recovery in a cement kiln, for feedstock in a blast furnace and for syngas due to a high heat of combustion of this waste.

Car fluff is the fraction which is obtained from the process of shredding cars, after recovery of iron and steel by magnetic separation. In a typical plant (Figure 2.4), car wrecks are shredded by special mill and then cleaned from light materials such as paper, rubber, etc, by counter-current air flow. After this cleaning a separation between ferrous metals and non ferrous metals is performed by cochlea extractor and a separation by four sieves into four granulometric fraction is done. At last, after magnetic separation and after electroconductive separation, car fluff investigated in this work is obtained (Granata, 2009).

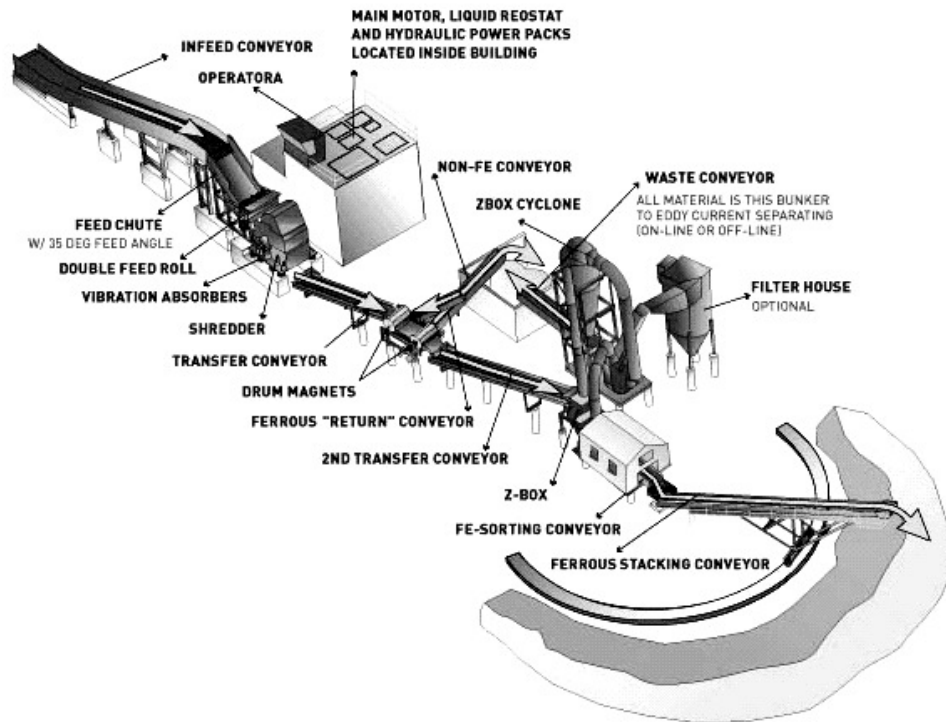


Figure 2.4. Typical car fluff production line (Granata, 2009)

The quantities of shredder fluff are likely to increase in the coming years due to the growing number of cars being scrapped and to the increase in the amount of plastics used in car production. Nowadays about 2 Mt of car fluff are generated annually in EU and 3 Mt of car fluff per year are generated in North America.

Nevertheless car fluff is generally disposed of in a landfill, despite its high calorific values (18.000-20.000 kJ/kg), as incineration of car fluff bring many problems which are still to be solved (toxic gases of incineration, utilization of contaminated ashes, etc.).

#### 2.1.4 Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash (MSWI-BA)

Incineration is a thermal treatment technology used to reduce the volume of waste requiring final disposal. Incineration can typically reduce the waste volume by over 90% and it is one of the widely used technologies for treating municipal solid waste prior to disposal at landfills. Most modern incineration plants incorporate heat recovery as well as power generation facilities to recover the heat energy in the waste.

To ensure that the gas emissions meet the stringent standards imposed by regulatory bodies (e.g. EU Waste Incineration Directive) for public health and environmental protection, modern incineration plants adopt a number of advanced design and process controls as well as exhaust gas cleaning measures.

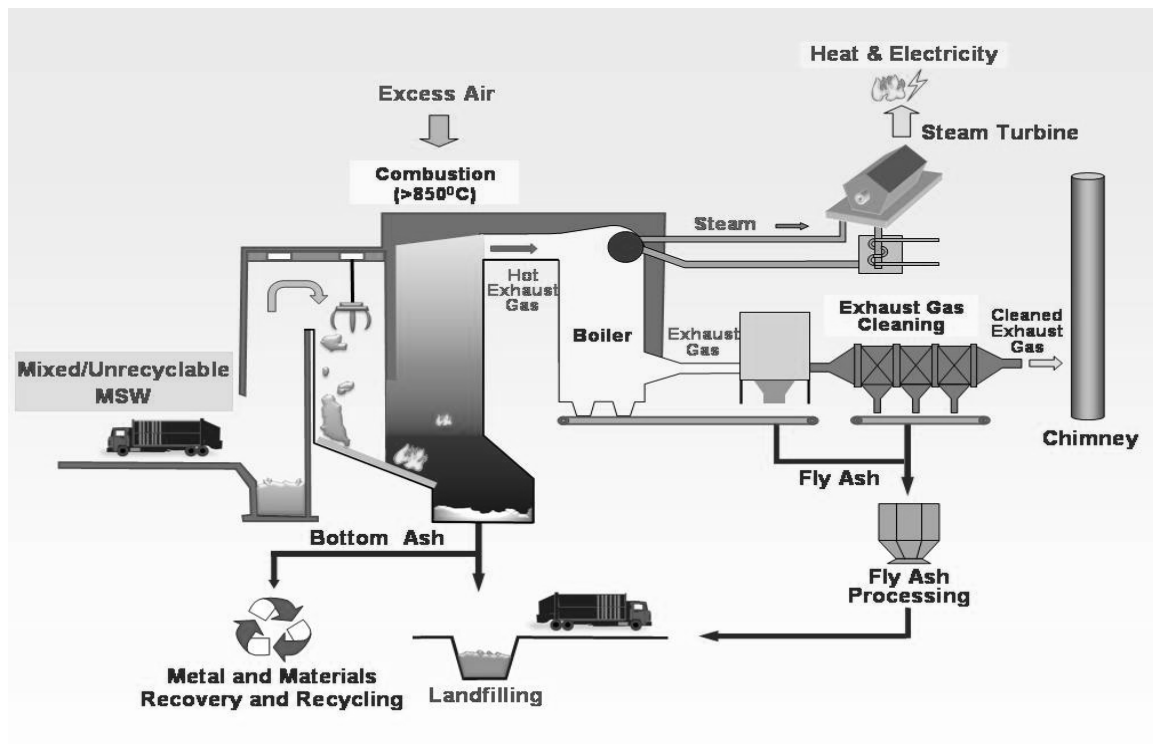


Figure 2.5. *Typical incineration flow chart* (Environmental Protection Department, Hong Kong)

Typical incineration facility includes the following (Figure 2.5):

**Combustion** - Waste is continuously fed into the furnace by an overhead crane. The waste is combusted in the specially designed furnace at high temperature of  $> 850^{\circ}\text{C}$  for more than 2 second with sufficient supply of air (parameters like temperature, contact time, air quantity used for waste incineration differ according to the type of the incinerator) so as to ensure complete burning of the waste and to prevent the formation of dioxins and carbon monoxide.

**Boiler/ steam turbine** - The heat from the combustion is used to generate steam in the boiler. The steam then drives the turbine which is coupled to the electricity generator. The excess heat generated can also be used for other purposes, e.g. heat for swimming pool.

**Exhaust gas cleaning** - The exhaust gas from the boiler is typically cleaned by the following advanced pollution control systems to ensure compliance with the stringent environmental standards:

**Dry or Wet scrubbers** – to spray lime powder or fine atomized slurry into the hot exhaust gas to neutralize and remove the polluted acidic gases (sulphur oxides, hydrogen chloride)

**Activated Carbon Injection** – to adsorb and remove any heavy metal and organic pollutants (e.g. dioxins) in the exhaust gas

**Bag house filter** - to filter and remove dust and fine particulates

**Selective Non-Catalytic Reduction** - to remove nitrogen oxides (which are the cause of urban smog) by reacting them with ammonia or urea.

Ash residues handling - The ash residues from incineration generally include bottom ash from the furnace and fly ash from the exhaust gas cleaning units. The bottom ash is either reused as construction material or disposed of at landfills. Fly ash is typically stabilized and solidified by reagents (e.g. cement) and disposed of at dedicated landfill with continuous environmental monitoring. Ash melting that use the heat energy in the incinerator to melt the ash residues at a high temperature is a technology used in some place. The melted products are inert and contain no hazardous materials so that they may be re-used (e.g. as construction material). Comparatively ash melting is more expensive but it has the advantages of further volume reduction and fixation of any hazardous materials in the fly ash.

As the previously mentioned technologies of further treatment are quite expensive and in order use bottom ash as construction material it has to satisfy strict regulations of its leachability, bottom ash mostly has been sent to landfill. As no organic matter can be found in it due to the high temperatures of incineration, leaching of metals, sulphates, chlorides and fluorides from bottom ash is of the main concern.

## 2.2 Description of the experimental process

The experimental set-up included the composition analysis of waste samples followed by the shredding of these residues. Before washing treatment a physical-chemical characterization was carried out in order to define the solid composition and the leachable fraction of the different parameters. After washing, for each sample, column test were performed both in aerobic and anaerobic conditions. The scheme of the pre-treatment is depicted in Figure 2.6.

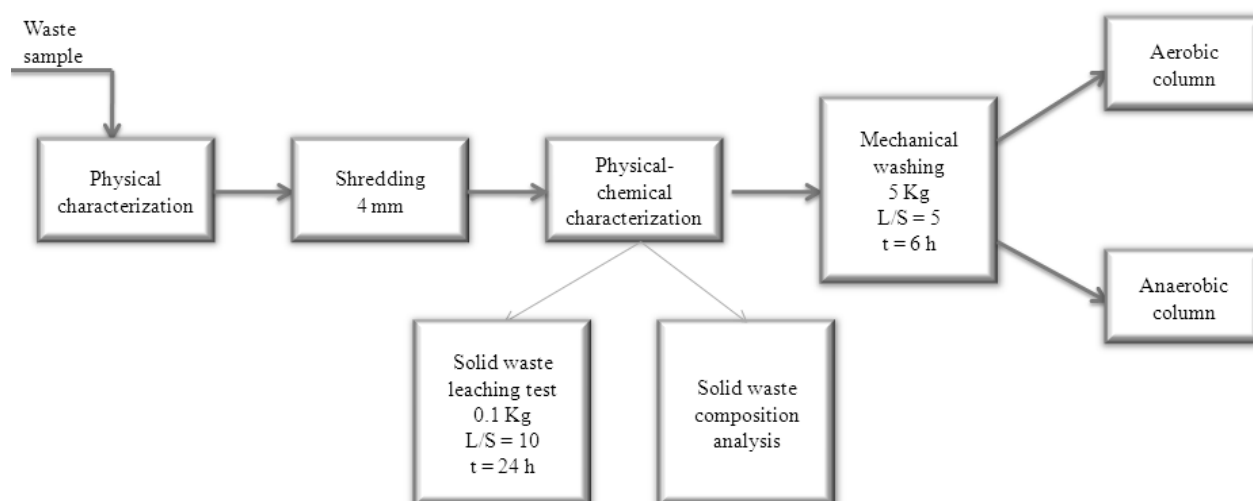


Figure 2.6. Scheme of the pre-treatment process.

### 2.2.1 Sampling procedure

Due to the heterogeneity of waste making samples of waste fractions was considered one of the most important parts of the experiment. Sample had to be representative of whole waste fraction as the analyses that followed were made on the sample only and had to characterize the waste fraction analysed.

Samples of the five waste fractions, were taken from different plants subjected on separation or/and pre-treatment of municipal solid waste.

The quartering procedure would give a representative sample of each waste fraction for further analyses. Quartering procedure, as shown in Figure 2.7, consists of the following steps:

- place the material on the ground in form of a round “pie”;
- divide the pie in four equal parts;
- remove the two opposite quarters from the “pie”;
- reposition the remaining quarters in a new “pie”;
- repeat the process till the desirable quantity of sample.

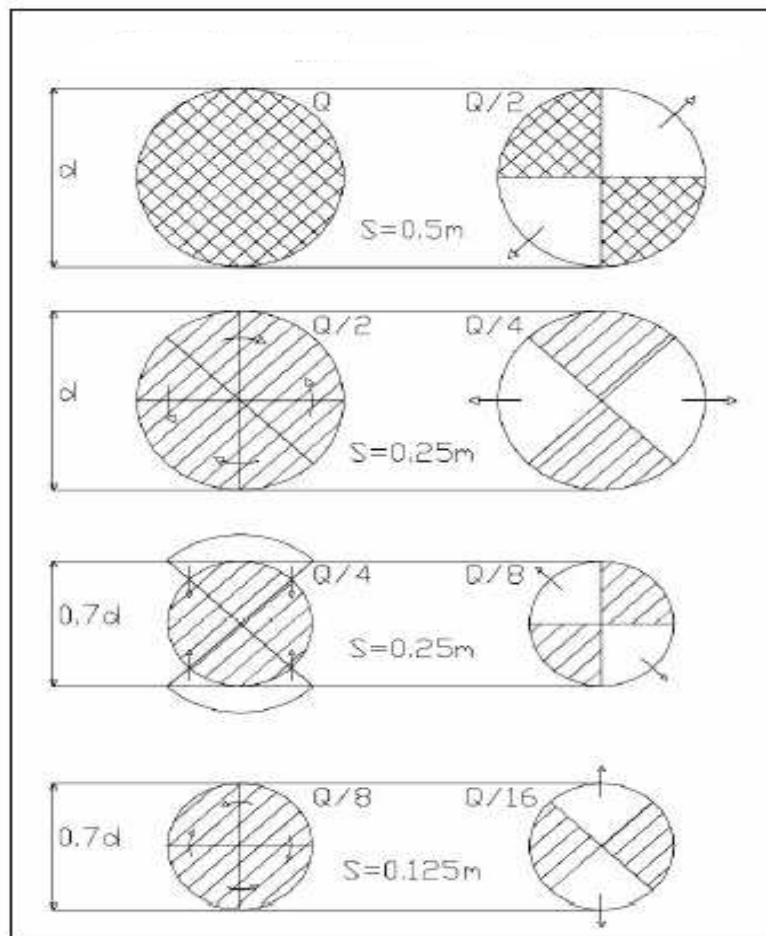


Figure 2.7. Procedure scheme for sample quartering.

### 2.2.2 Composition analysis of the samples

Representative sample of the materials studied underwent composition analysis, and different fractions were classified and represented as percentage of total weight of the sample. Reference method for physical characterization is described by the IRSA, CNR, Norm CII – UNI 9246 of the Italian law D.M. at 3<sup>rd</sup> of August 2005 which refers to characterization of municipal solid waste.

In the present study was decided to use the modification of previously mentioned method made by the Department of Maritime, Environment and Geotechnologies of the University of Padova. This modified method makes it possible to obtain also granulometric classification data of the waste

samples studied. According to this method series of sieves with different dimensions of pores (100, 75, 50, 20 mm) were used, placed in order from the biggest to the smallest pores. For Bottom Ash samples using all range of sieves was considered unnecessary, due to small dimension of consisting particles, and so only 20 and 10 mm sieves were used.

The composition fractions were considered differently according to the particular waste fraction, if a material did not considerably represented a waste fraction it was not included in composition characterization of this fraction.

Waste composition analysis was performed according to the method suggested by IMAGE department of the University of Padova (Cossu et al., 2008). The method consisted of separation of six granulometric fractions using 5 different sieves with aperture size of 100, 75, 50, 20, 10 mm followed by the classification of waste into several categories, number and kind of categories are different for each kind of waste due to their heterogeneity (plastics, wood and paper, glass and inert materials, composites, organic waste, municipal hazardous waste etc). Characterization of bottom ash consisted only of sieving of sample with 20 and 10 mm sieve, to remove steel scrap as well as large pieces that were not well incinerated, followed by classification into 3 categories: metals, inert and under-sieve lees than 10 mm.

### 2.2.3 Laboratory sample preparation

After waste composition analysis representative sample of each fraction was taken for analysis and the following preparations were performed upon it:

- manual separation of non-shreddable fraction (metals, inerts, hazardous )
- manual shredding of bulky objects to up to 6 cm in size
- mechanical shredding of waste to up to 4 mm in size with SM 2000 RETSCH mechanical shredder (Figure 2.8)

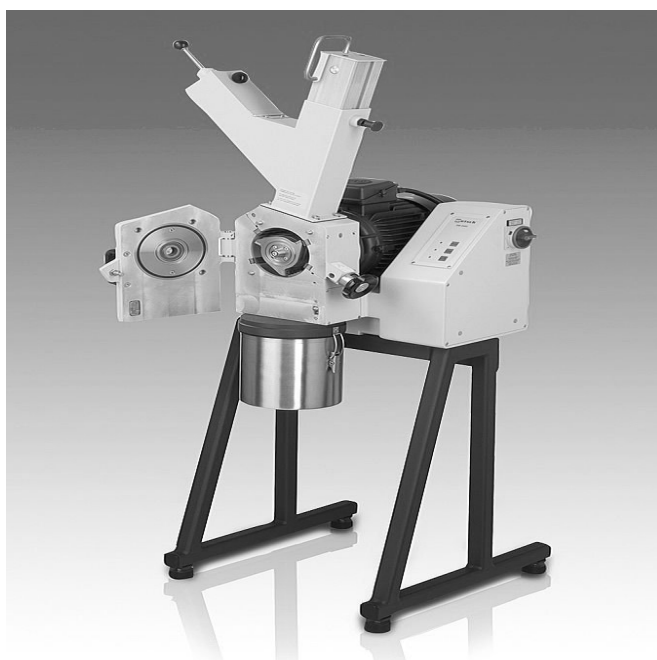


Figure 2.8. Mechanical shredder SM 2000 RETSCH

#### 2.2.4 Waste characterization

To characterize the solid waste samples following physical-chemical analyses were performed:

- Total Solids (TS) and Volatile Solids (VS)
- Respirometric index of 7 days (RI<sub>7</sub>)
- Total Organic Carbon (TOC)
- Total Kjeldhal Nitrogen (TKN)
- Metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Zn)

The reference methods are presented in Table 2.2.

Batch leaching tests, results of which are usually used as criteria of admission for waste being landfilled, were performed in order to determine the soluble fraction of components presented in each particular waste. The results of these tests are of the most importance giving the fact that the release of the soluble compounds, when in contact with water, is the most important mechanism of transferring contaminants from waste fractions landfilled to the environment.

