

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική»

Μελέτη νιτροποίησης – απονιτροποίησης σε αερόβιο αντιδραστήρα στερεών απορριμμάτων

PIVNENKO KOSTYANTYN

Επιβλέπων: Καθ/τής Ευάγγελος Γιδαράκος

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών του Πολυτεχνείου Κρήτης. 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 παρούσας εργασίας, τον Καθηγητή κ. Ευάγγελο Γιδαράκο για την ενθάρρυνσή του να συνεχίσω τις σπουδές μου και για την εμπιστοσύνη που μου έχει δείξει. Η καθοδήγηση και η πολύτιμη βοήθεια του κ. Γιδαράκου ήταν το βασικό κλειδί για την επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

Ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Διονύσιο Μαντζαβίνο και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Πέτρο Γκίκα για την παρουσία τους και την αξιολόγηση της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Οφείλω επιπλέον να ευχαριστήσω τον κ. Daniel Deegener, φοιτητή του Πολυτεχνείου Δρέσδης, για την πολύτιμη βοήθειά του κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας.

Δεν θα μπορούσα να ξεχάσω τη Dr. Καλλιόπη Αναστασιάδου και την κ. Φωτεινή Σημαντηράκη, μέλη του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, για την υποστήριξη και τη βοήθειά τους εντός και εκτός του εργαστηρίου.

Ολοκληρώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Αναστασία Τσιγαρίδα, μια λαμπρή Μηχανικό Περιβάλλοντος, για την ανιδιοτελή της συνεισφορά στην συγγραφή και στην επιμέλεια της παρούσας εργασίας.

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

Pivnenko Kostyantyn

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση των διαφόρων, in situ και ex situ, τεχνικών στην απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου από τα στραγγίσματα των XYTA/βιοαντιδραστήρων. Η προσομοίωση του XYTA στην εργαστηριακή κλίμακα έγινε με χρήση πέντε βιοαντιδραστήρων, ενός κυβικού αντιδραστήρα όγκου 343 λίτρων και τεσσάρων πανομοιότυπων κυλινδρικών αντιδραστήρων όγκου 25 λίτρων, κατασκευασμένων από Plexiglas. Ο κάθε βιοαντιδραστήρας πληρώθηκε με οργανικό κλάσμα Αστικών Στερεών Απορριμμάτων (ΑΣΑ) και κόμποστ. Στο πρώτο πειραματικό μέρος (Φάση Ι), διάρκειας 115 ημερών, οι αντιδραστήρες λειτουργούσαν αναερόβια με περιοδική ανακυκλοφορία των παραγόμενων στραγγισμάτων. Στο δεύτερο μέρος του πειράματος (Φάση ΙΙ), διάρκειας 30 ημερών, η λειτουργία του κάθε αντιδραστήρα διαφοροποιήθηκε ως εξής:

- Κυλινδρικός αντιδραστήρας 1 (R1) αναερόβιος βιοαντιδραστήρας με ανακυκλοφορία στραγγισμάτων (αντιδραστήρας αναφοράς).
- Κυλινδρικός αντιδραστήρας 2 (R2) αναερόβιος βιοαντιδραστήρας με ex situ αερισμό και ανακυκλοφορία στραγγισμάτων.
- Κυλινδρικός αντιδραστήρας 3 (R3) αερόβιος βιοαντιδραστήρας με χαμηλή παροχή αέρα και ανακυκλοφορία στραγγισμάτων.
- Κυλινδρικός αντιδραστήρας 4 (R4) αερόβιος βιοαντιδραστήρας με υψηλή παροχή αέρα και ανακυκλοφορία στραγγισμάτων.
- Κυβικός αντιδραστήρας 5 (R5) υβριδικός αντιδραστήρας με περιοδική εισαγωγή αέρα και ανακυκλοφορία στραγγισμάτων.

Τα στραγγίσματα του κάθε βιοαντιδραστήρα αναλύονταν περιοδικά με προσδιορισμό των ακόλουθων παραμέτρων: pH, redox, BOD₅, COD, DOC, SO₄²⁻, NH₄, NO₃, Cl και αγωγιμότητα. Οι αναλύσεις του παραγόμενου βιοαερίου του κάθε βιοαντιδραστήρα περιλάμβαναν μετρήσεις του όγκου του και της συγκέντρωσης των CH₄, CO₂ και O₂. Επίσης, σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα λάμβανε χώρα η μέτρηση της καθίζησης της απορριμματικής μάζας και της τοξικότητας των στραγγισμάτων. Τα αποτελέσματα της πρώτης φάσης του πειράματος ήταν παρόμοια και για τους πέντε βιοαντιδραστήρες υποδεικνύοντας την ομοιογένεια των δειγμάτων υπό εξέταση.

Η δεύτερη φάση του πειράματος χαρακτηρίστηκε από ταχεία αποικοδόμηση των απορριμμάτων στους αντιδραστήρες R3, R4 και R5 με σημαντικές μειώσεις στα επίπεδα των BOD₅, COD, DOC και αύξηση της καθίζησης. Ο αερισμός της απορριμματικής μάζας σε αυτούς τους αντιδραστήρες είχε σημαντική επίδραση και στα επίπεδα του αμμωνιακού αζώτου σημειώνοντας στο τέλος τιμές 1750, 250 και 850 mgN/l στους αντιδραστήρες R3, R4 και R5, αντίστοιχα. Επίσης, τα επίπεδα νιτρικών (NO₃⁻) στον αντιδραστήρα R4 παρουσίασαν μια τάση συσσώρευσης σημειώνοντας τιμές πάνω από 50 mgN/l στο τέλος του πειράματος. Ο αερισμός των στραγγισμάτων στον αντιδραστήρα R2 σε συνδυασμό με τη ρύθμιση του pH (μέσω προσθήκης του Ca(OH)₂) είχε σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου φτάνοντας ακόμα και τα 800 mgN/l στο τέλος του πειράματος.

Τα στραγγίσματα και των τεσσάρων βιοαντιδραστήρων (R2, R3, R4 και R5) παρουσίασαν μειωμένη τοξικότητα στο τέλος του πειράματος, υποδεικνύοντας τη συσχέτιση του αμμωνιακού αζώτου των στραγγισμάτων και της τοξικότητάς τους.

ABSTRACT

Sustainability of a bioreactor landfill, being one of the newest trends in disposal of municipal solid waste, still remains a challenge due to the accumulation of ammoniacal nitrogen. The objective of this research is to gain a better understanding of the nitrogen cycle in a landfill as well as to examine the viability of the simplified techniques for ammoniacal nitrogen removal. In stage one of the experiment bioreactor landfill simulators were filled with refinery compost and municipal solid waste (MSW) and operated anaerobically. In stage two, intermittent aeration, continuous aeration (hi and low air flow) and *ex situ* leachate aeration in correlation with ammoniacal nitrogen reduction were studied. Apart from the nitrogen compounds (NH₄⁺ and NO₃⁻) following parameters were analysed in the leachate: BOD₅, COD, dissolved organic carbon (DOC), SO₄²⁻, Cl⁻, redox potential, pH and electric conductivity (EC). Final results of the experiment present the efficiency of *in situ* and *ex situ* ammoniacal nitrogen removal from the waste mass either by nitrification/denitrification process are discussed as to the operational techniques applied.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Αστικά Στερεά Απορρίμματα (ΑΣΑ)	3
1.2 Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ)	5
1.2.1 Εξέλιξη εδαφικής διάθεσης απορριμμάτων	5
1.2.2 Επιπτώσεις χώρου ταφής στο περιβάλλον	6
1.2.3 Μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στο περιβάλλον	7
1.3 ΧΥΤΑ – Βιοαντιδραστήρας	10
1.3.1 Αναερόβιος βιοαντιδραστήρας	13
1.3.2 Αερόβιος βιοαντιδραστήρας	17
1.3.4 Υβριδικός (Αερόβιος - Αναερόβιος) βιοαντιδραστήρας	20
1.4 Ενώσεις Αζώτου	22
1.4.1 Γενικά	22
1.4.2 Μετασχηματισμοί και απομάκρυνση αζώτου	24
1.4.2.1 Αμμωνιοποίηση (Ammonification)	26
1.4.2.2 Έκπλυση αμμωνίου (flushing)	27
1.4.2.3 Προσρόφηση αμμωνίου	28
1.4.2.4 Αεριοποίηση	29
1.4.2.5 Νιτροποίηση	31
1.4.2.6 Απονιτροποίηση	33
Ετερότροφη απονιτροποίηση	34
Αυτότροφη απονιτροποίηση	35
1.4.2.7 Αναερόβια Οξείδωση Αμμωνίας (ANaerobic AMMonium OXidation - ANAMMOX)	35
1.4.2.8 Ταυτόχρονη νιτροποίηση – απονιτροποίηση	37
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	39
2.1 Χαρακτηριστικά Δειγμάτων	39
2.2 Συνθήκες Λειτουργίας	42

	2.3 Αναλυτικές Μέθοδοι και Όργανα	48
	2.3.1 Στοιχειακή Ανάλυση (Elemental Analysis)	49
	2.3.2 Ολικά Στερεά (TS), Πτητικά Στερεά (VS) και Υγρασία	49
	2.3.3 Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας (DOC)	50
	2.3.4 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)	51
	2.3.5 Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD)	51
	2.3.6 Ενώσεις Αζώτου	52
	Ολικό Άζωτο (TN)	52
	Αμμώνιο (NH4 ⁺)	52
	Νιτρικά (NO3 ⁻)	53
	2.3.7 Θειικά (SO ²⁻)	53
	2.3.8 Χλωριούχα (CΓ)	53
	2.3.9 pH & Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (RedOx potential)	53
	2.3.10 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (Electric Conductivity - EC)	54
	2.3.11 Βιοαέριο	54
	2.3.12 Φυτοτοξικότητα	54
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	56
	3.1 Σύνθεση Στερεών Δειγμάτων	56
	3.2 Στοιχειακή Ανάλυση	58
	3.3 Θερμοκρασία	60
	3.4 Βιοαέριο	62
	3.5 Αναλύσεις Στραγγισμάτων	67
	3.5.1 pH, Δυναμικό Οξειδαναγωγής (Redox) και Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (EC)	67
	pH	67
	Δυναμικό Οξειδαναγωγής (Redox)	69
	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (ΕC)	70
	3.5.2 Οργανικό Φορτίο (BOD ₅ , COD και DOC)	72
	Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD5)	72
	Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)	73
	Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας (DOC)	75
	3.5.3 Ενώσεις αζώτου	

3.5.4 Θευκά (SO4 ²⁻)	
3.5.5 Χλωριούχα (Cl ⁻)	
3.6 Καθίζηση	
3.7 Ισοζύγια Μάζας	
3.7.1 Άνθρακας	
3.7.2 Άζωτο	
3.8 Τοξικότητα	
4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ	91
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	
5.1 Συμπεράσματα	
5.1.1 Αποικοδόμηση και σταθεροποίηση των απορριμμάτων	
5.1.2 Μετασχηματισμός και απομάκρυνση του αζώτου	
5.2 Προτάσεις	96
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	
7. ПАРАРТНМА	
7.1 Πίνακες Δεδομένων	
7.2 Εικόνες	

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Χρονική εξέλιξη διαχείρισης στερεών απορριμμάτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ-	
27) kg/κάτοικο (Eurostat, 2010)	2
Σχήμα 1.2: Εξέλιξη εδαφικής ταφής απορριμμάτων (Butti and Cossu, 2011)	5
Σχήμα 1.3: Επιπτώσεις συμβατικού χώρου ταφής στο περιβάλλον (Cossu, 2005)	7
Σχήμα 1.4: Ποιοτική τάση συσσώρευσης της μάζας του άνθρακα ή του αζώτου σε διαφορετικές φάσεις λειτουργίας διαφόρων ειδών ταφής (Cossu, 2005).	; 8
Σχήμα 1.5: Ανεξέλεγκτες εκπομπές των στραγγισμάτων και του βιοαερίου όπως παρουσιάζονται από χώρους εδαφικής ταφής διαφόρων ειδών (Cossu, 2005).	9
Σχήμα 1.6: Σχηματική απεικόνιση αναερόβιου βιοαντιδραστήρα – ταφής στερεών απορριμμάτων1	3
Σχήμα 1.7: Μεταβολή σημαντικότερων παραμέτρων κατά τη σταθεροποίηση απορριμμάτων στους αναερόβιους βιοαντιδραστήρες/XYTA (Pohland and Kim, 1999 in Kumar et al., 2011) .1	7
Σχήμα 1.8: Σχηματική απεικόνιση αερόβιου βιοαντιδραστήρα – ταφής στερεών απορριμμάτων	7
Σχήμα 1.9: Αερόβια αποικοδόμηση σημαντικότερων χημικών ενώσεων (Cornell Waste Management Institute)	9
Σχήμα 1.10: Σχηματική απεικόνιση υβριδικού βιοαντιδραστήρα – ταφής στερεών απορριμμάτων20	0
Σχήμα 1.11: Fukuoka βιοαντιδραστήρας στερεών απορριμμάτων (Chong et al., 2005)2	1
Σχήμα 1.12: Μορφή του αμμωνιακού αζώτου (αμμωνία - αμμώνιο) συναρτήσει του pH24	4
Σχήμα 1.13: Πιθανοί τρόποι μετασχηματισμού/απομάκρυνσης αζώτου (Berge et al., 2005)2	5
Σχήμα 1.14: Διαδικασία της απαμίνωσης (Berge et al., 2005)	6
Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση της εγκατάστασης Μηχανικής Βιολογικής επεξεργασίας Χανίων (Chazirakis et al., 2011)	9
Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας προετοιμασίας του δείγματος με τη μέθοδο των τεταρτημορίων4	1
Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση διάταξης πειράματος Φάση Ι4	5
Σχήμα 2.4: Σχηματική απεικόνιση διάταξης πειράματος Φάση ΙΙ4	7
Σχήμα 2.5: Συσχέτιση μεταξύ των διαφόρων μορφών του άνθρακα	0

Σχήμα 3.1: Ποιοτική σύνθεση του δείγματος Οργανικό Κλάσμα Αστικών Στερεών Απορριμμάτων (ΟΚ-ΑΣΑ)
Σχήμα 3.2: Αρχική στοιχειακή σύνθεση του ΟΚ-ΑΣΑ
Σχήμα 3.3: Αρχική στοιχειακή σύνθεση του επεξεργασμένου υλικού
Σχήμα 3.4: Διακύμανση τιμών θερμοκρασίας στους βιοαντιδραστήρες [°C]60
Σχήμα 3.5: Διακύμανση στη σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου για τον αντιδραστήρα αναφοράς (R1)62
Σχήμα 3.6: Διακύμανση στη σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου για τον αντιδραστήρα με αερισμό στραγγισμάτων (R2)63
Σχήμα 3.7: Διακύμανση στη σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου για τον αντιδραστήρα με χαμηλό συνεχόμενο αερισμό (R3)64
Σχήμα 3.8: Διακύμανση στη σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου για τον αντιδραστήρα με υψηλό αερισμό (R4)64
Σχήμα 3.9: Διακύμανση στη σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου για τον αντιδραστήρα με περιοδικό αερισμό (R5)
Σχήμα 3.10: Διακύμανση τιμών του pΗ στους βιοαντιδραστήρες66
Σχήμα 3.11: Διακύμανση του pH κατά τη ρύθμιση του στον αντιδραστήρα R267
Σχήμα 3.12: Διακύμανση τιμών του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (Redox) σε στους βιοαντιδραστήρες [mV]68
Σχήμα 3.13: Διακύμανση τιμών της Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας (Electric Conductivity - EC) στους βιοαντιδραστήρες [mS/cm]69
Σχήμα 3.14: Διακύμανση τιμών του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD5) στους βιοαντιδραστήρες [mgO2/l]71
Σχήμα 3.15: Διακύμανση τιμών του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) στους βιοαντιδραστήρες [mgO ₂ /l]73
Σχήμα 3.16: Διακύμανση τιμών του Διαλυμένου Οργανικού Άνθρακα (DOC) στους βιοαντιδραστήρες [mgC/l]
Σχήμα 3.17: Διακύμανση τιμών του Αμμωνίου (NH4 ⁺) στους βιοαντιδραστήρες [mgN/l]76
Σχήμα 3.18: Διακύμανση τιμών του Ολικού Αζώτου (TN) στους βιοαντιδραστήρες [mgN/l]77
Σχήμα 3.19: Διακύμανση τιμών των Νιτρικών ιόντων (NO3 ⁻) στους βιοαντιδραστήρες [mgN/l]
Σχήμα 3.20: Μεταβολή της συγκέντρωσης του Αμμωνίου (NH ₄ ⁺) στον αντιδραστήρα R279
Σχήμα 3.21: Διακύμανση τιμών των Θειικών (SO_4^{2-}) στους βιοαντιδραστήρες $[mgSO_4/l]$ 80
Σχήμα 3.22: Διακύμανση τιμών των Χλωριούχων (Cl ⁻) στους βιοαντιδραστήρες [mgCl/l]82

Σχήμα 3.23: Χρονική μεταβολή της καθίζησης της απορριμματικής μάζας στους	
βιοαντιδραστήρες	83
Σχήμα 3.24: Ισοζύγια μάζας του άνθρακα (C) στους βιοαντιδραστήρες προσομοίωσης.	85
Σχήμα 3.25: Ισοζύγια μάζας του αζώτου (Ν) στους βιοαντιδραστήρες προσομοίωσης	

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Αντιπροσωπευτικές αντιδράσεις κατά τη σταθεροποίηση των απορριμμάτων (Pohland and Kim 2000)	15
Πίνακας 1.2: Τυπικές τιμές συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου σε Συμβατικούς και	
Βιοαντιδραστήρες XYTA σε διαφορετικές φάσεις αποδόμησης απορριμμάτων (Reinhart and Townsend, 1998)	23
Πίνακας 2.1: Συγκεντρωτικά δεδομένα ρυθμών ανακυκλοφορίας στραγγισμάτων, όπως αυτά προκύπτουν από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση	43
Πίνακας 2.2: Συγκεντρωτικά δεδομένα ρυθμών αερισμού των απορριμμάτων, όπως αυτά προκύπτουν από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση	46
Πίνακας 2.3: Συγκεντρωτικά δεδομένα ρυθμών αερισμού και χρόνων επεξεργασίας των στραγγισμάτων, όπως αυτά προκύπτουν από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση	48
Πίνακας 3.1: Περιεκτικότητα των στερεών δειγμάτων σε Ολικά (TS) και Πτητικά Στερεά (V	S) 57
Πίνακας 3.2: Φυτοτοξικότητα στραγγισμάτων στη Φάση Ι και ΙΙ του πειράματος	88
Πίνακας 7.1: Αποτελέσματα μετρήσεων του BOD ₅	100
Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα μετρήσεων του COD	101
Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα μετρήσεων του DOC	102
Πίνακας 7.4: Αποτελέσματα μετρήσεων του Ολικού Αζώτου (TN)	103
Πίνακας 7.5: Αποτελέσματα μετρήσεων του Αμμωνίου (NH4 ⁺)	104
Πίνακας 7.6: Αποτελέσματα μετρήσεων των Νιτρικών (NO3 ⁻)	105
Πίνακας 7.7: Αποτελέσματα μετρήσεων των Θειικών (SO4 ²⁻)	106
Πίνακας 7.8: Αποτελέσματα μετρήσεων των Χλωριούχων (Cl ⁻)	107

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διαχείριση των παραγόμενων απορριμμάτων πάντα ήταν μείζων θέμα για την ανθρώπινη κοινωνία. Η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και η συγκεντροποίησή του στα αστικά κέντρα έδωσε καινούργια διάσταση στο πρόβλημα. Η περιβαλλοντικά ορθή διαχείριση των απορριμμάτων δεν αποτελεί πλέον πρόβλημα μόνο τοπικών αρχών αλλά ζήτημα εθνικής και παγκόσμιας σπουδαιότητας.

Πλέον είναι αποδεδειγμένο το γεγονός ότι η ποσότητα των απορριμμάτων που παράγονται σε μια κοινωνία είναι ανάλογη του βιοτικού επιπέδου της και γενικά, ο συνολικός όγκος των αποβλήτων αυξάνει με ρυθμό ίσο ή και μεγαλύτερο από το ρυθμό της οικονομικής ανάπτυξης. Δεν αποτελούν εξαίρεση του κανόνα και οι χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όπου την περίοδο 1995-2008 η ανά κάτοικο ποσότητα παραγόμενων απορριμμάτων αυξήθηκε κατά μέσο όρο από 475 σε 522 kg/κάτοικο/έτος, σημειώνοντας μια αύξηση περίπου 10% (Eurostat, 2010). Ωστόσο, αυτή η μέση τιμή αποκρύπτει σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα κράτη μέλη. Για παράδειγμα, το 2009 η ετήσια κατά κεφαλή παραγωγή αποβλήτων στη Δανία ανερχόταν σε 833 κιλά ενώ στην Τσεχία μόλις 316 κιλά (Eurostat, 2011).

Η Ευρωπαϊκή Ένωση, στο σύνολό της, εφαρμόζει μια ανταγωνιστική και συνεχώς αναπτυσσόμενη πολιτική διαχείρισης των αστικών στερεών απορριμμάτων. Οι εναλλακτικές μέθοδοι διαχείρισης, όπως η ανακύκλωση, η αποτέφρωση (με ή χωρίς την ανάκτηση της παραγόμενης θερμότητας) και η κομποστοποίηση συνεχώς κερδίζουν έδαφος. Το 2009 από τα 252 εκατομμύρια τόνους παραγόμενων αστικών απορριμμάτων ανακυκλώθηκαν 60.5 εκ. τόνοι (24%), κομποστοποιήθηκαν 45.4 εκ. τόνοι (18%) και αποτεφρώθηκαν 50.4 εκ. τόνοι (20%) (Eurostat, 2011). Παρόλα αυτά, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 1.1, η εδαφική διάθεση των αστικών στερεών απορριμμάτων παραμένει η κύρια μέθοδος διαχείρισής τους.



Σχήμα 1.1: Χρονική εξέλιξη διαχείρισης στερεών απορριμμάτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ-27) kg/κάτοικο (Eurostat, 2010)

Αν και η εδαφική ταφή πολλές φορές μπορεί να αποτελεί μια εύκολη λύση στη διαχείριση των στερεών απορριμμάτων, τα στραγγίσματα και το βιοαέριο, διαφεύγοντας από το χώρο ταφής, μεταφέρουν στο περιβάλλον τα οργανικά και τα ανόργανα συστατικά των απορριμμάτων προκαλώντας την εδαφική, την αέρια και την υδάτινη ρύπανση.

Η ρύπανση των υδάτων που μπορεί να προκληθεί από την απελευθέρωση των στραγγισμάτων ενός XYTA μπορεί να οφείλεται σε πολλούς παράγοντες, αλλά σύμφωνα με πολλούς αναλυτές (Kulikowska et al., 2008, Berge et al., 2005, Price et al., 2003) μακροπρόθεσμα, συνδυάζεται κυρίως με την ύπαρξη του αμμωνιακού αζώτου στα στραγγίσματα. Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να εκτιμηθεί η δυνατότητα της απομάκρυνσης του αμμωνιακού αζώτου από τους XYTA/βιοαντιδραστήρες με χρήση των *in situ* και *ex situ* τεχνικών. Οι τεχνικές αυτές περιλάμβαναν το συνεχόμενο αερισμό των απορριμμάτων (με υψηλό και με χαμηλό ρυθμό αερισμού), τον περιοδικό αερισμό των απορριμμάτων και τον *ex situ* αερισμό των παραγόμενων στραγγισμάτων. Η μελέτη της επίδρασης των τεχνικών αυτών στην απομάκρυνση του

αμμωνιακού αζώτου θα συνέβαλε σε μια πληρέστερη κατανόηση του κύκλου του αζώτου στους XYTA/βιοαντιδραστήρες.

1.1 Αστικά Στερεά Απορρίμματα (ΑΣΑ)

Ως **Αστικά Στερεά Απόβλητα** (ΑΣΑ) ορίζονται τα στερεά απόβλητα που παράγονται από τις δραστηριότητες των νοικοκυριών (οικιακά στερεά απόβλητα), των εμπορικών δραστηριοτήτων (εμπορικά στερεά απόβλητα), των καθαρισμών οδών και άλλων κοινόχρηστων χώρων, καθώς και άλλα στερεά απόβλητα (από ιδρύματα, επιχειρήσεις κλπ.) τα οποία μπορούν από τη φύση τους ή τη σύνθεσή τους να εξομοιωθούν με τα οικιακά στερεά απόβλητα (Παναγιωτακόπουλος, 2007). Σύμφωνα με την Ελληνική νομοθεσία (ΚΥΑ 50910/2727/2003), ως αστικά απόβλητα νοούνται «τα οικιακά απόβλητα, καθώς και άλλα απόβλητα, που λόγω της φύσης ή σύνθεσης προσομοιάζουν με τα οικιακά, όπως τα δημοτικά απόβλητα».

Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως τα απόβλητα εκσκαφών, οικοδομικών κατεδαφίσεων όπως επίσης και τα κατεστραμμένα αυτοκίνητα (End of Life Vehicles - ELV) δεν αποτελούν κομμάτι των αστικών στερεών απορριμμάτων.

Η γνώση της σύστασης των παραγόμενων ΑΣΑ είναι ιδιαίτερης σημασίας για την εκπόνηση σχεδίων διαχείρισης απορριμμάτων, στο σύνολό τους. Οι ενδεχόμενες μεταβολές στην ποιοτική σύσταση των παραγόμενων αποβλήτων στην πορεία του χρόνου, περιγράφουν στην πράξη τη μεταστροφή των καταναλωτικών συνηθειών και διαμορφώνουν τις μελλοντικές τάσεις παραγωγής ΑΣΑ. Τα στοιχεία αυτά είναι ιδιαίτερης σημασίας για τη χάραξη στρατηγικής διαχείρισης αποβλήτων σε τοπικό, περιφερειακό ή εθνικό επίπεδο.

Η πιο δόκιμη κατηγοριοποίηση των ΑΣΑ, όπως προκύπτει από σειρά δειγματοληψιών και αναλύσεων, περιλαμβάνει τις εξής κατηγορίες (κλάσματα) υλικών:

- Ζυμώσιμα: Περιλαμβάνουν τα τροφικά υπολείμματα και τα απόβλητα κήπου.
- Χαρτί: Περιλαμβάνονται τα πάσης φύσεως χαρτιά και χαρτόνια που προέρχονται κυρίως από έντυπο υλικό και συσκευασίες προϊόντων.
- Μέταλλα: Περιλαμβάνεται το σύνολο των μεταλλικών υλικών που απαντώνται στα απορρίμματα. Συνηθίζεται ένας διαχωρισμός σε σιδηρούχα και μη σιδηρούχα μέταλλα

(κυρίως λόγω της μαγνητικής ιδιότητας των πρώτων), με τα τελευταία να έχουν ως κυριότερο αντιπρόσωπο το αλουμίνιο.

- Γυαλί: Η διαχείριση αποβλήτου γυαλιού στη χώρα μας πάσχει κυρίως από την έλλειψη υαλουργιών, κυρίως σε περιοχές μακριά από την Αττική. Απαντάται ο διαχωρισμός σε λευκό, καφέ και πράσινο γυαλί, όσον αφορά την ανακύκλωση, καθώς η παραγωγή καφέ και λευκού γυαλιού απαιτεί υαλότριμμα μόνο του ίδιου χρώματος.
- Πλαστικό: Περιλαμβάνεται το σύνολο των πολυμερών απορριμμάτων. Η κατηγορία αυτή γίνεται διαρκώς μεγαλύτερη κατά τα τελευταία χρόνια και στη χώρα μας ως συνέπεια της αλλαγής των καταναλωτικών συνηθειών (στροφή σε συσκευασμένα προϊόντα, κλπ.). Χαρακτηριστικό της κατηγορίας αυτής είναι η έντονη ανομοιογένειά της, λόγω των πολλών χρησιμοποιούμενων πολυμερών (π.χ. PVC, PE, PP, PS, PET, ABS, κλπ.)
- Δέρμα Ξύλο Ύφασμα Λάστιχο (ΔΞΥΛ): Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές θερμογόνου δύναμης και αναφέρονται ως 'λοιπά καύσιμα'.
- Αδρανή: Σε αυτό το κλάσμα περιλαμβάνονται τα χημικά ανενεργά υλικά που καταλήγουν στα οικιακά απορρίμματα (π.χ. χώμα, πέτρες, κλπ.) και τα ακίνδυνα απόβλητα που δεν υφίστανται σχεδόν καμία φυσική, χημική ή βιολογική μετατροπή. Τα αδρανή απόβλητα δε διαλύονται, δε συμμετέχουν σε άλλες φυσικές ή χημικές αντιδράσεις, δε βιοδιασπώνται και τέλος, δεν επιδρούν δυσμενώς στη ρύπανση του περιβάλλοντος αλλά και στην υγεία του ανθρώπου.
- Λοιπά: Στο κλάσμα αυτό καταλήγουν τα υλικά εκείνα που δεν μπορούν να ταξινομηθούν σε καμία από τις άλλες κατηγορίες.