Batch tests were performed according to the UNI EN 12547-2 norm (“Conformity test for leaching of solid waste and soil”). The norm describes leaching test in single step, in which the ratio between leaching reagent (distilled water) and mass of dry sample being analysed has to be 10 l/kg<sub>TS</sub>. Norm states that the quantity of sample analysed should be 0.090 kg ± 0.005 kg of dry mass. In 1 litre high density polyethylene (HDPE) vessel, the quantity of sample mentioned before was kept in contact with 0.9 l of distilled water and agitated with an overhead mixer Rotax 6.8 (Figure 2.9) for 24 hours. Leaching from waste is influenced by several factors, apart from contact time the main factor is pH; during batch tests pH was not affected by the analyser.



Figure 2.9. Rotax 6.8 overhead agitating machine used for leaching test

For each waste sample following analyses were carried out on the eluate after 0.45µm filtration (Figure):

- Total Kjeldhal Nitrogen (TKN)
- Chemical Oxygen Demand (COD)
- Dissolved Organic Carbon (DOC)
- Metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Zn)

- Chloride ( $\text{Cl}^-$ )
- Fluoride ( $\text{F}^-$ )
- Sulphate ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
- pH

The reference methods are presented in Table 2.2.

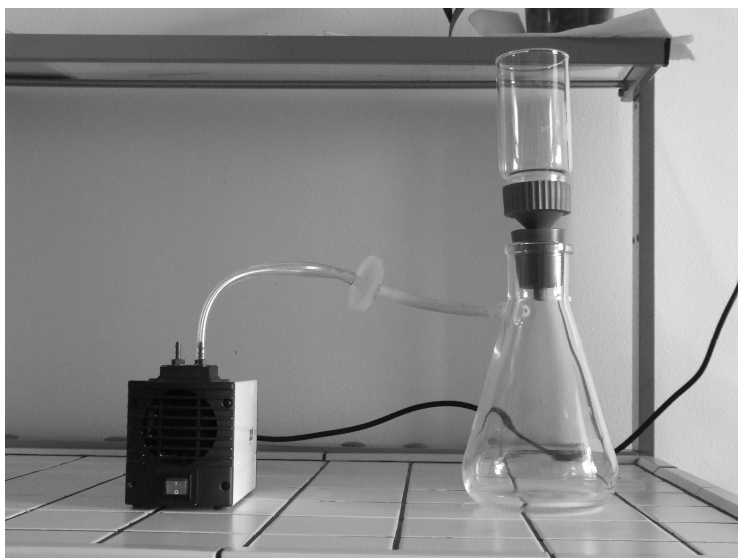


Figure 2.10. Liquid-solid separation by vacuum filtration with a  $0.45\mu\text{m}$  filter

Before initiating pilot scale washing test, batch leaching test as well as physical-chemical characterization had to be done. Physical-chemical analyses of solid samples included the following:

- Total Solids (TS), Volatile Solids (VS)
- Respirometric index of 7 days ( $\text{RI}_7$ )
- Total Organic Carbon (TOC)
- Total Kjeldhal Nitrogen (TKN)
- Metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Zn)

Batch leaching test was performed for all samples according to norm UNI EN 12547-2. Eluate from leaching test was filtrated with  $0.45\mu\text{m}$  filter for liquid-solid separation and following parameters were analysed: DOC, metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Zn), chloride, fluoride, sulphate and electric conductivity (EC). Concentrations measured were compared with limits for the waste being sent for landfilling indicated by Italian law (D.M. August 3<sup>rd</sup> 2005). Also concentrations of COD and TKN, being among the parameters of fundamental importance in analysis of leachate from waste being landfilled, were measured in the eluate.

The methodology adopted for different analysis conducted during the experimentation is reported in the Table 2.2.

PARAMETER	SAMPLE	REFERENCE METHOD/ EQUIPMENT
TS	solid	IRSA CNR Q.64/85 vol.2 n°2
	liquid	IRSA CNR 29/03 vol.1 n°2090 A
VS	solid	IRSA CNR Q.64/85 vol.2 n°2
IR <sub>7</sub>	solid	Sapromat and VoithSulzer Respiromat
TKN	solid	IRSA CNR Q.64/85 vol.3 n°6
	liquid	IRSA CNR 29/03 vol.2 n°5030 A
N-NH <sub>3</sub>	liquid	IRSA-CNR 29/03 vol. 2 n. 4030 A2
TOC	solid	Shimadzu TOC-VCSN Analyzer
DOC	liquid	IRSA CNR 29/03 vol.2 n°5040
COD	liquid	IRSA CNR 29/03 vol.2 n°5130
As	solid	EPA 1996 n° 7061
	liquid	IRSA CNR 29/03 vol.1 n°3010°+3080A
Cd, Cr, Cu,	solid	EPA 1996 n° 6010
Mo,Ni, Pb, Zn	liquid	IRSA CNR 29/03 vol.1 n°3010°+3020
Hg	solid	EPA 1996 n°7471
	liquid	IRSA CNR 29/03 vol.1 n°3010A+3200 A2
Se	solid	EPA 1996 n°7741
	liquid	IRSA CNR 29/03 vol.1 n°3010A+3260 A
Cl <sup>-</sup>	solid	IRSA CNR Q.64/85 vol.3 n°13
	liquid	IRSA CNR 29/03 vol.2 n°4090
F <sup>-</sup>	solid	IRSA CNR Q.64/85 vol.3 n°14
	liquid	IRSA CNR 29/03 vol.2 n°4100B
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	solid	IRSA CNR Q.64/85 vol.3
	liquid	IRSA CNR 29/03 vol.2 n°4140A
pH	liquid	IRSA CNR 29/03 vol.1 n°2060
EC	liquid	IRSA CNR 29/03 vol.1 n°2030

## 2.4 Desorption model

Desorption is a surface process that leads to release of a molecule from solid surface to a fluid bulk. This can occur because of physical forces or by breaking chemical bonds between a molecule and adsorbent. Usually it is a reversible process (called adsorption), then it is responsible for transferring molecules from fluid to solid surface. Desorption can be described by the equations used in adsorption with some modifications. In most of the cases, the desorption and adsorption processes are described at the equilibrium by means of some equations that quantify the amount of substance attached on the surface given the concentration in the fluid (the reverse for desorption). These equations are called isotherms (the most famous are the Langmuir and the Freundlich equations, Figure 2.11) because of the dependence of their parameters on the temperature, which is one of the most important environmental factors affecting adsorption – desorption phenomenon. In this study, though, the dynamics of desorption are of greater importance. The assumption and methodology to derive the dynamic law for adsorption is similar to the theory of the two films used for absorption: in this case only one film is considered to separate the bulk of solution where adsorbate is uniformly diluted due to eddy diffusion, and the film near the surface of adsorbent, where only molecular diffusion occurs (Figure 2.12).

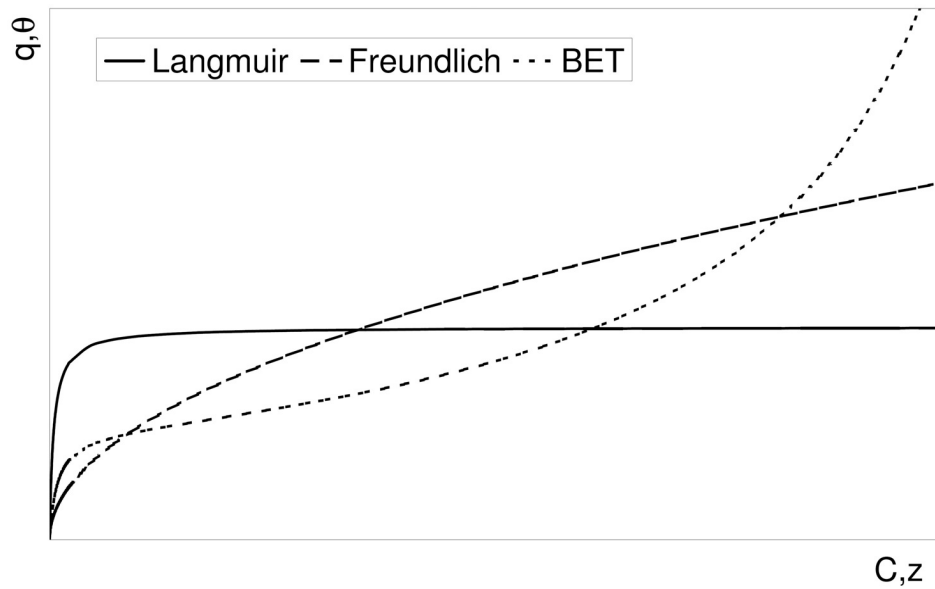


Figure 2.11. Isotherms of Langmuir (solid line), Freundlich (dashed) and BET (dotted). They describe the amount of adsorbate expressed in term of mass fraction  $q$  (or fraction of sites occupied  $\theta$  for BET) depending on its concentration  $C$ .

Mass transfer in the fluid film is described by the following equation:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = k_f \cdot \sigma \cdot (C_i - C) \quad (9)$$

where:

- $C$  = concentration at the liquid bulk at given time  $t$  (mg/l)
- $C_i$  = concentration at the interface at given time  $t$  (mg/l)
- $k_f$  = mass transfer coefficient in the fluid film (m/s)
- $\sigma$  = ratio between area and volume of adsorbent ( $m^{-1}$ )

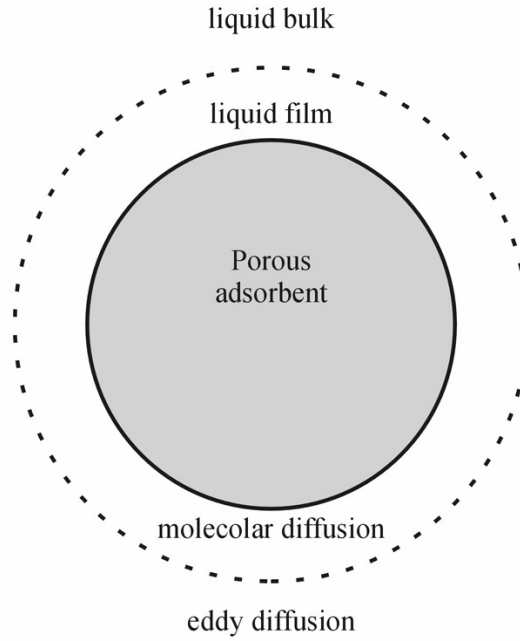


Figure 2.12. Conceptual model used to derive the equation of the dynamics of adsorption - desorption: a stagnant liquid (or gaseous) film, where only molecular diffusion occurs, surrounds a particle of porous adsorbent immersed in a liquid (or gaseous) bulk where concentration of solute is constant due to eddy diffusion (Artioli, 2008).

To simplify the solution of the system of the two mass transfer equations, the assumption can be made that also the solid particle behaves like if a solid film was present and so the following equation would also be true:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_s \cdot \sigma \cdot (q - q_i) \quad (10)$$

where:

$q$  = concentration of adsorbate in the solid volume at given time  $t$  ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )

$q_i$  = concentration at the interface at given time  $t$  ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )

$k_s$  = mass transfer coefficient in the solid ( $\text{m}/\text{s}$ )

$\sigma$  = ratio between area and volume of adsorbent ( $\text{m}^{-1}$ )

At the interface adsorbate in fluid and solid are at the equilibrium that for simplicity and with the constraint already mentioned is assumed linear, i.e.

$$q_i = m \cdot C_i \quad (11)$$

Equalizing mass transfer fluxes (no accumulation is permitted at the interface), it is possible to describe the flux of adsorbate that is released from the surface with the following equation:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left( \frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_s m} \right)^{-1} \cdot \sigma \cdot \left( \frac{q}{m} - C \right) \quad (12)$$

Given the assumed linear equilibrium, the equations can be rewritten as:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left( \frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_s m} \right)^{-1} \cdot \sigma \cdot (C^* - C) \quad (13)$$

where  $C^*$  is the concentration in liquid at the equilibrium (mg/l).

The solution to the above equation, given the fact that physical – chemical parameters of the system (temperature, pH, redox etc.) are constant, is the following:

$$C = C^* \cdot (1 - e^{-Kt}) \quad (14)$$

where,

$$K = \left( \frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_s m} \right)^{-1} \cdot \sigma \quad (15)$$

## **2.5 Laboratory scale washing test**

Once chemical-physical characterization of the waste samples was finished the results were compared to the studies made before (described in chapter 1). As the results of the characterization were similar to previously made studies were decided to adopt the optimal parameters (L/S ratio and contact time) for mechanical washing on pilot scale for all samples except for bottom ash for which lab scale washing test had to be done. Lab scale washing was performed by adding a representative quantity of sample (0.5 kgTS) in high density polyethylene (HDPE) bottles of 5 litres with 2.5 or 5 litres of distilled water added in order to have liquid-solid ratio of 5 and 10 l/kgTS respectively. Afterwards bottles were placed in agitation machine (Rotax 6.8) and left for agitation for 3, 6, 12, 24 and 48 hours at 20 rpm. After each washing was over the washed material was filtrated with a qualitative paper filter and analysis were made to establish the optimal L/S ratio and contact time. Measurement of DOC, pH and Electric Conductivity (EC) came out to be insufficient and so concentration of metals was also measured.

## **2.6 Pilot scale washing test**

To verify the effect of washing on pilot scale, washing was done in a concrete mixing machine (Figure 2.13) in which a considerable quantity of sample was put (approximately 5 kg) followed by adding respective quantity of water to achieve L/S ratio of 5. Time of washing and rotation speed were 6 hours and 26 rpm, respectively. Optimal conditions of washing test (time and L/S ratio) were established by previous studies (Cossu et al., 2010, Cossu et al., 2008). After washing solid sample was separated from liquid fraction (eluate) which was filtrated by a qualitative filter paper (with a pore diameter of 25-30  $\mu$ m), then filtrate would be stored at 6°C for further analysis.



Figure 2.13. Concrete mixing machine used for pilot scale washing procedure

Washings were done in an outside facility at ambient temperature (15-20°C) using distilled water, as liquid phase, without altering the pH.

After washing following parameters were analysed on the eluate:

- Total Organic Carbon (TOC);
- Total Kjeldahl Nitrogen (TKN);
- Ammonia ( $\text{NH}_3\text{-N}$ );
- Chemical Oxygen Demand (COD);
- Metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Zn) ;
- Chlorides ( $\text{Cl}^-$ );
- Fluorides ( $\text{F}^-$ );
- Sulphates ( $\text{SO}_4^{2-}$ );
- Electric conductivity (EC) and pH.

## 2.6 Column test

After being washed and separated from liquid fraction of the washing, sample would be packed in PVC transparent columns with an internal diameter of 10 cm and a height of 104 cm (Figure 2.14). The columns were closed with flanges sealed with an O-ring, and the flanges were kept together with stainless steel nuts and bolts. In upper flanges valves were installed to provide columns with water and to monitor the gas production. Down flanges were also equipped with valves for leachate collection. In order to avoid the obstruction of the valve for leachate collection a gravel filter (gravel size 20-40 mm; height 10 cm) was disposed in each column.

In order to provide simulation of a real landfill conditions, columns were placed in a thermostatic chamber with temperature being kept at 30°C.

For each sample were provided two separate columns with established aerobic condition in one and anaerobic in another. Aerobic condition for each column was made by inflection of air by air pump (max. delivery capacity 4 NI/h) in order to guarantee a concentration of oxygen more than 5%. Air bags were attached to each column in order to verify the aerobic and anaerobic condition by monitoring concentrations of oxygen and carbon dioxide on weekly basis.

Simulation of rainfall was made by adding water on daily basis to each column, to avoid formation of unsaturated zones and preferential pathways, a gravel layer was disposed above wastes and water was distributed through openings in the tubes placed in the top part of the columns. The leachate where collected weekly and for the analysis the L/S ratios of 1, 2, 3, 5, 10, 15 were taken into consideration.



Figure 2.14. Four out of the ten columns used in the study.

After the specific L/S ratio was reached leachate was collected in plastic HDPE vessels of 1 litre and stored at 5°C for further analyses. Analyses performed on the eluate of pilot scale washing (Paragraph 2.4) were also performed on the column leachate collected.

## ***ANALYTICAL METHODS***

The analyses carried out on the waste samples used in this study were carried out in the LISA (*Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale*/Laboratory of Environmental Sanitary Engineering) of the Department of Maritime, Environment and Geotechnologies of the University of Padova, Italy.

### ***3.1 Total solids (TS), Volatile solids (VS) and moisture***

The total solids content of a sample is the amount of material remained after drying of the raw sample at 105°C to constant weight. Before taking a sample, weight of the ceramic weighting dish ( $W_0$ ) was measured with precise analytical balance. After balances were tared, actual weight of a mixed, homogenised sample was measured ( $W_r$ ). Afterwards samples were placed in a convection oven for at least 12 hours. Being dried to constant weight samples were placed in a desiccator to cool down to ambient temperature. Then the oven-dried samples were weighted ( $W_{d1}$ ). Total solids were calculated using the following formula:

$$TS(\%) = \frac{W_{d1} - W_0}{W_r} \cdot 100 \quad (16)$$

The content of water in the sample (moisture) is:

$$U(\%) = 100 - TS \quad (17)$$

Volatile solids is a fraction of total solids, mainly of organic nature, that is transformed to gas form being heated from 105 to 550°C. In order to calculate volatile solids in a sample, the same sample that was used for total solids calculations was put in an oven at 550°C for approximately 3 hours. After that, sample was placed in a desiccator and weighted ( $W_{d2}$ ). Volatile solids were calculated, expressed as a percentage of total solids, by the following formula:

$$VS(\%TS) = \frac{W_{d1} - W_{d2}}{W_{d1} - W_0} \cdot 100 \quad (18)$$

### ***3.2 Respirometric Index (RI)***

Respirometric Index (RI), determined after 4 or/and 7 days, is expressed as  $\text{mgO}_2/\text{kg}_{\text{TS}}$ , and estimates the quantity of oxygen consumed by micro-organisms in order to degrade the organic substances available in a solid sample. This parameter has been proposed as standard method for estimation of biological stability of a waste. Biological stability indicates the condition in which,

providing that optimal conditions are established for microbiological activity to carry on in aerobic conditions, biodegradation processes are rather slowed down.

In the present study respirometric index of solid waste samples was determined using Sapromat apparatus model E. Static type method was used to obtain the index.