Τελευταία, όμως, αναγνωρίζεται και η ανάγκη κατηγοριοποίησης των επικίνδυνων αποβλήτων που παράγονται από τα περισσότερα νοικοκυριά. Για αυτό το λόγο στην παραπάνω κατηγοριοποίηση προστίθενται και τα αστικά ή οικιακά επικίνδυνα απόβλητα (Household Hazardous Waste - HHW). Τα Αστικά Επικίνδυνα Απόβλητα (AEA) είναι τα απόβλητα που θα μπορούσαν να αυξήσουν τις επικίνδυνες ιδιότητες των ΑΣΑ όταν αυτά διαχειριστούν (CO 5089-2, 2002). Τυπικό παράδειγμα ΑΕΑ αποτελούν: μπαταρίες, ηλεκτρικές/ηλεκτρονικές συσκευές, λάμπες φθορισμού, φάρμακα και συσκευασίες φαρμάκων, κλπ.

1.2 Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ)

1.2.1 Εξέλιξη εδαφικής διάθεσης απορριμμάτων

Η βιώσιμη ταφή αντιπροσωπεύει το πιο εξελιγμένο στάδιο στην εδαφική διάθεση απορριμμάτων (Butti και Cossu, 2011). Στο Σχήμα 1.2 αναπαριστάνεται η χρονική εξέλιξη της εδαφικής διάθεσης απορριμμάτων, όπως επίσης και οι αντίστοιχες τεχνικές που εφαρμόζονται για τον περιορισμό των εκπομπών (στραγγίσματα και βιοαέριο) και τη σταθεροποίηση και τον έλεγχο των αποβλήτων.



Σχήμα 1.2: Εξέλιξη εδαφικής ταφής απορριμμάτων (Butti and Cossu, 2011)

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 έγινε δυνατή η συλλογή και η επεξεργασία των υγρών και των αερίων εκπομπών. 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.

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 το 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 Επιπτώσεις χώρου ταφής στο περιβάλλον

Οι επιπτώσεις στο περιβάλλον από ένα χώρο ταφής απορριμμάτων μπορούν να διαχωριστούν σε επιπτώσεις μίκρο (τοπικής) και μάκρο (παγκόσμιας) κλίμακας. Οι επιπτώσεις μάκρο κλίμακας περιλαμβάνουν συνεισφορά στο φαινόμενο θερμοκηπίου και τη 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 το χώρο διάθεσης αποβλήτων (αλλαγή στο ανάγλυφο, θόρυβος, δυσοσμίες, αύξηση του πληθυσμού των τρωκτικών και των πουλιών, κλπ.). Το Σχήμα 1.3 δείχνει τις επιπτώσεις ενός συμβατικού χώρου ταφής σε σχέση με την απόσταση από αυτόν.



Σχήμα 1.3: Επιπτώσεις συμβατικού χώρου ταφής στο περιβάλλον (Cossu, 2005)

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

1.2.3 Μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στο περιβάλλον

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 τη συσσώρευση της μάζας (άνθρακας ή άζωτο) σε έναν χώρο ταφής συναρτήσει του χρόνου. Το μέγιστο της συσσώρευσης παρουσιάζεται κατά τη φάση της λειτουργίας και

μειώνεται σταδιακά κατά τη μεταφροντίδα. Η αρχική φάση (ενεργή) της μεταφροντίδας αναλαμβάνεται από το διαχειριστή του έργου με τα συναπτόμενα κόστη και τους κινδύνους. Στη δεύτερη φάση (παθητική) της μεταφροντίδας, που ορίζεται από την υπεύθυνη αρχή, απουσία των ελέγχων και της 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 τη χρονική περίοδο των 30 ετών η συσσωρευμένη μάζα του άνθρακα και του αζώτου (M₃₀) είναι σε πολύ υψηλότερα επίπεδα από τα περιβαλλοντικά αποδεκτά όρια (M_α). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη θεώρηση του χώρου ταφής ως ρυπασμένης περιοχής με επακόλουθες δαπάνες και κινδύνους.

Η 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 περεταίρω τη 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 χώρους εδαφικής ταφής διαφόρων ειδών (Cossu, 2005).

1.3 ΧΥΤΑ - Βιοαντιδραστήρας

Παραδοσιακά ένας ΧΥΤΑ αντιμετωπιζόταν μόνο ως ένας χώρος συγκράτησης και αποθήκευσης των απορριμμάτων. Τελευταία, ωστόσο, η λογική αυτή αλλάζει και ο χώρος ταφής απορριμμάτων προσεγγίζεται ως ένα σύνθετο σύστημα βιοχημικών μετασχηματισμών και αντιδράσεων που μπορεί να διαχειρίζεται τα στερεά απόβλητα με έναν πιο ενεργητικό και ταυτόχρονα πιο βιώσιμο τρόπο (Karthikeyan and Joseph, 2007). Επειδή οι συνθήκες που επικρατούν στους βιοαντιδραστήρες/ΧΥΤΑ διαφέρουν αρκετά από τους συμβατικούς ΧΥΤΑ, υπάρχει πιθανότητα εμφάνισης περισσότερων μετασχηματισμών αζώτου με μεγαλύτερη ποικιλία τρόπων απομάκρυνσής του. Ο σχεδιασμός του βιοαντιδραστήρα/ΧΥΤΑ παρέχει ευελιξία στην τοποθεσία και τη διάρκεια εισαγωγής νερού και αέρα, επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο τη ρύθμιση του pH, του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (ΔΟΑ) και της υγρασίας για τη δημιουργία ευνοϊκών συνθηκών μικροβιακής ανάπτυξης και βιολογικής απομάκρυνσης του αζώτου. Από την άλλη όμως, παράμετροι όπως η σύσταση και η ηλικία της απορριμματικής μάζας (δηλαδή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα) είναι δύσκολο να ελεγχθούν. Η σύσταση των απορριμμάτων δεν μπορεί να ελεγχθεί και διαφέρει από ΧΥΤΑ σε ΧΥΤΑ, ενώ η ηλικία των απορριμμάτων διαφέρει από στρώμα σε στρώμα στον ίδιο ΧΥΤΑ. Οπότε, σε βιοαντιδραστήρες/XYTA ο τρόπος ενεργού ελέγχου των in situ αντιδράσεων και μετασχηματισμού/απομάκρυνσης του αζώτου συνήθως περιορίζεται στην τοποθεσία και τον όγκο παρεχόμενης υγρασίας (π.χ. στραγγισμάτων) και αέρα.

Η διαδικασία της ανακυκλοφορίας των στραγγισμάτων περιλαμβάνει τη συλλογή και την αναδιανομή τους μέσω της απορριμματικής μάζας. Η προσθήκη της υγρασίας που λαμβάνει χώρα στους βιοαντιδραστήρες/XYTA, είτε μέσω ανακυκλοφορίας στραγγισμάτων είτε όχι, όπως και η κίνηση των στραγγισμάτων έχουν πολλά πλεονεκτήματα. Προσθήκη νερού στο XYTA αυξάνει τα επίπεδα υγρασίας του ενώ η κίνηση του νερού (στραγγισμάτων) συμβάλλει στην καλύτερη κατανομή των θρεπτικών στοιχείων μέσα στην απορριμματική μάζα. Οι βέλτιστες τιμές υγρασίας για τη βιοαποικοδόμηση στερεών απορριμμάτων κυμαίνεται από 40 και 70% (Barlaz et al., 1990). Κάποιες φορές, ειδικά σε θερμά κλίματα, η ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων δεν είναι αρκετή για την επίτευξη των βέλτιστων τιμών υγρασίας και σε αυτές τις περιπτώσεις μπορεί να κριθεί αναγκαία η προσθήκη νερού από εξωτερικές πηγές (όμβρια ύδατα, επεξεργασμένα λύματα, κλπ.).

Ακόμα και σε αυτές τις περιπτώσεις είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθεί μια ομοιόμορφη κατανομή νερού στη μάζα απορριμμάτων, η ετερογένεια και η συμπίεση των οποίων μπορεί να δημιουργήσει προκλήσεις. Το νερό, μετά την εισαγωγή του στο ΧΥΤΑ, θα ρέει γύρω από τις περιοχές με μικρότερη υδραυλική αγωγιμότητα μέσω των καναλιών που σχηματίζονται από τις περιοχές μεγάλης υδραυλικής αγωγιμότητας (preferential flow). Τέτοια μη ομοιόμορφη διανομή υγρασίας μπορεί να προκαλέσει, τόσο σε μίκρο όσο και σε μάκρο επίπεδο, διαφορές στην αποδόμηση των απορριμμάτων σε διαφορετικές περιοχές του ΧΥΤΑ. Αυτή η διαφορά στην αποικοδόμηση προκαλεί επίσης, χωρικές μεταβολές στην καθίζηση των απορριμμάτων.

Η προσθήκη αέρα (οξυγόνου) στα απορρίμματα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος ενίσχυσης της αποικοδόμησης στους βιοαντιδραστήρες/XYTA και έχει αποδειχθεί, σε εργαστηριακή και σε πιλοτική κλίμακα, να επιφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα (Nikolaou et al., 2010, Ritzkowski and Stegmann, 2007, Cossu et al., 2003). Η ομοιόμορφη προσθήκη αέρα στην απορριμματική μάζα, όπως και η προσθήκη του νερού, μπορεί να αποτελέσει πρόκληση. Όχι μόνο η ετερογένεια και η συμπίεση, αλλά και η υγρασία των αποβλήτων επηρεάζουν την κατανομή του αέρα. Ο αέρας θα προτιμήσει περιοχές με τη λιγότερη αντίσταση στην κίνησή του, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει περιοχές με ανοξικές και αναερόβιες συνθήκες στην απορριμματική μάζα.

Γενικά, τα απορρίμματα στους βιοαντιδραστήρες/XYTA υποβάλλονται στις ίδιες διαδικασίες αποικοδόμησης με τα απορρίμματα των συμβατικών XYTA, αλλά με ταχύτερο ρυθμό και σε μεγαλύτερο βαθμό λόγω της βελτιστοποίησης των *in situ* συνθηκών. Όμως, οι διεργασίες της αποδόμησης και μετασχηματισμού/απομάκρυνσης του αζώτου διαφέρουν ανάλογα με την αρχή λειτουργίας του κάθε XYTA.

Συνοπτικά, η λειτουργία ενός χώρου υγειονομικής ταφής ως βιοαντιδραστήρα έχει τα εξής πλεονεκτήματα:

Σταθεροποίηση Αποβλήτων: Το κύριο πλεονέκτημα ενός ΧΥΤΑ/βιοαντιδραστήρα είναι η ταχύτερη σταθεροποίηση των αποβλήτων, καθιστώντας τη λειτουργία του βιοαντιδραστήρα πιο βιώσιμη μέθοδο διαχείρισης των απορριμμάτων. Αυτό με τη σειρά του συνδέεται με διάφορα άλλα πλεονεκτήματα.

- Επεξεργασία Στραγγισμάτων: Η ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων, για τη ρύθμιση της υγρασίας στον αντιδραστήρα, προσφέρει σημαντική μείωση των δαπανών για την επεξεργασία τους. Είναι φανερό πως η σημασία αυτού του πλεονεκτήματος είναι ανάλογη του κόστους επεξεργασίας των στραγγισμάτων.
- Εξοικονόμηση Χώρου: Έχει αποδειχθεί πως όταν ένας ΧΥΤΑ σταθεροποιηθεί, ο όγκος των απορριμμάτων που περιέχει, λόγω της αύξησης της πυκνότητάς τους, θα μειωθεί κατά ένα 15 με 30%. Εφόσον ο βιοαντιδραστήρας επιτυγχάνει ταχύτερη σταθεροποίηση των απορριμμάτων, ο όγκος που ελευθερώνεται μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί από το διαχειριστή του ΧΥΤΑ.
- Παραγωγή Βιοαερίου: Η παραγωγή του βιοαερίου σε ΧΥΤΑ/βιοαντιδραστήρα έχει υψηλότερους ρυθμούς, λόγω της αυξημένης μικροβιακής δραστηριότητας. Ως εκ τούτου η συλλογή και η εκμετάλλευση του παραγόμενου βιοαερίου αποκτά μεγαλύτερο οικονομικό όφελος.
- Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις: Η λειτουργία του ΧΥΤΑ ως βιοαντιδραστήρα επιταχύνει τη σταθεροποίηση των απορριμμάτων. Η σταθεροποίηση επιτυγχάνεται μέσα στα χρονικά περιθώρια της ενεργής παρακολούθησης του χώρου, με τα περισσότερα φράγματα (γεωμεμβράνη, γεωύφασμα, κλπ.) να βρίσκονται στην κορυφαία τους κατάσταση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από το χώρο.
- Μεταφροντίδα και Παρακολούθηση: Οι βιοαντιδραστήρες έχουν τη δυνατότητα να εξοικονομούν τις δαπάνες για μεταφροντίδα, παρακολούθηση και διαχείριση των κινδύνων. Η ελεγχόμενη καθίζηση που επικρατεί ελαχιστοποιεί τις φθορές στις επιμέρους υποδομές του ΧΥΤΑ (τελικό κάλυμμα, γεωμεμβράνες, αγωγοί μεταφοράς κλπ.), μειώνοντας έτσι το κόστος της συντήρησης και τους περιβαλλοντικούς κινδύνους. Ενώ η ταχύτερη σταθεροποίηση των απορριμμάτων συμβάλει σημαντικά στη μείωση του κόστους της μεταφροντίδας και της παρακολούθησης. Αξίζει να σημειωθεί πως η περιβαλλοντική νομοθεσία που εφαρμόζουν οι περισσότερες χώρες του κόσμου ορίζει ίδια περίοδο μεταφροντίδας για όλους τους ΧΥΤΑ ανεξάρτητα από την αρχή λειτουργίας τους (συμβατικός ΧΥΤΑ, αερόβιος βιοαντιδραστήρας, κλειστός ΧΥΤΑ).

Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (U.S. EPA) κατηγοριοποιεί τους αντιδραστήρες στερεών απορριμμάτων, ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στην απορριμματική μάζα, σε τρεις κατηγορίες: αερόβιοι, αναερόβιοι και υβριδικοί.

1.3.1 Αναερόβιος βιοαντιδραστήρας

Στον αναερόβιο αντιδραστήρα στερεών απορριμμάτων η προσθήκη της υγρασίας (νερού) στην απορριμματική μάζα γίνεται, είτε με την ελεγχόμενη ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων (επεξεργασμένων ή μη), είτε από κάποια άλλη εξωτερική πηγή (π.χ. όμβρια ύδατα), για την επίτευξη βέλτιστων επιπέδων υγρασίας στον αντιδραστήρα. Η βιοαποικοδόμηση των απορριμμάτων γίνεται απουσία οξυγόνου (αναερόβια) και συνεπάγεται παραγωγή σχετικά μεγάλων ποσοτήτων βιοαερίου λόγω επανακυκλοφορίας των οργανικών ουσιών με τα στραγγίσματα. Το παραγόμενο βιοαέριο αποτελείται, στο μεγαλύτερο βαθμό, από μίγμα μεθανίου – διοξειδίου του άνθρακα και μπορεί να συλλέγεται με σκοπό τον περιορισμό της εκπομπής αερίων του θερμοκηπίου και την παραγωγής της ενέργειας.



Σχημα 1.6: Σχηματική απεικόνιση αναερόβιου βιοαντιδραστήρα – ταφής στερεών απορριμμάτων

Οι αναερόβιοι βιοαντιδραστήρες/XYTA είναι περισσότερο αποδοτικοί στην αποδόμηση των στερεών απορριμμάτων σε σύγκριση με τους συμβατικούς XYTA (Benson et al., 2006). Ωστόσο, σε σύγκριση με τους υπόλοιπους βιοαντιδραστήρες (π.χ. αερόβιους), παρουσιάζουν χαμηλότερες θερμοκρασίες και χαμηλότερους ρυθμούς αποδόμησης (Nikolaou et al., 2010). Επίσης, ένα μεγάλο μειονέκτημα των αναερόβιων αντιδραστήρων/XYTA είναι η συσσώρευση

του αμμωνιακού αζώτου. Σε συνθήκες αναερόβιου βιοαντιδραστήρα το αμμωνιακό άζωτο των στραγγισμάτων συνεχώς ξαναεπιστρέφεται στο ΧΥΤΑ, χωρίς να μπορεί να αποδομηθεί κάτω από αναερόβιες συνθήκες.

Το μεγάλο πλεονέκτημα των αναερόβιων βιοαντιδραστήρων/ΧΥΤΑ είναι το αισθητά χαμηλότερο κόστος λειτουργίας τους λόγω απουσίας υποδομών για τον αερισμό και λόγω υψηλού ρυθμού παραγωγής μεθανίου, που μπορεί να συλλεχθεί και να εκμεταλλευτεί οικονομικά. Η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου μπορεί να εκτιμηθεί προσεγγιστικά με βάση την παρακάτω χημική αντίδραση (Γιδαράκος, 2010):

$$C_a H_b O_c N_d + \left(\frac{4a - b - 2c + 3d}{4}\right) H_2 O \rightarrow \left(\frac{4a + b - 2c - 3d}{8}\right) CH_4 + \left(\frac{4a - b + 2c + 3d}{8}\right) CO_2 + dNH_3 \tag{1}$$

Η αποικοδόμηση των απορριμμάτων στους αναερόβιους αντιδραστήρες λαμβάνει χώρα σε πέντε ευδιάκριτα στάδια (Karthikeyan and Joseph, 2007; Warith, 2005):

Φάση Ι: Αρχική προσαρμογή – Η φάση αυτή σχετίζεται με την αρχική τοποθέτηση των απορριμμάτων και την αύξηση (συσσώρευση) του επιπέδου της υγρασίας στην απορριμματική μάζα. Παρατηρείται μια περίοδος προσαρμογής (εγκλιματισμού) του συστήματος, μέχρι ότου τα επίπεδα της υγρασίας θα ευνοούν την ανάπτυξη και τη διατήρηση των μικροβιακών κοινοτήτων.

Κατά την αρχική τοποθέτηση των απορριμμάτων παρατηρείται μια αερόβια φάση. Σε αυτή τη φάση καταναλώνεται, τόσο το οξυγόνο, όσο και τα νιτρικά διαθέσιμα στα απορρίμματα, ενώ τα εύκολα διαλυτά σάκχαρα αποτελούν πηγή άνθρακα για τη μικροβιακή δραστηριότητα. Η ποσότητα του διαθέσιμου οξυγόνου είναι αρκετά μικρή και εξαρτάται από το βαθμό συμπίεσης των απορριμμάτων. Αν και τα βακτήρια όλων των ομάδων, απαραίτητων για την έναρξη της μεθανογένεσης, είναι διαθέσιμα στα φρέσκα απορρίμματα (κυτταρινολυτικά, ακετογόνα και μεθανογόνα), ο πληθυσμός τους δεν μεταβάλλεται σημαντικά σε αυτή τη φάση.

Φάση ΙΙ: Μετάβαση – Με τη μείωση των επιπέδων του διαθέσιμου οξυγόνου μέσα στη μάζα απορριμμάτων πραγματοποιείται μια μετάβαση από αερόβιες σε αναερόβιες συνθήκες και ενεργοποίηση των προαιρετικά αναερόβιων μικροοργανισμών. Η τάση προς αναγωγή αυξάνεται λόγω μετάβασης των δεκτών ηλεκτρονίων από οξυγόνο σε νιτρικά και θειικά και την εκτόπιση του οξυγόνου από το διοξείδιο του άνθρακα. Τα πολυμερή, όπως οι υδατάνθρακες, τα λίπη και οι πρωτεΐνες, υδρολύονται από υδρολυτικά βακτήρια παρουσία κατάλληλων ενζύμων. Τα αρχικά προϊόντα της υδρόλυσης των πολυμερών περιλαμβάνουν: διαλυτά σάκχαρα, αμινοξέα, καρβοξυλικά οξέα μεγάλου μήκους και γλυκερόλη.

Μέχρι το τέλος αυτής της φάσης, παρατηρούνται σημαντικές συγκεντρώσεις του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και των πτητικών οργανικών οξέων (VOA) στα παραγόμενα στραγγίσματα. Επίσης, τα επίπεδα της αμμωνίας γίνονται ανιχνεύσιμα λόγω υδρόλυσης και ζύμωσης των πρωτεϊνικών ενώσεων.

Φάση ΙΙΙ: Οξεογένεση – Στην αρχή της παρούσας φάσης, τα ενδιάμεσα προϊόντα της Φάσης ΙΙ, όπως τα σάκχαρα, τα αμινοξέα, τα καρβοξυλικά οξέα και η γλυκερόλη υφίσταντο περεταίρω ζύμωση και σχηματισμό μικρότερου μήκους καρβοξυλικών οξέων, διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Επίσης, παρατηρείται και η συμπαραγωγή του οξικού οξέος και των αλκοολών. Στη συνέχεια, ενεργοποιούνται τα υποχρεωτικά πρωτονιό-αναγωγικά ακετογόνα βακτήρια. Τα βακτήρια αυτά οξειδώνουν τα προϊόντα ζύμωσης που αναφέρθηκαν πριν σε οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Η μετατροπή των καρβοξυλικών οξέων μικρού μήκους σε οξικό οξύ είναι θερμοδυναμικά ευνοϊκή μόνο σε χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου. Η θερμοδυναμική εύνοια των αντιδράσεων που συναντώνται κατά την αποδόμηση των απορριμμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.1. Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις το Η₂ παίζει καθοριστικό ρόλο στη ρύθμιση των αντιδράσεων και την παραγωγή των ενδιάμεσων προϊόντων. Ωστόσο, στον αναερόβιο αντιδραστήρα υπάρχουν και βακτήρια-καταναλωτές του υδρογόνου (π.χ. μεθανογενή βακτήρια). Στην περίπτωση που η ζύμωση και η μεθανογένεση δεν βρίσκονται σε ισορροπία παρατηρούνται φαινόμενα συσσώρευσης των ενδιάμεσων προϊόντων αποδόμησης.

Πίνακας 1.1: Αντιπροσωπευτικές αντιδράσεις κατά τη σταθεροποίηση των απορριμμάτων (Pohland and Kim, 2000)

	Οξείδωση (αποβολή ηλεκτρονίων) ¹	Δ G ⁰ (KJ)
Caproate → Propionate	$CH_{3}(CH_{2})_{4}COO^{-}+2H_{2}O \longrightarrow 2CH_{3}CH_{2}COO^{-}+H^{+}+2.5H_{2}$	+ 48.3
Caproate \rightarrow Acetate	$CH_3(CH_2)_4COO^-+4H_2O \longrightarrow 3CH_3COO^-+H^++4H_2+2H$	+ 96.7
Caproate \rightarrow Butyrate+ Acetate	$CH_3(CH_2)_4COO^-+2H_2O \longrightarrow CH_3(CH_2)_2COO^-+ CH_3COO^-+H^++2.5H_2$	+ 48.4
Propionate → Acetate	$CH_3CH_2COO^+3H_2O \longrightarrow CH_3COO^+HCO_3^+H^++3H_2$	+ 76.1
Butyrate \rightarrow Acetate	$CH_3(CH_2)_2COO^+2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^+H^++2H_2$	+ 48.1
Ethanol -> Acetate	$CH_3CH_2OH+H_2O \longrightarrow CH_3COO^++H^++2H_2$	+ 9.6
Lactate \rightarrow Acetate	$CH_{3}CHOH COO^{-+}2H_{2}O \longrightarrow CH_{3}COO^{-+} HCO_{3}^{-+}H^{++}2H_{2}$	-4.2
Acetate \rightarrow Methane	$CH_3COO^{-}+H_2O \longrightarrow HCO_3^{-}+CH_4$	-31.0

¹pH7, 1atm, 1 kg mol⁻¹ activity, 25°C

Άρα, με βάση τα παραπάνω, το τέλος της φάσης οξεογένεσης χαρακτηρίζεται από υψηλές συγκεντρώσεις ενδιάμεσων προϊόντων (VOAs, VFAs κλπ.) και χαμηλά επίπεδα του pH. Επίσης, λόγω της αφθονίας του υποστρώματος και της ευκολίας πρόσβασης σε αυτό, παρατηρούνται υψηλοί ρυθμοί παραγωγή της βιομάζας.

Φάση IV: Μεθανογένεση – Σε αυτή την αναερόβια φάση δραστηριοποιούνται τα μεθανογενή βακτήρια και τα βακτήρια αναγωγής θειικών. Τα υδρόφιλα μεθανογενή βακτήρια μετατρέπουν το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα σε μεθάνιο, ενώ τα οξικόφιλα (acetophilic) μεθανογενή βακτήρια μετατρέπουν το οξικό οξύ σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Ο ρυθμός παραγωγής του μεθανίου αυξάνεται ραγδαία μέχρι να φτάσει σε κάποιο μέγιστο. Η συγκέντρωση του μεθανίου λαμβάνει τυπικές τιμές από 50 έως 60% (κατ'όγκο) στη σύνθεση του βιοαερίου.

Η κατανάλωση των οξέων προκαλεί αύξηση στα επίπεδα του pH, το οποίο με τη σειρά του προωθεί την απομάκρυνση των μετάλλων με κατακρήμνιση. Επίσης, η μείωση των διαλυμένων οργανικών ουσιών επιφέρει μείωση στις συγκεντρώσεις του BOD και του COD.

Παράλληλα, τα θειικό-αναγωγικά βακτήρια μετατρέπουν το υδρογόνο, το οξικό οξύ και τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρόθειο (H₂S). Δηλαδή, παρατηρείται ένας ανταγωνισμός των παραπάνω βακτηρίων με τα μεθανογενή βακτήρια για την κατανάλωση του υδρογόνου και του οργανικού άνθρακα. Σύμφωνα με τους Fairweather και Barlaz (1998) η παρουσία των θειικών μπορεί να προκαλέσει μια μείωση στην παραγωγή του μεθανίου χωρίς να παρατηρείται σημαντική αναστολή της μεθανογένεσης.

Φάση V: Ωρίμανση – Κατά την τελευταία φάση της αποικοδόμησης τα εύκολα αποδομήσιμα υλικά έχουν σταθεροποιηθεί και η διαθεσιμότητα των θρεπτικών και του υποστρώματος γίνεται περιοριστικός παράγοντας. Η παραγωγή του βιοαερίου ελαττώνεται σημαντικά και οι συγκεντρώσεις των διαφόρων παραμέτρων στα στραγγίσματα σταθεροποιούνται σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα. Παράλληλα, αυξάνεται ο ρυθμός υδρόλυσης των υλικών μέτριας αποδομησιμότητας, όπως της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης. Τα δύσκολα αποδομήσιμα υλικά χουμοποιούνται (humified) με παραγωγή πολύπλοκων οργανικών ενώσεων όπως το χουμικό και το φουλβικό οξύ.



Σχήμα 1.7: Μεταβολή σημαντικότερων παραμέτρων κατά τη σταθεροποίηση απορριμμάτων στους αναερόβιους βιοαντιδραστήρες/XYTA (Pohland and Kim, 1999, Kumar et al., 2011)

1.3.2 Αερόβιος βιοαντιδραστήρας

Στον αερόβιο αντιδραστήρα στερεών απορριμμάτων τα στραγγίσματα συλλέγονται από τον πυθμένα, διοχετεύονται σε δεξαμενές προσωρινής αποθήκευσης και ανακυκλώνονται στην απορριμματική μάζα (επεξεργασμένα ή μη). Η προσθήκη του απαιτούμενου οξυγόνου γίνεται με την παροχή αέρα μέσω κάθετων ή οριζοντίων αγωγών στην απορριμματική μάζα. Οι αερόβιες συνθήκες μέσα στον αντιδραστήρα προωθούν τη μικροβιακή δραστηριότητα και επιταχύνουν την αποδόμηση και τη σταθεροποίηση των απορριμμάτων (Nikolaou et al., 2010, Giannis et al., 2008, Cossu et al., 2003).



Σχημα 1.8: Σχηματική απεικόνιση αερόβιου βιοαντιδραστήρα – ταφής στερεών απορριμμάτων

Κατά την αερόβια αποικοδόμηση των ΑΣΑ τα βιοδιασπώμενα υλικά, ως επί το πλείστον, μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Συνήθως, παράγεται και μια μικρή έως ελάχιστη ποσότητα μεθανίου, γεγονός που μπορεί να θεωρηθεί είτε ως πλεονέκτημα είτε ως μειονέκτημα, ανάλογα με το αν η συλλογή και η εκμετάλλευση που παραγόμενου μεθανίου είναι επιθυμητή ή απαραίτητη. Το μεθάνιο, ως αέριο θερμοκηπίου (συμβάλλει 21 φορές περισσότερο στο φαινόμενο σε σύγκριση με το CO₂ (Moss et al., 2000)), στην περίπτωση που δεν συλλέγεται και δεν επεξεργάζεται κατάλληλα, μπορεί να αποτελέσει πηγή ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Επίσης, λόγω του σχετικά ουδέτερου pH που παρατηρείται κατά την αερόβια αποδόμηση (Giannis et al., 2008, Suna Erses et al., 2007), περιορίζεται και η κινητικότητα των μετάλλων.

Πολλές διεργασίες μετασχηματισμού/απομάκρυνσης του αμμωνιακού αζώτου των στραγγισμάτων (π.χ. νιτροποίηση, αεριοποίηση, εκτόπιση) ευνοούνται από τις αερόβιες συνθήκες που επικρατούν. Η αεριοποίηση και η εκτόπιση του αμμωνίου (air stripping) ευνοούνται λόγω υψηλών επιπέδων θερμοκρασίας και σχετικά υψηλού pH που παρατηρούνται, όπως επίσης και λόγω της ίδιας της ροής του αέρα.

Στους αερόβιους βιοαντιδραστήρες στερεών απορριμμάτων, προϋποθέτοντας ικανοποιητική διανομή και διάχυση του αέρα στην απορριμματική μάζα, καταγράφονται φάσεις αποικοδόμησης (4) παρόμοιες με αυτές που εμφανίζονται σε μια μονάδα κομποστοποίησης :

Φάση Ι: Μεσόφιλη – Σε αυτή τη φάση επικρατούν οι μεσόφιλοι οργανισμοί που αρχίζουν την αποσύνθεση των ευδιάλυτων και των εύκολα αποδομήσιμων οργανικών ουσιών (π.χ. σάκχαρα). Απαιτείται αρκετός αερισμός, υγρασία και θερμότητα. Το pH μειώνεται εξαιτίας του σχηματισμού των οργανικών οξέων. Τρία είναι τα είδη που εμπλέκονται στην αποσύνθεση του οργανικού υλικού: βακτήρια, μύκητες και ακτινομύκητες. Τα δυο πρώτα πρωτοστατούν στη φάση αυτή.

Φάση ΙΙ: Θερμόφιλη – Στη συνέχεια της φάσης Ι το pH της μάζας αλλάζει σε αλκαλικό και είναι δυνατό να ελευθερωθεί η αμμωνία, αν υπάρχει περίσσεια αζώτου στην απορριμματική μάζα. Σε αυτή τη φάση, η μεταβολική δράση των μικροοργανισμών είναι τέτοια, ώστε η θερμοκρασία να φτάνει τους 60-70°C. Η αύξηση της θερμοκρασίας προωθεί τη διάσπαση των μακρομορίων, όπως: πρωτεΐνες, λίπη και σύνθετοι υδατάνθρακες (κυτταρίνη και ημικυτταρίνη), και την παραγωγή των βασικών προϊόντων της αποδόμησης: νερού και διοξειδίου του άνθρακα.

Κάτω από αυτές τις συνθήκες, μόνο τα θερμόφιλα βακτήρια και οι ακτινομύκητες μπορούν να συνεχίσουν την αποδόμηση του υλικού.

Φάση ΙΙΙ: Ψύξη – Με τη συνεχή κατανάλωση του υποστρώματος, ο ρυθμός αποικοδόμησης μειώνεται, όπως και η θερμοκρασία της μάζας. Έτσι, τα μη θερμόφιλα βακτήρια και οι μύκητες ξαναγίνονται ενεργά. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 1.9, στην αρχή αυτής της φάσης έχει αποικοδομηθεί το μεγαλύτερο μέρος των βασικότερων χημικών ενώσεων της απορριμματικής μάζας.

Φάση ΙV: Ωρίμανση – Σε αυτή τη φάση συμβαίνουν περίπλοκες αντιδράσεις πύκνωσης και πολυμερισμού με τη απορριμματική μάζα να βρίσκεται σε θερμοκρασίες ανάλογες της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος. Το τελικό προϊόν αποτελείται από ένα σταθεροποιημένο οργανικό υπόλειμμα, παρόμοιο με τα χουμικά υλικά του εδάφους, που σχηματίζονται στη φύση από ζωικά και φυτικά υπολείμματα με ανάλογη βιολογική διαδικασία.



Σχήμα 1.9: Αερόβια αποικοδόμηση σημαντικότερων χημικών ενώσεων (Trautmann and Krasny, 1998)

Γενικά, ο αερόβιος μετασχηματισμός στερεών αποβλήτων μπορεί να περιγραφεί από τη γενική εξίσωση (Γιδαράκος, 2010):

οργανική ύλη + O_2 + θρεπτικά $\xrightarrow{\mu i \kappa \rho o o \rho \gamma a v i \sigma \mu o i}$ νέα κύτταρα +

μερικώς αποδομημένα προϊόντα + $CO_2 + H_2O + NH_3 + SO_4^{2-} + θερμότητα$ (2)

1.3.4 Υβριδικός (Αερόβιος - Αναερόβιος) βιοαντιδραστήρας

Στον υβριδικό αντιδραστήρα στερεών απορριμμάτων επιτυγχάνεται μια επιτάχυνση της αποικοδόμησης των απορριμμάτων μέσω ταυτόχρονης ύπαρξης αερόβιων και αναερόβιων συνθηκών. Στα ανώτερα στρώματα του υβριδικού αντιδραστήρα επικρατούν αερόβιες συνθήκες για την ταχύτερη αποδόμηση των απορριμμάτων, ενώ οι αναερόβιες συνθήκες στα κατώτερα στρώματα προωθούν την παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων του βιοαερίου. Η λειτουργία του χώρου ταφής ως υβριδικού αντιδραστήρα επιταχύνει την έναρξη της μεθανογένεσης σε σύγκριση με τους αναερόβιους αντιδραστήρες.





Οι υβριδικοί βιοαντιδραστήρες, αν και δεν έχουν μελετηθεί στον ίδιο βαθμό με τους αναερόβιους και αερόβιους αντιδραστήρες, προκαλούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στους μελετητές διότι μπορούν να συνδυάσουν τα πλεονεκτήματα της αναερόβιας και της αερόβιας αποικοδόμησης των απορριμμάτων. Μερικά συστατικά των απορριμμάτων και των στραγγισμάτων, όπως η λιγνίνη και οι αρωματικές ενώσεις, είναι ανθεκτικά στην αποδόμηση σε αναερόβιες συνθήκες αλλά μπορούν να αποικοδομηθούν σχετικά εύκολα σε αερόβια περιβάλλοντα. Η λειτουργία του ΧΥΤΑ ως υβριδικού βιοαντιδραστήρα μπορεί να επιφέρει πιο ολοκληρωμένη βιοεπεξεργασία των απορριμμάτων και των παραγόμενων στραγγισμάτων. Ένας τέτοιος αντιδραστήρας μπορεί να συνδυάσει διάφορους μετασχηματισμούς του αμμωνιακού αζώτου (π.χ. νιτροποίηση και απονιτροποίηση) επιτυγχάνοντας την πλήρη *in situ* απομάκρυνσή του.

Η πιο γνωστή μέθοδος ταφής αυτής της κατηγορίας είναι ο αντιδραστήρας που βασίζεται στη φυσική ροή του αέρα στην απορριμματική μάζα (Fukuoka method, Matsufuji, 2004). Σε αυτή την περίπτωση, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 1.11, οι αγωγοί που είναι τοποθετημένοι στον πυθμένα του βιοαντιδραστήρα, εκτός από την συλλογή των στραγγισμάτων, χρησιμοποιούνται επίσης για τη μεταφορά του αέρα (οξυγόνου) στο σώμα του ΧΥΤΑ. Η θερμότητα που εκλύεται από τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών κατά την αποικοδόμηση των απορριμμάτων προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας μέσα στο βιοαντιδραστήρα. Εφόσον οι αγωγοί συλλογής στραγγισμάτων είναι συνεχώς εκτεθειμένοι στον αέρα, η διαφορά θερμοκρασίας μέσα και έξω από το ΧΥΤΑ προκαλεί φαινόμενα συναγωγής, διευκολύνοντας τη φυσική εισαγωγή και τη διάχυση του οξυγόνου στην απορριμματική μάζα. Επίσης, ένα δίκτυο κατακόρυφων αγωγών, συνδεδεμένο με τους αγωγούς συλλογής στραγγισμάτων, ευνοεί την απομάκρυνση του παραγόμενου βιοαερίου (Σχήμα 1.11).



Σχήμα 1.11: Fukuoka βιοαντιδραστήρας στερεών απορριμμάτων (Chong et al., 2005)

Η μέθοδος Fukuoka έχει αποδειχτεί ως μια βιώσιμη μέθοδος ταφής των στερεών απορριμμάτων και ξεχωρίζει διότι:

- είναι μια κατασκευαστικά απλή μέθοδος βασισμένη σε φυσικές διεργασίες
- η αποδόμηση των στερεών απορριμμάτων που επιτυγχάνεται είναι πολύ ταχύτερη σε σχέση με τη συμβατική ταφή και τους αναερόβιους αντιδραστήρες
- λόγω ημι-αερόβιων συνθηκών παρατηρείται μια βελτίωση της ποιότητας των παραγόμενων στραγγισμάτων (Matsufuji et al., 2005)
- τα επίπεδα μεθανίου (αέριο θερμοκηπίου) που παρατηρούνται είναι πολύ χαμηλότερα σε σχέση με τις αναερόβιες διεργασίες (Matsufuji et al., 2005)
- το κόστος κατασκευής, λειτουργίας και συντήρησης είναι πολύ χαμηλότερο σε σχέση με τους αερόβιους βιοαντιδραστήρες/ΧΥΤΑ

Τα παραπάνω πλεονεκτήματα έχουν οδηγήσει τη μέθοδο Fukuoka σε πιλοτικές εφαρμογές (με ή χωρίς ανακυκλοφορία στραγγισμάτων) σε πολλές περιοχές της Ιαπωνίας και της Μαλαισίας.

1.4 Ενώσεις Αζώτου

1.4.1 Γενικά

Το αμμωνιακό άζωτο των στραγγισμάτων προέρχεται από το άζωτο περιεχόμενο στα στερεά απορρίμματα, και η συγκέντρωσή του είναι ανάλογη του ρυθμού διαλυτοποίησης και/ή στράγγισης από τα απορρίμματα. Εκτιμάται πως η περιεκτικότητα των απορριμμάτων (υγρή μάζα) σε άζωτο δεν ξεπερνάει το 1% και αντιπροσωπεύεται κατά μεγαλύτερο ποσοστό από τις πρωτεΐνες που περιέχονται στα απόβλητα κουζίνας (ζυμώσιμα), τα 'πράσινα' απόβλητα και τα βιοστερεά (Berge et al., 2005). Το αμμωνιακό άζωτο παράγεται κατά την υδρόλυση και τη ζύμωση των πρωτεϊνών από τους μικροοργανισμούς.

Η περιεκτικότητα των στραγγισμάτων σε αμμωνιακό άζωτο μπορεί να διαφέρει σημαντικά, αναλόγως με τη σύσταση των απορριμμάτων, την υγρασία τους, την αρχή λειτουργίας και την ηλικία του χώρου ταφής (Πίνακας 1.2).

Το αμμωνιακό άζωτο, περιεχόμενο στα στραγγίσματα ενός XYTA, χρήζει ιδιαίτερης μεταχείρισης και επεξεργασίας διότι μπορεί να δημιουργήσει πολλά προβλήματα στους υγρούς

αποδέκτες (επιφανειακούς και υπόγειους). Για την καταστροφή του αμμωνιακού αζώτου από τους μικροοργανισμούς του αποδέκτη απαιτείται δέσμευση σημαντικών ποσοτήτων διαλυμένου οξυγόνου από τον αποδέκτη. Αυτό οδηγεί σε φαινόμενα ευτροφισμού. Επισημαίνεται ακόμα ότι η παρουσία αμμωνίας σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 10 mg/l είναι ιδιαίτερα τοξική για τους υδρόβιους οργανισμούς (Randall and Tsui, 2002). Πολλοί μελετητές κατέληξαν στο συμπέρασμα πως το αμμωνιακό άζωτο συμβάλει σημαντικά στην τοξικότητα των στραγγισμάτων και μπορεί να οδηγήσει σε φαινόμενα μακροχρόνιας ρύπανσης από έναν χώρο ταφής απορριμμάτων (Kulikowska and Klimiuk, 2008, Berge et al., 2005, Price et al., 2003).

Πίνακας 1.2: Τυπικές τιμές συγκέντρωσης αμμωνιακού αζώτου σε Συμβατικούς και Βιοαντιδραστήρες XYTA σε διαφορετικές φάσεις αποδόμησης απορριμμάτων (Reinhart and Townsend, 1998)

Φάση αποδόμησης	Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου (mgN/l)	
απορριμμάτων	Συμβατικός ΧΥΤΑ	Βιοαντιδραστήρας ΧΥΤΑ
Μετάβαση	120-125	76-125
Οξεογένεση	2-1030	0-1800
Μεθανογένεση	6-430	32-1850
Ωρίμανση	6-430	420-580

Το μεγαλύτερο ποσοστό του αμμωνιακού αζώτου των στραγγισμάτων βρίσκεται σε μορφή ιόντων αμμωνίου (NH₄⁺), επειδή το pH των παραγόμενων στραγγισμάτων σπάνια ξεπερνάει το 8.0 (Nikolaou et al., 2010, Benson et al., 2006). Το Σχήμα 1.12 δείχνει την κατανομή των ειδών του αμμωνιακού αζώτου συναρτήσει του pH των στραγγισμάτων. Η διαλυμένη αμμωνία σε μη ιοντική μορφή (επικρατεί σε pH >10) έχει μεγαλύτερη ανασταλτική δράση προς τη διαδικασία αναερόβιας αποικοδόμησης, σε σύγκριση με τα ιόντα αμμωνίου, αλλά συνήθως βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στην απορριμματική μάζα και τα στραγγίσματα. Συγκεντρώσεις αμμωνίας που ξεπερνούν τα 500 mgNH₃ /l είναι ανασταλτικές για την αποικοδόμηση (Lay et al., 1997), ενώ οι συγκεντρώσεις του αμμωνίου από 50 μέχρι και τα 200 mgNH₄ /l αποδείχτηκαν να συμβάλλουν θετικά στην αναερόβια αποικοδόμηση των αστικών λυμάτων (Chen et al., 2007). Αν και οι συγκεντρώσεις του αμμωνίου από 200 μέχρι 1500 mgNH₄ /l δεν έδειξαν δυσμενείς

επιπτώσεις, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις (>1500 mgNH₄ /l) έχουν ανασταλτική και τοξική δράση σε μερικούς μικροοργανισμούς κατά την επεξεργασία των λυμάτων (Sung and Liu, 2003). Παρόλα αυτά, η επίδραση της συγκέντρωσης των ιόντων αμμωνίου στην αποικοδόμηση των στερεών απορριμμάτων δεν έχει αναφερθεί ακόμα.



Σχήμα 1.12: Μορφή του αμμωνιακού αζώτου (αμμωνία - αμμώνιο) συναρτήσει του pH (Berge et al., 2005)

1.4.2 Μετασχηματισμοί και απομάκρυνση αζώτου

Στις περισσότερες των περιπτώσεων το αμμωνιακό άζωτο απομακρύνεται από τα στραγγίσματα ex situ, είτε σε εγκαταστάσεις του XYTA, είτε μεταφέροντας τα στραγγίσματα σε βιολογικούς καθαρισμούς αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, όπου το επιτρέπει η νομοθεσία και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των στραγγισμάτων. Συγκεκριμένα στην Ελλάδα, τα στραγγίσματα των XYTA μπορούν να διοχετευτούν στους βιολογικούς καθαρισμούς αστικών λυμάτων (KYA 5673/400/97) δεδομένου της προκαταρκτικής επεξεργασίας που θα λάβει χώρα. Η προκαταρκτική επεξεργασία έχει ως σκοπό τη μείωση του οργανικού και του ανόργανου φορτίου των στραγγισμάτων ώστε να εξασφαλίζεται η ομαλή λειτουργία του σταθμού επεξεργασίας λυμάτων και η επεξεργασία της ιλύος. Η απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου
συνήθως περιλαμβάνει μια αλληλουχία από περίπλοκες φυσικές, χημικές και/ή βιολογικές διεργασίες, οι οποίες μεταξύ των άλλων περιλαμβάνουν χημική κατακρήμνιση, νανοδιήθηση, εκτόπιση με αέρα (air stripping) και βιολογική νιτροποίηση/απονιτροποίηση. Ωστόσο, η λειτουργία του XYTA ως βιοαντιδραστήρα παρέχει δυνατότητα για *in situ* μετασχηματισμό και απομάκρυνση του αζώτου. Αν και οι διαθέσιμες μελέτες για την τύχη του αζώτου στους βιοαντιδραστήρες στερεών απορριμμάτων είναι περιορισμένες, η γνώση των πιθανών μηχανισμών του μετασχηματισμού του είναι πολύ σημαντική για την ορθή διαχείριση των παραγόμενων στραγγισμάτων. Όταν λαμβάνει χώρα προσθήκη αέρα στην απορριμματική μάζα είναι πιθανό να παρατηρούνται βιολογικές διεργασίες, όπως η νιτροποίηση, η οποία στους συμβατικούς χώρους ταφής παρατηρείται μόνο στα ανώτερα στρώματα (< 0.5m) και οφείλεται στη διάχυση του ατμοσφαιρικού αέρα. Επίσης, η ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων με περιεκτικότητα σε νιτρικά μπορεί να επιφέρει την απονιτροποίησή τους σε ανοξικές περιοχές, παρατηρούμενες σε αναερόβιους και αερόβιους βιοαντιδραστήρες. Στο Σχήμα 1.13 απεικονίζονται οι πιθανοί τρόποι μετασχηματισμού/απομάκρυνσης των ενώσεων αζώτου που μπορούν να παρατηρηθούν σε βιοαντιδραστήρες/ΧΥΤΑ.



Σχήμα 1.13: Πιθανοί τρόποι μετασχηματισμού/απομάκρυνσης αζώτου (Berge et al., 2005)

Η ετερογενής φύση των αστικών στερεών απορριμμάτων περιπλέκει τον κύκλο του αζώτου στους βιοαντιδραστήρες. Η ετερογένεια αυτή μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα, για την απορριμματική μάζα, την άνιση κατανομή θρεπτικών στοιχείων και υγρασίας, και την επακόλουθη διαφοροποίηση στη θερμοκρασία και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Redox). Οι συνθήκες που επικρατούν μέσα στα απορρίμματα επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό το μετασχηματισμό και την απομάκρυνση του αζώτου. Με αυτόν τον τρόπο στο ίδιο κύτταρο του ΧΥΤΑ μπορούμε να έχουμε εμφάνιση, ταυτόχρονα ή διαφορετικών διεργασιών μετασχηματισμού του αζώτου. Όλες οι διεργασίες, που συνήθως συναντάμε στο έδαφος και σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, όπως αμμωνιοποίηση, προσρόφηση, αεριοποίηση, νιτροποίηση, απονιτροποίηση, υπορούν να εμφανιστούν σε βιοαντιδραστήρες στερεών απορριμμάτων.

1.4.2.1 Αμμωνιοποίηση (Ammonification)

Οι πρωτεΐνες που περιέχονται στα απορρίμματα είναι η σημαντικότερη πηγή του αμμωνιακού αζώτου των στραγγισμάτων. Η μετατροπή του οργανικού αζώτου σε αμμωνιακό άζωτο με τη δράση των ετερότροφων μικροοργανισμών ονομάζεται αμμωνιοποίηση. Η αμμωνιοποίηση είναι μια διεργασία δυο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα η υδρόλυση των πρωτεϊνών, με χρήση κατάλληλων ενζύμων, από αερόβιους και αναερόβιους μικροοργανισμούς, και η απελευθέρωση των παραγόμενων αμινοξέων. Στο δεύτερο στάδιο ακολουθεί απαμίνωση ή ζύμωση (ανάλογα με τις επικρατούσες αναερόβιες/αερόβιες συνθήκες) των οξέων και παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα, αμμωνιακού αζώτου και των πτητικών λιπαρών οξέων (Volatile Fatty Acids - VFAs). Κατά την απαμίνωση, απελευθερώνονται οι αμινομάδες (amino groups) και μπορούν να σχηματίσουν είτε αμμωνία είτε αμμώνιο, ανάλογα με το pH. Η σχηματική απεικόνιση της διεργασίας της απαμίνωσης φαίνεται στο Σχήμα 1.14.



Σχήμα 1.14: Διαδικασία της απαμίνωσης (Berge et al., 2005)

Στο τέλος της αμμωνιοποίησης, το αμμωνιακό άζωτο βρίσκεται σε διαλυμένη μορφή μέσα στα στραγγίσματα και είναι έτοιμο για τον περεταίρω μετασχηματισμό/απομάκρυνση μέσω της αεριοποίησης, της προσρόφησης ή των βιολογικών διεργασιών. Επίσης, παρατηρείται μια αύξηση του pH κατά την αμμωνιοποίηση. Η ελεύθερη αμμωνία που μπορεί να παραχθεί είναι πολύ δραστική και μπορεί να ενωθεί με τις οργανικές ενώσεις, κάνοντας τις πιο αποικοδομήσιμες. Άρα, η αμμωνία που παράγεται μέσα στα απορρίμματα μπορεί να επαναδιαλυθεί ή να αντιδράσει με τις οργανικές ενώσεις πριν μπορέσει να διαφύγει από το XYTA.

Αν και ο ρυθμός αμμωνιοποίησης μέσα στους ΧΥΤΑ δεν έχει μελετηθεί επαρκώς, η αμμωνιοποίηση των απορριμμάτων έχει εκτιμηθεί και στην αναερόβια χώνευση και στην κομποστοποίηση.

1.4.2.2 Έκπλυση αμμωνίου (flushing)

Η ποσότητα του αμμωνιακού αζώτου που μπορεί να στραγγιστεί (εκπλυθεί) από τα στερεά απορρίμματα εξαρτάται από τον όγκο του νερού έκπλυσης, την περιεκτικότητα των απορριμμάτων σε άζωτο και την συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στο νερό έκπλυσης. Είναι προφανές, πως η μείωση του αμμωνιακού αζώτου με έκπλυση και αραίωση για επίτευξη των νομοθετικών ορίων απαιτεί τεράστιες ποσότητες νερού. Μελέτες που έχουν γίνει έδειξαν

πως για να επιτευχθεί μια ικανοποιητική απομάκρυνση αμμωνιακού αζώτου από την απορριμματική μάζα χρειάζονται από 2.4 μέχρι 7.5 m³ νερού ανά τόνο απορριμμάτων (IWM Sustainable Landfill Working Group, 1999). Η αποδοτικότητα της έκπλυσης εξαρτάται σημαντικά από την υδραυλική αγωγιμότητα των απορριμμάτων, διότι είναι πιο δύσκολο να εισαχθεί το νερό σε περιοχές μικρής διαπερατότητας. Γενικά, όσο μειώνεται η υδραυλική αγωγιμότητα, τόσο αυξάνεται ο χρόνος που απαιτείται για την αποστράγγιση και την αμμωνιοποίηση.

Οι Purcell et al. (1999) διεξήγαγαν πειράματα εργαστηριακής κλίμακας σε μια προσπάθεια να αξιολογήσουν την αποδοτικότητα της έκπλυσης αμμωνιακού αζώτου από τους χώρους ταφής απορριμμάτων. Σύμφωνα με τους παραπάνω μια αύξηση της ποσότητας του νερού έκπλυσης από τα 435 mm/χρόνο σε 2195 mm/χρόνο επέφερε αύξηση στην ποσότητα του αμμωνιακού αζώτου που μπορούσε να εκπλυθεί. Οι σημαντικότεροι μηχανισμοί απομάκρυνσης του αμμωνιακού αζώτου θεωρήθηκε ότι είναι η έκπλυση και η αραίωση από το εισερχόμενο νερό.

Σύμφωνα με μια παλιότερη μελέτη (Cossu et al., 2011, Pivnenko, 2010), η πλύση των απορριμμάτων μπορούσε να απομακρύνει το Ολικό Kjeldahl Άζωτο (TKN) με αποδόσεις που ξεπέρασαν το 90% της αρχικής συγκέντρωσης, χρησιμοποιώντας λόγο υγρού/στερεού 10. Το αμμωνιακό άζωτο, αν και δεν μετρήθηκε στην συγκεκριμένη μελέτη ξεχωριστά, αποτελεί μέρος του TKN.

Η απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου με έκπλυση, όπως αναφέρθηκε και πριν, απαιτεί μεγάλες ποσότητες νερού, το οποίο στη συνέχεια πρέπει να συλλεχθεί και να επεξεργαστεί κατάλληλα. Όταν ο XYTA λειτουργεί ως βιοαντιδραστήρας, τα στραγγίσματα που επανακυκλοφορούν εισάγουν συνεχώς το αμμωνιακό άζωτο στο σώμα του XYTA, ενώ καινούργιο αμμωνιακό άζωτο συνεχώς διαλύεται στα στραγγίσματα. Γι' αυτό το λόγο παρατηρούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου σε αναερόβιους XYTA/βιοαντιδραστήρες συγκριτικά με τους συμβατικούς XYTA (Πίνακας 1.2).

1.4.2.3 Προσρόφηση αμμωνίου

Στους ΧΥΤΑ που λειτουργούν ως βιοαντιδραστήρες η προσρόφηση του αμμωνιακού αζώτου στα στερεά απορρίμματα, λόγω υψηλών συγκεντρώσεων που παρατηρούνται, μπορεί να αποτελεί σημαντικό μηχανισμό απομάκρυνσής του. Είναι αποδεδειγμένο πως το αμμώνιο έχει τη

δυνατότητα να προσροφάται σε διάφορα υλικά, οργανικής και ανόργανης φύσεως (Widiastuti et al., 2011, Wahab et al., 2010). Η προσρόφηση του αμμωνίου στα απορρίμματα επιτρέπει την προσωρινή αποθήκευσή του. Στη συνέχεια, το αμμώνιο μπορεί πιο εύκολα να μετασχηματιστεί είτε μέσω αεριοποίησης είτε μέσω νιτροποίησης.