Representative quantity of sample (about 30g) was placed in a closed glass bottle connected to oxygen generator, having two electrodes of copper and platinum submerged in copper sulphate solution in the top part of the bottle. The oxygen generator is connected to a manometer: the negative pressure produced because of consumption of oxygen by micro-organisms present in solid sample causes raise of the manometer's meniscus which in its turn closes the electric contact which starts the oxygen generator. The oxygen generator keeps producing oxygen till the initial conditions of pressure are established.

To absorb carbon dioxide, produced by micro-organisms as respiration product, sodium hydroxide tablets were placed in each bottle in specific place under the tap. The quantity of oxygen produced and consumed is registered by a personal computer. Figure 3.1 shows the function scheme of Sapromat apparatus.

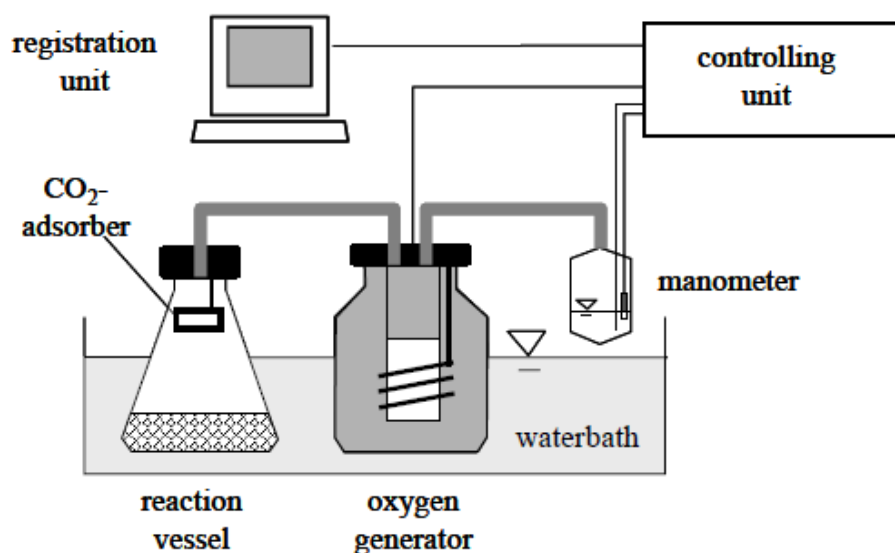


Figure 3.1. Principle set up of the Sapromat for the determination of Respirometric Index (RI).

### 3.3 Total Organic Carbon (TOC) and Dissolved Organic Carbon (DOC)

Total Organic Carbon (TOC) represents the total quantity of organic carbon available in a solid or liquid sample.

The determination of organic carbon was done according to the UNI EN 1484 method using a carbon analyser. The procedure includes reaction of a sample with air, or oxygen, in presence of a catalyst in a combustion tube followed by measure of carbon products with an infrared detector.

Solid samples, before being analysed, had to be dried in an oven at 105°C. Upon liquid samples, on the other hand, filtration with a qualitative paper filter had to be done in order to remove suspended particles which could block the combustion tube.

The same mechanism can be used to determine the Dissolved Organic Carbon (DOC) available in a liquid sample: by definition DOC represents the organic fraction in a sample which has been filtrated through a 0.45µm membrane (Figure 3.2).

In case of solid sample, TOC is expressed as percentage of carbon in dry substance; TOC as well as DOC, on the other hand, are expressed as concentration (mgC/l).

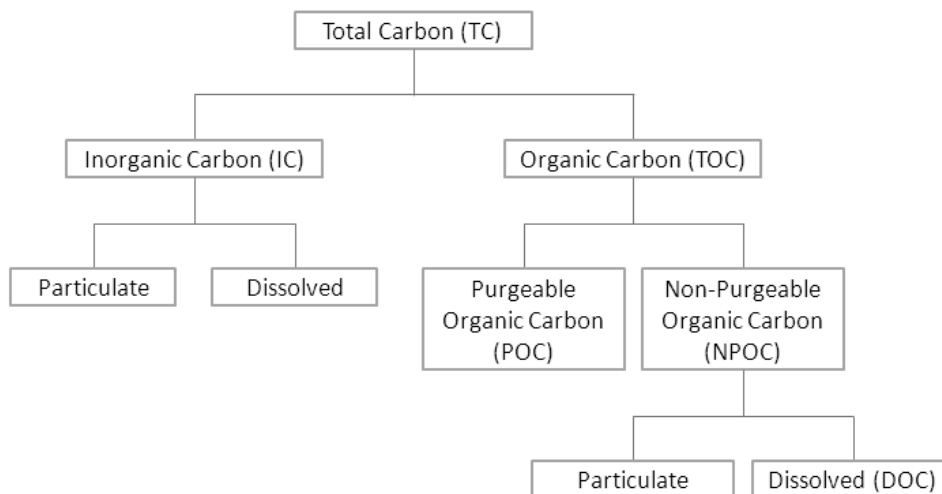
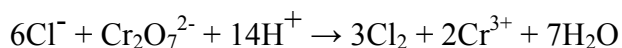


Figure 3.2. Scheme of relationship between carbon components

### 3.4 Chemical Oxygen Demand (COD)

COD parameter represents the quantity of oxygen needed for chemical oxidation of substances contained in a liquid.

Method used for determination of COD in this study includes usage of potassium dichromate ( $K_2Cr_2O_7$ ) as a strong oxidizing agent for organic and inorganic substances presented in the liquid sample, and acidic conditions needed are provided by sulphuric acid ( $H_2SO_4$ ) in presence of silver sulphate ( $Ag_2SO_4$ ) as a catalyst for the oxidation of short, straight chain organics and alcohols. Some samples may contain high levels of oxidizable inorganic materials which may interfere with the determination of COD. Because of its possible high concentration in most samples, chloride is often the most serious source of interference. Its reaction with potassium dichromate follows the equation:



Without adding any reagents the chloride ions would form chlorine compounds in the strong acid media used in the procedure. These chlorine compounds would oxidize the organic matter in the sample, resulting in a COD value lower than the actual value. This interference, for concentrations of chlorine lower than 1000 mg/l, can be eliminated by adding mercuric sulphate ( $HgSO_4$ ).

Because COD measures the oxygen demand of organic compounds in a sample of water, it is important that no outside organic material be accidentally added to the sample to be measured. To control for this, a so-called blank sample is required in the determination of COD. A blank sample is created by adding all reagents (e.g. acid and oxidizing agent) to a volume of distilled water. COD is measured for both the water and blank samples, and the two are compared. The oxygen demand

in the blank sample is subtracted from the COD for the original sample to ensure a true measurement of organic matter.

For all organic matter to be completely oxidized, an excess amount of potassium dichromate must be present. Once oxidation is complete, the amount of excess potassium dichromate must be measured to ensure that the amount of  $\text{Cr}^{3+}$  can be determined with accuracy. To do so, the excess potassium dichromate is titrated with ferrous ammonium sulphate  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2$  (known as Mohr's salt) until all of the excess oxidizing agent has been reduced to  $\text{Cr}^{3+}$ . Indicator Ferroin is added during this titration step as well. Once all the excess dichromate has been reduced, the Ferroin indicator changes colour from blue-green to reddish-brown. The amount of ferrous ammonium sulphate added is equivalent to the amount of excess potassium dichromate added to the original sample.

In a flask 20 ml of sample was added (if high value of COD was expected, sample would be diluted) followed by adding tip of spatula of mercuric and silver sulphate and 30 ml of sulphuric acid. Acceleration of oxidation process was made by heating the sample at  $105^\circ\text{C}$  for 2 hours. When samples were cooled down to ambient temperature few drops of Ferroin were added and titration of dichromate excess was performed using Mohr's salt also in the blank sample.

The calculation of COD, expressed as  $\text{mgO}_2/\text{l}$ , was made using the following equation:

$$\text{COD} = \frac{(A - B) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000}{V} \quad (19)$$

where:

- A = volume of Mohr's salt used in the blank sample (ml)
- B = volume of Mohr's salt used in the original sample (ml)
- N = normality of Mohr's salt's solution (eq/l)
- 8 = oxygen's atomic weight (g/eq)
- V = sample volume (ml)

### **3.5 Total Kjeldahl Nitrogen (TKN)**

TKN represents the sum of organic nitrogen compounds and ammonia nitrogen ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ) in a sample.

The titration method, to determine TKN, used in this study includes initial digestion at about  $370^\circ\text{C}$  of a representative quantity of a sample to which concentrated sulphuric acid (20-30 ml) was previously added. After being cooled down and diluted with distilled water, the digested sample was brought to alkaline pH by adding soda; the ammonia is distilled from an alkaline medium and absorbed in boric acid in presence of indicators mixture (methyl red and methylene blue at ratio of 2:1). The concentration of ammonia was then determined by titration with sulphuric acid solution (0.02 N or 0.1 N): the end of the titration procedure was considered when the colour of sample changed from typical after distillation – green to purple.

For a liquid sample concentration of nitrogen, expressed as  $\text{mgN/l}$ , is calculated using the following equation:

$$TKN = \frac{A \cdot N \cdot 14 \cdot 1000}{V} \quad (20)$$

where:

A = volume of sulphuric acid used for titration of sample (ml)

N = normality of sulphuric acid used for titration (eq/l)

14 = nitrogen atomic weight (gr/eq)

V = volume of sample used (ml)

For a solid sample concentration of nitrogen, expressed as mgN/kg<sub>TS</sub>, is calculated using the following equation:

$$TKN = \frac{A \cdot N \cdot 14 \cdot 1000}{P} \quad (21)$$

where P indicates the dry weight of sample used (g<sub>TS</sub>).

### 3.6 Metals

In order to measure metals' concentration in solid and liquid samples they had to be transformed in an acidic solution in which all the measured metals would be completely dissolved.

The preparation of a sample was different dependently on the kind of the sample:

in case of a liquid sample, representative quantity of a sample (generally 50 or 100 ml) was put into a flask to which a small quantity of concentrated sulphuric acid was added. Then flask was put into a digestion unit for 2 hours, followed by paper filter filtration and adding of distilled water to reach the initial volume of the sample.

in case of a solid sample, in contrary, a small amount of sample (generally 2 or 3 g) was taken to which was added some distilled water as well as aqua regia (*lat.* royal water), consisting of one part of nitric acid and three parts of hydrochloric acid. Again the flask with prepared sample was put into a digestion unit for 2 hours, followed by paper filter filtration and adding of distilled water to reach the volume needed (50 or 100 ml).

To determine most of the metals' concentration on the acidic digested samples an inductively coupled plasma optical emission spectrophotometer (ICP-OES) was used. On the other hand for trace metals (As, Hg, Se) atomic absorption spectrophotometer (ASS) was used.

The results for solid samples obtained from the spectrophotometers were expressed as mg/kg<sub>TS</sub> and interpreted using the following equation:

$$C_{\text{met}} = \frac{\alpha \cdot V}{P} \quad (22)$$

where:

- $\alpha$  = reading of the spectrophotometer (ppm)  
 $V$  = volume reached after digestion (ml)  
 $P$  = weight of the sample analysed expressed in total solids ( $g_{TS}$ )

### 3.7 Chlorides

For measuring chlorides the titration method is used, which is based on precipitation of chloride ions ( $Cl^-$ ), available in a liquid sample, with silver nitrate solution in presence of potassium chromate as indicator. After adding the titration reagent we observe the precipitation of chlorides in silver chloride form: the process can be considered finished when the solution stops being transparent and obtains red colour as the result of precipitation of silver chloride.

The procedure includes adding to a 250 ml flask a representative quantity of sample (usually 50ml) followed by adding 1 ml of potassium chromate and titration by the silver nitrate solution 0.1 N with continuing agitation of the sample.

The concentration of chloride, expressed in mg/l, can be calculated using the following equation:

$$[Cl] = \frac{A \cdot N \cdot 35.457 \cdot 1000}{V} \quad (23)$$

where:

- $A$  = volume of silver nitrate used for titration (ml)  
 $N$  = normality of silver nitrate solution (eq/l)  
 35.457 = chloride atomic weight (g/eq)  
 $V$  = volume of the sample (ml)

### 3.8 Fluorides

Fluorides were measured in the samples using potentiometric method: using a fluoride ion selective membrane electrode (ISE). A Nernst-like relationship established between the fluoride ion concentration  $[F^-]$  and the potential of the ISE. This relationship, which was established via calibration, makes it possible to determine the desired fluoride ion concentration from the measured potential of the ISE.

For each 10 ml of the sample 5 ml of the TISAB (Total Ionic Strength Buffer) was added in order to regulate the pH of the solution (method is sensitive for low and high pH levels). After adding the TISAB solution both electrodes (ISE and reference electrode) were submerged into the sample and the fluorides concentration was measured.

### **3.9 Sulphates**

The sulphates' measuring is based on turbidimetric method: sulphate ion is precipitating in acidic environment with barium chloride ( $\text{BaCl}_2$ ).

The procedure includes placing a sample, as it is or diluted, into a flask then adding 10 ml of the solution of glycerine and sodium chloride (at 2:1 ratio) followed by adding 5 ml of barium chloride. Prepared samples then analysed using spectrophotometer at 420 nm wave length. Finally absorption values are interpreted into concentration of sulphates ( $\text{mgSO}_4^{2-}/\text{l}$ ) through the calibration curve.

### **3.10 pH**

Measuring of pH was carried out using a pH-meter. Before each cycle of analysis calibration, with solutions of known pH values, of the instrument had to be done (usually solutions of pH 4 and 7 were used for calibration).

## RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1 Composition characterization

Results of the composition characterization for the five waste samples analysed are presented in the Figures 4.1-4.5. Analytical data on composition of each sample is included in the appendix (A).

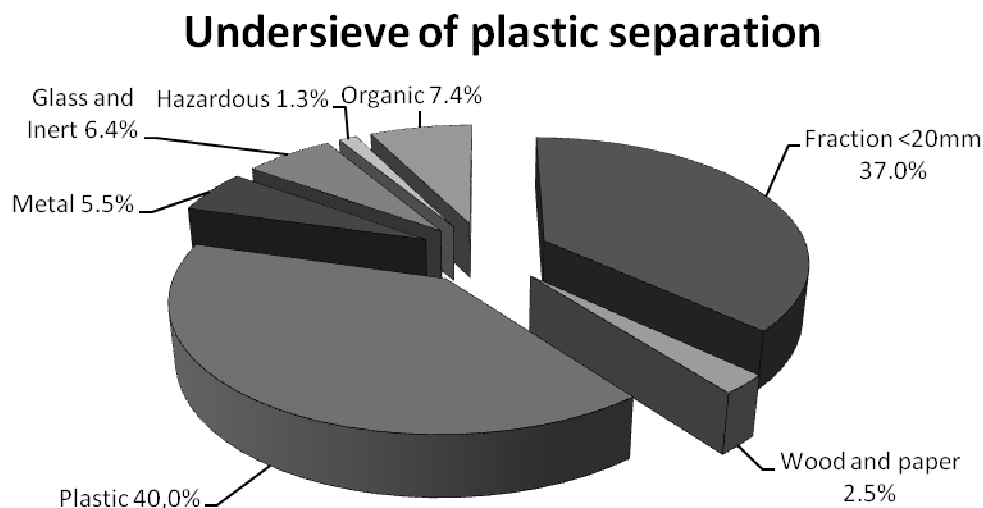


Figure 4.1. Composition characterization of the under-sieve of plastic separation sample, expressed as percentage of weight.

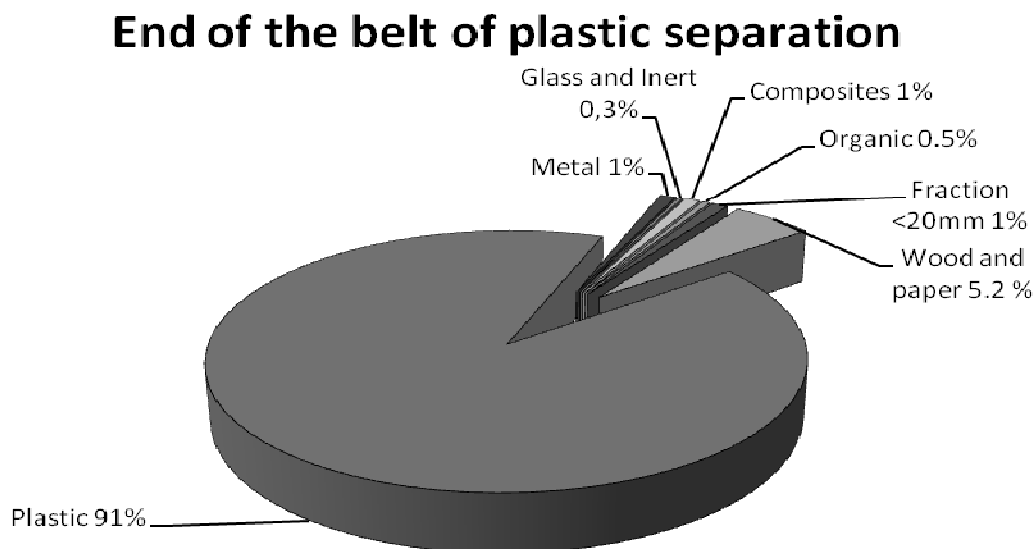


Figure 4.2. Composition characterization of the end of the belt of plastic separation sample, expressed as percentage of weight.

### Mechanical-biological treatment residue

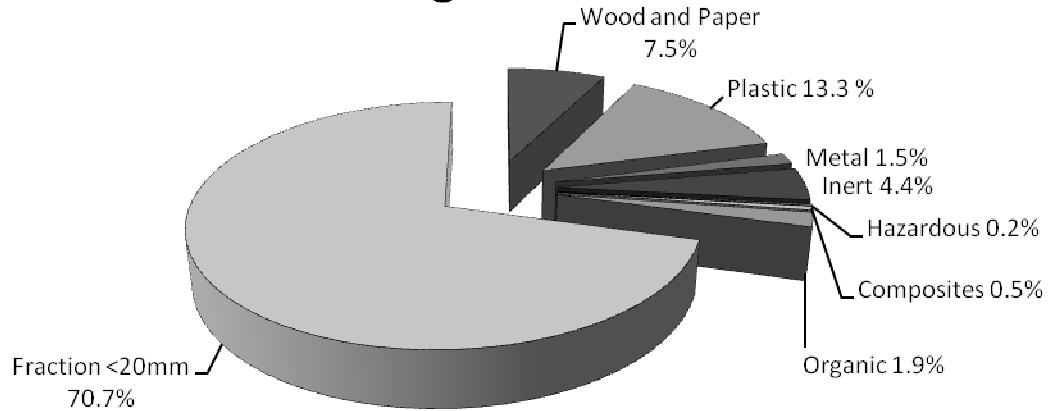


Figure 4.3. Composition characterization of the mechanical-biological treatment residue sample, expressed as percentage of weight.