Η προσρόφηση κατά κύριο λόγο εξαρτάται από το pH, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση του αμμωνίου και την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Η αμμωνία για να προσροφηθεί στα σωματίδια των στερεών απορριμμάτων πρέπει να βρίσκεται σε ιοντική μορφή – αμμώνιο (NH4⁺). Όπως αναφέρθηκε και πριν, στο pH που αναμένεται σε έναν χώρο ταφής απορριμμάτων, το αμμωνιακό άζωτο σχεδόν αποκλειστικά βρίσκεται σε μορφή αμμωνίου (Σχήμα 1.12). Λόγω φαινομένων ιονταλλαγής, η αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος προκαλεί μείωση στην προσρόφηση του αμμωνίου. Το προσροφημένο αμμώνιο μπορεί να ελευθερωθεί και να ανταλλαγεί με άλλα ιόντα του διαλύματος, ειδικά με τα ιόντα που παρουσιάζουν μεγαλύτερη επιλεκτικότητα και/ή συγκέντρωση. Μια κοινή πρακτική εκχύλισης του προσροφημένου αμμωνίου περιλαμβάνει προσθήκη διαλύματος θειικού νατρίου ή καλίου. Τα ιόντα νατρίου ή καλίου ανταλλάσσονται με το αμμώνιο επιτρέποντας την εκρόφηση του αμμωνίου από τα απορρίμματα. Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, που παρατηρείται στα στραγγίσματα, μπορεί επίσης να επηρεάσει τη ρόφηση της αμμωνίας.

1.4.2.4 Αεριοποίηση

Σε συμβατικούς XYTA η αμμωνία αποτελεί το 0.001 έως 1.0% (επί ξηρού όγκου) του παραγόμενου βιοαερίου (Echeita et al., 2001, Tchobanoglous et al., 1993), ενώ σε εγκαταστάσεις αναερόβιας χώνευσης οργανικών υπολειμμάτων φτάνει τα 700 mgNH₃/m³ των παραγόμενων απαερίων (Pagans et al., 2005). Εφόσον η αμμωνία δεν συμπεριλαμβάνεται στα αέρια που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου (greenhouse gases), η επίδρασή της στο περιβάλλον δεν συγκρίνεται με άλλα συστατικά του βιοαερίου (π.χ. μεθάνιο). Παρόλα αυτά, η έκλυση της αμμωνίας μπορεί να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Η αμμωνία έχει μια χαρακτηριστική οσμή και προκαλεί ερεθισμό της αναπνευστικής οδού. Επίσης, η αμμωνία μπορεί να διαλυθεί στον ιδρώτα και να σχηματίσει το υδροξείδιο του αμμωνίου, μια διαβρωτική ουσία που μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό του δέρματος (Berge et al., 2005).

Η αεριοποίηση του αμμωνιακού αζώτου μπορεί να συμβεί μόνο όταν αυτό βρίσκεται σε μορφή ελεύθερης αμμωνίας. Σε τιμές pH από 10.5 έως 11.5 (Σχήμα 1.12) η πλειοψηφία του αμμωνιακού αζώτου βρίσκεται σε μορφή αέριας αμμωνίας (NH₃). Η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας για οποιοδήποτε pH μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση (Canziani et al., 2006):

$$[NH_3 - N] = \frac{[NH_4 - N] \cdot 10^{pH}}{e^{6344/(273 + T)}}$$
(3)

όπου:

ΝΗ3-Ν – συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας (μάζα/όγκο)

- ΝΗ₄-Ν συγκέντρωση των ιόντων αμμωνίου (μάζα/όγκο)
- T η θερμοκρασία του διαλύματος (°C)

Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται και το ποσοστό του αμμωνίου που μετατρέπεται σε ελεύθερη αμμωνία. Σε pH 7, κάτω από συνθήκες αναφοράς (25°C και πίεση 1 atm), το 0.56% του αμμωνιακού αζώτου είναι σε μορφή ελεύθερης αμμωνίας. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί στους 60°C, μια αναμενόμενη θερμοκρασία στην αερόβια αποικοδόμηση, το ποσοστό της ελεύθερης αμμωνίας του διαλύματος, σε pH 7, αυξάνεται στο 4.9%. Η αεριοποίηση της αμμωνίας έχει μελετηθεί κυρίως στις διεργασίες της κομποστοποίησης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μελετών που έχουν γίνει στο παρελθόν, σε υψηλές θερμοκρασίες, χαρακτηριστικές για την κομποστοποίηση, ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης του αμμωνιακού αζώτου είναι η αεριοποίηση (Tiquia and Tam, 2000).

Η ροή του αέρα παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην αεριοποίηση του αμμωνιακού αζώτου. Η εισαγωγή του αέρα αναδεύει τα στραγγίσματα δημιουργώντας κατάλληλες συνθήκες για τη διαφυγή της ελεύθερης αμμωνίας που βρίσκεται διαλυμένη στα στραγγίσματα (Cheung et al., 1997). Επιπλέον, ο εισαγόμενος αέρας αραιώνει τη συγκέντρωση της αμμωνίας που βρίσκεται στην αέρια φάση πάνω από τα στραγγίσματα, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την τάση της διαλυμένης αμμωνίας να αεριοποιηθεί.

Η *ex situ* εκτόπιση του αμμωνιακού αζώτου (ammonium stripping), βασισμένη στο φαινόμενο αεριοποίησής του, έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε στραγγίσματα XYTA και μονάδων

αναερόβιας χώνευσης (Lei et al., 2006, Cheung et al., 1997). Σύμφωνα με τη μελέτη των Gustin και Marinsek-Logar (2011), στην οποία χρησιμοποιήθηκε συμπύκνωμα από εγκατάσταση αναερόβιας χώνευσης, με συγκεντρώσεις παραμέτρων ανάλογες των στραγγισμάτων XYTA (συγκέντρωση αμμωνίου 2.2 g/l), η απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου με εκτόπιση είναι πιθανό να ξεπεράσει το 90%. Η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων σχεδιασμού στη διεργασία που εξετάστηκε στη συγκεκριμένη μελέτη, έδειξε πως τη μεγαλύτερη επίδραση είχε το pH ακολουθούμενο από το ρυθμό παροχής του αέρα. Η επίδραση στις μεταβολές της θερμοκρασίας, η οποία εξετάστηκε στο εύρος από 30°C μέχρι 70°C, ήταν πολύ μικρότερη σε σχέση με τις υπόλοιπες παραμέτρους.

1.4.2.5 Νιτροποίηση

Η νιτροποίηση, ως μέθοδος απομάκρυνσης του αμμωνιακού αζώτου, χρησιμοποιείται επιτυχώς εδώ και δεκαετίες στην επεξεργασία των λυμάτων. Έχει μελετηθεί σε αρκετά μεγάλο βαθμό και θεωρείται μια διεργασία που έχει συμβάλει σημαντικά στη θεωρητική κατανόηση των βιολογικών μηχανισμών κατά την επεξεργασία των λυμάτων (Gujer, 2010).

Η νιτροποίηση είναι μια διεργασία δυο σταδίων στην οποία το αμμωνιακό άζωτο βιοοξειδώνεται σε νιτρώδη και νιτρικά με τη βοήθεια των υποχρεωτικά αερόβιων, αυτότροφων και/ή χημειολιθότροφων μικροοργανισμών. Επειδή η νιτροποίηση είναι μια αερόβια διεργασία, είναι σχεδόν ανύπαρκτη στους συμβατικούς XYTA και στους βιοαντιδραστήρες/XYTA στους οποίους δεν γίνεται προσθήκη οξυγόνου. Σε αυτά τα συστήματα η νιτροποίηση, λόγω φυσικής διάχυσης του οξυγόνου, είναι περιορισμένη στα ανώτερα στρώματα των απορριμμάτων και στο εδαφικό υλικό κάλυψης. Αντίθετα, στους αερόβιους XYTA και βιοαντιδραστήρες η νιτροποίηση μπορεί να αποτελέσει σημαντικό μηχανισμό απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου.

Κατά το πρώτο στάδιο της νιτροποίησης, τα βακτήρια *Nitrosomonas* οξειδώνουν το αμμωνιακό άζωτο σε νιτρώδη, σύμφωνα με την ακόλουθη χημική αντίδραση (Metcalf & Eddy, 2003):

$$NH_4^+ + 1.5O_2 \to NO_2^- + 2H^+ + H_2O \tag{4}$$

Κατά το δεύτερο στάδιο της νιτροποίησης τα νιτρώδη, με τη βοήθεια των *Nitrobacter* ή/και των *Nitrospira* βακτηρίων, οξειδώνονται σε νιτρικά σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί (Metcalf & Eddy, 2003):

$$NO_2^- + 0.5O_2 \to NO_3^-$$
 (5)

Η ολική αντίδραση οξείδωσης του αμμωνιακού αζώτου παρουσιάζεται παρακάτω (Metcalf & Eddy, 2003):

$$NH_4^+ + 2O_2 \to NO_3^- + 2H^+ + H_2O \tag{6}$$

Με βάση την παραπάνω ολική αντίδραση οξείδωσης, το οξυγόνο που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση της αμμωνίας είναι 4.57 gO₂/gN και αναλύεται ως 3.43 gO₂/gN για την παραγωγή νιτρωδών και 1.14 gO₂/gN για την παραγωγή νιτρικών. Όταν απαιτείται σύνθεση, η ποσότητα του οξυγόνου που χρειάζεται είναι μικρότερη από 4.57 gO₂/gN. Εκτός από την οξείδωση, το οξυγόνο λαμβάνεται από τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα και του αζώτου στην κυτταρική μάζα (Metcalf & Eddy, 2003).

Τα νιτροποιητικά βακτήρια (Nitrosomonas, Nitrobacter και Nitrospira) πρέπει να δεσμεύσουν και να ανάγουν τον ανόργανο άνθρακα για να μπορούν να το χρησιμοποιήσουν ως πηγή άνθρακα, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα χαμηλή απόδοση στην ανάπτυξη της βιομάζας και συνεπώς χαμηλό ειδικό ρυθμό ανάπτυξης. Η μείωση της αλκαλικότητας που παρατηρείται κατά τη νιτροποίηση οφείλεται στην παραγωγή του νιτρικού οξέως ως ενδιάμεσου προϊόντος. Η ταχύτητα της νιτροποίησης συνήθως καθορίζεται από το πρώτο στάδιό της, διότι η ανάπτυξη των Nitrosomonas είναι πιο αργή από την ανάπτυξη των Nitrobacter και των Nitrospira. Αν και οι μερικοί ετερότροφοι μικροοργανισμοί μπορούν να οξειδώσουν το αμμώνιο σε νιτρώδη και/ή νιτρικά, ο ρυθμός νιτροποίησης που παρουσιάζουν οι αυτότροφοι μικροοργανισμοί (Islam et al., 2006, van Niel et al., 1992). Συνεπώς, η ετερότροφη νιτροποίηση μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Μερικοί ετερότροφοι μικροοργανισμοί, πέρα από τη νιτροποίηση, μπορούν να ανάγουν τα νιτρικά (απονιτροποίηση) κάτω από αερόβιες συνθήκες.

Η νιτροποίηση έχει παρατηρηθεί και στα φυσικά εδάφη (Islam et al., 2006). Συνήθως η εμφάνιση της διεργασίας νιτροποίησης στο έδαφος είναι αποτέλεσμα προσθήκης λιπασμάτων και διάχυσης οξυγόνου.

Επίσης, η νιτροποίηση μπορεί να εμφανιστεί στους αερόβιους ΧΥΤΑ και αντιδραστήρες/ΧΥΤΑ. Αν και οι γενικές αρχές και οι μετασχηματισμοί της νιτροποίησης είναι ίδιοι στην επεξεργασία των λυμάτων και την εδαφική ταφή των απορριμμάτων η λειτουργία, ο έλεγχος και ο βαθμός εμφάνισης της διεργασίας ενδεχομένως να διαφέρει. Η διαδικασία της νιτροποίησης στους ΧΥΤΑ περιπλέκεται λόγω περιορισμών οξυγόνου και θερμοκρασίας, τάσεων ανταγωνισμού από ετερότροφα βακτήρια και πιθανής αναστολής λόγω pH. Το οξυγόνο αποτελεί ένα απαραίτητο στοιχείο για τη νιτροποίηση. Η προσθήκη του οξυγόνου στους ΧΥΤΑ ενεργοποιεί το μηχανισμό απομάκρυνσης του αμμωνιακού αζώτου, μέσω νιτροποίησης, ενώ παράλληλα ενισχύει και επιταχύνει την αποικοδόμηση των απορριμμάτων. Ωστόσο, σε έναν ΧΥΤΑ, η διατήρηση και ο έλεγχος επαρκής ποσότητας οξυγόνου μπορεί να αποτελέσει σημαντικό ζήτημα, λόγω της ετερογένειας και της θερμοκρασίας (όσο αυξάνεται η θερμοκρασία η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μειώνεται προκαλώντας μείωση των ρυθμών νιτροποίησης) των απορριμμάτων. Επίσης, λόγω ανταγωνισμού με τους ετερότροφους μικροοργανισμούς, το οξυγόνο μπορεί να γίνει περιοριστικός παράγοντας σε περιοχές των απορριμμάτων με μεγάλες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα. Σε συνθήκες περιορισμένης διαθεσιμότητας του οξυγόνου οι νιτροποιητές μπορεί να παράγουν οξείδιο και υποξείδιο του αζώτου, αέρια που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Όταν γίνεται προσθήκη του αέρα (οξυγόνου) στους XYTA, παρατηρείται μια αύξηση της θερμοκρασίας των απορριμμάτων λόγω της δραστηριότητας των αερόβιων μικροοργανισμών. Πολλές φορές η θερμοκρασία μπορεί να φτάσει τους 55 με 70°C (Walker et al., 2009.). Τόσο υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να προκαλέσουν αναστολή της νιτροποίησης ή ακόμα και το θάνατο των νιτροποιητικών μικροοργανισμών (Neufeld et al., 1986). Λόγω της ετερογένειας των απορριμμάτων μπορούν να παρατηρηθούν περιοχές χαμηλής θερμοκρασίας στις οποίες να δραστηριοποιηθούν οι νιτροποιητές. Επίσης, διάφορες δομές των βακτηριακών κοινοτήτων (συσσωματώματα, βιοφίλμ κλπ.) μπορούν προσωρινά να προστατέψουν τους μικροοργανισμούς από υψηλές θερμοκρασίες. Σε αυτές τις συνθήκες η αεριοποίηση μπορεί να αποτελέσει τον κυρίαρχο μηχανισμό απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου.

1.4.2.6 Απονιτροποίηση

Η απονιτροποίηση έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλά συστήματα επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών λυμάτων. Αν και η εφαρμογή της στα στερεά απορρίμματα είναι περίπλοκη, είναι ευκολότερη από τη νιτροποίηση. Οι απονιτροποιητές είναι ετερότροφα βακτήρια, μεγαλύτερου μεγέθους από τους νιτροποιητές, που απαιτούν επαρκή ποσότητα οργανικού άνθρακα για να πετύχουν υψηλούς ρυθμούς απονιτροποίησης. Λόγω της ανάγκης για εξωτερική πηγή άνθρακα, η απονιτροποίηση έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να συμβεί σε φρέσκα, παρά σε αποδομημένα απορρίμματα. Αρκετοί αναλυτές έχουν διαπιστώσει πως τα φρέσκα απορρίμματα περιέχουν αρκετή ποσότητα οργανικού άνθρακα απαραίτητη για την επιτυχή απονιτροποίηση (Chen et al., 2009). Στην περίπτωση που η ποσότητα του διαθέσιμου προς αποικοδόμηση άνθρακα δεν είναι αρκετή, παρατηρούνται φαινόμενα μερικής απονιτροποίησης με παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων (N₂O και NO), που είναι επιβλαβή για το περιβάλλον.

Συνήθως, η απονιτροποίηση εμφανίζεται σε ανοξικούς βιοαντιδραστήρες/XYTA. Ωστόσο, λόγω παρουσίας ανοξικών θυλάκων στην απορριμματική μάζα αερόβιων αντιδραστήρων, η απονιτροποίηση μπορεί να παρατηρηθεί και σε μερικές περιοχές των αερόβιων συστημάτων.

Ετερότροφη απονιτροποίηση

Η απονιτροποίηση είναι μια ανοξική διεργασία μετασχηματισμού νιτρωδών σε νιτρικά, οξείδιο του αζώτου, υποξείδιο του αζώτου, και τελικά σε αέριο άζωτο (N_2) , σύμφωνα με τις αντιδράσεις που ακολουθούν :

$$NO_3^- + 2e^- + 2H^+ \to NO_2^- + H_2O \tag{7}$$

$$NO_2^- + e^- + 2H^+ \to NO + H_2O$$
 (8)

$$2NO + 2e^{-} + 2H^{+} \to N_{2}O + H_{2}O \tag{9}$$

$$N_2 0 + 2e^- + 2H^+ \to N_2(\alpha) + H_2 0 \tag{10}$$

Οι απονιτροποιητές, κατά κανόνα, είναι προαιρετικά αερόβια ετερότροφα βακτήρια που χρησιμοποιούν τα νιτρώδη ως δέκτες ηλεκτρονίων, όταν υπάρχει περιορισμός ή απουσία οξυγόνου. Στην αποικοδόμηση των στερεών απορριμμάτων η απονιτροποίηση είναι μια διεργασία με μεγάλη σημασία, διότι επιτυγχάνει την αποδόμηση του άνθρακα και απομάκρυνση των νιτρωδών χωρίς να απαιτείται προσθήκη οξυγόνου. Επίσης, η απονιτροποίηση αυξάνει την αλκαλικότητα του συστήματος και μπορεί να αντισταθμίσει τη νιτροποίηση (κατανάλωση αλκαλικότητας) μέχρι και 50%. Αξίζει να σημειωθεί πως οι διεργασίες που χρησιμοποιούν τα νιτρώδη ως τελικό δέκτη ηλεκτρονίων ευνοούνται ενεργειακά σε σχέση με την οξεογένεση, την αναγωγή θειικών ιόντων και τη μεθανογένεση. Οπότε είναι λογικό να υποθέσει κανείς ότι σε

Pivnenko Kostyantyn

αναερόβιους/ανοξικούς ΧΥΤΑ η απονιτροποίηση μπορεί να προκαλέσει την αναστολή των παραπάνω διεργασιών.

Αυτότροφη απονιτροποίηση

Η αναγωγή των νιτρικών, σε λύματα με υψηλές συγκεντρώσεις θείου ή παρουσία πηγών ανηγμένου θείου (π.χ. υδρόθειο), μπορεί να γίνει με αυτότροφη απονιτροποίηση. Τα βακτήρια απονιτροποιητές του γένους *Thiobacillus* μπορούν να χρησιμοποιήσουν ανόργανο θείο (π.χ. H_2S , S, $SO_3^{2^-}$), και όχι τον οργανικό άνθρακα, κατά την αναγωγή των νιτρικών σε αέριο άζωτο (Sengupta and Ergas, 2006). Η παρακάτω χημική αντίδραση περιγράφει τη διεργασία :

$$2NO_3^- + 1.25HS^- + 0.75H^+ \to N_2 + 1.25SO_4^{2-} + H_2O \tag{11}$$

Σε μερικές περιπτώσεις, κατά την αυτότροφη απονιτροποίηση μπορεί να καταναλώνονται και τα ιόντα αμμωνίου παράλληλα με τα νιτρικά επιτυγχάνοντας μεγαλύτερο ρυθμό απομάκρυνσης αμμωνιακού αζώτου (Sengupta and Ergas, 2006):

$$55S^{0} + 20CO_{2} + 50NO_{3}^{-} + 38H_{2}O + 4NH_{4}^{+} \rightarrow 4C_{5}H_{7}O_{2}N + 55SO_{4}^{2-} + 25N_{2} + 64H^{+}$$
(12)

Σε αυτή την περίπτωση, κατά την απομάκρυνση των νιτρωδών παράγονται θειικά ιόντα (SO4²⁻). Όταν ο λόγος του άνθρακα προς άζωτο είναι χαμηλός και υπάρχει πηγή ανόργανου θείου αυτή η διεργασία μπορεί να ευνοείται σε σχέση με την ετερότροφη απονιτροποίηση. Η αυτότροφη απονιτροποίηση αυτού του είδους μπορεί να παρατηρηθεί σε παλιούς XYTA ή σε περιοχές απορριμμάτων με προχωρημένη αποδόμηση, όπου ο λόγος άνθρακα προς άζωτο είναι χαμηλός.

Αρκετά από τα κοινά βακτήρια εδάφους μπορούν να χρησιμοποιήσουν το υδρογόνο (H₂) ως δότη ηλεκτρονίων και ανόργανο άνθρακα για βιοσύνθεση. Μερικά από αυτά τα βακτήρια μπορούν να χρησιμοποιήσουν το NO₃⁻ για την αναπνοή τους, σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Η στοιχειομετρική αντίδραση για την αυτότροφη απονιτροποίηση με χρήση υδρογόνου ως δότη ηλεκτρονίων φαίνεται παρακάτω (Sengupta and Ergas, 2006):

$$H_2 + 0.35NO_3^- + 0.35H^+ + 0.052CO_2 \rightarrow 0.17N_2 + 1.1H_2O + 0.01C_5H_7O_2N$$
(13)

1.4.2.7 Αναερόβια Οξείδωση Αμμωνίας (ANaerobic AMMonium OXidation - ANAMMOX)

Η οξείδωση της αμμωνίας έχει καταγραφεί και σε αναερόβιες συνθήκες και είναι γνωστή ως ΑΝΑΜΜΟΧ. Τα ΑΝΑΜΜΟΧ βακτήρια μπορούν να χρησιμοποιήσουν τα νιτρώδη ως δέκτη

ηλεκτρονίων και να μετατρέψουν, αναερόβια, το αμμώνιο και τα νιτρώδη σε αέριο άζωτο. Σε αντίθεση με τη συμβατική μέθοδο νιτροποίησης-απονιτροποίησης, η αναερόβια οξείδωση του αμμωνίου είναι μια αυτότροφη διεργασία. Οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν τα δισανθρακικά ως πηγή άνθρακα (Ποθουλάκη, 2011).

Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διεργασία αυτή 1 mol αμμωνίου οξειδώνεται με 1 mol νιτρωδών για την παραγωγή αέριου αζώτου N_2 , με απουσία οξυγόνου (Dalsgaard et al., 2005):

$$NH_4^+ + NO_2^- \to N_2 + 2H_2O \tag{14}$$

Σε σύγκριση με την απονιτροποίηση, αυτή η μέθοδος παράγει διπλάσια ποσότητα N_2 ανά mol νιτρωδών που καταναλώνονται, ενώ αυξάνει την παραγωγή αέριου αζώτου σε περιπτώσεις όπου η νιτροποίηση είναι περιορισμένη. Πρόσφατες μελέτες υποδεικνύουν ότι ένα στα δυο μόρια αζώτου στην ατμόσφαιρα που έχουν παραχθεί από τα θαλάσσια ιζήματα οφείλεται στην αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας (Dalsgaard et al., 2005).

Η αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας πραγματοποιείται από *Planctomycetes* του γένους *Candidatus Brocadia anammoxidans* και *Kuenenia stuttgartiensis*, από κάποια είδη του γένους *Scalindua* (Shmid et al., 2003) καθώς και από το μέλος *Anammoxoglobus propionicus* (Kartal et al., 2007). Επειδή είναι αυτότροφοι μικροοργανισμοί, μια πλήρης μετατροπή του αμμωνίου σε αέριο άζωτο μπορεί να λάβει χώρα χωρίς την προσθήκη οργανικής ύλης. Τα ΑΝΑΜΜΟΧ βακτήρια δεν καταναλώνουν αμμωνία και νιτρώδη σε αναλογία 1:1, όπως θα ήταν αναμενόμενο από τον καταβολισμό τους αλλά σε αναλογία 1:1.3, όπως προκύπτει από τις παρακάτω σχέσεις (L. Van Dongen et al., 2002):

ΑΝΑΜΜΟΧ (χωρίς κυτταρική σύνθεση):

$$NH_4^+ + NO_2^- \to N_2 + 2H_2O \tag{15}$$

ΑΝΑΜΜΟΧ (με κυτταρική σύνθεση):

 $NH_4^+ + 1.32NO_2^- + 0.066HCO_3^- \rightarrow 1.02N_2 + 0.26NO_3^- + 0.66CH_2O_{0.5}N_{0.15} + 2.03H_2O$ (16) Н περίσσεια του 0.3 mol νιτρωδών οξειδώνεται αναερόβια σε νιτρικά (Van de Graaf et al., 1996). Τα βακτήρια αυτά είναι πολύ ευαίσθητα στην παρουσία συγκεκριμένων συγκεντρώσεων οξυγόνου και νιτρωδών. Πιο συγκεκριμένα, συγκεντρώσεις οξυγόνου υψηλότερες από 0.06 mg/l, νιτρωδών μεταξύ 230 mg/l και 920 mg/l καθώς και φωσφορικών αλάτων υψηλότερες από 180 mg/l αναστέλλουν τη λειτουργία της αναερόβιας οξείδωσης του αμμωνίου αντιστρεπτά (Jetten et al., 2001).

Επίσης, τα ΑΝΑΜΜΟΧ βακτήρια είναι πολύ ευαίσθητα στην παρουσία κάποιων πηγών οργανικής ύλης, όπως για παράδειγμα στις αλκοόλες και ειδικά στη μεθανόλη. Ακόμα και μια πολύ μικρή συγκέντρωση μεθανόλης, ίση με 40 mg/l, οδήγησε σε άμεση, πλήρη και μη αντιστρέψιμη αναστολή της αναερόβιας οξείδωσης του αμμωνίου (Paredes et al., 2007).

Όλα τα παραπάνω δεδομένα βασίζονται στις μελέτες που εξέτασαν την πιθανότητα εμφάνισης, το ρυθμό και την απόδοση του ΑΝΑΜΜΟΧ στην επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων. Δεδομένα για την εμφάνιση του μηχανισμού στους βιοαντιδραστήρες/ΧΥΤΑ είναι πολύ περιορισμένα. Παρ'όλα αυτά, οι περιοχές με αναερόβιες συνθήκες που υπάρχουν στους αερόβιους ΧΥΤΑ είναι πιθανόν να αποτελέσουν εστίες ανάπτυξης ΑΝΑΜΜΟΧ βακτηρίων και αναερόβιας οξείδωσης αμμωνίου παράλληλα με τη νιτροποίηση. Το γεγονός ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των ΑΝΑΜΜΟΧ μικροοργανισμών είναι πολύ χαμηλός, άρα και η απομάκρυνση του αμμωνίου είναι μια αργή διαδικασία, μπορεί να αποτελέσει προβλήματα ανταγωνισμού για τα νιτρικά και τα νιτρώδη με τους απονιτροποιητές.

Οι Valencia et al. (2011) παρατήρησαν μείωση συγκέντρωσης αμμωνίου σε αναερόβιους βιοαντιδραστήρες προσομοίωσης XYTA σε πιλοτική κλίμακα. Με τις μεθόδους ανίχνευσης που χρησιμοποίησαν κατάφεραν να τυποποιήσουν τα ANAMMOX βακτήρια, τα οποία υπήρχαν μόνο στους αναερόβιους αντιδραστήρες. Η πηγή των νιτρωδών, απαραίτητων για το ANAMMOX, είναι πιθανό να αποτέλεσε μερική νιτροποίηση των στραγγισμάτων κατά την ανακυκλοφορία τους.

1.4.2.8 Ταυτόχρονη νιτροποίηση - απονιτροποίηση

Η διαδικασία της ταυτόχρονης νιτροποίησης-απονιτροποίησης ξεκινά με μια μερική νιτροποίηση του NH_4^+ σε νιτρώδη και συνεχίζεται με απευθείας μετατροπή των νιτρωδών προς το μοριακό άζωτο (N₂). Κατά τη συγκεκριμένη διαδικασία η νιτροποίηση και η απονιτροποίηση συμβαίνουν στον ίδιο αντιδραστήρα ταυτόχρονα. Το φαινόμενο της

ταυτόχρονης νιτροποίησης-απονιτροποίησης έχει παρατηρηθεί κυρίως κατά την επεξεργασία των λυμάτων, ειδικά στις διεργασίες με χρήση βιοφίλμ. Εφόσον σε έναν αερόβιο XYTA μπορούν ενδεχομένως να υπάρχουν αναερόβιες περιοχές, η ταυτόχρονη νιτροποίηση – απονιτροποίηση είναι πιθανόν να παρουσιαστεί και να συμβάλει στην απομάκρυνση του αμμωνίου. Οι Pochana και Keller (1999) μελέτησαν τους παράγοντες επιρροής κατά την ταυτόχρονη νιτροποίηση – απονιτροποίηση στα συσσωματώματα (φλόκ) ενεργού ιλύος. Σύμφωνα με τους παραπάνω, οι παράγοντες που είχαν τη μεγαλύτερη επιρροή στη διεργασία ήταν το διαλυμένο οξυγόνο, το μέγεθος των συσσωματωμάτων και η πηγή άνθρακα. Συγκεκριμένα, για το μέγεθος των συσσωματωμάτων παρατήρησαν πως όσο αυξανόταν το μέγεθος, αυξανόταν και η πιθανότητα εμφάνισης ανοξικών περιοχών γύρω από τα συσσωματώματα λόγω περιορισμών στη ροή του οξυγόνου. Κατά κύριο λόγο η απορριμματική μάζα σε έναν XYTA αποτελείται από σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους από τα φλόκς, το οποίο συμβάλει στην παρεμπόδιση της ροής του αέρα και αυξάνει την πιθανότητα της ταυτόχρονης νιτροποίησης – απονιτροποίησης.

Η ετερογένεια των απορριμμάτων σε έναν ΧΥΤΑ συμβάλει στην ταυτόχρονη εμφάνιση διαφόρων περιβαλλοντικών συνθηκών (αερόβιες, αναερόβιες και ανοξικές) στον ίδιο χώρο ταφής, και γι'αυτό είναι πιθανό να παρουσιαστεί ένας συνδυασμός όλων των πιθανών διεργασιών μετασχηματισμού και απομάκρυνσης του αμμωνιακού αζώτου. Σε αερόβιους βιοαντιδραστήρες/ΧΥΤΑ είναι πιθανό να μη γίνεται πλήρη οξείδωση του αμμωνίου (με παραγωγή νιτρωδών) ακολουθούμενη, είτε από το ΑΝΑΜΜΟΧ, είτε από την απονιτροποίηση. Στο ίδιο σύστημα θα υπάρχουν περιοχές με καλό αερισμό (περίσσεια οξυγόνου), με περιορισμένο αερισμό, αλλά και αναερόβιες περιοχές με απουσία αερισμού. Τα στραγγίσματα που θα ρέουν από το ένα στρώμα απορριμμάτων στο άλλο (ή ακόμα και στο ίδιο στρώμα) είναι πιθανόν να βρεθούν σε επαφή με αερόβιες, ανοξικές και αναερόβιες περιοχές του ΧΥΤΑ, προκαλώντας εμφάνιση πολλαπλών διεργασιών μετασχηματισμού του αμμωνιακού αζώτου. Παραδείγματος χάρη, το αμμώνιο των στραγγισμάτων μπορεί να προλάβει να οξειδωθεί μόνο σε νιτρώδη πριν φτάσει σε αναερόβια περιοχή, και όταν φτάσει σε αυτήν να μετασχηματιστεί απευθείας σε αέριο άζωτο. Σε μια τέτοια κατάσταση η υδραυλική αγωγιμότητα θα είναι ο παράγοντας που θα καθορίζει το βαθμό που θα συμβάλει η εκάστοτε διεργασία στους μετασχηματισμούς του αμμωνίου (Berge et al., 2005).

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.1 Χαρακτηριστικά Δειγμάτων

Τα δείγματα οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών απορριμμάτων (ΟΚ-ΑΣΑ) και του επεξεργασμένου υλικού από τα στερεά απορρίμματα, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, προήρθαν από μονάδα ολοκληρωμένης διαχείρισης στερεών απορριμμάτων του Νομού Χανίων. Η μονάδα περιλαμβάνει το Εργοστάσιο Μηχανικής Ανακύκλωσης και Κομποστοποίησης (Ε.Μ.Α.Κ.) και το Χώρο Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ). Η συγκεκριμένη μονάδα δέχεται το σύνολο των αστικών απορριμμάτων του Νομού Χανίων πλην των Δήμων Σφακίων, Αρμένων, Πελεκάνου και Ανατολικού Σελίνου (ΔΕΔΙΣΑ Χανίων). Η σχηματική απεικόνιση του τμήματος της Μηχανικής - Βιολογικής επεξεργασίας της παραπάνω μονάδας, όπως επίσης και τα σημεία λήψης δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση της εγκατάστασης Μηχανικής Βιολογικής επεξεργασίας Χανίων (Chazirakis et al., 2011)

Από το σημείο (1) του παραπάνω σχήματος λήφθηκε το δείγμα του οργανικού κλάσματος των αστικών στερεών απορριμμάτων. Το ρεύμα των στερεών απορριμμάτων από την υποδοχή τους μέχρι το σημείο δειγματοληψίας υφίσταται μηχανική επεξεργασία που περιλαμβάνει τα εξής στάδια: διάνοιξη σακουλών, χειρονακτική διαλογή, κοσκίνισμα με κόσκινο των 250mm, κοσκίνισμα με κόσκινο των 70mm και μαγνητική απομάκρυνση σιδηρούχων μετάλλων.

Το σημείο (2) του παραπάνω σχήματος δείχνει το σημείο δειγματοληψίας του επεξεργασμένου υλικού. Τα απορρίμματα μετά από τη μηχανική επεξεργασία, που περιγράφεται παραπάνω, αναμιγνύονται με τα "πράσινα" απορρίμματα (προερχόμενα από πάρκα, κήπους κλπ.) και κατευθύνονται προς τη δεξαμενή ταχείας κομποστοποίησης. Μετά την ελεγχόμενη κομποστοποίηση (3-4 βδομάδες), τα απορρίμματα περνούν στη φάση ραφιναρίσματος (refinery) για απομάκρυνση τυχόν προσμίζεων με χρήση κόσκινου (10mm) και βαλλιστικού διαχωριστή. Η δειγματοληψία του επεξεργασμένου υλικού έγινε στο ρεύμα εξόδου της ραφιναρίας και πριν την τοποθέτηση του υλικού σε σειράδια για την τελική φάση της ωρίμανσης.

Μετά τη λήψη και τοποθέτηση των δειγμάτων σε αεροστεγώς κλεισμένες σακούλες απορριμμάτων (μεγέθους ~150l), έγινε η μεταφορά τους στις εγκαταστάσεις του εργαστηρίου Διαχείρισης και Επεξεργασίας Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων. Μετά από ένα μικρό διάστημα αποθήκευσης, το οποίο δεν ξεπέρασε τις 7 ημέρες, έγινε η ποιοτική ανάλυση και η κατηγοριοποίηση του δείγματος του ΟΚ-ΑΣΑ στις ακόλουθες εφτά κατηγορίες: Οργανικά, Χαρτί, Πλαστικά, Μέταλλα, Γυαλί και Αδρανή, Δέρμα – Ξύλο – Ύφασμα - Λάστιχο (ΔΞΥΛ) και Επικίνδυνα. Η τελευταία κατηγορία περιλαμβάνει τα Αστικά Επικίνδυνα Απορρίμματα, όπως αναφέρεται στο Κεφ. 1.1. Το δείγμα του επεξεργασμένου υλικού κρίθηκε αρκετά ομογενοποιημένο, λόγω της μηχανικής - βιολογικής επεξεργασίας που έλαβε χώρα στην εγκατάσταση, και ο χαρακτηρισμός της φυσικής του σύνθεσης δεν ήταν αναγκαίος.

Λόγω της ετερογένειας των αστικών απορριμμάτων η επιλογή του αντιπροσωπευτικού δείγματος θεωρήθηκε ένα από τα σημαντικότερα μέρη του πειράματος. Η διαδικασία ομογενοποίησης/επιλογής αντιπροσωπευτικού δείγματος πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο τεταρτημορίων του κύκλου (Σχήμα 2.2) και περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

- Τοποθετούμε το υπό εξέταση υλικό στο έδαφος σε μορφή κύκλου.
- Διαιρούμε τον κύκλο σε τέσσερα ίσα τμήματα (τεταρτημόρια).

- Αφαιρούμε δυο αντίθετα τμήματα (τεταρτημόρια) από τον κύκλο.
- Ανακατεύουμε και επανατοποθετούμε τα δυο εναπομένοντα τμήματα (τεταρτημόρια)
 σχηματίζοντας έναν καινούργιο κύκλο.
- Επαναλαμβάνουμε την παραπάνω διαδικασία μέχρι να φτάσουμε στην επιθυμητή ποσότητα δείγματος.





Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας επιλογής αντιπροσωπευτικού δείγματος με τη μέθοδο τεταρτημορίων, η οποία, λόγω ομοιογένειας του επεξεργασμένου υλικού, εφαρμόστηκε μόνο στο δείγμα του ΟΚ-ΑΣΑ, τα απορρίμματα τεμαχίστηκαν σε μέγεθος μικρότερο ή ίσο των 4 cm και τοποθετήθηκαν στους βιοαντιδραστήρες.

2.2 Συνθήκες Λειτουργίας

Για την εργαστηριακή προσομοίωση των βιοαντιδραστήρων/ΧΥΤΑ χρησιμοποιήθηκαν συνολικά πέντε (5) αντιδραστήρες. Όλοι οι αντιδραστήρες είναι κατασκευασμένοι από Polymethyl –Methacrylate (PMMA ή Plexiglas) πάχους περίπου 1.5 cm. Οι τέσσερεις εκ των πέντε είναι όμοιας κατασκευής κυλινδρικοί αντιδραστήρες όγκου 25 λίτρα (D = 0.25 m, H = 0.5 m), ενώ ο πέμπτος είναι ένας κυβικός αντιδραστήρας 343 λίτρων (L = 0.7 m). Στον πυθμένα του κάθε αντιδραστήρα τοποθετήθηκε ένα πλέγμα πλαστικής κατασκευής για συγκράτηση των λεπτών σωματιδίων που θα μπορούσαν να παρασυρθούν με τα στραγγίσματα και να φράξουν το σύστημα συλλογής στραγγισμάτων. Πάνω από το πλέγμα τοποθετήθηκε ένα στρώμα λεπτού χαλικιού (περίπου 5cm) για τη συγκράτηση και την αποστράγγιση της υπερκείμενης απορριμματικής μάζας. Στη συνέχεια, προσομοιώνοντας τα μερικώς αποικοδομημένα απορρίμματα σε έναν ΧΥΤΑ, τοποθετήθηκε το στρώμα του επεξεργασμένου υλικού. Μετά από την κατάλληλη ομογενοποίηση και προεπεξεργασία, η οποία περιγράφεται παραπάνω, πάνω από το στρώμα του επεξεργασμένου υλικού τοποθετήθηκε ένα στρώμα στερεών απορριμμάτων. Παράλληλα με την τοποθέτηση της απορριμματικής μάζας (ΑΣΑ και επεξεργασμένου υλικού), κατά μήκος του κάθε αντιδραστήρα τοποθετήθηκε και ένας διάτρητος σωλήνας παροχής αέρα (Σχήμα 2.4 (3)). Στην περίπτωση του κυβικού αντιδραστήρα τοποθετήθηκαν, λόγω του μεγέθους του, τέσσερεις διάτρητοι σωλήνες σε ίση απόσταση μεταξύ τους.

Ο λόγος του επεξεργασμένου υλικού προς τα στερεά απορρίμματα ήταν 1:1 (υγρό βάρος) σε όλους τους αντιδραστήρες. Στους τέσσερεις κυλινδρικούς αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν περίπου 8 kg απορριμματικής μάζας (4 kg επεξεργασμένου υλικού και 4 kg ΑΣΑ), ενώ στον πέμπτο αντιδραστήρα τοποθετήθηκαν περίπου 120 kg απορριμματικής μάζας (60 kg επεξεργασμένου υλικού και 60 kg ΑΣΑ). Μετά από τη συμπίεση, που ακολουθούσε την τοποθέτηση του κάθε στρώματος, η συνολική πυκνότητα των απορριμμάτων ανερχόταν σε περίπου 600 kg/m³. Πάνω από το στρώμα του ΟΚ-ΑΣΑ τοποθετήθηκε ένα στρώμα λεπτού χαλικιού (περίπου 5 cm) για την καλύτερη κατανομή των στραγγισμάτων από ανακυκλοφορία, αλλά και για την υποβοήθηση της περεταίρω συμπίεσης των απορριμμάτων.

Για να προωθηθεί η έναρξη της παραγωγής των στραγγισμάτων, προστέθηκε στην αρχή του πειράματος στον κάθε αντιδραστήρα μια ποσότητα απιονισμένου νερού (31 στους κυλινδρικούς και 30Ι στον κυβικό αντιδραστήρα). Ο κάθε αντιδραστήρας περιείχε οπή στο πυθμένα του (τέσσερεις οπές για τον κυβικό αντιδραστήρα) εξοπλισμένη με βάνα για τη συλλογή των παραγόμενων στραγγισμάτων. Το σύστημα ανακυκλοφορίας των στραγγισμάτων, όπως φαίνεται και στα Σχήματα 2.3 και 2.4, περιλάμβανε: κατάλληλες σωληνώσεις για τη μεταφορά των στραγγισμάτων, PET δοχείο συλλογής και προσωρινής αποθήκευσης (51 για τους κυλινδρικούς και 101 για τον κυβικό αντιδραστήρα) εξοπλισμένο με βάνα δειγματοληψίας, περισταλτική αντλία ανακυκλοφορίας μεταβλητής ροής (Watson-Marlow 205S) και μια διάταξη διανομής των στραγγισμάτων πάνω από το άνω στρώμα χαλικιού. Η συλλογή του παραγόμενου βιοαερίου γινόταν με ειδικές σακούλες συλλογής αερίων Tedlar Gas Bags (CEL Scientific Corporation) των 5 και των 10 λίτρων.

Όπως έχει αναλυθεί και στα εισαγωγικά κεφάλαια της παρούσας μελέτης η ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων, ως ένας τρόπος διατήρησης βέλτιστων τιμών υγρασίας της απορριμματικής μάζας, είναι ένα από τα βασικότερα χαρακτηριστικά των βιοαντιδραστήρων/XYTA. Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 2.1 ο ρυθμός ανακυκλοφορίας των στραγγισμάτων που επιλέγεται σε κάθε σύστημα μπορεί να διαφέρει σημαντικά. Στο παρόν πείραμα ο ρυθμός ανακυκλοφορίας ορίστηκε να είναι 25 ml/kg(ξηρής μάζας)/day και η συχνότητα ανακυκλοφορίας τρεις φορές την εβδομάδα. Οποιαδήποτε μείωση στη στάθμη των παραγόμενων στραγγισμάτων (λόγω π.χ. δειγματοληψίας ή εξάτμισης) αντισταθμιζόταν με προσθήκη απιονισμένου νερού μέσα στον αντίστοιχο αντιδραστήρα.

Πηγή	Χρονολογία	Ρυθμός Ανακυκλοφορίας (ml/kg/day)
Sponza and Agdag	2003	875 310
Nhu Sang et al.	2009	150
Jun et al.	2007	100 (max)
Cossu et al.	2003	90 40

Πίνακας 2.1: Συγκεντρωτικά δεδομένα ρυθμών ανακυκλοφορίας στραγγισμάτων, όπως αυτά προκύπτουν από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση

Pivnenko Kostyantyn

Berge et al.	2006	50
Τζανάκος		50
	2010	25
		5
Lubberding et al	2010	25
Eubberunig et ul.	2010	20
Nikolaou et al.	2010	20
Francois et al.		20
	2007	13
		8
Erses et al.	2008	10
Shao et al.	2007	10
	2007	7
San and Onay		5.5
	2001	3.2
	2001	2.7
		1.1
Bilgili et al.	2007	0.7*
	2007	0.4*

* Υποθέτοντας μια μέση πυκνότητα των απορριμμάτων να είναι 500 kg/m³.

Η πειραματική διάταξη τοποθετήθηκε σε δωμάτιο ελεγχόμενου περιβάλλοντος και η θερμοκρασία καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος διατηρήθηκε στους 22±3°C. Η συνολική διάρκεια του πειράματος ήταν 145 ημέρες.

Το πείραμα χωρίστηκε σε δυο φάσεις. Στη Φάση Ι (παθητική) και οι πέντε βιοαντιδραστήρες λειτουργούσαν σε αναερόβιες συνθήκες με ανακυκλοφορία στραγγισμάτων (Σχήμα 2.3). Ο σκοπός αυτής της φάσης ήταν η αποδόμηση των απορριμμάτων με παραγωγή βιοαερίου και η συσσώρευση του παραγόμενου αμμωνιακού αζώτου λόγω ανακυκλοφορίας των στραγγισμάτων. Η αρχή της Φάσης ΙΙ (ενεργητική), και το τέλος της Φάσης Ι, ορίστηκε με βάση τις συγκεντρώσεις του αμμωνιακού αζώτου μετρούμενες στα στραγγίσματα. Η μείωση του ρυθμού παραγωγής και η σταθεροποίηση της συγκέντρωσης του αμμωνίου σηματοδότησαν την έναρξη της ενεργητικής φάσης του πειράματος (Σχήμα 2.4).



Η φάση της αναερόβιας αποικοδόμησης είχε συνολική διάρκεια 115 ημερές.

Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση διάταξης πειράματος στη Φάση Ι. (1- λεπτό χαλίκι, 2αισθητήρας θερμοκρασίας, 3- βάνα, 4- δοχείο συλλογής στραγγισμάτων, 5- βάνα δειγματοληψίας, 6- περισταλτική αντλία ανακυκλοφορίας στραγγισμάτων, 7- διάταξη διανομής στραγγισμάτων, 8- ψηφιακό θερμόμετρο, 9- βάνα, 10- σακούλα συλλογής βιοαερίου)

Μετά την ολοκλήρωση της πρώτης φάσης του πειράματος, δηλαδή της αναερόβιας αποικοδόμησης, το πείραμα εισήλθε στη δεύτερη φάση η οποία είχε διάρκεια 30 ημερών. Σε αυτή τη φάση η λειτουργία του κάθε αντιδραστήρα διαφοροποιήθηκε και διαμορφώθηκε ως εξής:

 Κυλινδρικός αντιδραστήρας 1 (R1) – αναερόβιος βιοαντιδραστήρας με ανακυκλοφορία στραγγισμάτων (αντιδραστήρας αναφοράς).

- Κυλινδρικός αντιδραστήρας 2 (R2) αναερόβιος βιοαντιδραστήρας με ex situ αερισμό και ανακυκλοφορία στραγγισμάτων.
- Κυλινδρικός αντιδραστήρας 3 (R3) αερόβιος βιοαντιδραστήρας με χαμηλή παροχή αέρα και ανακυκλοφορία στραγγισμάτων.
- Κυλινδρικός αντιδραστήρας 4 (R4) αερόβιος βιοαντιδραστήρας με υψηλή παροχή αέρα και ανακυκλοφορία στραγγισμάτων.
- Κυβικός αντιδραστήρας 5 (R5) υβριδικός αντιδραστήρας με περιοδική εισαγωγή αέρα και ανακυκλοφορία στραγγισμάτων.

Η επιλογή του κατάλληλου ρυθμού παροχής αέρα στην απορριμματική μάζα έγινε με βάση τη βιβλιογραφική ανασκόπηση (Πίνακας 2.2). Τα δεδομένα που αναλύθηκαν προκύπτουν από μελέτες αερόβιας αποδόμησης όχι μόνο των αστικών απορριμμάτων, αλλά και αγροτικών παραπροϊόντων, βιομηχανικών απορριμμάτων και εκσκαφών παλαιών XYTA (landfill mining). Ο ρυθμός παροχής του αέρα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη ήταν 0.1 l/kg(ξηρού βάρους)/min για τον αντιδραστήρα R3, 1.0 l/kg(ξηρού βάρους)/min για τον αντιδραστήρα R4 και 0.5 l/kg(ξηρού βάρους)/min για τον αντιδραστήρα R5.

Πίνακας 2.2: Συγκεντρωτικά δεδομένα ρυθμών αερισμού των απορριμμάτων, όπως αυτά προκύπτουν από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση

Πηγή	Χρονολογία	Ρυθμός Παροχής (l/kg/min)
Lhadi et al.	2006	1.6*
Sang et al.	2009	1.5*
		0.9
Rasapoor et al.	2009	0.6
		0.4
Kulcu et al.	2004	0.8 - 0.1
		0.7
Gao et al.	2010	0.5
		0.3
Ishigaki et al.	2004	0.7
Bueno et al.	2008	0.6

		0.4
		0.2
Ritzkowski et al.	2006	0.6 - 0.2
Giannis et al.	2008	0.3
Cossu et al.	2003	0.2
		0.1
Nikolaou et al.	2010	0.2
Erses et al.	2008	0.1
Dilgili et al	2006	8.4*10 ⁻²
biigiii et ai.	2000	8.6*10 ⁻²
Jun et al.	2007	6.7*10 ⁻²
Shao et al.	2007	7.8*10 ⁻³

*Υγρή μάζα.



Σχήμα 2.4: Σχηματική απεικόνιση διάταξης πειράματος στη Φάση ΙΙ. (1- λεπτό χαλίκι, 2αισθητήρας θερμοκρασίας, 3- διάτρητος σωλήνας παροχής αέρα, 4- βάνα, 5- δοχείο συλλογής

στραγγισμάτων, 6- βάνα δειγματοληψίας, 7- περισταλτική αντλία ανακυκλοφορίας στραγγισμάτων, 8- διάταξη διανομής στραγγισμάτων, 9- ψηφιακό θερμόμετρο, 10- αντλία παροχής αέρα, 11- βάνα, 12- αναλυτής βιοαερίου)

Τέλος, για τον αντιδραστήρα R2 χρησιμοποιήθηκε ρυθμός αερισμού στραγγισμάτων ίσος με 2.5 l_{air}/l_{leach} /min με χρόνο επεξεργασίας 24 ώρες. Ο αερισμός λάμβανε χώρα μετά από κάθε ανακυκλοφορία στραγγισμάτων με χρήση της αντλίας αέρα Air 275 R plus (Sera Precision) και ενός εξαρτήματος διανομής και διάχυσης του αέρα (air stone).

Πηγή	Χρονολογία	Ρυθμός Παροχής (l _{air} /l _{leach.} /min)	Χρόνος Επεξεργασίας (h)
Lei et al.	2007	10 5 3	1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 13, 24
Ozturk et al.	2003	7.6	6, 12, 17, 24
Cheung et al.	1995	1.7 0.3	2, 4, 6, 8, 12, 16, 24

Πίνακας 2.3: Συγκεντρωτικά δεδομένα ρυθμών αερισμού και χρόνων επεξεργασίας των στραγγισμάτων, όπως αυτά προκύπτουν από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.3 Αναλυτικές Μέθοδοι και Όργανα

Στη συνέχεια ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή των μεθόδων και των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη. Αυτές οι μέθοδοι εφαρμόστηκαν στις αναλύσεις υγρών, στερεών και αέριων δειγμάτων. Η δειγματοληψία των στραγγισμάτων γινόταν από ειδική βάνα τοποθετημένη στον πυθμένα των δοχείων συλλογής σε τακτά χρονικά διαστήματα. Ο προσδιορισμός του pH, του Redox και της Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας γινόταν μετά από κάθε ανακυκλοφορία στραγγισμάτων, ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι προσδιορίστηκαν σε εβδομαδιαία βάση. Οι αναλύσεις του παραγόμενου βιοαερίου λάμβαναν χώρα μετά από πλήρωση της εκάστοτε σακούλας συλλογής – για τη Φάση Ι, και ανά τακτά χρονικά διαστήματα μετά από ανακυκλοφορία στραγγισμάτων – Φάση ΙΙ.

2.3.1 Στοιχειακή Ανάλυση (Elemental Analysis)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του άνθρακα (C), του υδρογόνου (H) και του αζώτου (N) πραγματοποιήθηκε με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O. Ποσότητα δείγματος (mg) τοποθετείται σε μια κάψα κασσίτερου και στη συνέχεια πέφτει σε μια στήλη χαλαζία στους 1020 °C με σταθερή ροή ηλίου (He) (αέριο μεταφοράς). Μερικά δευτερόλεπτα πριν την πτώση των δειγμάτων στη στήλη καύσης, το ρεύμα αέρα εμπλουτίζεται με οξυγόνο υψηλής περιεκτικότητας για να επικρατήσει ένα ισχυρό οξειδωτικό περιβάλλον που εγγυάται την πλήρη καύση, ακόμη και των θερμικά ανθεκτικών ουσιών. Το αέριο καύσης οδηγείται μέσω μιας στήλης καταλυτών οξείδωσης, κατόπιν μέσω μιας επόμενης στήλης χαλκού που κατακρατεί τα οξείδια αζώτου και τις θειικές ενώσεις, που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της καύσης στην αναγωγή του στοιχειακού αζώτου και των οξειδίων του θείου. Τα προκύπτοντα τέσσερα συστατικά της καύσης ανιχνεύονται από έναν ανιχνευτή Θερμικής Αγωγιμότητας κατά σειρά N2, CO2, H2O και SO2. Η συνολική μάζα των: C, H, N, S υπολογίζονται με ακρίβεια 0.1 mg.

2.3.2 Ολικά Στερεά (TS), Πτητικά Στερεά (VS) και Υγρασία

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε Ολικά Στερεά (Total Solids - TS) είναι η ποσότητα του υλικού που παραμένει μετά τη ξήρανση του αρχικού δείγματος στους 105°C μέχρι σταθερού βάρους (~24 ώρες). Πριν από τη λήψη του δείγματος το βάρος του κεραμικού χωνευτηρίου (W_0) προσδιορίζεται με ακρίβεια στον αναλυτικό ζυγό. Μετά το μηδενισμό του ζυγού, μετριέται το πραγματικό βάρος του αναμιγμένου και ομογενοποιημένου στερεού δείγματος (W_r). Στη συνέχεια της ξήρανσης στον κλίβανο το δείγμα τοποθετείται στον αφυγραντήρα μέχρι να αποκτήσει τη θερμοκρασία του περιβάλλοντα χώρου και προσδιορίζεται το βάρος του αναριβάλλοντα χώρου και προσδιορίζεται το βάρος του εξίσωση:

$$TS(\%) = \frac{W_{d1} - W_0}{W_r} \cdot 100 \tag{17}$$

Ως επακόλουθο, η περιεκτικότητα του στερεού δείγματος σε νερό (υγρασία) υπολογίζεται από τον εξής τύπο:

$$U(\%) = 100 - TS \tag{18}$$

Pivnenko Kostyantyn

Τα Πτητικά Στερεά (Volatile Solids - VS) είναι ένα κλάσμα των ολικών στερεών, κυρίως οργανικής φύσεως, που μετατρέπεται σε αέρια μορφή όταν θερμανθεί στους 550°C. Για τον προσδιορισμό των πτητικών στερεών το δείγμα που έχει αποξηρανθεί (βλέπε προσδιορισμός ολικών στερεών) τοποθετείται σε κλίβανο στους 550°C για περίπου 3 ώρες. Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετείται στον αφυγραντήρα και ζυγίζεται (W_{d2}). Τα πτητικά στερεά, ως ποσοστό των ολικών στερεών, υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$VS(\%) = \frac{W_{d_1} - W_{d_2}}{W_{d_1} - W_0} \cdot 100 \tag{19}$$

2.3.3 Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας (DOC)

Ο Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας (Dissolved Organic Carbon - DOC) αποτελεί μια μορφή του μη-εκτοπίσιμου Οργανικού Άνθρακα (Σχήμα 2.5) και διαχωρίζεται από το Σωματιδιακό Οργανικό Άνθρακα μέσω διήθησης φίλτρου 0.45 μm (Whatman). Η διαδικασία προσδιορισμού του DOC περιλαμβάνει την αντίδραση του δείγματος, παρουσία καταλύτη, με τον αέρα ή το οξυγόνο στο θάλαμο καύσης και τη μέτρηση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα με έναν υπέρυθρο ανιχνευτή. Στην παρούσα μελέτη ο προσδιορισμός του DOC έγινε με το Shimadzu TOC-5050 αναλυτή οργανικού άνθρακα.