### Automotive shredder residue

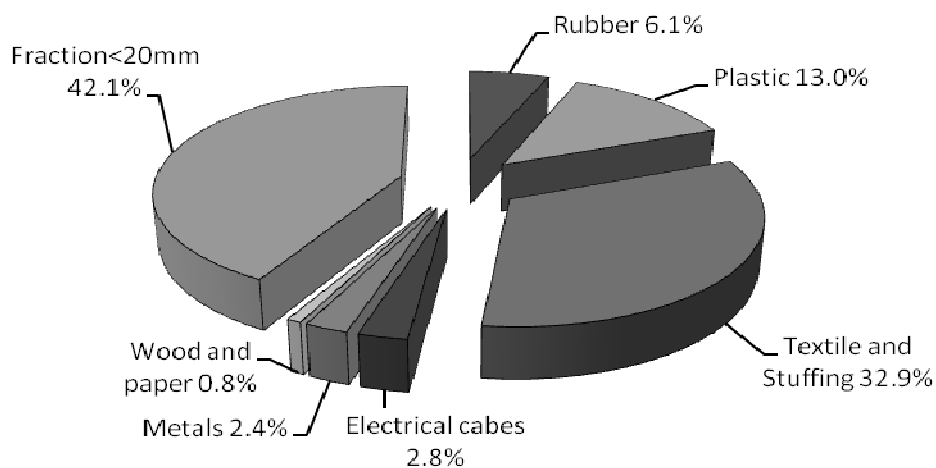


Figure 4.4. Composition characterization of the automotive shredder residue sample, expressed as percentage of weight.

### Bottom ash

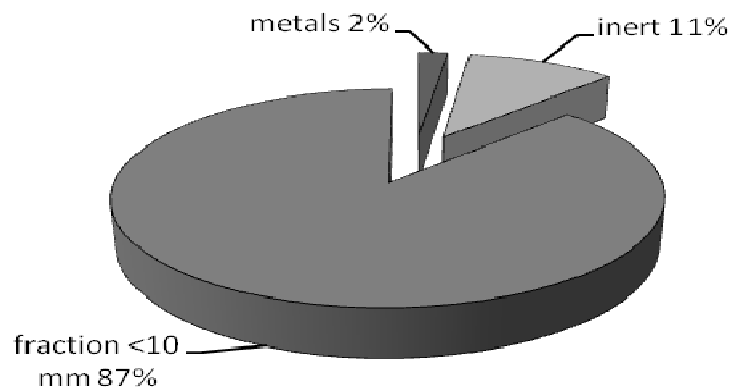


Figure 4.5. Composition characterization of the bottom ash sample, expressed as percentage of weight.

Fraction less than 20 mm (10 mm in case of bottom ash) is considered as a separate category due to small dimension of material and inability of additional classification. This category, generally, represents a large part of a waste sample due to waste pre-treatment, except for end of the belt of plastic separation, which nature implies presence of bulky material rather than fine fraction.

Plastic dominates in US and EB composition due to the nature of the samples, EBs 91% of non-recyclable plastics make incineration, for this fraction, a considerable option. Presence of organic fraction (7.5%) and fine fraction (37%) is the main reason why US does not undergo further plastic separation and is being rejected. Metals in US (5.5%) are mostly represented by cables and smashed electronic equipment, whereas in EB (1%) it is only aluminium packaging.

As mechanical-biological treatment product (or a by-product) should have a soil-like properties, MBTs >70% of fine fraction was expected. Plastic content of MBT (13%) is mostly due to the non-biodegradable plastic bags used for waste collection.

ASR sample is represented mostly by the fine fraction (42%), due to the shredding, and the textiles and stuffing fraction (33%), due to the high quantities of non-recyclable car seat filling and cover. Although metals (2.4%) and electric cables (2.8%) make just a little more than 5% of the composition, the variety of these fractions (different kinds of metals) as well as their leachability are of a particular concern.

Although incineration of solid waste is well known for converting waste to ashes and BA is represented almost entirely by the fine fraction (87%), non-combustible materials, such as metals (2%) and inert materials (11%), are also present.

## 4.2 Waste characterization

### 4.2.1 Physical-chemical characterisation of raw waste samples

The results related to the characterization of raw waste sample are reported in Table 4.1.

Table 4.1. Chemical-physical characterisation of raw waste samples: undersieve material from separation of plastics plant (US), residues obtained at the end of the plastic separation plant (EB), residues from mechanical-biological treatment plant (MBT), automotive shredder residues (ASR), bottom ash from waste incineration plant (BA).

Parameter	Unit	US	EB	MBT	ASR	BA
TS	$g_{TS}/g_{TQ}$	0.89	0.98	0.75	0.87	0.74
VS	$g_{VS}/g_{TS}$	0.67	0.97	0.44	0.67	0.04
TOC	$g_C/g_{TS}$	0.60	0.75	0.32	0.59	0.03
RI <sub>7</sub>	$mgO_2/kg_{TS}$	4.6	0.6	15.3	6.3	1
TKN	$g_N/kg_{TS}$	6.5	1.4	10.9	19.8	0.5
As	$mg/kg_{TS}$	0.40	0.05	0.30	<0.04	0.63
Ba	"	25.7	23.6	130	1363	1473
Cd	"	2.10	0.28	0.51	3.63	0.78
Cr	"	9.35	4.60	177	88	413
Cu	"	200	16.4	604	10574	6029
Hg	"	0.33	0.18	2.06	0.39	0.76
Mo	"	0.85	3.03	7.84	15.9	50.5
Ni	"	7.25	1.35	79.9	72.6	337
Pb	"	14.2	7.92	281	1332	1115
Se	"	0.07	0.01	0.05	0.10	<0.01
Zn	"	166	19.7	606	3946	4516

The samples were characterized by low moisture levels in particular the residues of plastics and the automotive shredder residues, the higher content of moisture was found for the mechanical biological treated waste, the high value of water content in bottom ash sample is due to the quenching process and the storage environmental conditions in the thermal treatment plant, low Volatile Solids content (Table 4.1) indicates that water present in the sample was rather external humidity than samples moisture.

The highest Total Organic Carbon (TOC) content (75% of dry weight) was for the sample collected at the end of the plastic separation process. The screened material, ASR and under sieve of plastic separation process featured TOC values equal to 60% in weight of dry matter. The lowest value, as expected, was referred to bottom ash (0.03%).

Values revealed for seven day respirometric index (RI<sub>7</sub>) indicated low biological activity for all materials. The highest value was 15  $mgO_2/kg_{TS}$  related to MBT which was also expected as the sample, collected from the plant at the beginning of the maturation phase, was still undergoing biological degradation.

The presence of nitrogen in wastes was mainly due to the widespread use of polyurethane plastics in industrial manufacturing (insulating foams, fillings, packaging, etc), to protein material and to

humic substances: the highest TKN content, corresponding to about 2% of dry weight, was obtained for the ASR sample, whilst the lowest value was observed in BA sample (0.05% of dry weight).

The highest quantities of metals were obtained for copper and zinc. Concentrations determined in ASR sample were approx. 10574 mg/kg<sub>TS</sub> and 3946 mg/kg<sub>TS</sub>, respectively, corresponding to approximately 1% and 0.4% dry weight: this was due to the fact that copper is present in electric wires whilst zinc is used as an additive in several types of rubber and as a pigment in paints. Copper and zinc concentrations exceeding 6000 and 4500 mg/kg<sub>TS</sub> were also obtained in the bottom ash, bibliography review showed that Zn and Cu concentrations in bottom ashes vary greatly mainly due to composition differences in the solid waste incinerated (Polettini and Pomi, 2004, Yamaguchi et al., 2004, Chimenos et al., 1999). In MBT residue were obtained a significant concentration of lead (281 mg/kg<sub>TS</sub>) and as well as copper and zinc (about 600 mg/kg<sub>TS</sub>). This could be caused by the presence wastes collected from urban road dust, characterised by a significant heavy metal content (Charlesworth et al., 2003; Wei and Yang, 2009). Giving the low concentration of trace metals (As, Hg, Se) in the raw waste composition and their low solubility in water, decision was made not to include these metals in further study analyses.

In order to examine the degradation processes occurring in solid waste samples before and after washing respirometric indexes (7 days) were calculated on raw and washed samples. Results indicate that the inhibiting factors for microbiological activity in solid samples were moisture and organic substance content (temperature was not altered during the experiment). After washing, consumption of oxygen increased two and four times for US and EB, 8.1 mgO<sub>2</sub>/kg<sub>TS</sub> and 2.7mgO<sub>2</sub>/kg<sub>TS</sub> respectively, indicating that the moisture was the limiting factor for these samples. On the other hand, MBT, ASR and BA samples showed a slight decrease of oxygen consumption after washing indicating the organic substance content as the limiting factor of the microbiological activity (13.5 mgO<sub>2</sub>/kg<sub>TS</sub>, 1.6 mgO<sub>2</sub>/kg<sub>TS</sub> and 0.7 mgO<sub>2</sub>/kg<sub>TS</sub>, respectively). This observation can reflect another positive aspect of washing as a pre-treatment method, as some washed samples packed in the columns would have higher degradation rates due to the increase of moisture.

#### 4.2.2 Results of leaching batch test

The concentrations obtained for parameters measured in batch leaching tests carried out on the waste samples studied are reported in Table 4.2.

DOC concentrations obtained in eluates from all wastes studied exceeded or are close to limits established for disposal in hazardous waste landfills except for bottom ash. However, under sieve and end of the belt of plastic separation process and mechanical biological pre-treated waste are considered likened to municipal solid waste and as a consequence are not subject to legislation limits and no analytical characterisation is required before landfilling.

The highest COD values were obtained in eluate from the MBT (approx. 1350 mgO<sub>2</sub>/l) and US (approx. 1000 mgO<sub>2</sub>/l) samples, whilst the lowest concentrations, approx. 90 mgO<sub>2</sub>/l, were obtained for BA residues.

TKN content was higher in eluates from MBT residues (105 mgN/l), whilst lower concentrations were observed in ASR and BA eluate, 8.4 mgN/l and 7.8 mgN/l, respectively. On comparing the results obtained with those pertaining to solid content, it can be seen that nitrogen detected in the ASR sample was almost completely unleachable, being largely present as a component of polyurethane plastics. On the contrary, nitrogen present in US, EB and MBT was increasingly leachable, being present as largely soluble proteins or humic substances. Values obtained for BA of physical-chemical characterization, as well as of leaching test, indicate presence of organic matter

which has not been totally mineralized by incineration, previous studies have shown similar results (Zhang et al., 2004).

With regard to metals, the highest concentrations were detected for zinc (2.28 mg/l in eluate from ASR and about 1.5 mg/l in eluate from US and MBT residues) and copper (0.46 mg/l in eluate from BA and 0.34 mg/l in eluate from MBT residues). In eluates from MBT nickel concentrations of 0.36 and a chromium concentration of 0.32 mg/l were also obtained. Metal concentrations measured in ASR eluate were generally low and complied with limits established for landfill disposal of inert wastes except for zinc, this metal however was under the limit for non hazardous waste.

The highest concentrations of chlorides, 674 mg/l and 443 mg/l, were detected in eluate from MBT and BA residues, respectively.

Highest electric conductivity (EC) values were measured for MBT and BA, 4.2 and 3.2 mS/cm, respectively. High values of EC can be correlated with the high concentration of chlorides, metal ions as well as with presence of ionized suspended particles (Prieto et al., 2000).

Table 4.2. Results of leaching batch test of raw waste samples compared to limits established by Italian law for landfilling of wastes.

Parameter	Unit	US	EB	MBT	ASR	BA	LANDFILLING LIMITS		
							Inert Waste	Non-hazardous Waste	Hazardous Waste
DOC	mg <sub>C</sub> /l	578	261	623	94.6	30.6	50	80	100
COD	mg <sub>O2</sub> /l	977	480	1342	231	89	-	-	-
TKN	mg <sub>N</sub> /l	50	25	105	8.4	7.8	-	-	-
NH <sub>3</sub> -N	"	28.5	6.7	24.3	1.7	1.6	-	-	-
Ba	"	0.08	0.09	0.14	0.27	0.14	2	10	30
Cd	"	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	0.004	0.02	0.2
Cr	"	0.02	0.02	0.32	<0.02	0.07	0.05	1	7
Cu	"	0.17	0.18	0.34	0.19	0.46	0.2	5	10
Mo	"	<0.02	0.02	0.07	0.04	0.17	0.05	1	3
Ni	"	0.20	<0.04	0.36	0.10	<0.04	0.04	1	4
Pb	"	<0.06	<0.06	0.12	<0.06	<0.06	0.05	1	5
Zn	"	1.51	0.51	1.46	2.28	0.38	0.4	5	20
Cl <sup>-</sup>	"	195	124	674	94	443	80	1500	2500
F <sup>-</sup>	"	0.18	0.17	0.12	0.19	0.12	1	15	50
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	"	429	3	114	43	28	100	2000	5000
EC	mS/cm	2	0.9	4.2	0.5	3.2	-	-	-
pH	-	7.6	7.5	7.6	7.8	11.4	-	-	-

### 4.3 Waste washing efficiency

#### 4.3.1 Results of leaching batch test after washing treatment

The removal efficacy obtained following application of pilot scale washing test ( $t = 6$  hours,  $L/S = 5$  l/kgTS) of waste examined was calculated by comparing concentrations detected in eluates from batch leaching tests carried out on both raw and treated wastes (Table 4.2 and Table 4.3).

Table 4.3. Results of leaching batch test of washed waste samples compared to limits established by Italian law for landfilling of wastes.

Parameter	Unit	US	EB	MBT	ASR	BA	LANDFILLING LIMITS		
							Inert Waste	Non-hazardous Waste	Hazardous Waste
DOC	mg <sub>C</sub> /l	114	22	215	35	24	50	80	100
COD	mg <sub>O<sub>2</sub></sub> /l	139	58	563	101	36	-	-	-
TKN	mg <sub>N</sub> /l	<5	<5	27	<5	<5	-	-	-
NH <sub>3</sub> -N	"	1.6	0.8	5.0	1.4	<0.2	-	-	-
Ba	mg/l	0.07	0.04	0.06	0.21	0.18	2	10	30
Cd	"	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	0.004	0.02	0.2
Cr	"	0.01	<0.01	0.11	<0.01	0.02	0.05	1	7
Cu	"	0.03	0.01	0.15	0.04	0.22	0.2	5	10
Mo	"	<0.01	<0.01	0.02	0.02	0.06	0.05	1	3
Ni	"	0.04	<0.02	0.14	0.02	<0.02	0.04	1	4
Pb	"	<0.03	<0.03	0.10	<0.03	0.08	0.05	1	5
Zn	"	0.14	0.06	0.84	0.43	0.04	0.4	5	20
Cl <sup>-</sup>	"	78	71	301	47	121	80	1500	2500
F <sup>-</sup>	"	0.04	0.03	0.08	0.08	0.07	1	15	50
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	"	44.5	0.4	61.5	11.8	10.6	100	2000	5000
EC	mS/cm	0.6	0.2	1.4	0.2	0.9	-	-	-
pH	-	8.2	7.5	8.2	7.5	11.4	-	-	-

#### 4.3.2 Removal efficiency of washing in leachable fraction

Removal percentages obtained for the more significant parameters analysed are illustrated in Table 4.4.

Removal efficacy for TKN was particularly significant: for the under-sieve and the end of belt samples from the plastic separation process the concentration of this parameter present in eluates from batch leaching tests was decreased following treatment, from a value of 50 mgN/l and 25 mgN/l, respectively to a value of <5 mgN/l.

DOC removal efficacy ranged from 20% for BA and 92% for end of the belt from plastic separation. DOC leachable fraction removal was also considerable for under-sieve sample (86%). DOC removal revealed for ASR waste reached 63%, with a decrease of concentration in eluates

from batch leaching tests from about 95 mg/l to 35 mg/l after washing. A similar decrease would be sufficient to allow the disposal of ASR in a landfill for inert wastes.

Removal percentages obtained for COD are comparable to those obtained for DOC.

With regard to the heavy metal content, in all samples investigated copper, nickel and zinc concentrations in eluates obtained from batch leaching tests following washing were significantly lower, the decrease of leachable fraction was more than 80% in almost all sample. Removal percentages for other metals analysed varied according to type of waste: e.g. the removal efficacy for lead ranged from 16% (MBT residues) and 100% (under-sieve and end of the process of plastic separation).

Although concentration of fluorides in leaching test on raw waste samples did not exceed quality standards for drinking water set by World Health Organization (WHO, 1985) considerable removal was observed for all samples ranging from 33% to 82% (corresponding to MBT and EB, respectively).

Efficiency of electric conductivity decrease can be considered a relative indicator of liquid purification, as its decrease means removal of metallic ions, salts and ionized particulate matter. All the waste samples showed considerable efficiency of EC removal from 54% to 79% for ASR and EB, respectively.

Table 4.4. Percentage of removal for the more significant parameters analysed obtained by comparison from leaching tests batch of raw and washed waste.

Parameter	US	EB	MBT	ASR	BA
TKN	>90%	>80%	75%	>38%	>38%
NH <sub>3</sub> -N	94%	88%	79%	18%	>87%
COD	86%	88%	58%	56%	60%
DOC	86%	92%	65%	63%	20%
Ba	14%	60%	56%	24%	n.c.
Cd	96%	n.c.	n.c.	79%	n.c.
Cr	36%	95%	65%	71%	67%
Cu	83%	93%	57%	80%	52%
Mo	28%	80%	71%	54%	64%
Ni	80%	80%	61%	77%	n.c.
Pb	n.c.	n.c.	16%	50%	n.c.
Zn	91%	88%	43%	81%	88%
Cl <sup>-</sup>	60%	64%	55%	50%	73%
F <sup>-</sup>	78%	82%	33%	58%	42%
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	90%	89%	46%	72%	62%
EC	71%	79%	66%	54%	72%

n.c.: non-calculable value.

#### 4.4 Waste washing eluate characterization

Table 4.5 shows concentrations obtained for the various parameters analysed in eluates originating from washing tests. These concentrations were compared with limits for emission into sewerage systems established by Italian Law 152/06.

US has the highest organic substance emission into the washing eluate, COD more than 4700 mgO<sub>2</sub>/l, TKN 288 mgN/l and TOC higher than 1000 mgC/l which can be explained by presence of fine, readily degradable, particulate fraction in the waste fraction composition. MBT has lower, but still significant, levels of TKN, TOC and COD emissions (231 mgN/l, 838 mgC/l and 4174 mgO<sub>2</sub>/l, respectively). BOD<sub>5</sub> values for US and MBT (359 mgO<sub>2</sub>/l and 1000 mgO<sub>2</sub>/l) indicate that the biggest part of oxidizable material in these fractions are non-biodegradable.