Σχήμα 2.5: Συσχέτιση μεταξύ των διάφορων μορφών του άνθρακα

2.3.4 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Η ανάλυση του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand - COD) χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του ισοδύναμου οξυγόνου του οργανικού υλικού των υγρών αποβλήτων (στραγγισμάτων) που μπορεί να οξειδωθεί χημικά, χρησιμοποιώντας διχρωμικό κάλιο (K₂Cr₂O₇) σε ένα διάλυμα οξέος, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εξίσωση:

$$C_n H_a O_b N_c + dC r_2 O_7^{2-} + (8d+c) H^+ \to n C O_2 + \frac{a+8d-3c}{2} H_2 O + c N H_4^+ + 2dC r^{3+}$$
(20)

όπου:

$$d = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2}$$

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε μια μέθοδος προσδιορισμού του COD ανάλογη των EPA 410.4, 5220D (US Standard Mathods) και ISO 15705 της εταιρείας Merck (1.14541.0001). Αρχικά, γίνεται χώνευση του δείγματος με τα (τυποποιημένα) αντιδραστήρια για 2 ώρες στους 148°C στο θερμοαντιδραστήρα Spectroquant TR420 (Merck). Κατά τη χώνευση το δείγμα οξειδώνεται, στο διάλυμα θειικού οξέως με το διχρωμικό κάλιο παρουσία θειικού άλατος ως καταλύτη. Οι παρεμβολές από τις χλωριούχες ενώσεις εξαλείφονται με την προσθήκη του θειικού υδραργύρου. Στη συνέχεια η απορρόφηση του φωτός από τα παραγόμενα ιόντα χρωμίου (Cr³⁺) του χωνευμένου μείγματος μεταφράζεται σε συγκέντρωση του COD σε mgO₂/l (Spectroquant Nova 60, Merck).

2.3.5 Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD)

Η μέτρηση του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (Biochemical Oxygen Demand - BOD) ποσοτικοποιεί το οξυγόνο που χρησιμοποιείται από τους μικροοργανισμούς για τη βιοχημική οξείδωση του οργανικού υλικού του διαλύματος. Αν και η ανάλυση αυτή χαρακτηρίζεται από μια σειρά περιορισμών εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρέως λόγω της απλότητάς της.

Στην παρούσα μελέτη ο προσδιορισμός του BOD₅ έγινε μανομετρικά, βασισμένος στη μέτρηση της διαφοράς πίεσης, λόγω κατανάλωσης οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς στη διάρκεια των 5 ημερών. Το δείγμα τοποθετείται σε σκούρο (για αποφυγή φαινομένων φωτοσύνθεσης) υάλινο μπουκάλι των 500ml μαζί με έναν μαγνήτη ανάδευσης. Στη συνέχεια, τοποθετείται ένα ελαστικό πώμα το οποίο περιέχει 3-4 κάψουλες καυστικού νατρίου (για τη συγκράτηση του παραγόμενου CO₂) και το μπουκάλι σφραγίζεται με ένα πώμα-μετρητή πίεσης (OxiTop, Global Waters). Μετά την επώαση 5 ημερών στους 20°C η ένδειξη του πώματος-μετρητή μεταφράζεται σε συγκέντρωση του BOD σε mgO₂/l.

2.3.6 Ενώσεις Αζώτου

Ολικό Άζωτο (TN)

To Ολικό Άζωτο (Total Nitrogen - TN) απαρτίζεται από: τα Νιτρικά (NO₃⁻), τα Νιτρώδη (NO₂⁻), το Αμμώνιο (NH₄⁺) και το Οργανικό Άζωτο (N_{org}). Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του ολικού αζώτου είναι 1.14537.0001 (Merck) και είναι ανάλογη του DIN EN ISO 11905-1. Στο πρώτο βήμα του προσδιορισμού, σύμφωνα με τη μέθοδο του Koroleff, γίνεται χώνευση του δείγματος στο θερμοαντιδραστήρα (Spectroquant TR420) στους 120°C για μια ώρα και οι οργανικές και οι ανόργανες ενώσεις του αζώτου μετατρέπονται σε νιτρικά παρουσία ενός οξειδωτικού παράγοντα. Στη συνέχεια, τα νιτρικά, παρουσία πυκνού θειικού οξέος, αντιδρούν με το βενζοϊκό οξύ σχηματίζοντας έναν παράγωγο κόκκινου χρώματος. Η απορρόφηση του φωτός από το διάλυμα προσδιορίζεται φωτομετρικά και μεταφράζεται σε συγκέντρωση του ολικού αζώτου σε mgN/l (Spectroquant Nova 60, Merck).

Αμμώνιο (NH₄+)

Η μέθοδος προσδιορισμού του Αμμωνίου που χρησιμοποιήθηκε είναι ανάλογη του EPA 350.1, του APHA 4500-NH₃ D, του ISO 7150/1 και του DIN 38406 της εταιρείας Merck (1.00683.0001). Η μορφή του αμμωνιακού αζώτου (αμμώνιο ή αμμωνία) στο διάλυμα, όπως αναφέρθηκε ήδη, εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα το αμμωνιακό άζωτο βρίσκεται σχεδόν εξ ολοκλήρου σε μορφή αμμωνίας, η οποία αντιδρά με τα υποχλωριώδη ιόντα σχηματίζοντας μονοχλωραμίνες. Στη συνέχεια, οι μονοχλωραμίνες αντιδρούν με μια υποκατεστημένη φαινόλη σχηματίζοντας μπλε ινδοφαινόλη, η οποία προσδιορίζεται φωτομετρικά και μεταφράζεται σε συγκέντρωση του αμμωνίου σε mgNH₄⁺-N/l (Spectroquant Nova 60, Merck).

Νιτρικά (NO₃-)

Για τον προσδιορισμό των Νιτρικών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος 1.14563.0001 (Merck), η οποία είναι ανάλογη του DIN 38405 D9 και βασίζεται στην αντίδραση, παρουσία θειικού και φωσφορικού διαλύματος, των νιτρικών με τη 2,6–διμεθυλοφαινόλη (DMP) για να σχηματιστεί η 4–νίτρο-2,6-διμεθυλοφαινόλη. Η τελευταία προσδιορίζεται φωτομετρικά και η συγκέντρωσή της μεταφράζεται σε συγκέντρωση των νιτρικών σε mgNO₃⁻-N/l (Spectroquant Nova 60, Merck).

2.3.7 Θειικά (SO²⁻)

Τα Θειικά στην παρούσα μελέτη μετρήθηκαν με μέθοδο ανάλογη του ΕΡΑ375.4 και του ΑΡΗΑ 4500-SO₄²⁻ Ε της εταιρείας Merck (1.14564.0001). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αντίδραση των θειικών ιόντων με τα ιόντα βαρίου και το σχηματισμό του ελαφρώς διαλυτού θειικού βαρίου. Η θολότητα του τελικού διαλύματος προσδιορίζεται φωτομετρικά και μεταφράζεται σε συγκέντρωση θειικών σε mgSO₄²⁻/l (Spectroquant Nova 60, Merck).

2.3.8 Χλωριούχα (Cl⁻)

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των Χλωριούχων είναι ανάλογη του EPA 325.1 και του APHA 4500-Cl⁻ E, και βασίζεται στη χρήση των τυποποιημένων αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (1.14897.0001). Κατά τη μέτρηση τα ιόντα χλωρίου αντιδρούν με το θειοκυανικό υδράργυρο για να σχηματιστεί ο χλωριούχος υδράργυρος. Στη συνέχεια το θειοκυάνιο, που απελευθερώνεται κατά την αντίδραση, αντιδρά με τα ιόντα σιδήρου για να σχηματιστεί ο θειοκυανικός σίδηρος κόκκινου χρώματος. Η απορρόφηση του φωτός από το τελικό διάλυμα μεταφράζεται σε συγκέντρωση χλωριούχων σε mgCl^{-/}l (Spectroquant Nova 60, Merck).

2.3.9 pH & Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (RedOx potential)

Οι μετρήσεις του pH και του Δυναμικού Οξειδοαναγωγής των παραγόμενων στραγγισμάτων έγιναν με τη χρήση του φορητού οργάνου PH25+ της εταιρείας Crison (κωδικός ηλεκτροδίου 5050T και SenTixORP). Η βαθμονόμηση του οργάνου, με πρότυπα διαλύματα γνωστού pH, έγινε πριν από κάθε κύκλο αναλύσεων (συνήθως χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα με pH 4 και 7).

2.3.10 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (Electric Conductivity - EC)

Για τις μετρήσεις της Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε φορητός μετρητής CM35 της εταιρείας Crison. Η βαθμονόμηση του οργάνου, με πρότυπα διαλύματα γνωστής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, έγινε πριν από κάθε κύκλο αναλύσεων (χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα με EC 147 μS/cm, 1413 μS/cm και 12,88 mS/cm). Οι μετρούμενες τιμές ανάγονταν απευθείας σε θερμοκρασία αναφοράς (25°C).

2.3.11 Βιοαέριο

Για τη μέτρηση της ποιότητας του Βιοαερίου, δηλαδή των συγκεντρώσεων του CO_2 , του CH_4 και του O_2 , χρησιμοποιήθηκε ο φορητός αναλυτής αερίων DGA3 (Bernt Messtechnik) εξοπλισμένος με αντλία αναρρόφησης. Τα αέρια μετρήθηκαν ως ποσοστό κατ'όγκο με εύρος μέτρησης 0-25% για το O_2 και 0-100% για το CO_2 και το CH_4 . Για να μετρηθεί ο όγκος του βιοαερίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος εκτόπισης του νερού. Στο νερό που χρησιμοποιήθηκε προστέθηκε μια μικρή ποσότητα οξέος για να περιοριστεί η διαλυτότητα του βιοαερίου.

2.3.12 Φυτοτοξικότητα

Με τις χημικές αναλύσεις πολλές φορές είναι δύσκολο για τεχνικούς και οικονομικούς λόγους να εντοπιστεί το σύνολο των χημικών ουσιών που μπορεί να υπάρξουν σε ένα δείγμα και να εκτιμηθεί η συνεργιστική επίδρασή τους. Το γεγονός αυτό καθιστά αναγκαία την εφαρμογή των τεστ τοξικότητας, γνωστά και ως βιοδοκιμές. Με τη χρήση των βιοδοκιμών γίνεται μία άμεση εκτίμηση της επίδρασης ενός δείγματος σε ζωντανούς οργανισμούς.

Η εκτίμηση της Φυτοτοξικότητας των στραγγισμάτων έγινε με τη χρήση του Phytotoxkit της εταιρείας Microbiotests. Η φυτοτοξικότητα μετρήθηκε σε τρία είδη φυτών, μονοκότυλο *Sorghum Saccharatum* και δικότυλα *Sinapis Alba* και *Lepidium Sativum*. Η μέτρηση της φυτοτοξικότητας περιλάμβανε την προσθήκη του δείγματος στραγγισμάτων στο πρότυπο χώμα και την επώαση των σπόρων στους 25°C για 3 ημέρες σε συνθήκες απουσίας φωτός. Στο τέλος της επώασης μετρήθηκε η βλαστικότητα (ανάπτυξη ριζών) των σπόρων και προσδιορίστηκε ο δείκτης βλάστησης (Germination Index - GI) σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο (Paradelo et al., 2008):

$$\Delta \varepsilon i \kappa \tau \eta \varsigma \ B \lambda \dot{\alpha} \sigma \tau \eta \sigma \eta \varsigma \ \dot{\eta} \ GI \ (\%) = \frac{G}{G_c} \cdot \frac{L}{L_c} \cdot 100$$
(21)

όπου:

G = μέσος όρος του αριθμού των σπόρων που βλάστησαν στο υπό εξέταση δείγμα

 G_c = μέσος όρος των σπόρων που βλάστησαν στα δείγματα αναφοράς

L = μέσος όρος του μήκους των ριζών των σπόρων που βλάστησαν στο υπό εξέταση δείγμα

 $L_c = μέσος όρος του μήκους των ριζών των σπόρων που βλάστησαν στα δείγματα αναφοράς$

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Σύνθεση Στερεών Δειγμάτων

Η ποσοστιαία ποιοτική σύνθεση του συνολικού βάρους του δείγματος απορριμμάτων (ΟΚ-ΑΣΑ) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: Ποιοτική σύνθεση του δείγματος Οργανικό Κλάσμα Αστικών Στερεών Απορριμμάτων (ΟΚ-ΑΣΑ)

Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, το δείγμα του επεξεργασμένου υλικού, που χρησιμοποιήθηκε στο παρόν πείραμα, δεν εξετάστηκε ως προς τη φυσική του σύνθεση λόγω των μικρών διαστάσεων του υλικού και της ομοιογένειάς του. Όπως ήταν αναμενόμενο, λόγω της αρχικής μηχανικής προεπεξεργασίας του υλικού, το δείγμα των ΑΣΑ απαρτίζεται κυρίως από εύκολα βιοαποικοδομήσιμα υλικά οργανικής προέλευσης (ζυμώσιμα) με ποσοστό 68.8%. Αυτή η τιμή είναι σχεδόν διπλάσια σε σύγκριση με τη μέση περιεκτικότητα των ζυμώσιμων στα ΑΣΑ της Κρήτης, η οποία διαμορφώνεται στα περίπου 39% (Gidarakos et al., 2006). Αν και η προεπεξεργασία που έλαβε χώρα στο κλάσμα των ΑΣΑ περιλαμβάνει απομάκρυνση (χειρονακτική και μηχανική) των ανακυκλώσιμων υλικών, το δείγμα χαρακτηρίστηκε από τη σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε χαρτί (17.6%) και σε πλαστικά (3.3%), γεγονός που πιθανώς να οφείλεται στη μεγάλη περιεκτικότητα του χαρτιού σε υγρασία και στην προσκόλληση οργανικών υλικών υλικών υλικών υλικών στα πλαστικά απορρίμματα. Τα θραύσματα γυαλιού (Εικόνα 6.2, Παράρτημα) αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό για το κλάσμα γυαλί και αδρανή (6.9%), ενώ η χαμηλή περιεκτικότητα του δείγματος σε μέταλλα (0.5%) είναι αποτέλεσμα του μαγνητικού διαχωρισμού στον οποίο υποβάλλονται τα στερεά απορρίμματα. Το κλάσμα του 'λοιπού καυσίμου' ή Δέρμα – Ξύλο – Ύφασμα – Λάστιχο (ΔΞΥΛ, 2.6%) περιείχε κυρίως κλαδιά και απόβλητα επεξεργασίας του ξύλου. Τα επικίνδυνα απόβλητα (0.3%) που βρέθηκαν στο υπό εξέταση δείγμα απαρτίζονταν κυρίως από μπαταρίες οικιακής χρήσης, φάρμακα και συσκευασίες φαρμάκων.

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε Ολικά (TS) και Πτητικά Στερεά (VS) φαίνεται στον Πίνακα 3.1. Παρατηρούμε πως η υγρασία, υπολογισμένη ως διαφορά της αρχικής μάζας και των ολικών στερεών, είναι υψηλότερη στο δείγμα των ΑΣΑ (58%), είτε λόγω περιεκτικότητας υλικών με υψηλή υγρασία (ζυμώσιμα), είτε λόγω της υδατοαπορροφητικότητας των υλικών (χαρτί κλπ.). Επίσης, η τιμή της υγρασίας των ΑΣΑ είναι υψηλότερη από το μέσο όρο των αστικών απορριμμάτων στην Κρήτη (Gidarakos et al., 2006), λόγω της απομάκρυνσης των ανακυκλώσιμων υλικών. Αν και η κομποστοποίηση των ΑΣΑ επιτυγχάνεται με προσθήκη νερού, η περιεκτικότητα του επεξεργασμένου υλικού σε υγρασία ήταν χαμηλότερη από αυτή του ΟΚ-ΑΣΑ. Το τελευταίο μπορεί να οφείλεται στην εξάτμιση, είτε λόγω αερισμού, που λαμβάνει χώρα κατά την κομποστοποίηση, είτε λόγω υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται κατά την αερόβια αποικοδόμηση.

Η χαμηλότερη περιεκτικότητα των ΑΣΑ σε Πτητικά Στερεά (VS) οφείλεται στην παρουσία υλικών μη οργανικής προέλευσης (γυαλί, αδρανή, μέταλλα, κλπ.) τα οποία απομακρύνονται από το επεξεργασμένο υλικό στη διαδικασία του ραφιναρίσματος (Σχήμα 2.1). Από την άλλη, η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε πτητικά στερεά του επεξεργασμένου υλικού (66%) υποδηλώνει τη μη ολοκλήρωση της σταθεροποίησής του.

	ΑΣΑ	Επεξεργασμένο υλικό
TS (g_{TS}/g_{TQ})	0.42	0.50
VS (g_{VS}/g_{TS})	0.64	0.66
Υγρασία (g_{H2O}/g_{TQ})	0.58	0.50

Πίνακας 3.1: Περιεκτικότητα των στερεών δειγμάτων σε Ολικά (TS) και Πτητικά Στερεά (VS)

TQ = Total Quantity

3.2 Στοιχειακή Ανάλυση

Τα αποτελέσματα της χημικής στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων ΑΣΑ και επεξεργασμένου υλικού φαίνονται στα Σχήματα 3.2 και 3.3.





Σχήμα 3.2: Αρχική στοιχειακή σύνθεση του ΟΚ-ΑΣΑ

Η περιεκτικότητα σε άνθρακα (C) του δείγματος των ΑΣΑ (41.2%) οφείλεται στην παρουσία σύνθετων χημικών ενώσεων, όπως σάκχαρα, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγίνη, των αστικών απορριμμάτων (Barlaz et al., 1990). Η απομάκρυνση των ανακυκλώσιμων πλαστικών, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, από τα απορρίμματα είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του ποσοστού του άνθρακα συγκριτικά με παλιότερες μελέτες

(Gidarakos et al., 2006). Η περιεκτικότητα του δείγματος σε άζωτο (2.2%) είναι αναμενόμενη λόγω υψηλού ποσοστού των πρωτεϊνών που περιέχουν τα οργανικά υλικά (ζυμώσιμα) του δείγματος (Barlaz et al., 1990). Τα ποσοστά του αζώτου στο οργανικό κλάσμα των αστικών στερεών απορριμμάτων (ΟΚ-ΑΣΑ) κυμαίνονται από 1.5 έως 2.7% ανάλογα με τη σύσταση και τη μέθοδο διαχωρισμού τους (χωριστή διαλογή ή μηχανικός διαχωρισμός) που υλοποιείται (Lopez et al., 2010). Ο λόγος άνθρακα προς άζωτο των ΑΣΑ υπολογίστηκε να είναι C/N = 18.7.και οφείλεται στην σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο και χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα των απορριμμάτων. Ο προτεινόμενος λόγος C/N για την αερόβια αποικοδόμηση είναι μεταξύ 30 και 40. Οι χαμηλότερες τιμές του λόγου έχουν σαν αποτέλεσμα τη βραδύτερη αύξηση της θερμοκρασίας, τη χαμηλότερη μέγιστη θερμοκρασία και τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου στα στραγγίσματα (Huang et al., 2004).



Επεξεργασμένο υλικό

Σχήμα 3.3: Αρχική στοιχειακή σύνθεση του επεξεργασμένου υλικού

Πριν τη δρομολόγηση τους στη δεξαμενή κομποστοποίησης τα απορρίμματα αναμιγνύονται με τα "πράσινα" απορρίμματα (Σχήμα 2.1) με σκοπό την επίτευξη του βέλτιστου λόγου C/N που αναφέρθηκε παραπάνω. Ωστόσο, η παραμονή των απορριμμάτων στη δεξαμενή κομποστοποίησης είχε ως αποτέλεσμα τη μερική βιοαποικοδόμηση και την αδρανοποίησή τους με μείωση της περιεκτικότητας και των τριών βασικών χημικών συστατικών (N, C, H). Από την άλλη, η μειωμένη περιεκτικότητα του επεξεργασμένου υλικού σε άνθρακα (35.2%) είναι, κατά κύριο λόγο, αποτέλεσμα της παραγωγής του διοξειδίου του άνθρακα κατά την αερόβια

αποικοδόμηση που προηγήθηκε. Η μειωμένη περιεκτικότητα σε άζωτο (1.8%) του δείγματος κόμποστ, μπορεί να είναι αποτέλεσμα, είτε της διάλυσης και απομάκρυνσης του με τα στραγγίσματα, είτε της αεριοποίησής του λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν στη δεξαμενή κομποστοποίησης (Chazirakis et al., 2011, Elango et al., 2009).

Ο λόγος άνθρακα προς άζωτο για το δείγμα υπολογίστηκε να είναι C/N = 19.6, αυξημένος σχεδόν κατά μια μονάδα, κάτι που εξηγείται με την προσθήκη των "πράσινων" απορριμμάτων με υψηλά ποσοστά άνθρακα, σε σύγκριση με το δείγμα των ΑΣΑ πριν την επεξεργασία. Η μείωση του λόγου άνθρακα προς άζωτο συνεχίζεται στη φάση ωρίμασης του επεξεργασμένου υλικού φτάνοντας την τιμή περίπου 14 (Chazirakis et al., 2011).

3.3 Θερμοκρασία

Η μεταβολή της θερμοκρασίας της απορριμματικής μάζας, όπως αυτή μετρήθηκε μέσα στους βιοαντιδραστήρες ανά τακτά χρονικά διαστήματα, παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4. Οι αρχικές τιμές της θερμοκρασίας είναι αυξημένες, περίπου 21 °C για τους αντιδραστήρες R1, R2, R3 και R4, ενώ περίπου 24 °C για τον R5. Η αύξηση αυτή μπορεί να οφείλεται στη βιολογική δραστηριότητα με την υδρόλυση και τη μερική αποικοδόμηση των στερεών δειγμάτων, κατά την αποθήκευσή τους. Η μείωση της θερμοκρασίας που παρατηρείται στη συνέχεια είναι αποτέλεσμα της προσθήκης νερού και της ανακυκλοφορίας των στραγγισμάτων. Παρόλο που οι βιοαντιδραστήρες ήταν τοποθετημένοι σε ελεγχόμενο περιβάλλον (22±3 °C), τις πρώτες 30 ημέρες του πειράματος οι κυλινδρικοί αντιδραστήρες (R1-R4) παρουσίασαν μια αυξομείωση της θερμοκρασίας. Αυτή η αυξομείωση πιθανότερα να οφείλεται στις απώλειες θερμότητας από τις πλευρικές επιφάνειες των αντιδραστήρων. Για τον περιορισμό αυτού του φαινομένου στους αντιδραστήρες R1-R4 τοποθετήθηκε υλικό μόνωσης και αντανάκλασης της θερμοτητας. Στη συνέχεια, παρατηρήθηκε μια σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας (κυρίως λόγω αλλαγής στην εποχή), και η σχετική σταθεροποίησή της μέχρι το τέλος της αναερόβιας φάσης του πειράματος.


Σχήμα 3.4: Διακύμανση τιμών θερμοκρασίας στους βιοαντιδραστήρες [°C]

Στη Φάση ΙΙ του πειράματος η θερμοκρασία του βιοαντιδραστήρα αναφοράς (R1) δεν παρουσίασε σημαντικές μεταβολές, παραμένοντας σχετικά σταθερή μέχρι το τέλος του πειράματος. Ο σχηματισμός των αφρών, κατά το αρχικό στάδιο του αερισμού των στραγγισμάτων στο βιοαντιδραστήρα R2, μπορεί να προκάλεσε εισαγωγή μιας μικρής ποσότητας οξυγόνου στον αντιδραστήρα, κάτι που θα μπορούσε να εξηγήσει την αύξηση (~2 °C) της θερμοκρασίας που παρατηρήθηκε.

Και στους τρεις αερόβιους αντιδραστήρες (R3, R4 και R5) παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας ως αποτέλεσμα της δραστηριότητας των αερόβιων μικροοργανισμών και της διάσπασης των διαλυτών βιοαποικοδομήσιμων οργανικών ουσιών από αυτούς. Η αρχική πτώση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα R4 στους 20.8 °C μπορεί να οφείλεται στη θερμοκρασία του παρεχόμενου αέρα του συστήματος, κάτι τέτοιο, όμως, δεν σημειώθηκε στον αντιδραστήρα R5 η τροφοδοσία αέρα στον οποίο γινόταν με την ίδια μέθοδο. Η αύξηση της θερμοκρασίας συνεχόμενου αερισμού (R3 και R4) ήταν ραγδαία την πρώτη βδομάδα της φάσης ΙΙ, φτάνοντας τις τιμές των 51.2 °C και 50.3 °C για τους R3 και R4, αντίστοιχα. Οι θερμοκρασίες αυτές είναι χαρακτηριστικές για τη θερμόφιλη φάση της αερόβιας αποικοδόμησης

(Bueno et al., 2008). Ανάλογες μεταβολές θερμοκρασίας παρατήρησαν και οι Xi et al. (2005) στα πειράματά τους.

Στη συνέχεια, στον αντιδραστήρα R4 σημειώθηκε μια απότομη πτώση της θερμοκρασίας του, φτάνοντας σε μια βδομάδα τα αρχικά επίπεδα θερμοκρασίας. Μια τόσο απότομη μείωση της θερμοκρασίας οφείλεται στις απώλειες θερμότητας, κυρίως λόγω της υψηλής παροχής και της θερμοκρασίας του παρεχόμενου αέρα, αλλά και στη μείωση των εύκολα αποικοδομήσιμων ουσιών στα στραγγίσματα και την απορριμματική μάζα. Από την άλλη, η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα R3, ως αποτέλεσμα χαμηλότερης παροχής αέρα, παρουσίασε μια περισσότερο ομαλή μείωση φτάνοντας τους 28.2 °C στο τέλος του πειράματος.

Ο υβριδικός αντιδραστήρας περιοδικού αερισμού (R5), αν και παρουσίασε χαμηλότερες μέγιστες θερμοκρασίες (~48 °C), είχε τη μεγαλύτερη διάρκεια αυξημένης θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα R5 σημείωσε μια σταδιακή αύξηση (συγκριτικά με τους R3 και R4) στην αρχή του αερισμού φτάνοντας περίπου τους 48 °C. Στη συνέχεια, λόγω της κατανάλωσης του υποστρώματος, η θερμοκρασία παρουσίασε μια μείωση φτάνοντας τους 30 °C κατά την ολοκλήρωση του πειράματος.

3.4 Βιοαέριο

Η σύνθεση του βιοαερίου (μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα) που παράχθηκε από τους βιοαντιδραστήρες προσομοίωσης φαίνεται στα παρακάτω σχήματα (Σχήματα 3.5-3.9). Όπως φαίνεται από τη σύνθεση του βιοαερίου στο βιοαντιδραστήρα αναφοράς (R1, Σχήμα 3.5) η παραγωγή του μεθανίου ξεκίνησε από την πρώτη βδομάδα του πειράματος φτάνοντας τους 1.6% κατ' όγκο την έβδομη ημέρα της Φάσης Ι. Η απουσία της ενδιάμεσης φάσης αναστολής μεθανογένεσης σε όλους τους βιοαντιδραστήρες είναι αποτέλεσμα της ύπαρξης του στρώματος επεξεργασμένου υλικού, το οποίο λειτούργησε ως ρυθμιστής του pH του συστήματος και συνέβαλε στην ταχύτερη ανάπτυξη της ενεργής βιομάζας. Από την άλλη οι υψηλές συγκεντρώσεις του διοξειδίου του άνθρακα από την αρχή του πειράματος (~50% κατ' όγκο) υποδεικνύουν την προχωρημένη υδρόλυση των απορριμμάτων λόγω της αρχικής αποθήκευσης και της ανάλυσής τους. Η ανάπτυξη των μεθανογενών μικροοργανισμών με την παράλληλη κατανάλωση των οργανικών οξέων στους αντιδραστήρες είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του μεθανίου και τη συνεπακόλουθη μείωση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα. Αυτή η τάση παρατηρήθηκε μέχρι το τέλος του πειράματος στο βιοαντιδραστήρα αναφοράς (R1) σημειώνοντας την ημέρα 145 συγκεντρώσεις της τάξης των 23% και 58% για το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα, αντίστοιχα.





Αν και στην αρχική φάση της αναερόβιας αποικοδόμησης των απορριμμάτων (Φάση Ι) και οι πέντε βιοαντιδραστήρες έδειξαν παρόμοια συμπεριφορά, στην ενεργή φάση (Φάση ΙΙ) η σύσταση του βιοαερίου διαφέρει σημαντικά. Στην περίπτωση του βιοαντιδραστήρα με τον *ex situ* αερισμό των στραγγισμάτων (R2, Σχήμα 3.6), η αρχή του αερισμού είχε σαν αποτέλεσμα μια περιορισμένη πτώση των συγκεντρώσεων του CH₄ και του CO₂, κάτι που πιθανότατα να οφείλεται στο σχηματισμό αφρού στην αρχή του αερισμού και την πιθανή συμμεταφορά οξυγόνου στο εσωτερικό του βιοαντιδραστήρα. Παρ' όλα αυτά, η επίδραση στο μικρόκοσμο του βιοαντιδραστήρα ήταν προσωρινή και αντιστρέψιμη, και η συγκέντρωση του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα στο τέλος του πειράματος ήταν 22% και 51%, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.6: Διακύμανση στη σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου για τον αντιδραστήρα με αερισμό στραγγισμάτων (R2)

Η αρχή αερισμού στους βιοαντιδραστήρες R3 και R4 είχε σαν αποτέλεσμα την απότομη μείωση των συγκεντρώσεων του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα, κάτι που οφείλεται στην αναστολή της δράσης των αναερόβιων μικροοργανισμών και την αραίωση του βιοαερίου, λόγω εισαγωγής αέρα για τον αερισμό. Αν και στη Φάση ΙΙ του πειράματος η συγκέντρωση του CO₂ στους αντιδραστήρες είναι πολύ χαμηλότερη, συγκριτικά με τη συγκέντρωσή του στη Φάση Ι, η ποσότητα του βιοαερίου αυξάνεται σημαντικά και είναι ίση με τον αντίστοιχο ρυθμό αερισμού (0.1 l/kg/min και 1 l/kg/min). Στον αντιδραστήρα χαμηλού αερισμού (R3) παρατηρήθηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις μεθανίου (~0.2% κατ' όγκο) ακόμα και στη Φάση ΙΙ, υποδεικνύοντας την ύπαρξη των αναερόβιων θυλάκων στην απορριμματική μάζα του βιοαντιδραστήρα.



Σχήμα 3.7: Διακύμανση στη σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου για τον αντιδραστήρα με χαμηλό συνεχόμενο αερισμό (R3)



Σχήμα 3.8: Διακύμανση στη σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου για τον αντιδραστήρα με υψηλό αερισμό (R4)

Το Σχήμα 3.9 απεικονίζει τη μεταβολή της συγκέντρωσης του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα στον αντιδραστήρα περιορισμένου αερισμού (R5). Οι απεικονιζόμενες τιμές για το CH_4 και το CO_2 στη δεύτερη φάση του πειράματος (Φάση II), μετρήθηκαν στο τέλος του κάθε αναερόβιου κύκλου του περιορισμένου αερισμού. Τα αποτελέσματα δείχνουν την αναστολή παραγωγής του βιοαερίου στην αρχή της Φάσης II, λόγω της αλλαγής των συνθηκών από αναερόβιες σε αερόβιες. Ωστόσο, είναι σημαντικό να παρατηρηθεί πως η παραγωγή του βιοαερίου ξαναξεκίνησε εν συντομία δείχνοντας τη δυνατότητα προσαρμογής των υπαρχόντων μικροοργανισμών στις νέες περιβαλλοντικές συνθήκες και την πιθανή ύπαρξη αναερόβιων θυλάκων στα απορρίμματα.



Σχήμα 3.9: Διακύμανση στη σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου για τον αντιδραστήρα με περιοδικό αερισμό (R5)

3.5 Αναλύσεις Στραγγισμάτων

3.5.1 pH, Δυναμικό Οξειδαναγωγής (Redox) και Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (EC)

рН

Η διακύμανση του pH και των πέντε αντιδραστήρων παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.10. Οι αρχικές τιμές του pH και για τους 5 αντιδραστήρες, 6.70, 6.59, 6.68, 6.62, 6.26 για τους R1, R2, R3, R4,R5, αντίστοιχα, είναι σχετικά υψηλότερες σε σύγκριση με άλλες μελέτες (Τζανάκος, 2010, Nikolaou et al., 2010, Cossu et al., 2003). Η διάσπαση των οργανικών ενώσεων των απορριμμάτων και η παραγωγή οργανικών οξέων είχαν σαν αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση του pH. Το στρώμα του επεξεργασμένου υλικού που τοποθετήθηκε στον κάθε αντιδραστήρα, λόγω της αλκαλικότητάς του, λειτούργησε ως ρυθμιστής του pH του συστήματος στην αναερόβια φάση του πειράματος (Φάση Ι). Η υποβοήθηση της αλκαλικότητας του δείγματος στη ρύθμιση του pH είναι ιδιαίτερα ευδιάκριτη τις πρώτες 25 ημέρες, όπου ο ρυθμός μείωσης του pH είναι χαμηλότερος.



Σχήμα 3.10: Διακύμανση τιμών pH στους βιοαντιδραστήρες

Μετά από τις πρώτες 25 ημερών του πειράματος λόγω κατανάλωσης της διαθέσιμης αλκαλικότητας και της ανακυκλοφορίας των όξινων στραγγισμάτων παρατηρείται μια ταχύτερη μείωση του pH. Αυτή η μείωση συνεχίζεται για όλους τους βιοαντιδραστήρες μέχρι την 60ή, περίπου, ημέρα όπου το pH σταθεροποιείται σε τιμές από 5.65 έως 5.87 για τους αντιδραστήρες R1 και R4, αντίστοιχα. Η σταθεροποίηση παρατηρείται μέχρι και την τελευταία ημέρα (115η) της αναερόβιας αποικοδόμησης υποδεικνύοντας τη συσσώρευση και την περιορισμένη αποικοδόμηση των οργανικών οξέων.

Στη Φάση ΙΙ του πειράματος, λόγω κατανάλωσης από τους αερόβιους μικροοργανισμούς των οξέων που έχουν συσσωρευτεί στο σύστημα, παρατηρείται μια απότομη αύξηση του pH στην αρχή της φάσης του αερισμού και για τους τρεις αερόβιους αντιδραστήρες R3, R4 και R5. Οι τελικές τιμές του pH ήταν 6.39, 7.66 και 7.41 για τους αντιδραστήρες R3, R4 και R5, αντίστοιχα. Ο αερισμός των στραγγισμάτων που λαμβάνει χώρα στον αντιδραστήρα R2 στην αρχή της Φάσης II είχε ως αποτέλεσμα μια αύξηση του pH από 6.01 (ημέρα 113η) έως 6.31 (ημέρα 120ή), κυρίως λόγω εκτόπισης και απομάκρυνσης του διαλυμένου CO₂ των στραγγισμάτων (Sletten et al., 1995). Η ρύθμιση του pH των στραγγισμάτων (ημέρα 138 με προσθήκη Ca(OH)₂), σε τιμές περίπου 11, είχε σαν αποτέλεσμα την απότομη αύξηση του pH των στραγγισμάτων μετά από την ανακυκλοφορία. Στο Σχήμα 3.11 διακρίνεται η μεταβολή του pH στην περίπτωση της ρύθμισής του, πριν (αρχικό) και μετά (τελικό) τον αερισμό των στραγγισμάτων. Η διαφορά των τιμών pH του Σχήματος 3.10 και του Σχήματος 3.11 είναι αποτέλεσμα κατανάλωσης αλκαλικότητας από την απορριμματική μάζα του αντιδραστήρα R2. Το pH του βιοαντιδραστήρα αναφοράς (R1) κυμάνθηκε στα ίδια επίπεδα μέχρι και την ολοκλήρωση του πειράματος (ημέρα 145η).



Σχήμα 3.11: Διακύμανση του pH κατά τη ρύθμισή του στον αντιδραστήρα R2.

Δυναμικό Οξειδαναγωγής (Redox)

Οι μεταβολές των τιμών Δυναμικού Οξειδοαναγωγής (Redox) για τις δυο φάσεις του πειράματος διακρίνονται στο Σχήμα 3.12. Γενικά, το Redox προσδιορίζει το μηχανισμό αποικοδόμησης απορριμμάτων στον αντιδραστήρα (Bilgili et al., 2007). Οι χαμηλές τιμές του Redox που σημειωθήκαν στην αρχή του πειράματος, -291, -245, -225, -229 και -280 mV για τον R1, R2, R3, R4 και R5, αντίστοιχα, οφείλονται στην αρχική αποθήκευση των απορριμμάτων πριν την πλήρωση των αντιδραστήρων. Κατά την αποθήκευση σε αναερόβιες συνθήκες (αεροστεγώς κλειστές σακούλες) και λόγω της υψηλής αρχικής υγρασίας των απορριμμάτων μπορεί να έλαβε μέρος η υδρόλυση της απορριμματικής μάζας με επακόλουθη ανάπτυξη μικροοργανισμών και κατανάλωση του διαθέσιμου οξυγόνου. Οι τιμές του Redox για όλους τους αντιδραστήρες μειώθηκαν τις πρώτες 50 ημέρες και σταθεροποιήθηκαν στην τιμή περίπου -170 mV μέχρι το τέλος της Φάσης I (ημέρα 115η). Σημειώνεται πως σύμφωνα με τους Karthikeyan και Joseph (2007) οι βέλτιστες τιμές Redox για τη μεθανογένεση κυμαίνονται από -100 και -300 mV.





Η αρχή του αερισμού των αντιδραστήρων (Φάση ΙΙ) προκαλεί περεταίρω διάλυση και αποδόμηση των απορριμμάτων έχοντας σαν αποτέλεσμα την αύξηση ρυθμών ανάπτυξης των μικροοργανισμών και κατανάλωσης του διαθέσιμου οξυγόνου. Ο αντιδραστήρας R4, με το μεγαλύτερο ρυθμό αερισμού, σημείωσε τη μικρότερη μείωση του Redox κατά την αερόβια φάση του πειράματος. Από την άλλη, ο υβριδικός βιοαντιδραστήρας περιορισμένου αερισμού (R5) σημείωσε τις χαμηλότερες τιμές Redox φτάνοντας στο τέλος του πειράματος τα -359 mV. Ακόμα και σε αποκλειστικά αερόβιες συνθήκες των βιοαντιδραστήρων απορριμμάτων η αύξηση και η αλλαγή πρόσημου του Redox απαιτεί αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα (Nikolaou et al., 2010). Ο αερισμός των στραγγισμάτων του αντιδραστήρα R2 είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της τάσης του συστήματος για οξείδωση και μείωση του Redox από -159 (ημέρα 115η) σε -310 mV (ημέρα 145η). Οι τιμές Redox του αναερόβιου αντιδραστήρα αναφοράς (R1), αν και παρουσίασαν κάποιες διακυμάνσεις, σε γενικές γραμμές παρέμειναν σε σταθερά επίπεδα σημειώνοντας την τιμή -156 mV στην ολοκλήρωση του πειράματος.

Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (ΕC)

Οι τιμές της Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας όπως αυτές μετρήθηκαν και για τους πέντε αντιδραστήρες παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.13. Οι αρχικές τιμές της EC, αυξημένες λόγω υδρόλυσης κατά την αποθήκευση των δειγμάτων, ήταν 31.7, 28.5, 27.6, 25.9 και 23.1 mS/cm για τους πέντε αντιδραστήρες.



Σχήμα 3.13: Διακύμανση τιμών Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας (ΕC) στους βιοαντιδραστήρες [mS/cm]

Οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τις συγκεντρώσεις των Ολικών Στερεών (TS), των ανιόντων (Cl⁻, F⁻, κλπ.) και των μετάλλων στα στραγγίσματα (Cossu et al., 2011, Pivnenko, 2010, Bilgili et al., 2007). Συγκεκριμένα, οι Fellner et al. (2009) έδειξαν τη γραμμική συσχέτιση συγκέντρωσης χλωριούχων και ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα πειράματά τους.

Οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σημείωσαν μια άνοδο τις πρώτες 50 ημέρες φτάνοντας τα 32.9, 35.6, 33.4, 33.9 και 30.6 mS/cm για τους αντιδραστήρες R1, R2, R3, R4 και R5, αντίστοιχα, την πεντηκοστή πρώτη ημέρα του πειράματος. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην αρχική διάλυση των αλάτων στα στραγγίσματα και την αποδόμηση των απορριμμάτων με συμμεταφορά των στερεών (αιωρούμενων και διαλυμένων) κατά την ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων. Η μείωση της EC που παρατηρείται μέχρι το τέλος της αναερόβιας φάσης είναι αποτέλεσμα σχηματισμού ιζημάτων σε συνδυασμό με τη μειωμένη πλέον διάλυση νέων ιόντων λόγω σταθεροποίησης στην αποικοδόμηση της απορριμματικής μάζας (Τζανάκος, 2010).

Στη Φάση ΙΙ του πειράματος η αύξηση της αποδόμησης των απορριμμάτων είχε ως αποτέλεσμα μια άνοδο των τιμών της ΕC για τους αντιδραστήρες R3 και R5. Από την άλλη, η ραγδαία αποικοδόμηση των απορριμμάτων που σημειώθηκε στον αντιδραστήρα R4 προκάλεσε μια σημαντική μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των στραγγισμάτων του αντιδραστήρα R4 στη δεύτερη φάση του πειράματος μειώθηκε περίπου κατά 44%, σημειώνοντας μια τιμή της τάξης των 10.7 mS/cm.

Ο αερισμός των στραγγισμάτων του αντιδραστήρα R2 είχε σαν αποτέλεσμα την ανάμιξη των στραγγισμάτων και τη διάσπαση και διάλυση των σχηματισθέντων ιζημάτων λόγω κίνησης του αέρα. Αυτή η επαναδιάλυση των ιζημάτων ευθύνεται για την αύξηση της EC στο συγκεκριμένο αντιδραστήρα. Η απότομη μείωση της αγωγιμότητας στον αντιδραστήρα R2 πιθανότατα οφείλεται στην προσθήκη του υδροξειδίου του ασβεστίου (Ca(OH)₂) και την επακόλουθη χημική κατακρήμνιση των μετάλλων και την απομάκρυνση του αμμωνίου (NH₄⁺) λόγω αλλαγής του pH. Στο τέλος του πειράματος η ηλεκτρική αγωγιμότητα των στραγγισμάτων του αντιδραστήρα R2 καταγράφηκε να είναι 21.7 mS/cm.

Pivnenko Kostyantyn

3.5.2 Οργανικό Φορτίο (BOD₅, COD και DOC)

Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (BOD5)

Οι τιμές του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου των πέντε ημερών (BOD₅) που μετρήθηκαν στα στραγγίσματα και των πέντε βιοαντιδραστήρων παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.14. Όπως ήδη αναφέρθηκε, οι αρχικές τιμές των περισσότερων παραμέτρων που μετρήθηκαν στα στραγγίσματα είναι αυξημένες λόγω αρχικής αποθήκευσης των δειγμάτων. Ωστόσο, οι αρχικές τιμές του BOD είναι σημαντικά χαμηλότερες σε σύγκριση με αντίστοιχες μελέτες που προηγήθηκαν (Nikolaou et al., 2010, Τζανάκος, 2010, Cossu et al., 2003). Αυτή η διαφορά πιθανότατα να οφείλεται στον έμμεσο αερισμό των απορριμμάτων κατά την ανάλυση της φυσικής σύνθεσής τους που έλαβε χώρα μετά την αποθήκευσή τους. Οι αρχικές τιμές που μετρήθηκαν στα στραγγίσματα ήταν 17500, 14000, 13000, 9000 και 11500 mgO₂/l για τους R1, R2, R3, R4 και R5, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.14: Διακύμανση τιμών του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD₅) στους βιοαντιδραστήρες [mgO₂/l]

Η ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων είχε σαν αποτέλεσμα τη συσσώρευση της οργανικής ύλης στο σύστημα με την επακόλουθη σταδιακή αύξηση του BOD_5 για όλους τους αντιδραστήρες τις

πρώτες 80 ημέρες. Η ανάπτυξη της βιομάζας και ο μετασχηματισμός της οργανικής ύλης σε βιοαέριο επέφεραν τη σχετική σταθεροποίηση των συγκεντρώσεων του BOD₅ τις τελευταίες 35 ημέρες της αναερόβιας αποικοδόμησης σε τιμές από 27000 mgO₂/l (αντιδραστήρας R4, ημέρα 80ή) μέχρι 38500 mgO₂/l (αντιδραστήρας R5, ημέρα 94η).

Στη Φάση ΙΙ του πειράματος η οξείδωση της διαλυμένης οργανικής ύλης στους αντιδραστήρες R3, R4, R5 επέφερε σημαντική μείωση του BOD. Γενικά, οι αερόβιες συνθήκες στους αντιδραστήρες έχουν σαν αποτέλεσμα ταχύτατη αποικοδόμηση και οξείδωση της εύκολα αποδομήσιμης οργανικής ύλης με συνέπεια σημαντικές μειώσεις στα επίπεδα του BOD (Nikolaou et al., 2010, Erses et al., 2008, Cossu et al., 2003). Η ομαλή μείωση με σχετική σταθεροποίηση του BOD στον αντιδραστήρα αερισμού με χαμηλή ροή (R3) υποδεικνύει την ανεπάρκεια του παρεχόμενου οξυγόνου για την περεταίρω οξείδωση της οργανικής ύλης. Το BOD που μετρήθηκε στο τέλος του πειράματος για τους αντιδραστήρες R3, R4 και R5 ήταν 15500, 1400 και 7000 mgO₂/l, αντίστοιχα. Από την άλλη, ο αερισμός των στραγγισμάτων του αντιδραστήρα R2 δεν φαίνεται να είχε σημαντική επίδραση στη μείωση του BOD η τιμή του οποίου ήταν 29500 mgO2/l στο τέλος του πειράματος. Αν και η προσθήκη αλκαλικότητας έχει αποδεχθεί να συμβάλει θετικά στην αποικοδόμηση των αστικών απορριμμάτων (Jun et al., 2009), κάτι που δεν παρατηρήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα όσον αφορά τη συγκέντρωση του BOD, πιθανότερα λόγω περιορισμένης ποσότητας και διάρκειας στην προσθήκη του υδροξειδίου του ασβεστίου. Η συγκέντρωση του BOD μειώθηκε ελαφρώς στον αντιδραστήρα αναφοράς (R1) προς τέλος του πειράματος σημειώνοντας μια τιμή της τάξης των 33500 mgO₂/l,

Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Οι τιμές του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) που μετρήθηκαν στα στραγγίσματα των βιοαντιδραστήρων παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.15. Οι αρχικές τιμές του COD είναι αυξημένες λόγω της αποθήκευσης των απορριμμάτων που έλαβε χώρα στην αρχή του πειράματος και χαρακτηρίζουν ένα σύστημα σε φάση οξεογένεσης (Francois et al., 2007). Οι αρχικές τιμές COD που μετρήθηκαν στα στραγγίσματα ήταν 45600, 31200, 35700, 32100 και 45700 mgO₂/l για τους αντιδραστήρες R1-R5, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.15: Διακύμανση τιμών του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) στους βιοαντιδραστήρες [mgO₂/l]

Όπως και στην περίπτωση του BOD, λόγω της ανακυκλοφορίας των στραγγισμάτων και της συσσώρευσης της οργανικής ύλης και των οξέων στο βιοαντιδραστήρα, παρατηρήθηκε μια σταδιακή αύξηση του COD για όλους τους αντιδραστήρες. Η σχετική σταθεροποίηση των τιμών του COD επήλθε μετά από περίπου 50 ημέρες για τον αντιδραστήρα R2, και μετά από περίπου 80 ημέρες του πειράματος για τους υπόλοιπους βιοαντιδραστήρες. Οι υψηλότερες τιμές του COD που σημειώθηκαν στο παρόν πείραμα ήταν 73600 (R1), 71200 (R2), 67200 (R3), 65900 (R4) και 72800 mgO₂/l (R5) μετά από 108 ημέρες για τους αντιδραστήρες R1, R4 και R5, ενώ 66 και 94 ημέρες για τον αντιδραστήρα R2 και R3, αντίστοιχα.

Στη Φάση ΙΙ του πειράματος ο αερισμός των απορριμμάτων είχε θετική επίδραση στη διαδικασία αποικοδόμησης και μείωση του COD, όπως έχει διαπιστωθεί και από τους Nikolaou et al. (2010), Bilgili et al. (2006) και Cossu et al. (2003). Η μείωση του COD στους αντιδραστήρες R1 (24.9% του COD_{max}) και R2 (35.7% του COD_{max}) είναι αποτέλεσμα της αναερόβιας αποδόμησης των απορριμμάτων και του μετασχηματισμού των οργανικών ενώσεων σε βιοαέριο. Η μεγαλύτερη ελάττωση του COD παρατηρήθηκε στον αντιδραστήρα με υψηλή παροχή αέρα (R4) και έφτασε την τιμή των 6800 mgO₂/l η οποία αντιστοιχεί σε μείωση 89.7%

του COD_{max} . Στους αντιδραστήρες R3 και R5 οι τιμές του COD στο τέλος του πειράματος έφτασαν τα 26700 και 20400 mgO₂/l, παρουσιάζοντας μείωση 60.3 και 80.0% του COD_{max} , αντίστοιχα.

Ο λόγος του BOD προς COD (δεδομένα δε δίνονται), ο οποίος αποτελεί έναν δείκτη βιοαποικοδομησιμότητας και σταθεροποίησης της απορριμματικής μάζας (Erses et al., 2008), υπολογίστηκε με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα και δεν έδειξε μια ξεκάθαρη τάση μείωσης του, πιθανότερα λόγω της αρχικής μείωσης του BOD λόγω προσωρινής αποθήκευσης των στερεών δειγμάτων. Παρ' όλα αυτά, οι τελικές τιμές του λόγου BOD/COD είναι αντιπροσωπευτικές των τεχνικών που υλοποιήθηκαν στον κάθε βιοαντιδραστήρα. Οι τελικές τιμές BOD/COD για τους αντιδραστήρες R1-R5 ήταν 0.61, 0.64, 0.58, 0.20 και 0.34, αντίστοιχα. Τα στραγγίσματα παλαιών XYTA χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές λόγου BOD/COD υποδεικνύοντας χαμηλή περιεκτικότητα σε βιοαποικοδομήσιμο οργανικό άνθρακα και σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε δύσκολα αποδομήσιμες οργανικές ενώσεις όπως χουμικές ενώσεις. Οι Erses et al. (2008) συγκρίνοντας την αποδόμηση των απορριμμάτων υπό αερόβιες (0.05) και σε αναερόβιες συνθήκες (0.8) μετά από 200 ημέρες πειράματος.

Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας (DOC)

Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 3.16) παρουσιάζονται οι τιμές του Διαλυμένου Οργανικού Άνθρακα (DOC) όπως αυτές μετρήθηκαν στα στραγγίσματα και των πέντε αντιδραστήρων. Η αρχική συγκέντρωση του DOC ήταν 11857, 9865, 10260, 8237 και 8782 mgC/l για τους R1, R2, R3, R4 και R5, αντίστοιχα.

Ο οργανικός άνθρακας συνήθως συμβάλει κατά ένα πολύ μεγάλο ποσοστό στη συγκέντρωση του COD, και πολλές φορές οι τάσεις αύξησης ή μείωσης και των δυο βρίσκονται σε αναλογία (Cossu et al., 2011, Pivnenko, 2010, Erses et al., 2008). Η αύξηση του DOC που σημειώθηκε στο παρόν πείραμα ήταν ανάλογη της αύξησης του COD, και στην αρχική (αναερόβια) φάση του πειράματος έφτασε τις υψηλότερες τιμές (DOC_{max}) των 22318 (R1), 21844 (R2), 19473 (R3), 20198 (R4) και 20289 mgC/l (R5) μετά από 66 ημέρες για τους R2, R3 και R4, ενώ μετά από 73 και 108 ημέρες για τον R1 και R5, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.16: Διακύμανση τιμών του Διαλυμένου Οργανικού Άνθρακα (DOC) στους βιοαντιδραστήρες [mgC/l]

3.5.3 Ενώσεις αζώτου

Οι συγκεντρώσεις του Αμμωνιακού Αζώτου (NH4⁺), του Ολικού Αζώτου (TN) και των Νιτρικών (NO₃) για τους πέντε αντιδραστήρες φαίνονται στα παρακάτω σχήματα (Σχήματα 3.17, 3.18 και 3.19). Κατά την αρχική, αναερόβια, αποθήκευση των απορριμμάτων είχε λάβει μέρος η αρχική υδρόλυση της οργανικής ύλης παρακάμπτοντας με αυτόν τον τρόπο τη φάση αρχικής προσαρμογής (Βλέπε Κεφ. 1.3.1) και ξεκινώντας απευθείας με τη φάση μετάβασης. Η υδρόλυση και η έκπλυση των πρωτεϊνών, εκτός των άλλων συστατικών των απορριμμάτων, αυξημένες συγκεντρώσεις Ολικού Αζώτου προκάλεσε στα στραγγίσματα των βιοαντιδραστήρων. Οι τιμές που μετρήθηκαν στη αρχή του πειράματος ήταν 1750, 2100, 1900, 1650 και 2175 mgN/l για τους αντιδραστήρες R1-R5, αντίστοιχα. Μέρος του οργανικού αζώτου των στραγγισμάτων στη συνέχεια μετατρέπεται, με τη βοήθεια των βακτηρίων αμμωνιοποιητών, σε αμμωνιακό άζωτο. Το γεγονός ότι η συγκεκριμένη διαδικασία χρειάζεται κάποιο χρονικό περιθώριο υποδεικνύεται από τις χαμηλότερες τιμές αμμωνιακού αζώτου, συγκριτικά με το ολικό άζωτο, που μετρήθηκαν στην αρχή του πειράματος (900, 1000, 950, 750 και 1050 mgN/l για τους R1-R5, αντίστοιχα).



Σχήμα 3.17: Διακύμανση τιμών του Αμμωνίου (NH_4^+) στους βιοαντιδραστήρες [mgN/l]

Το ολικό άζωτο, η μεταβολή της συγκέντρωσης του οποίου εξαρτιόταν κυρίως από το ρυθμό έκπλυσης και υδρόλυσης της οργανικής ύλης, σημείωσε ταχεία αύξηση της συγκέντρωσής του στην αναερόβια φάση της αποικοδόμησης. Οι υψηλότερες τιμές καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος καταγράφηκαν μετά από 45 ημέρες για τους αντιδραστήρες R2 (4050 mgN/l) και R3 (3750 mgN/l), 52 ημέρες για τους R4 (3900 mgN/l) και R5 (3750 mgN/l), και μετά από 59 ημέρες για το βιοαντιδραστήρα R1 (3700 mgN/l). Στη συνέχεια, οι συγκεντρώσεις του ολικού αζώτου παρέμειναν περίπου σταθερές σημειώνοντας μια μικρή πτώση προς το τέλος της αναερόβιας φάσης.

Σε αντίθεση με το ολικό άζωτο, το αμμωνιακό άζωτο σημείωσε μια περισσότερο σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσής του, εξαρτώμενη από το βιοχημικό μετασχηματισμό του οργανικού αζώτου. Δεδομένου των αναερόβιων συνθηκών της Φάσης Ι του πειράματος, η αύξηση στα επίπεδα του αμμωνιακού αζώτου συνδέεται απευθείας με την ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων, όπως παρατηρήθηκε και σε παλιότερες μελέτες (Lubberding et al., 2010, Bilgili et al., 2006). Η αύξηση της συγκέντρωσης του NH_4^+ συνεχίστηκε μέχρι και το τέλος της Φάσης I του πειράματος. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων (Σχήμα 3.17 και 3.18) προκύπτει πως προς το τέλος της αναερόβιας φάσης (Φάση Ι) το ολικό άζωτο, λόγω προχωρημένου σταδίου της αμμωνιοποίησης, απαρτιζόταν κατά κύριο λόγο από το αμμωνιακό άζωτο.