As metals are not greatly desorbed at the conditions provided for washing test (temperature, pressure, pH), concentrations in the eluates varied greatly depending also on the concentration of particular metal in the solid matrix. From less than 0.006 mg/l (for Cd of BA, ASR, MBT, US) to 9.07 mg/l (for Zn of US).

The results obtained indicate how, in the case of full-scale application, eluates obtained from the washing of wastes should be treated prior to release into the sewerage network.

Table 4.5. Concentrations of parameters analysed in eluates obtained from washing tests (t=6 hours, L/S=5 l/kgTS), compared with limit values established by Law 152/06 for emission into the municipal sewerage system. Values exceeding the above limits are reported in light grey.

Parameter	Unit	US	EB	MBT	ASR	BA	Limits for emission
TKN	mgN/l	288	118	231	11.8	12.0	≤ 30 (as ammoniac N)
NH <sub>3</sub> -N	"	21.8	13.4	53.7	5.10		≤ 30 -
COD	mgO <sub>2</sub> /l	4741	4573	4174	515	191	≤ 500
TOC	mgC/l	1073	506	838	191	96	-
BOD <sub>5</sub>	mgO <sub>2</sub> /l	359	90	1000	30	-	≤ 250
As	mg/l	0.016	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	≤ 0.5
Ba	"	0.13	0.59	0.76	0.39	0.07	-
Cd	"	<0.003	0.007	<0.003	<0.003	<0.003	≤ 0.02
Cr	"	0.05	1.60	0.50	<0.02	0.05	≤ 4
Cu	"	0.37	0.65	1.16	0.19	0.80	≤ 0.4
Hg	"	0.012	0.007	0.005	0.006	0.098	≤ 0.005
Mo	"	0.02	0.03	0.10	0.06	0.17	-
Ni	"	0.28	0.08	0.48	0.15	< 0.02	≤ 4
Pb	"	0.09	0.28	0.49	0.35	0.06	≤ 0.3
Se	"	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	≤ 0.03
Zn	"	9.06	4.12	1.83	4.08	0.18	≤ 1.0
Cl <sup>-</sup>	"	301	266	1206	95	745	-
F <sup>-</sup>	"	0.22	0.53	0.20	0.25	<0.05	≤ 12
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	"	833	9	1190	112	19	≤ 1000
EC	mS/cm	3.3	1.6	6.7	0.7	4.5	-
pH	-	5.9	6.2	7.5	6.9	11.7	5.5-9.5

#### 4.5 Columns test

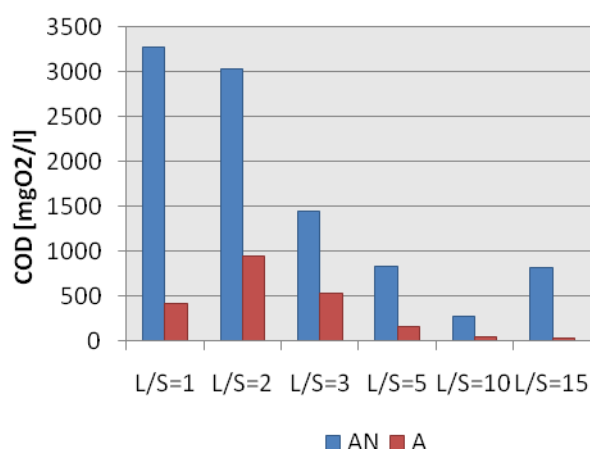
The long-term pollution potential of a landfill is determined by the residual concentrations of compounds present in leachate. The longest lasting environmental impacts of a landfill are caused by the presence of ammoniac nitrogen in leachate (Butti & Cossu, 2010); on the contrary, several studies have demonstrated that metals reach environmentally sustainable concentrations in leachate over long periods (Revans et al., 1999).

The quality of leachate in aerated and not aerated column after washing pre-treatment may be evaluated by comparing the time trends obtained for macro parameters as COD, TOC and TKN concentrations (Figure 4-6). Analytical data on parameters concentration in the column leachate is presented in Appendix B (Table 6-10).

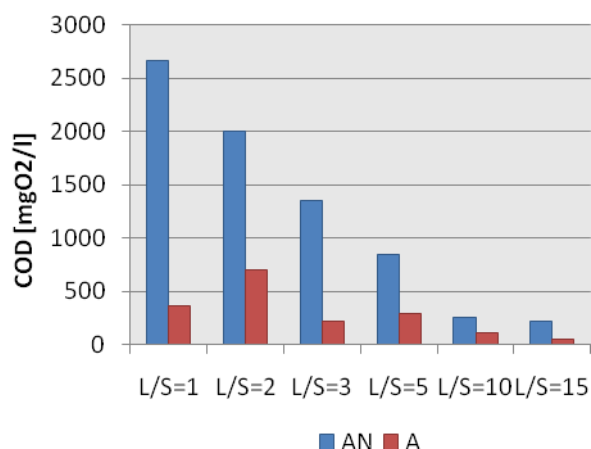
Although there is no linear relationship between TOC and COD, experimental experience show that COD tends to follow the TOC trend for some, but not all, wastewaters (Stevens et al., 2005, Aziz and Tebbutt, 1979) as the reduction of organic matter results in lowering the oxygen consumption for oxidation. As can be seen from Figures 4-5 the above statement is verified by the present study. COD as well as TOC (Figure 5) show significant reduction trend for all samples with emphasised difference between aerobic and anaerobic columns. Higher degradation rates and oxidation of organic matter, as carbon dioxide, in aerobic columns have as the result lower presence of organic substances in the leachate. On the other hand, anoxic conditions in anaerobic columns result in higher content of oxidizable organic matter in leachate and so in higher COD values. US, for example, for anaerobic column showed reduction of COD from more than 3000 mgO<sub>2</sub>/l to less than 200 mgO<sub>2</sub>/l through the experimentation period, whereas for aerobic column even the initial COD values were much lower and showed reduction from 418 mgO<sub>2</sub>/l to 33 mgO<sub>2</sub>/l.

BA leachate showed the lowest, but still considerable, concentration regarding TOC (and COD subsequently) among the other waste fractions, which indicates that during the incineration of MSW the organic components are not completely mineralised, and small proportion remains in bottom ash. Even having such a low TOC values (less than 60 mgC/l) leachate from aerobic column showed lower concentrations in organic matter due to higher degradation rates in aerobic conditions.

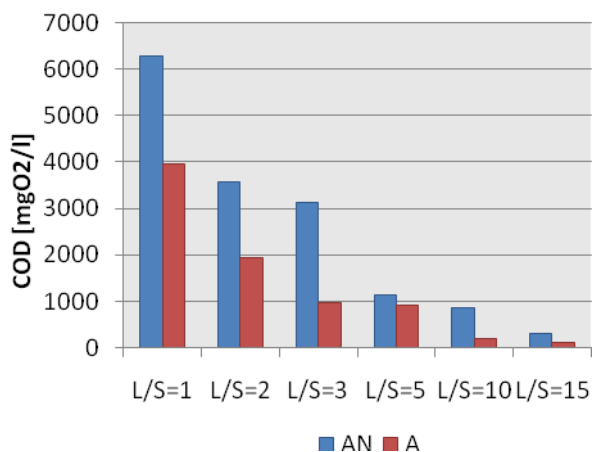
a)



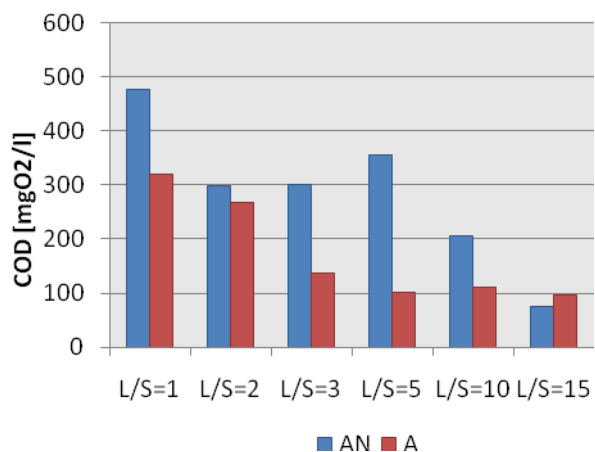
b)



c)



d)



e)

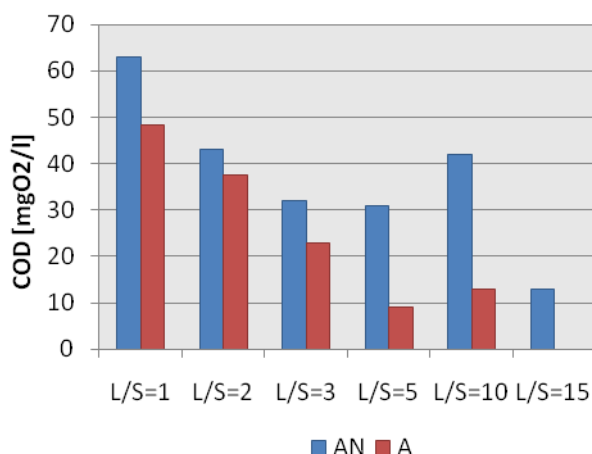
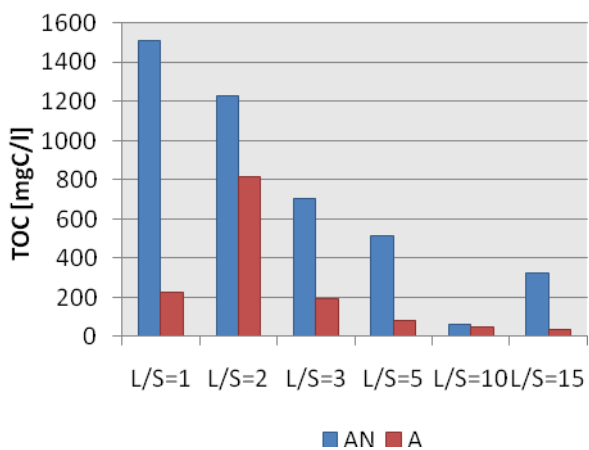
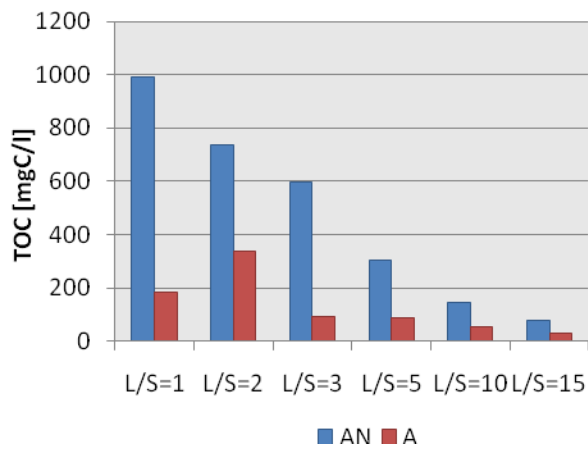


Figure 4.6. COD concentration in column leachate (A-Aerobic, AN-Anaerobic): undersieve material from separation of plastics plant (a), residues obtained at the end of the plastic separation plant (b), residues from mechanical-biological treatment plant (c), automotive shredder residues (d), bottom ash from waste incineration plant (e).

a)



b)



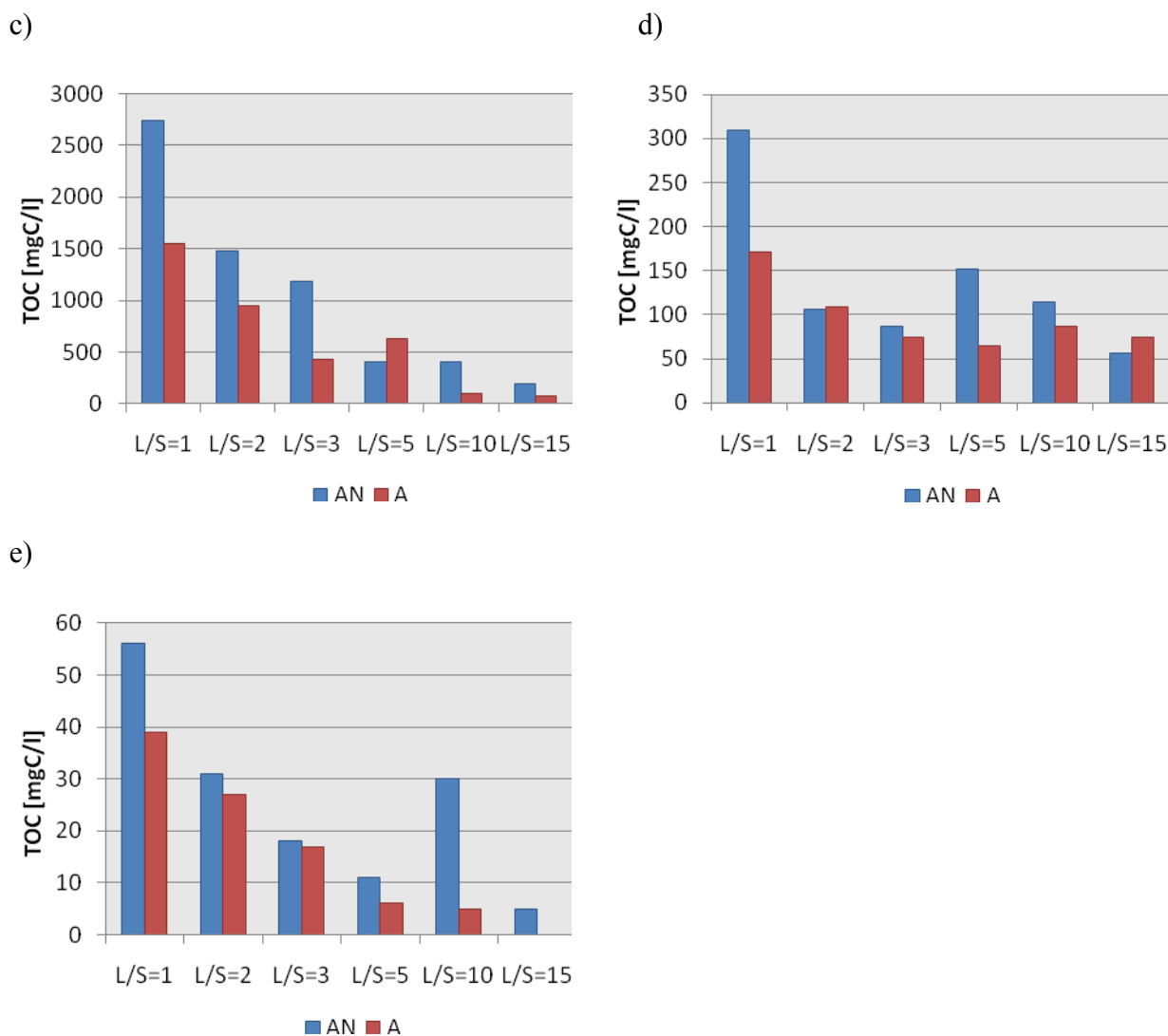


Figure 4.7. TOC concentration in column leachate (A-Aerobic, AN-Anaerobic): undersieve material from separation of plastics plant (a), residues obtained at the end of the plastic separation plant (b), residues from mechanical-biological treatment plant (c), automotive shredder residues (d), bottom ash from waste incineration plant (e).

The TKN concentrations in general were found quite low in the leachate, mainly due to the low concentration of leachable fraction containing nitrogen in the waste fractions and due to the high efficiency in TKN removal by washing pre-treatment. As a result of decomposition of organic matter containing nitrogen,  $\text{NH}_3$  is produced, which is converted into nitrates and nitrites through nitrification process occurring in aerobic conditions. From the figures 5-8 can be seen that only EB column leachate showed lower TKN in aerobic column, supporting the previous statement, whereas the rest of the waste fractions showed no constant correlation between aerobic and anaerobic columns. On the other hand, ammonia concentrations (Appendix B) measured using more precise spectrophotometric method, clearly showed lower concentrations of ammonia in aerobic column leachate.

The graphs obtained for ASR and BA are not illustrated as TKN concentrations measured in eluates from column leaching tests were below detection limit ( $< 5\text{mg/l}$ ).

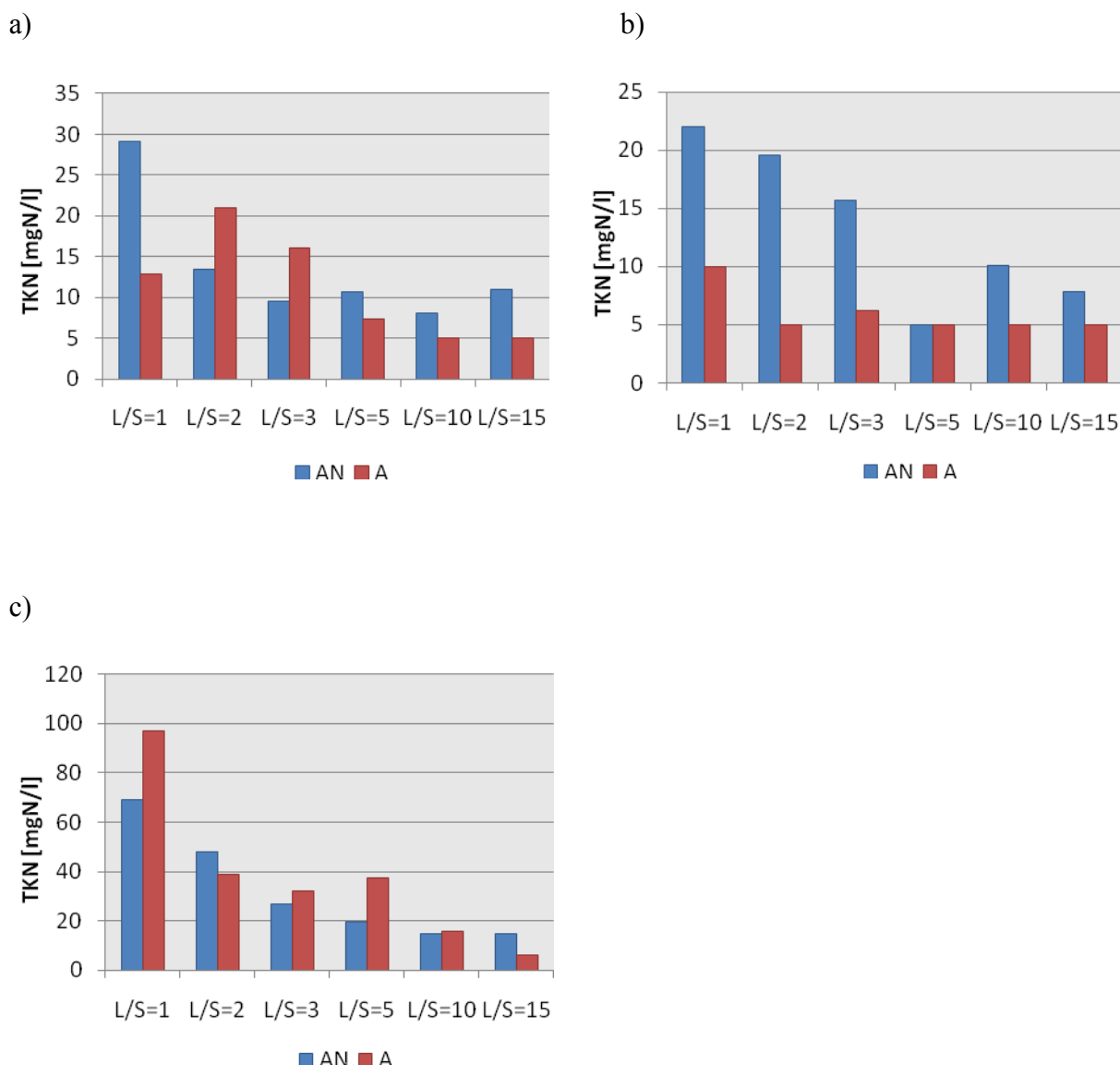
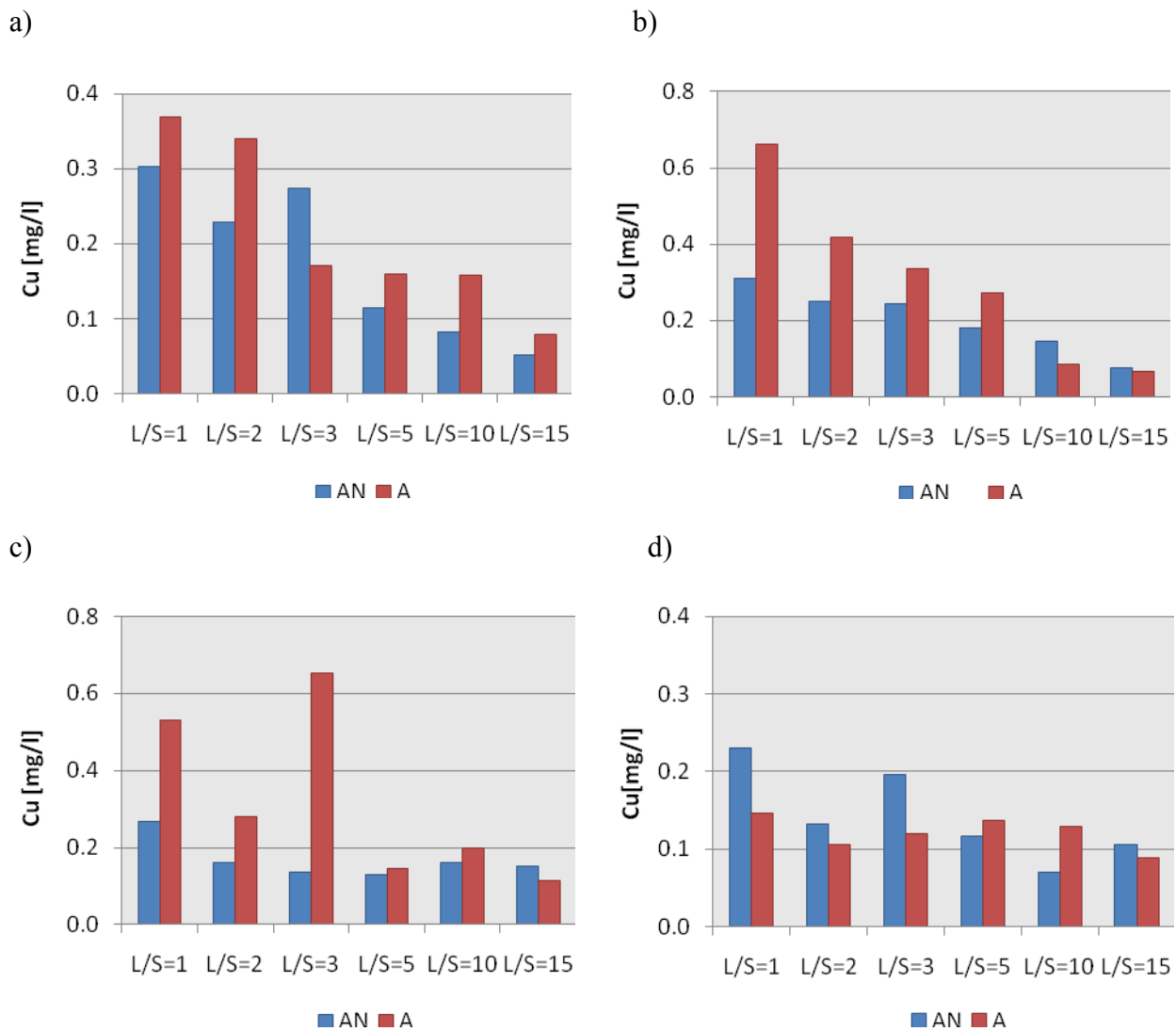


Figure 4.8. TKN concentration in column leachate (A-Aerobic, AN-Anaerobic): undersieve material from separation of plastics plant (a), residues obtained at the end of the plastic separation plant (b), residues from mechanical-biological treatment plant (c).

The main processes which explain the low metal concentrations in landfill leachate are sorption and precipitation. Solid waste contains soil and organic matter which have a significant sorptive capacity, especially at neutral to high pH, which was the case for all column leachates. Additionally, low solubility of sulphide precipitation of heavy metals has been cited as the main reason (except for Cr) for their low concentration in the leachate (Bilgili et al., 2006).

As can be seen from the tables (Appendix B), concentration for the most of the heavy metals in the leachate (except for Ba, Cu and Zn) were generally lower than the detection limits. For the metals that were measured above the detection limits, no relation was found between aerobic and anaerobic conditions. As there were no considerable change in pH levels between liquid-solid ratios, concentration variations were mostly influenced by presence of colloidal matter and presence metallic objects (ASR). Concentrations for copper (Figure 7) in US, ASR and BA, during the experiment, remained lower than established limits for emission into municipal sewage system ( $<0.4$  mg/l), whereas EB was determined below the limit after 21 days of experiment (L/S = 3) and MBT remained below the limit except for some peaks at L/S 1 and L/S 3 for aerobic column

leachate (0.53 mg/l and 0.65 mg/l, respectively). Regarding zinc concentrations (Figure 8), they remained below the limits for emission into municipal sewage system (<1.0 mg/l) for the most of the liquid-solid ratios for US, EB (except for the peak at L/S 1 of anaerobic column, 2.1 mg/l), MBT (except for some insignificants peaks at L/S 1 and 2). BA low Zinc concentrations in leachate are explained by the zinc carbonate formation (Pasel, 2006), as the result of bottom ash aerobic and anaerobic carbonation (Rendek et al., 2006), which is insoluble in water.



e)

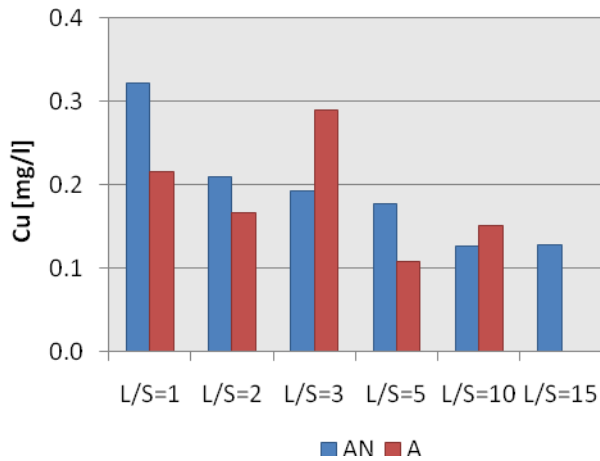
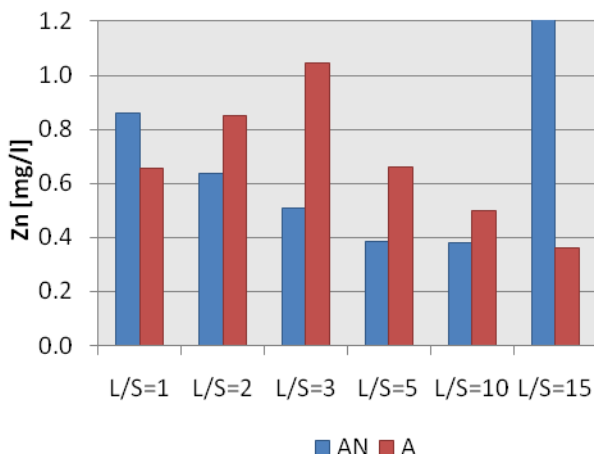
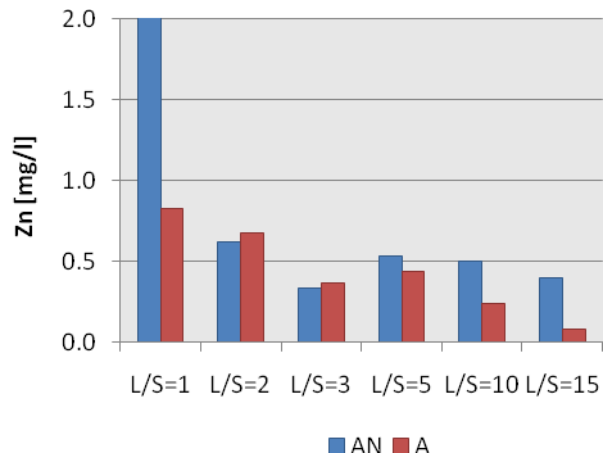


Figure 4.9. Copper concentration in column leachate (A-Aerobic, AN-Anaerobic): undersieve material from separation of plastics plant (a), residues obtained at the end of the plastic separation plant (b), residues from mechanical-biological treatment plant (c), automotive shredder residues (d), bottom ash from waste incineration plant (e).

a)



b)



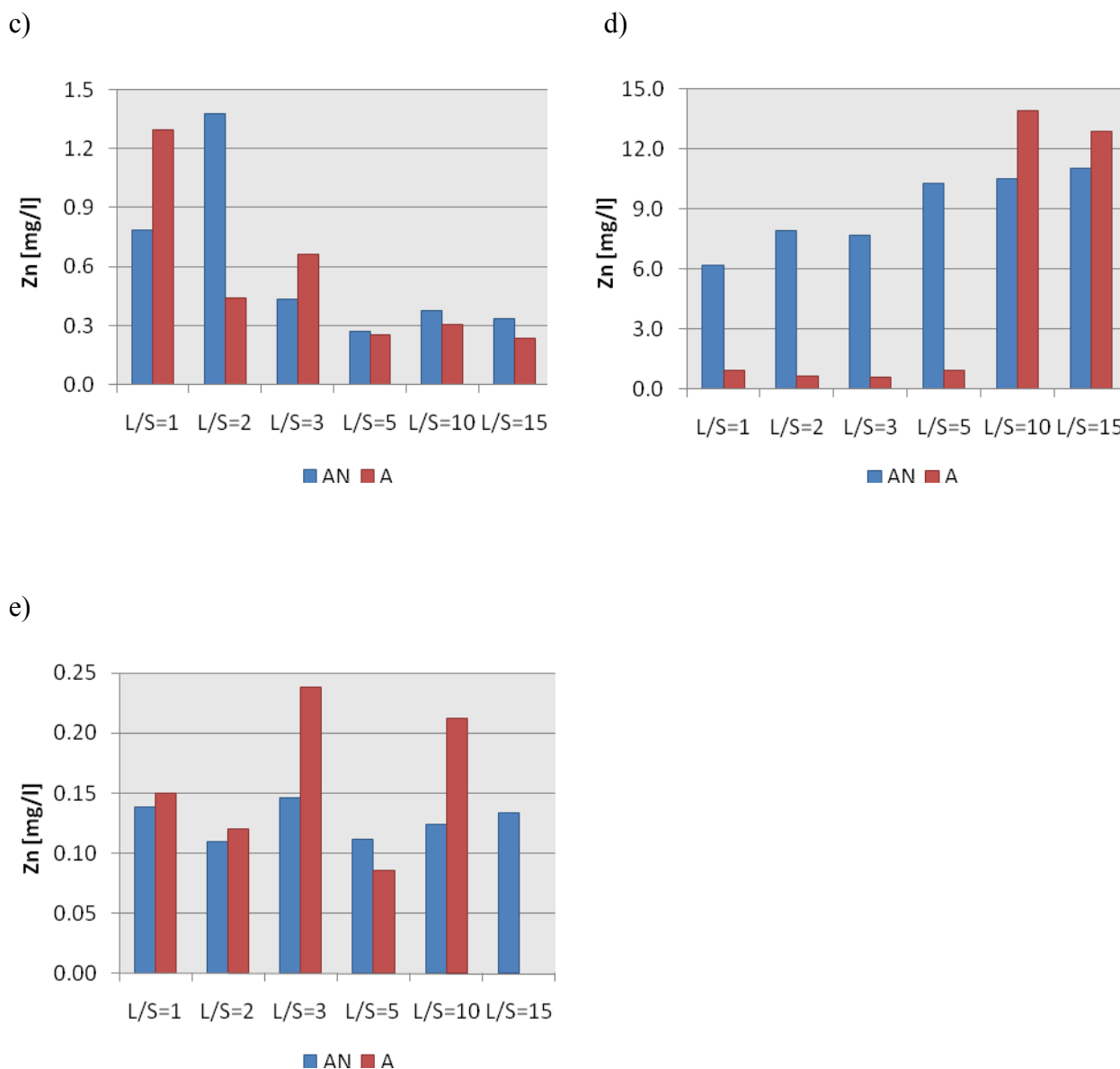


Figure 4.10. Zinc concentration in column leachate (A-Aerobic, AN-Anaerobic): undersieve material from separation of plastics plant (a), residues obtained at the end of the plastic separation plant (b), residues from mechanical-biological treatment plant (c), automotive shredder residues (d), bottom ash from waste incineration plant (e).

Being highly soluble, most of the chlorides were removed by the washing pre-treatment. Any chlorides that remained in the waste samples showed no remarkable difference in solubility between aerobic and anaerobic columns (Figure 9), the same suggestion has been expressed by Ehrig and Scheelhaase (1993). Higher concentration in the leachate from aerobic columns, in some cases, might be the result of difference between concentrations in columns containing the same waste (aerobic and anaerobic) or the result of higher decomposition rates that increase the solubility of chlorides.

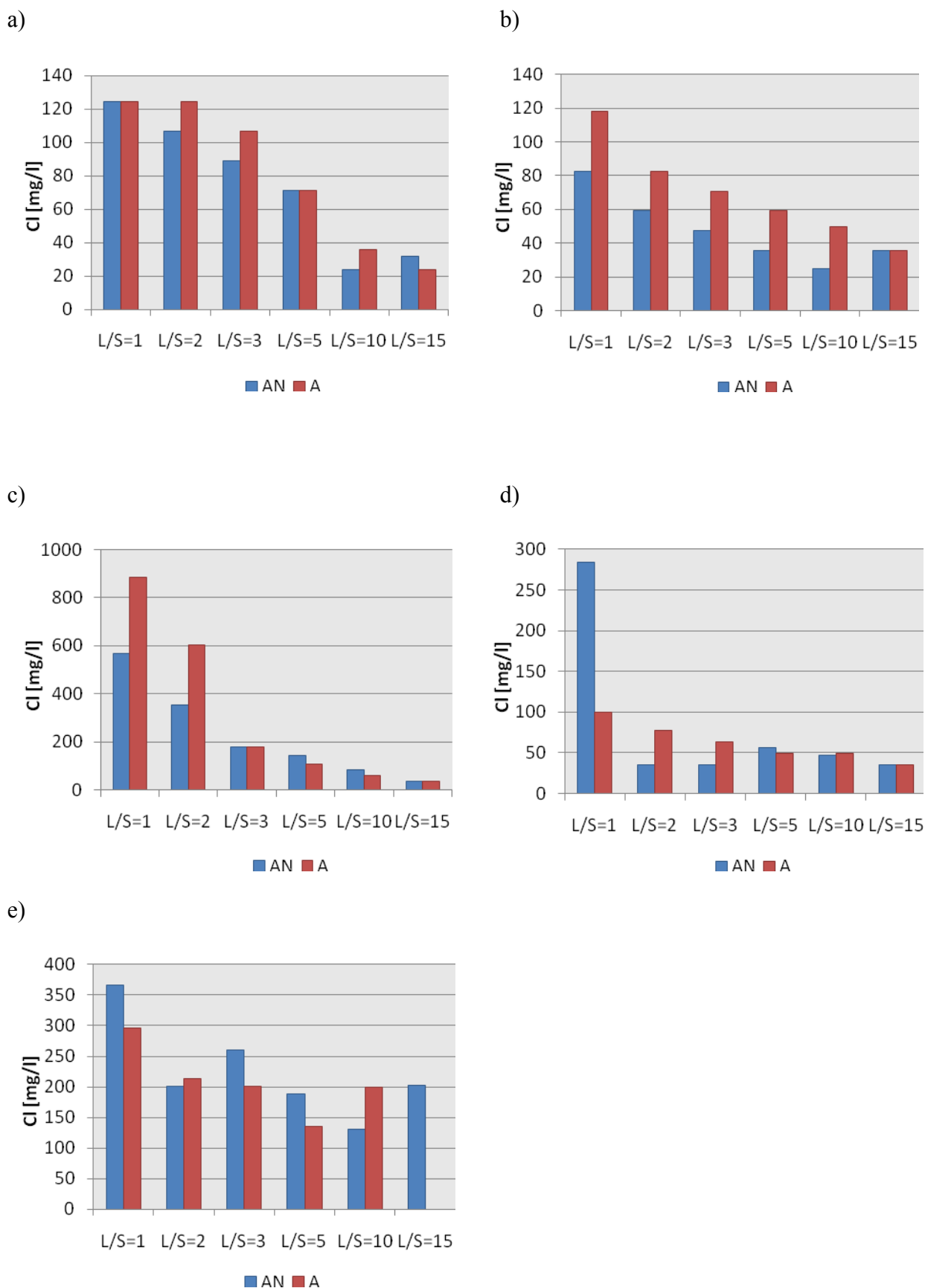


Figure 4.11. Chloride concentration in column leachate (A-Aerobic, AN-Anaerobic): undersieve material from separation of plastics plant (a), residues obtained at the end of the plastic separation plant (b), residues from mechanical-biological treatment plant (c), automotive shredder residues (d), bottom ash from waste incineration plant (e).

## **CONCLUSIONS**

Based upon the experimental results obtained during the experimental study, the following conclusions are provided:

### **Washing test**

- Results of pilot scale washing pre-treatment, conducted in this study, confirm previously made studies on laboratory scale.
- DOC (Dissolved Organic Carbon) removal efficiency, calculated from leaching tests before and after washing, was higher than 60% for all samples (20% for BA due to low initial concentration).
- Removal efficiency of TKN (Total Kjeldahl Nitrogen) varied from more than 38% to more than 90% for bottom ash and undersieve, respectively; being of particular interest considering the fact that most of the long-term environmental impacts of a landfill are related to the presence of the ammoniacal nitrogen in leachate.
- Metal removal efficiency varied greatly among waste samples, showing more than 50% removal efficiency on average.
- Washing eluates showed concentrations greater than the limits for emission into municipal sewage system, which means potential need of waste water treatment before discharging.
- After being pre-treated with washing ASR is no longer considered hazardous waste providing the reduction of DOC in leaching test from 95 to 35 mgC/l.
- Nitrogen present in ASR sample (2% of dry weight) is a part of unleachable polyurethane material, whereas in the rest of the samples nitrogen present in water soluble fraction (protein, humic substances etc.).

### **Column test**

- Aerobic conditions were in favour of faster degradation rates in all waste fractions, resulting in lower concentrations of the most important parameters in column leachate.
- Metals showed no relations between operation conditions and concentrations in leachate.

Taking into consideration the above presented conclusions we can see that washing of waste as a pre-treatment before landfilling represents an effective way of reduction the leachable fraction of waste, which results in decrease of landfills emissions in future and, consequently, achieving environmental sustainability of a landfill in shorter time periods.

## REFERENCES

- Abichou T., Mahieu K., Yuan L., Chanton J., Hater G., 2009  
Effects of compost biocovers on gas flow and methane oxidation in a landfill cover. *First international conference on environmental management, engineering, planning and economics*, V.29, 1595-1601
- Artioli Y., 2008  
Adsorption. *Enciclopedia of ecology*. Ed. Elsevier, vol.1 A-C, 60-65.
- Aziz J., Tebbutt T., 1979  
Significance of BOD, COD and TOC correlations in kinetic models of biological oxydation. *Water Research*, 14, 319-324
- Biglilili M., Demir A., Ince M., Ozkaya B., 2006  
Metal concentrations of simulated aerobic and anaerobic pilot scale landfill reactors. *Journal of Hazardous Material*, 147, 186-194
- Butti L., Cossu R., 2010  
La discarica sostenibile. CISA Publisher. (in press).
- Charlesworth S., Everett M., McCarthy R., Ordonez A., de Miguel E., 2003.  
A comparative study of heavy metal concentration and distribution in deposited street dusts in large and small urban area: Birmingham and Coventry, West Midlands, UK. *Environmental International* n. 29, 563-573.
- Chimenos J.M., Segarra M., Fernandez M.A., Espiell F., 1998  
Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator. *Waste Management*, V. 24, 9, 2004, 899-909
- Cossu R. 1995  
The multi-barrier landfill and related engineering problems. *Proceedings Sardinia 1995. Fifth International Waste Management and Landfill Symposium*. CISA, Cagliari, V. I, 219-230.
- Cossu R., Lai T., Sartorello B., 2010  
Washing of waste prior to landfilling. Thesis work. IMAGE, University of Padova
- Cossu R., Lai T., Bausani R., 2008  
Pretreatment and sustainable landfilling of ASR (Automotive Shredder Residue). Thesis work. IMAGE, University of Padova
- Cossu R., Lai T. and Piovesan E., 2007  
Proposal of a methodology for assessing the final storage quality of a landfill. *Proceedings Sardinia 2007, Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium*. CISA, Cagliari.
- Cossu R., A. Pivato, R. Raga, 2004  
The mass balance: a supporting tool for sustainable landfill management. *Proceedings of the third Asian pacific landfill symposium in Kitakyushu, Japan*.
- Cossu R., 2005  
The sustainable landfill concept. *Proceedings Sardinia 2005, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium*. CISA, Cagliari.
- Department for Environment, Food & Rural Affairs, UK, 2007  
Mechanical biological treatment of municipal solid waste.
- Ehrig H., Scheelhaase T., 1993

- Pollution potential and long term behaviour of sanitary landfills. *Proceedings Sardinia 1993, Fourth International Waste Management and Landfilling Symposium*, V. II, 1203-1225
- Finnveden G., Nielsen P., 1999  
Long-term emissions from landfills should not be disregarded. *The International Journal of Life Cycle Assessment* V.3, 125-126
- Granata G., Moscardini E., Furlani G., Pagnianelli F., Toro L., 2009  
Characterization of Automobile shredder residue. *Chemical Engineering Transaction* V.19, 427-432
- Hanashima M., 1999  
Pollution control and stabilization process by semi-aerobic landfill type: the Fukuoka method. *Proceedings Sardinia 1999. Seventh International Waste Management and Landfill Symposium*. CISA, Cagliari, vol. I, pp. 313-326.
- Higuchi S., Hanashima M., Hirose Y., Horii Y., Katsura, Kobayashi T., Nabeshima Y., Misumi F., Ushikoshi K., 2001  
Washing of waste as pre-treatment for landfilling. *Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium*. CISA, Cagliari, V. I, 340-349.
- Higuchi S., Hanashima M., 1999  
Wash-out solid waste landfill system. *Proceedings Sardinia 1999, Seventh International Waste Management and Landfilling Symposium*, V. I, 337-344
- Hjelmar O., Hansen J.B. (2005).  
Sustainable landfill: the role of Final Storage Quality. *Proceedings Sardinia 2005, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium*.
- Hoshikawa S., Higuchi S., Hanashima M., 2004  
Washing of waste by an injector type washing system. *Modern landfill technology and management*, 186-190
- Kawabata K., Hanashima M., Higuchi S., 2004  
Treatment of waste water on washing of wastes as pre-treatment for landfilling. *Modern landfill technology and management-Proceedings of the Third Asian-Pacific Landfill Symposium*. Kitakyushu, Japan, 245-252.
- Meza S. L., Garrabrants A.C., Slood H., Kosson D.S., 2008  
Comparison of the release of constituents from granular materials under batch and column testing. *Waste Management*, V. 28, 10, 1853-1867
- Official Journal, 2008  
Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. *Official Journal of the European Communities* L 312/3, 22 November 2008
- Pasel C., Elsner A., 2006  
Heavy metal precipitation. Practical exercise instruction. 1-9
- Pinamonti F., Stringari G., Zorzi G., 1997  
The use of compost: its effects on heavy metal levels in soil and plants. *Resources, Conservation and Recycling*, V.21, 2, 129-143
- Polettini A., Pomi R., 2004.  
The leaching behaviour of incinerator bottom ash as affected by accelerated ageing. *Journal of Hazardous Materials*, V.113, 1-3, 209-215.
- Price A., Barlaz M., Hater G., 2003  
Nitrogen management in bioreactor landfills. *Waste Management* V.23, 7, 675-688

- Prieto F., Barrado E., Vega M., Deban L., 2000.  
Measurement of electrical conductivity of wastewater for fast determination of metal ion concentration. *Russian Journal of Applied Chemistry*, V.74, 1321-1324.
- Rendek E., Ducom G., Germain P., 2006  
Influence of organic matter on municipal solid waste incinerator bottom ash carbonation. *Chemosphere*, V.64, 1212-1218
- Stegmann R., Heyer K.U., Hupe K., Ritzkowski M. (2003).  
Discussion of criteria for the completion of landfill aftercare. *Proceedings Sardinia 2003. Ninth International Waste Management and Landfill Symposium*.
- Stevens R., Wallace B., Lawson S., 2005  
TOC analysis correlation with other environmental parameters. Application note (Tekmar)
- Stegmann R., 2005  
Mechanical biological pre-treatment of municipal solid waste. *Proceedings Sardinia 2005, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium*. CISA, Cagliari.
- Tanioka T., Funahashi I., Hanashima M., Higuchi S., Hirose Y., Horii Y., 2003  
Waste washout by spiral type washing facilities. *Proceedings Sardinia 2003. Ninth International Waste Management and Landfill Symposium*. CISA, Cagliari.
- Walker A.N., Beaven R P., Powrie W. ,1997  
Overcoming problems in the development of high rate flushing bioreactor landfill. *Proceedings Sardinia 1997, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium*. CISA, Cagliari, V. I, 397-407.
- WECD, 1987  
Our common future. *Report of the World Commision on Environment and Development*. Oxford University Press.
- Wei B., Yang L., 2009.  
A review of heavy metal contaminants in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal*. (in press)
- WHO, 1985.  
Guidelines for Drinking Water Quality. Health Criteria and Other Supporting Information, V.2. World Health Organization, Geneva.
- Yamaguchi S., Nakamura H., Hanashima M., Higuchi S., Misumi F., Maezono K., 2004  
Effectiveness of ash washing as pre-treatment. *Modern landfill technology and management*, 455-462

## APPENDIX A

Table A.1. Analytic composition analyses of the undersieve of plastic separation process (US)

Category	Subcategory	Over-sieve (g)				Sum	%Category	%Total
		>100mm	>75mm	>50mm	>20mm			
Wood and paper	newspapers and magazines	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	carton	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	paper towels	0	111	192	0	303	60.0	1.5
	textile	0	25	15	17	57	11.3	0.3
	wood	0	21	55	57	133	26.3	0.1
	different papers	0	0	0	13	13	2.6	0.1
	<i>Total of the category:</i>					506	100.0	<b>2.5</b>
Plastics	plastic containers	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	plastic bags and packaging	369	135	413	760	1677	20.7	8.3
	polystyrol (PS)	0	15	42	265	322	3.9	1.3
	different plastics	214	273	1480	4134	6101	75.4	30.1
Organic	<i>Total of the category:</i>					8100	100.0	<b>40.0</b>
	-	0	15	0	1475	1490	100.0	7.4
	<i>Total of the category:</i>					1490	100.0	<b>7.4</b>
Metals	iron	0	0	50	0	50	4.5	0.3
	aluminum	0	0	0	37	37	3.3	0.2
	copper threads	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	different metals	0	190	83	745	1018	92.2	5.0
Glass and inert	<i>Total of the category:</i>					1105	100.0	<b>5.5</b>
	glass	0	0	0	1060	1060	82.2	5.3
	inert	0	0	0	229	229	17.8	1.1
	<i>Total of the category:</i>					1289	100.0	<b>6.4</b>
Hazardous	batteries	0	0	0	70	70	26.4	0.3
	medicines	0	0	93	102	195	73.6	1.0
	<i>Total of the category:</i>					265	100.0	<b>1.3</b>
Composites	diapers	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	tetrapack	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	<i>Total of the category:</i>					0	0.0	<b>0.0</b>
Under-sieve <20mm	-	0	0	0	0	7490	100.0	37.0
<i>Total of the category:</i>						7490	100.0	37.0
<b>TOTAL</b>						<b>20245</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>

Table A.2. Analytic composition analyses of the end of the belt of plastic separation process (EB)

Category	Subcategory	Over-sieve (g)				Sum	%Category	%Total
		>100mm	>75mm	>50mm	>20mm			
Wood and paper	newspapers and magazines carton	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	paper towels	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	textile	314	12	0	0	326	29.2	1.5
	wood	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	different papers	604	55	73	57	789	70.8	3.7
	<i>Total of the category:</i>					1115	100.0	<b>5.2</b>
	plastic containers	1099	0	0	0	1099	5.6	5.2
Plastics	plastic bags and packaging polystyrol (PS)	4001	501	212	0	4714	24.2	22.2
	different plastics	1612	236	371	72	2291	11.8	10.8
		7191	2204	1674	270	11339	58.3	53.4
	<i>Total of the category:</i>					19443	100.0	<b>91.5</b>
Organic	-	0	97	0	0	97	100.0	0.5
	<i>Total of the category:</i>					97	100.0	<b>0.5</b>
	iron	0	0	23	0	23	11.6	0.1
Metals	aluminum	0	53	67	56	176	88.4	0.9
	copper threads	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	different metals	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	<i>Total of the category:</i>					199	100.0	<b>1.0</b>
Glass and inert	glass	0	0	0	72	72	100.0	0.3
	inert	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	<i>Total of the category:</i>					72	100.0	<b>0.3</b>
Hazardous	batteries	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	medicines	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	<i>Total of the category:</i>					0	0.0	<b>0.0</b>
Composites	diapers	0	0	53	0	53	24.5	0.2
	tetrapack	136	7	20	0	163	75.5	0.8
	<i>Total of the category:</i>					216	100.0	<b>1.0</b>
Under-sieve <20mm	-	0	0	0	0	195	100.0	1.0
<i>Total of the category:</i>					195	100.0	<b>1.0</b>	
<b>TOTAL</b>						<b>21240</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>

Table A.3. Analytic composition analyses of the mechanical-biological treatment residue (MBT)

Category	Subcategory	Over-sieve (g)				Sum	%Category	%Total
		>100mm	>75mm	>50mm	>20mm			
Wood and paper	newspapers and magazines	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	carton	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	paper towels	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	textile	59	143	243	129	574	27.4	2.1
	wood	0	10	184	313	507	24.2	1.8
	different papers	2	36	458	517	1013	48.4	3.6
	<i>Total of the category:</i>					2094	100.0	<b>7.5</b>
Plastics	plastic containers	0	0	0	0	0	0	0.0
	plastic bags and packaging	218	170	327	922	1637	44.2	5.9
	polystyrol (PS)	0	0	178	258	436	11.8	1.6
	different plastics	5	209	792	624	1630	44.0	5.8
	<i>Total of the category:</i>					3703	100.0	<b>13.3</b>
Organic	-	0	0	51	489	540	100.0	1.9
	<i>Total of the category:</i>					540	100.0	<b>1.9</b>
Metals	iron	0	0	90	0	90	20.9	0.3
	aluminum	0	0	9	0	9	2.1	0.0
	copper threads	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	different metals	3	0	0	331	331	77.0	1.2
Glass and inert	<i>Total of the category:</i>					430	100.0	<b>1.5</b>
	glass	0	0	11	415	426	35.0	1.5
	inert	0	0	229	562	791	65.0	2.8
Hazardous	<i>Total of the category:</i>					1217	100.0	<b>4.4</b>
	batteries	0	0	0	0	0	0.0	0.0
	medicines	0	0	3	49	52	100.0	0.2
Composites	<i>Total of the category:</i>					52	100.0	<b>0.2</b>
	diapers	0	0	79	0	79	56.8	0.3
	tetrapack	0	20	40	0	60	43.2	0.2
Under-sieve <20mm	<i>Total of the category:</i>					139	100.0	<b>0.5</b>
	-	0	0	0	0	19735	100.0	70.7
	<i>Total of the category:</i>					21400	100.0	<b>70.7</b>
<b>TOTAL</b>						<b>27910</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>

Table A.4. Analytic composition analyses of the automotive shredder residue (ASR)

Category	Over-sieve (g)				Sum	%Total
	>100mm	>75mm	>50mm	>20mm		
Rubber	991	607	678	958	3234	6.1
Plastics	1552	668	1609	3101	6930	13.0
Textile and stuffing	3701	1963	3794	8107	17565	32.9
Electric cables	617	264	304	289	1474	2.8
Metals	355	151	298	477	1281	2.4
Wood and paper	87	134	59	149	429	0.8
Under-sieve < 20 mm	0	0	0	0	0	42.1
<b><i>TOTAL</i></b>					<b>30913</b>	<b>100</b>

Table A.5. Analytic composition analyses of the incineration bottom ash sample (BA)

Category	Over-sieve (g)		Sum	%Total
	>20mm	>10mm		
Metals	223	78	301	2.1
Inert	588	992	1510	10.5
Undersieve <10mm	0	0	12589	87.4
<b><i>TOTAL</i></b>			<b>14400</b>	<b>100.0</b>

## APPENDIX B

Table B.1. Concentrations of parameters analysed in column leachate of the under-sieve of plastic separation (US) for aerobic (A) and anaerobic (AN) columns.

PARAMETER	Units	L/S 1		L/S 2		L/S 3		L/S 5		L/S 10		L/S 15	
		A	AN	A	AN	A	AN	A	AN	A	AN	A	AN
TKN	mgN/l	13	29	21	13	16	10	7	11	<5	8	<5	11
NH <sub>3</sub> -N	"	3.1	20.3	3	6.9	2.8	3.9	<0.2	7.2	<0.2	1.6	<0.2	5.0
COD	mgO <sub>2</sub> /l	418	3281	472	3035	526	1452	165	838	46	267	33	822
TOC	mgC/l	227	1513	210	1226	193	705	84	516	49	71	36	327
Ba	mg/l	0.14	0.55	0.60	0.38	0.34	0.31	0.24	0.26	0.16	0.09	0.09	0.26
Cd	"	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006
Cr	"	<0.02	0.09	<0.02	0.05	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	<0.02
Cu	"	0.37	0.30	0.34	0.23	0.17	0.27	0.16	0.11	0.16	0.08	0.08	0.05
Mo	"	0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Ni	"	0.10	0.34	0.15	0.23	0.06	0.36	0.06	0.21	0.06	0.08	<0.04	0.31
Pb	"	<0.06	0.07	0.07	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
Zn	"	0.66	0.86	0.85	0.64	1.05	0.51	0.66	0.38	0.50	0.38	0.36	1.28
Cl <sup>-</sup>	"	124	124	124	106	106	89	71	71	36	24	24	32
F <sup>-</sup>	"	0.10	0.06	0.10	0.07	0.13	0.08	0.11	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	"	29.7	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
EC	mS/cm	1.0	3.4	2.0	2.7	0.5	1.7	0.4	1.0	0.4	0.3	0.3	0.9
pH	-	6.9	6	6.5	6.1	7	5.6	6.7	5.8	6.7	6.3	6.7	5.5

Table B.2. Concentrations of parameters analysed in column leachate of the end of the belt of plastic separation (EB) for aerobic (A) and anaerobic (AN) columns.

PARAMETER	Units	L/S 1		L/S 2		L/S 3		L/S 5		L/S 10		L/S 15	
		A	AN	A	AN	A	AN	A	AN	A	AN	A	AN
TKN	mgN/l	10	22	5	20	6.2	16	5	<5	<5	10	<5	8
NH <sub>3</sub> -N	"	3.6	12.9	5.1	5.1	0.7	2.6	<0.2	2.4	0.8	0.9	<0.2	0.6
COD	mgO <sub>2</sub> /l	366	2664	291	2007	215	1281	286	842	46	248	28	221
TOC	mgC/l	185	992	139	734	92	597	89	306	53	144	29	78
Ba	mg/l	0.13	0.80	0.51	0.59	0.15	0.64	0.18	0.60	0.14	0.52	0.12	0.14
Cd	"	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006
Cr	"	0.29	0.69	0.31	0.61	0.21	0.46	0.26	0.24	0.08	0.16	<0.02	0.09
Cu	"	0.66	0.31	0.42	0.25	0.34	0.24	0.27	0.18	0.08	0.15	0.07	0.08
Mo	"	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Ni	"	0.04	0.16	0.04	0.12	<0.04	0.08	<0.04	0.08	<0.04	0.22	<0.04	0.17
Pb	"	<0.06	0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
Zn	"	0.82	2.12	0.68	0.62	0.37	0.34	0.44	0.53	0.24	0.50	0.08	0.40
Cl <sup>-</sup>	mg/l	118	83	83	59	71	47	59	35	50	25	36	36
F <sup>-</sup>	"	0.43	0.18	0.12	0.25	0.08	0.25	0.07	0.17	0.05	0.11	<0.05	<0.05
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	"	36.1	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
EC	mS/cm	0.8	2.3	1.3	1.9	0.5	1.5	0.4	0.9	0.4	0.4	0.3	0.4
pH	-	7.1	6.2	7.4	6.7	6.7	5.8	6.4	5.4	7.6	6.2	7.1	6.3

Table B.3. Concentrations of parameters analysed in column leachate of the mechanical – biological treatment residue (MBT) for aerobic (A) and anaerobic (AN) columns.

PARAMETER	Units	L/S 1		L/S 2		L/S 3		L/S 5		L/S 10		L/S 15	
		A	AN	A	AN	A	AN	A	AN	A	AN	A	AN
TKN	mgN/l	97	69	39	48	32	27	37	20	16	15	6	15
NH <sub>3</sub> -N	"	14.5	21.8	3.9	12.5	2.4	11	1.9	10.7	1.7	3.5	1.4	5.0
COD	mgO <sub>2</sub> /l	3969	6288	1930	3582	968	3120	907	661	194	861	116	320
TOC	mgC/l	1553	2744	946	1474	426	1182	631	400	97	399	71	197
Ba	mg/l	0.41	0.74	0.32	0.75	0.26	0.38	0.45	0.20	0.13	0.21	0.14	1.08
Cd	"	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006
Cr	"	0.36	0.22	0.15	0.14	0.10	0.07	0.05	0.06	<0.02	0.02	<0.02	0.02
Cu	"	0.53	0.27	0.28	0.16	0.65	0.14	0.14	0.13	0.20	0.16	0.11	0.15
Mo	"	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Ni	"	0.57	0.28	0.27	0.31	0.15	0.10	0.15	0.08	0.11	<0.04	0.16	<0.04
Pb	"	0.31	0.17	0.13	0.10	0.34	0.08	0.08	0.10	0.10	0.15	<0.06	0.15
Zn	"	1.29	0.79	0.44	1.38	0.66	0.43	0.26	0.27	0.30	0.38	0.23	0.33
Cl <sup>-</sup>	mg/l	886	567	603	355	177	177	106	142	59	83	36	36
F <sup>-</sup>	"	0.07	0.06	0.09	0.05	0.16	0.10	0.17	0.14	0.20	0.14	0.26	0.15
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	"	255	<3	8.5	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
EC	mS/cm	5.4	5.1	3.3	3.3	1.4	2.5	1.6	1.2	0.5	1.2	0.5	0.8
pH	-	6.6	6	6.3	5.9	6.7	6.1	6.7	6.6	6.9	6.1	6.3	6.3

Table B.4. Concentrations of parameters analysed in column leachate of automotive shredder residue (ASR) for aerobic (A) and anaerobic (AN) columns.

PARAMETER	Units	L/S 1		L/S 2		L/S 3		L/S 5		L/S 10		L/S 15	
		A	AN	A	AN	A	AN	A	AN	A	AN	A	AN
TKN	mgN/l	5.6	15	5.0	7	<5	6	<5	<5	<5	<5	<5	<5
NH <sub>3</sub> -N	"	2.3	4.1	1.1	2.7	0.9	1.6	0.2	<0.2	0.8	0.4	<0.2	1.0
COD	mgO <sub>2</sub> /l	320	478	268	298	136	300	102	357	79	205	18	75
TOC	mgC/l	171	309	109	106	74	87	64	151	86	115	74	56
Ba	mg/l	0.55	1.08	0.26	1.08	0.26	1.49	0.47	2.90	1.42	4.08	1.29	2.68
Cd	"	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006
Cr	"	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Cu	"	0.15	0.23	0.11	0.13	0.12	0.20	0.14	0.12	0.13	0.07	0.09	0.11
Mo	"	0.10	0.07	0.10	0.05	0.10	0.04	0.07	0.02	0.04	<0.02	0.03	<0.02
Ni	"	0.14	0.29	0.10	0.32	0.08	0.30	0.09	0.49	0.61	0.41	0.37	0.28
Pb	"	0.12	0.27	<0.06	0.13	<0.06	0.13	0.08	0.08	0.09	0.08	<0.06	<0.06
Zn	"	0.93	6.20	0.64	7.90	0.60	7.70	0.93	10.30	13.94	10.52	12.86	11.00
Cl <sup>-</sup>	mg/l	99	284	78	35	64	35	50	57	50	47	36	36
F <sup>-</sup>	"	0.56	0.28	0.57	0.28	0.6	0.32	0.43	0.32	0.17	0.17	0.15	0.18
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	"	61.8	33	53.5	<3	36.2	<3	4.9	<3	<3	<3	<3	<3
EC	mS/cm	0.9	0.5	0.6	0.7	0.5	0.6	0.4	0.6	0.8	0.7	0.5	0.6
pH	-	7.5	7.6	7.7	7.3	7.7	6.6	7.1	6.8	7.3	6.8	7.7	6.6

Table B.5. Concentrations of parameters analysed in column leachate of the bottom ash (BA) for aerobic (A) and anaerobic (AN) columns.

PARAMETER	Units	L/S 1		L/S 2		L/S 3		L/S 5		L/S 10		L/S 15	
		A	AN	A	AN	A	AN	A	AN	A	AN	A	AN
TKN	mgN/l	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	-	<5
NH <sub>3</sub> -N	"	<0.2	3.9	1.5	1.6	3.1	2.7	2.0	1.8	2.2	1.9	-	1.6
COD	mgO <sub>2</sub> /l	48	63	38	48	23	32	9	31	13	22	-	13
TOC	mgC/l	39	56	27	31	17	18	6	11	5	30	-	5
Ba	mg/l	0.41	0.57	0.97	0.81	2.84	0.53	0.26	0.46	3.88	0.31	-	0.30
Cd	"	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	-	<0.006
Cr	"	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	-	<0.02
Cu	"	0.22	0.32	0.17	0.21	0.29	0.19	0.11	0.18	0.15	0.13	-	0.13
Mo	"	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	-	<0.02
Ni	"	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	-	<0.04
Pb	"	0.15	0.28	0.25	0.29	0.68	0.64	0.16	0.65	0.51	0.58	-	0.64
Zn	"	0.15	0.14	0.12	0.11	0.24	0.15	0.09	0.11	0.21	0.12	-	0.13
Cl <sup>-</sup>	mg/l	295	366	213	201	201	260	135	189	199	130	-	130
F <sup>-</sup>	"	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	-	<0.05
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	"	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	-	<3
EC	mS/cm	2.1	2.5	2.0	1.8	1.7	2.2	1.3	1.9	1.6	1.7	-	1.6
pH	-	11.9	12.3	12.4	12.1	12.2	12.2	11.4	11.6	10.7	11.1	-	10.5

## APPENDIX C

Determination of the best washing conditions for bottom ash sample.

Washings on laboratory scale were performed using different L/S ratios (L/S 5 and L/S 10) and different contact time (3, 6, 12, 24 and 48 hours). After being filtrated with a qualitative filter, eluates of washing were analyzed as to DOC and chlorides concentrations. The results of the analyses are summarized in the Table C.1.

Table C.1. Results of laboratory scale washings.

		DOC	clorides
		mg/kg	mg Cl/kg
L/S=5	3h	247.9	1436
	6h	223.1	1688
	12h	221.8	1837
	24h	283.6	1986
	48h	248.6	1659
L/S=10	3h	232.6	1808
	6h	284.9	1986
	12h	397.3	2283
	24h	277.5	2369
	48h	300.6	2120

Following graphs (figure C.1-C.4) represent the application of desorption model (paragraph 2.4) on the laboratory scale data.

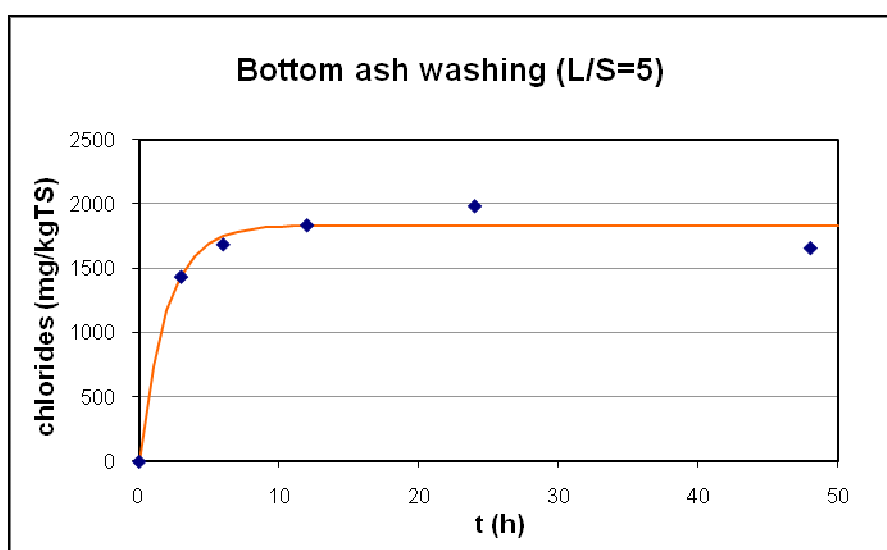


Figure C.1. Application of the desorption model on the chlorides values measured in the eluates of laboratory scale washings at liquid-solid ratio 5.

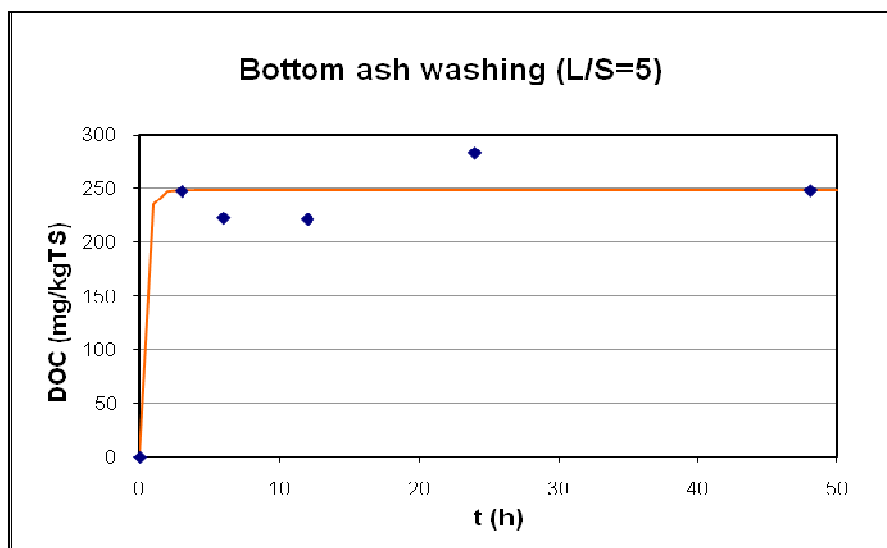


Figure C.2. Application of the desorption model on the dissolved organic carbon (DOC) values measured in the eluates of laboratory scale washings at liquid-solid ratio 5.

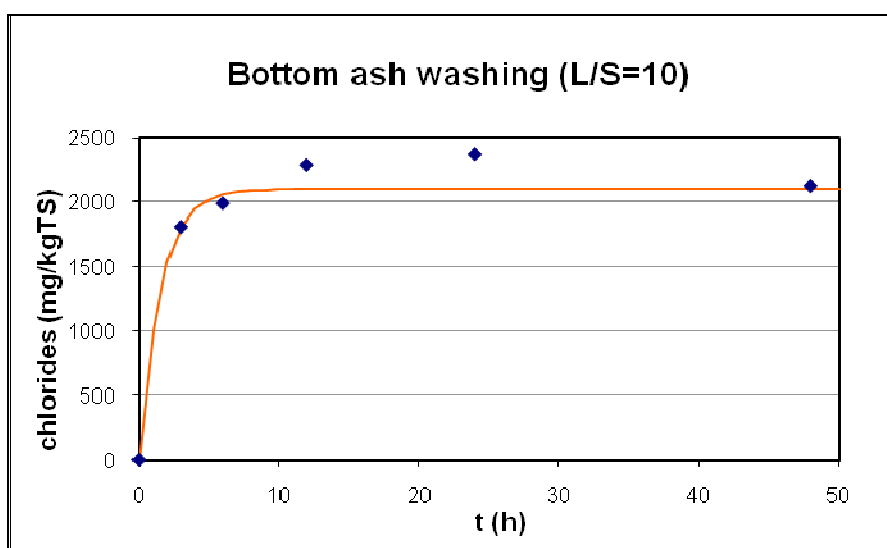


Figure C.3. Application of the desorption model on the chlorides values measured in the eluates of laboratory scale washings at liquid-solid ratio 10.

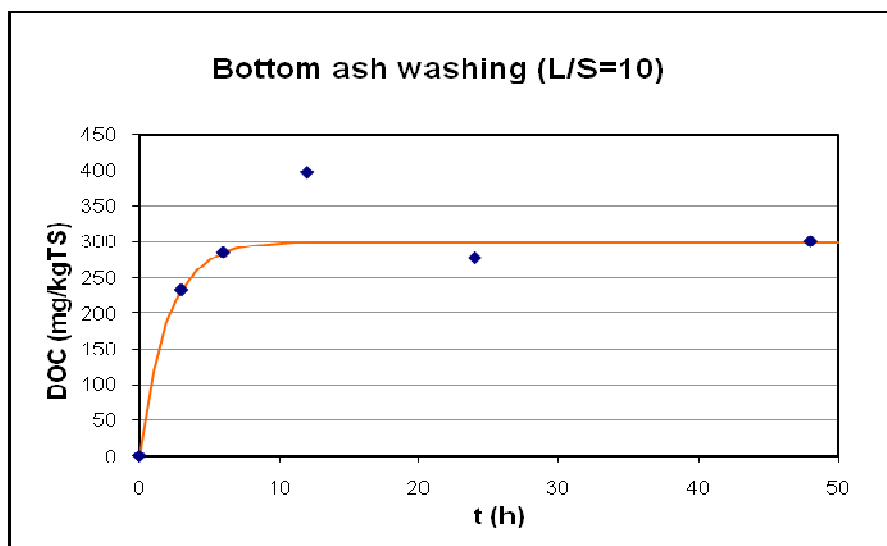


Figure C.4. Application of the desorption model on the dissolved organic carbon (DOC) values measured in the eluates of laboratory scale washings at liquid-solid ratio 10.

To evaluate the effectiveness of the model application on the data obtained, the Mean Absolute Percent Error (MAPE), which represents the differences in measured and calculated values, was calculated for the two liquid-solid ratios (Table C.2). As we can see from the last column of the table by doubling the amount of waster added (L/S 10) we obtain only 13% and 17% of increase in concentrations of chlorides and DOC, respectively.

Table C.2. Values of the parameters given by the application of the desorption model regarding the chlorides and dissovled organic carbon (DOC) concentrations. MAPE represents the mean absolute percent error.

	L/S = 5			L/S = 10			L/S optimal	L/S optimal %
	K	$C^*_5$	MAPE	K	$C^*_{10}$	MAPE	$C^*_5/C^*_{10}$	$C^*_5/C^*_{10}$
	(h <sup>-1</sup> )	(mgC/kgTS)	-	(h <sup>-1</sup> )	(mgC/kgTS)	-	-	-
chlorides	0.5086197	1835.000007	4.5%	0.66	2100	5.3%	0.87	87%
DOC	2.9760692	247.9328717	7.4%	0.50	300	6.6%	0.83	83%

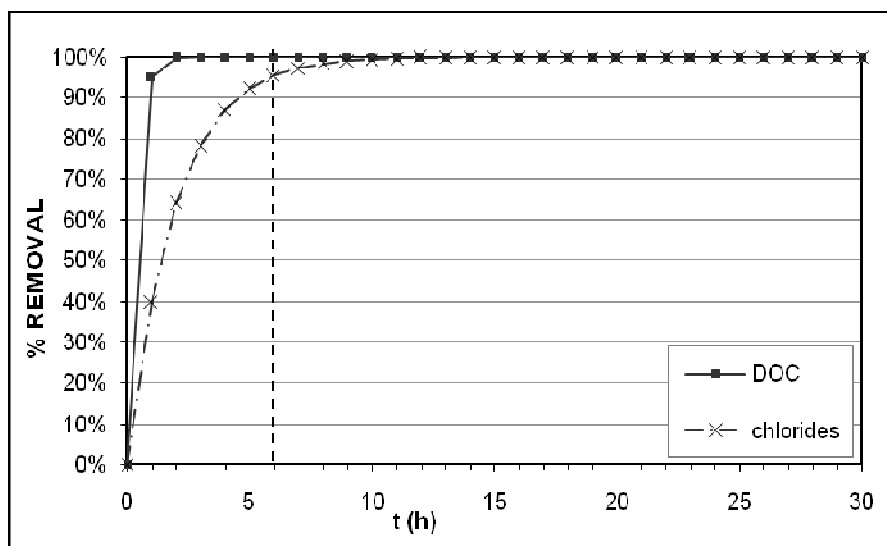


Figure C.5. Application of the desorption model on the values of dissolved organic carbon (DOC) and chlorides measured in the washing eluates at L/S 5. The vertical line indicates treatment duration of 6 hours used in the present study.