Ο εγκλωβισμός του οξυγόνου στην απορριμματική μάζα, στα αρχικά στάδια προετοιμασίας των αντιδραστήρων, φαίνεται να επηρέασε σημαντικά τις αρχικές συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων (Σχήμα 3.19). Την πρώτη βδομάδα του πειράματος μια περιορισμένη νιτροποίηση έλαβε χώρα, προκαλώντας σημαντική αύξηση των νιτρικών σε όλους τους αντιδραστήρες (υψηλότερες τιμές NO₃⁻ ήταν 64.5, 68.5, 73.4, 55.0 και 62.7 mgN/l για τους αντιδραστήρες R1, R2, R3, R4 και R5, αντίστοιχα). Τις επόμενες 21 ημέρες η συγκέντρωση των νιτρικών μειώθηκε ραγδαία, κάτι που παρατήρησαν και οι Jun et al. (2007) στο πείραμά τους, και παρέμεινε σε σταθερά επίπεδα (< 20 mgN/l) για όλη την αναερόβια φάση του πειράματος. Οι Nikolaou et al. (2010) επίσης παρατήρησαν καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματός τους.



Σχήμα 3.18: Διακύμανση τιμών του Ολικού Αζώτου (TN) στους βιοαντιδραστήρες [mgN/l]

Στη Φάση ΙΙ του πειράματος οι συγκεντρώσεις και των τριών παραμέτρων (Ολικό Άζωτο, Αμμώνιο και Νιτρικά) δεν άλλαξαν σημαντικά για το βιοαντιδραστήρα αναφοράς (R1), σημειώνοντας στο τέλος του πειράματος τις ακόλουθες τιμές: 3200 mgN/l, 3100 mgN/l και 11.0 mgN/l για το ολικό άζωτο, αμμώνιο και νιτρικά, αντίστοιχα. Ο αερισμός και των τριών

αερόβιων αντιδραστήρων (R3, R4 και R5) είχε θετική επίδραση στη μείωση του αμμωνιακού, και ως επακόλουθο, και του ολικού αζώτου. Η μείωση που παρατηρήθηκε εν μέρει οφείλεται στη διεργασία της νιτροποίησης αυξάνοντας τη συγκέντρωση των νιτρικών στα στραγγίσματα (Σχήμα 3.19). Ωστόσο, η παραγωγή των νιτρικών είναι πολύ χαμηλότερη από την στοιχειομετρικά αναμενόμενη (σύμφωνα με την αντίδραση 6, Σελίδα 31), ακόμα και για τον αντιδραστήρα R4 που παρουσίασε τα υψηλότερα επίπεδα νιτρικών. Η διαφορά αυτή πιθανότατα να οφείλεται στην αεριοποίηση της αμμωνίας που προκλήθηκε από τη σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας των απορριμμάτων στην αρχή του αερισμού (Σχήμα 3.4). Η μείωση ωστόσο, των νιτρικών ιόντων στους αντιδραστήρες R3 (μετά από 16 ημέρες) και R5 (μετά από 12 ημέρες) μπορεί να οφείλεται στην in situ απονιτροποίηση που πιθανότατα να έλαβε χώρα. Η απονιτροποίηση είναι αποτέλεσμα δραστηριότητας αναερόβιων μικροοργανισμών κατά την εναλλαγή αερόβιων/αναερόβιων συνθηκών στον αντιδραστήρα R5, ενώ η χαμηλή παροχή αέρα στον αντιδραστήρα R3 πιθανότερα να άφησε περιθώριο για σχηματισμό αναερόβιων θυλάκων στην απορριμματική μάζα, κάτι που αποδεικνύεται και από τις συγκεντρώσεις του βιοαερίου αντιδραστήρα (Σχήμα 3.9). Η κατανάλωση των νιτρικών ήταν αισθητά στον αποτελεσματικότερη στον αντιδραστήρα R3 σε σχέση με τον υβριδικό αντιδραστήρα (R5), σημειώνοντας την τελική τιμή των 10.6 mgN/l αντί των 24.3 mgN/l που σημειώθηκαν στον αντιδραστήρα R5.



Σχήμα 3.19: Διακύμανση τιμών των Νιτρικών ιόντων (NO3⁻) στους βιοαντιδραστήρες [mgN/l]

Στο τέλος του πειράματος ο υψηλός ρυθμός αερισμού του αντιδραστήρα R4 φαίνεται να είχε τη μεγαλύτερη επίδραση στην απομάκρυνση αμμωνιακού αζώτου με την τελευταία τιμή που καταγράφηκε να ήταν 250 mgN/l. Οι τελευταίες τιμές για τους αντιδραστήρες R3 και R5 ήταν 1750 και 850 mgN/l, αντίστοιχα.

Ο αερισμός των στραγγισμάτων στον αντιδραστήρα (R2) αν και είχε μια σχετική αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση του αμμωνιακού (και του ολικού) αζώτου στην αρχή της δεύτερης φάσης (κατά περίπου 20% σε σχέση με τη μέγιστη τιμή), παρουσίασε μια σταθεροποίηση της τιμής του NH4⁺ αλλά και μια μικρή αύξησή της στο 2950 mgN/l, 21 ημέρες μετά αρχή του αερισμού. Тα παραπάνω αποτελέσματα απέδειξαν την την αναποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης του NH_4^+ με αερισμό σε συνθήκες χαμηλού pH. Με βάση τα παραπάνω αποφασίστηκε η ρύθμιση του pH των στραγγισμάτων σε τιμές περίπου 11, όπως προτείνεται από τους Gustin and Marinshek-Logan (2011). Σε υψηλά pH το αμμωνιακό άζωτο βρίσκεται σχεδόν αποκλειστικά σε μορφή αμμωνίας (Σχήμα 1.12) που μπορεί να εκτοπιστεί εφαρμόζοντας μια ανάλογη παροχή αέρα. Η ρύθμιση του pH έγινε με χρήση του υδροξειδίου του ασβεστίου (Ca(OH)₂), πηγή αλκαλικότητας με μικρότερη επίδραση (αναστολή) στη διαδικασία παραγωγής μεθανίου όπως προκύπτει από τη μελέτη των Zhang and Jahng (2010). Η ρύθμιση του pH έλαβε χώρα την τελευταία βδομάδα του πειράματος και είχε, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 3.20, σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου. Τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν 64.4, 71.0 και 83.5 % την 138, 141 και 143 ημέρα, αντίστοιχα. Η αύξηση στην απόδοση της συγκεκριμένης μεθόδου φαίνεται να συσχετίζεται με τη συγκέντρωση του αμμωνίου στα στραγγίσματα, γεγονός που εξηγείται με τον κορεσμό της αέριας υπερκείμενης φάσης στο δοχείο συλλογής στραγγισμάτων.



Σχήμα 3.20: Μεταβολή της συγκέντρωσης του αμμωνίου στον αντιδραστήρα R2

3.5.4 Θειικά (SO₄²⁻)

Οι συγκεντρώσεις των Θειικών ιόντων που μετρήθηκαν στα στραγγίσματα των πέντε αντιδραστήρων παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.21. Οι αρχικές συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν ήταν 2400, 2200, 2050, 1900 και 2800 mgSO₄/l για τους R1, R2, R3, R4 και R5, αντίστοιχα. Ο αερισμός των στερεών δειγμάτων, κατά την ανάλυσή τους και κατά την πλήρωση των αντιδραστήρων, μπορεί να είχε σαν αποτέλεσμα εγκλωβισμό οξυγόνου στην απορριμματική μάζα. Η οξείδωση των θειούχων ενώσεων, που περιέχονται στα στραγγίσματα και στα απορρίμματα, με παραγωγή θειικών οφείλεται για την αύξηση των τιμών του SO₄²⁻ που παρατηρείται στην αρχή του πειράματος. Οι μέγιστες τιμές που σημειώθηκαν για τους αντιδραστήρες R1, R2, R3 και R5 ήταν περίπου 3000 mgSO₄/l (3100, 2950, 3150, 3250 mgSO₄/l, αντίστοιχα), ενώ για τον αντιδραστήρα R4 δεν ξεπέρασε τα 2400 mgSO₄/l.





Η κατανάλωση του διαθέσιμου οξυγόνου και η ανάπτυξη των αναερόβιων μικροοργανισμών, οι οποίοι κατά την αποδόμηση των απορριμμάτων χρησιμοποιούν τις οργανικές ενώσεις ως δότες και τα θειικά ως δέκτες ηλεκτρονίων, προκάλεσε τη σταδιακή μείωση των θειικών σε όλους τους αντιδραστήρες μέχρι το τέλος της Φάσης Ι.

Στη Φάση ΙΙ ο αντιδραστήρας αναφοράς (R1) δεν παρουσίασε μεταβολές εξακολουθώντας να καταναλώνει τα θειικά ιόντα του συστήματος, φτάνοντας την αρκετά χαμηλή τιμή των 325 mgSO₄/l στο τέλος του πειράματος. Στον αντιδραστήρα R2 ο αερισμός των στραγγισμάτων, πιθανότατα λόγω ανύψωσης και οξείδωσης των σχηματισθέντων ιζημάτων, είχε ως αποτέλεσμα μια αύξηση στη συγκέντρωση των θειικών τις πρώτες ημέρες της επεξεργασίας. Στο τέλος της Φάσης ΙΙ τα θειικά βρίσκονταν σε συγκέντρωση των 650 mgSO₄/l στον αντιδραστήρα R2. Από την άλλη, και οι τρεις αερόβιοι αντιδραστήρες (R3, R4 και R5) έδειξαν αύξηση των θειικών στην αρχή του αερισμού, με τον αντιδραστήρα R4 να επιτυγχάνει την υψηλότερη τιμή των 1275 mgSO₄/l την 131η ημέρα του πειράματος. Όμως, αυτή η αύξηση (και στους τρεις αντιδραστήρες) είναι πολύ χαμηλότερη σε σύγκριση με τις αρχικές συγκεντρώσεις των θειικών (ημέρα 3η) λόγω της πιθανής διαφυγής των πτητικών θειούχων ενώσεων από το σύστημα σε μορφή υδρόθειου (H₂S), διθειάνθρακα (CS₂), καρβονυλικού σουλφιδίου (COS) και θειούχου διμεθυλίου (C₂H₆S) που σχηματίζονται κατά την αναερόβια αποικοδόμηση (Kissel et al., 1992). Οι τελικές συγκεντρώσεις των θειικών που καταγράφηκαν ήταν 325, 650, 450, 975 και 825 mgSO₄/l για τους αντιδραστήρες R1-R5, αντίστοιχα.

3.5.5 Χλωριούχα (Cl⁻)

Οι συγκεντρώσεις των Χλωριούχων που μετρήθηκαν στα στραγγίσματα των πέντε αντιδραστήρων κατά τη διάρκεια του πειράματος παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.22. Τα χλωριούχα ιόντα είναι ένας συντηρητικός ρύπος η συγκέντρωση του οποίου εξαρτάται κυρίως από τους φυσικό-χημικούς μηχανισμούς, όπως η έκπλυση, η προσρόφηση, η εκρόφηση κλπ. Οι αρχικές συγκεντρώσεις των ιόντων χλωρίου ήταν 6800, 4700, 5100, 3600 και 4450 για τους αντιδραστήρες R1, R2, R3, R4 και R5, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.22: Διακύμανση τιμών των Χλωριούχων (Cl⁻) στους βιοαντιδραστήρες [mgCl/l]

Η συγκέντρωση των χλωριούχων παρουσίασε σημαντικές διακυμάνσεις καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος (Φάση Ι και ΙΙ) και για τους 5 αντιδραστήρες. Παρ' όλα αυτά για τους αντιδραστήρες R1, R2, R3 και R4 μπορούμε να διακρίνουμε μια τάση μείωσης. Οι τιμές των χλωριούχων στο τέλος του πειράματος γι' αυτούς τους αντιδραστήρες ήταν 3450, 4550, 3150 και 3050 mgCl/l, παρουσιάζοντας μια σημαντική μείωση για τους R1 (49.3%) και R3 (38.2%), ενώ για τους αντιδραστήρες R2 και R4 η μείωση ήταν πολύ χαμηλότερη και δεν ξεπέρασε τα 16% των αρχικών συγκεντρώσεων. Από την άλλη, η συγκέντρωση των χλωριούχων στον αντιδραστήρα R5 παρουσίασε μια μικρή άνοδο κατά τη διάρκεια του πειράματος με συγκέντρωση την 145η ημέρα να είναι 6050 mgCl/l, δηλαδή αύξηση κατά 36.0% σε σχέση με την αρχή του πειράματος. Αυτή η αύξηση μπορεί να είχε σαν αποτέλεσμα την περιορισμένη άνοδο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που παρατηρήθηκε στον αντιδραστήρα R5 στη Φάση ΙΙ του πειράματος (Σχήμα 3.13). Η αύξηση του Cl⁻ στα στραγγίσματα ενός βιοαντιδραστήρα μπορεί να οφείλεται στην αυξημένη διαλυτοποίηση των ιόντων χλωρίου σε σύγκριση με την απομάκρυνσή τους λόγω προσρόφησης (Jun et al., 2007). Όμως, στη μελέτη που εκπονήθηκε από τους Valencia et al. (2009) και στους τέσσερεις βιοαντιδραστήρες με ανακυκλοφορία στραγγισμάτων που εξετάστηκαν (με αλλαγή στις υδραυλικές συνθήκες που επικρατούσαν) παρατηρήθηκε μείωση των χλωριούχων στο τέλος του πειράματος.

Σύμφωνα με τους Jun et al. (2007) οι αερόβιες συνθήκες στους αντιδραστήρες στερεών απορριμμάτων μπορούν να συμβάλουν στην επίτευξη ισορροπίας απορρόφησης/προσρόφησης ιόντων χλωρίου σταθεροποιώντας τη συγκέντρωσή τους στα στραγγίσματα. Κάτι τέτοιο μπορεί να ισχύει για τον αντιδραστήρα R3, αλλά δεν φαίνεται να ισχύει για τους υπόλοιπους αερόβιους αντιδραστήρες του πειράματος, πιθανότατα λόγω περιορισμένης διάρκειας της φάσης αερισμού.

3.6 Καθίζηση

Η καθίζηση της απορριμματικής μάζας αποτελεί έναν καλό δείκτη για την παρακολούθηση του ρυθμού και του βαθμού αποικοδόμησής της. Σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα λάμβανε χώρα μέτρηση της καθίζησης αναφορικά με το αρχικό ύψος των απορριμμάτων στον κάθε βιοαντιδραστήρα. Το Σχήμα 3.23 παρουσιάζει την καθίζηση των απορριμμάτων όπως αυτή μετρήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος και για τους πέντε βιοαντιδραστήρες. Όπως φαίνεται και από το παρακάτω σχήμα, τις πρώτες 115 ημέρες (Φάση Ι) η καθίζηση είναι συγκρίσιμη σε όλους τους αντιδραστήρες, και κυμάνθηκε από 7.8% (R2) έως 10.7% (R1) στο τέλος της πρώτης φάσης του πειράματος.



Σχήμα 3.23: Χρονική μεταβολή της καθίζησης της απορριμματικής μάζας στους βιοαντιδραστήρες

Η καθίζηση τις πρώτες 14 ημέρες οφείλεται κυρίως στην μηχανική συμπίεση των απορριμμάτων λόγω του νερού που προστέθηκε και του υπερκείμενου στρώματος χαλικιού. Η καθίζηση που παρατηρήθηκε στη συνέχεια της Φάσης Ι είναι αποτέλεσμα της αποικοδόμησης των απορριμμάτων και της ανακυκλοφορίας των στραγγισμάτων.

Στη δεύτερη φάση του πειράματος ο αερισμός των βιοαντιδραστήρων R3, R4 και R5 είχε σαν αποτέλεσμα τη ραγδαία αποικοδόμηση της απορριμματικής μάζας από τους αερόβιους μικροοργανισμούς, κάτι που προκάλεσε αύξηση στους ρυθμούς καθίζησης. Ο μεγαλύτερος βαθμός καθίζησης παρατηρήθηκε στο βιοαντιδραστήρα με υψηλό ρυθμό αερισμού (R4), σημειώνοντας την τιμή των 21.4% στο τέλος του πειράματος. Ανάλογα αποτελέσματα παρατήρησαν οι Nikolaou et al. (2010) και οι Erses et al. (2008) στα πειράματά τους. Όσον αφορά το βιοαντιδραστήρα R5, με τον περιορισμένο αερισμό, παρατηρήθηκε σημαντικός βαθμός καθίζησης σε σχέση με τον αντιδραστήρα αναφοράς, χωρίς όμως να παρουσιάζεται κάποια σημαντική διαφοροποίηση σχετικά με τους βιοαντιδραστήρες συνεχόμενου αερισμού. Ο αερισμός των στραγγισμάτων στο βιοαντιδραστήρα R2 δεν φαίνεται να είχε σημαντική επίδραση στην καθίζηση της απορριμματικής μάζας, η οποία δεν ξεπέρασε τα 10% στο τέλος του πειράματος.

3.7 Ισοζύγια Μάζας

Τα ισοζύγια μάζας του παρόντος πειράματος έχουν υπολογιστεί βάσει των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στα στραγγίσματα και στο παραγόμενο βιοαέριο, όπως επίσης και βάσει της στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων στερεού στην αρχή και στο τέλος του πειράματος. Εφόσον και οι πέντε βιοαντιδραστήρες λειτουργούσαν με ανακυκλοφορία στραγγισμάτων, η ποσότητα των στραγγισμάτων που λήφθηκε υπόψη στον υπολογισμό των ισοζυγίων μάζας αντιπροσωπεύει το άθροισμα των στραγγισμάτων δειγματοληψίας που απομακρύνθηκαν από το σύστημα και τα στραγγίσματα που παρέμειναν στα δοχεία συλλογής στο τέλος του πειράματος. Ισοζύγια μάζας για τον αντιδραστήρα περιορισμένου αερισμού (R5) δεν υπολογίστηκαν λόγω λειτουργικών ζητημάτων κατά τη διάρκεια της εκτέλεσης του πειράματος.

3.7.1 Άνθρακας

Το ισοζύγιο μάζας του άνθρακα, όπως διαμορφώθηκε στο τέλος του πειράματος, φαίνεται στο Σχήμα 3.24. Η περιεκτικότητα του άνθρακα στα στερεά δείγματα, στην αρχή και στο τέλος του πειράματος, ήταν αποτέλεσμα στοιχειακής ανάλυσης που έλαβε χώρα. Οι μετρήσεις του ολικού άνθρακα (δεδομένα δεν δίνονται) και διοξειδίου του άνθρακα με το μεθάνιο ήταν η πηγή δεδομένων για την περιεκτικότητα του άνθρακα στην υγρή και την αέρια φάση, αντίστοιχα.

Τα ποσοστά ανάκτησης του άνθρακα, δηλαδή η διαφορά της υπολογισμένης με την τελική τιμή, κυμάνθηκε από 76 και έως 83% για τους αντιδραστήρες R4 και R1, αντίστοιχα. Αυτή η διαφορά, πέρα της πιθανής εναπόθεσης των ανθρακικών (ασβεστίτης, σιδηρίτης κλπ.) στο αποστραγγιστικό στρώμα χαλικιού και στα δοχεία συλλογής στραγγισμάτων (Valencia et al., 2009), μπορεί να οφείλεται στο συνδυασμό των παρακάτω παραγόντων:

- Σφάλματα κατά τη δειγματοληψία.
- Σφάλματα κατά τον υπολογισμό και τις μετατροπές.
- Σφάλματα κατά τη μέτρηση όγκου του βιοαερίου και των στραγγισμάτων.
- Σφάλματα των οργάνων και του παρατηρητή.
- Επίσης, λόγω της πιθανής διαφυγής του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα κατά την αποθήκευση, δειγματοληψία και ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων.



Σχήμα 3.24: Ισοζύγια μάζας του άνθρακα (C) στους βιοαντιδραστήρες προσομοίωσης

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω σχήμα η απομάκρυνση του άνθρακα από την απορριμματική μάζα των αναερόβιων βιοαντιδραστήρων ήταν πολύ περιορισμένη, κάτι που υποδεικνύει την πιθανότητα μακροχρόνιας ρύπανσης από τους συμβατικούς XYTA (Cossu, 2005). Το μεγαλύτερο ποσοστό του άνθρακα που απομακρύνθηκε από το σύστημα στην περίπτωση των αντιδραστήρων R3 και R4 βρέθηκε στην αέρια φάση, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο το φορτίο των στραγγισμάτων και περιορίζοντας τις μελλοντικές επιπτώσεις του υποτιθέμενου χώρου ταφής.

Αν και στην περίπτωση των αερόβιων αντιδραστήρων (R3 και R4) η διαφυγή του άνθρακα μέσω του βιοαερίου αντιπροσωπεύεται κυρίως από το διοξείδιο του άνθρακα (>95%), το μεθάνιο μπορεί να συνεχίζει να παράγεται από τις αναερόβιες περιοχές της απορριμματικής μάζας, κάτι που παρατηρήθηκε και από τους Prantl et al. (2006).

3.7.2 Άζωτο

Στην περίπτωση του ισοζυγίου μάζας του αζώτου το στερεό και το υγρό κλάσμα υπολογίστηκε, όπως και στην περίπτωση του άνθρακα, από τις στοιχειακές αναλύσεις στην αρχή και στο τέλος του πειράματος και από τη μέτρηση του ολικού αζώτου των στραγγισμάτων. Στην περίπτωση του αζώτου, ωστόσο, η μέτρηση των ενώσεών του (N₂, N₂O κλπ.) στο παραγόμενο βιοαέριο δεν ήταν δυνατή και έτσι το κλάσμα του βιοαερίου (Σχήμα 3.25) αντιπροσωπεύεται αποκλειστικά από τη διαφορά της ανακτημένης (υγρό και στερεό) και της αρχικής ποσότητας του αζώτου (στερεό). Το κλάσμα αυτό περιέχει και όλα τα πιθανά σφάλματα (δειγματοληψίας, υπολογισμού κλπ.) όπως αναφέρθηκαν προηγουμένως στην περίπτωση υπολογισμού του ισοζυγίου μάζας του άνθρακα.

Αν και το ισοζύγιο μάζας του αζώτου των αερόβιων βιοαντιδραστήρων στερεών απορριμμάτων δεν έχει βρεθεί στη βιβλιογραφία, οι Lubberding et al. (2010) παρατήρησαν απελευθέρωση του 40% του περιεχόμενου αζώτου των απορριμμάτων στην αέρια και την υγρή φάση κάτω από αναερόβιες συνθήκες αποδόμησης. Η διάρκεια του συγκεκριμένου πειράματος ήταν 380 ημέρες.



Σχήμα 3.25: Ισοζύγια μάζας του αζώτου (Ν) στους βιοαντιδραστήρες προσομοίωσης

Στην περίπτωση των αερόβιων αντιδραστήρων (R3 και R4) η μεγαλύτερη απομάκρυνση του αζώτου από την απορριμματική μάζα, συγκριτικά με τους αντιδραστήρες R1 και R2, μπορεί να οφείλεται στην μεγαλύτερη διαλυτοποίηση και έκπλυσή του, λόγω χαμηλότερων συγκεντρώσεων που παρατηρήθηκαν στα παραγόμενα στραγγίσματα, και στην αεριοποίησή του είτε μέσω νιτροποίησης/απονιτροποίησης, είτε μέσω της απευθείας αεριοποίησης της ελεύθερης αμμωνίας (Hao et al., 2010).

3.8 Τοξικότητα

Η φυτοτοξικότητα των παραγόμενων στραγγισμάτων μετρήθηκε δυο φορές κατά τη διάρκεια του πειράματος: 96 ημέρες από την αρχή λειτουργίας των βιοαντιδραστήρων (Φάση Ι) και στο τέλος του πειράματος (ημέρα 145η, Φάση ΙΙ). Με αυτόν τον τρόπο μπορούσε να εκτιμηθεί ο βαθμός επίδρασης της εκάστοτε τεχνικής στη φυτοτοξικότητα των στραγγισμάτων. Ο Πίνακας 3.2 συνοψίζει τα αποτελέσματα των τέστ φυτοτοξικότητας για τα στραγγίσματα και των πέντε βιοαντιδραστήρων.

Χρόνος (ημέρες)	-	Δείκτης βλάστησης - GI (%)				
		R1	R2	R3	R4	R5
96 (Φάση Ι)	Sorghum Saccharatum	0	0	0	0	0
	Sinapis Alba	0	0	0	0	0
	Lepidium Sativum	0	0	0	0	0
Μέσος Όρος		0	0	0	0	0
145 (Φάση II)	Sorghum Saccharatum	0	0	3.5	59.2	3.1
	Sinapis Alba	0	0	0	46.3	0.8
	Lepidium Sativum	0	0	0	54.6	0.8
Μέσος Όρος		0	0	1.2	53.4	1.6

Πίνακας 3.2: Φυτοτοξικότητα στραγγισμάτων στη Φάση Ι και ΙΙ του πειράματος

Γενικά, οι τιμές του δείκτη βλάστησης (GI) μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής (Paradelo et al., 2008):

- (1) GI >80%, μη-φυτοτοξικά
- (2) 80% > GI > 50%, μέτρια φυτοτοξικότητα
- (3) GI <50%, υψηλή φυτοτοξικότητα.

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, στη φάση αναερόβιας αποικοδόμησης των απορριμμάτων (Φάση Ι) τα στραγγίσματα όλων των αντιδραστήρων χαρακτηρίζονταν από υψηλή φυτοτοξικότητα προκαλώντας αναστολή βλάστησης στο 100% των υπό εξέταση φυτικών ειδών. Λόγω της εξαιρετικά πολύπλοκης φύσης των στραγγισμάτων είναι δύσκολο να δοθεί η ευθύνη της τοξικότητάς τους σε μια συγκεκριμένη ουσία. Παρ' όλα αυτά το αμμωνιακό άζωτο, οι οργανικές ενώσεις, τα βαρέα μέταλλα και η παρουσία αλάτων φαίνεται να έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση στη φυτοτοξικότητα των στραγγισμάτων (Cheng et al., 2011).

Στη Φάση ΙΙ του πειράματος τα στραγγίσματα από το βιοαντιδραστήρα αναφοράς (R1) εξακολουθούσαν να παρουσιάζουν υψηλά επίπεδα φυτοτοξικότητας υποδεικνύοντας με αυτόν τον τρόπο την αδυναμία μείωσης της τοξικότητας των στραγγισμάτων υπό αναερόβιες συνθήκες

λειτουργίας του ΧΥΤΑ/βιοαντιδραστήρα. Από την άλλη, οι υπόλοιποι βιοαντιδραστήρες παρουσίασαν διαφορετικούς βαθμούς μείωσης της φυτοτοξικότητας. Ο υψηλός ρυθμός αερισμού του βιοαντιδραστήρα R4 είχε τη μεγαλύτερη επίδραση στη φυτοτοξικότητα των στραγγισμάτων επιτυγχάνοντας τη "μέτρια φυτοτοξικότητα" στο τέλος του πειράματος. Οι αντιδραστήρες R3 και R5 είχαν παρόμοια υψηλά επίπεδα φυτοτοξικότητας στο τέλος του πειράματος του πειράματος, με τα στραγγίσματα από τον αντιδραστήρα περιοδικού αερισμού (R5) να δείχνουν ελαφρώς μικρότερη αναστολή βλάστησης.

Ενδιαφέρουσα είναι η περίπτωση του βιοαντιδραστήρα με ex situ αερισμό των στραγγισμάτων (R2). Παρ' όλο που ο αερισμός των στραγγισμάτων με την παράλληλη ρύθμιση του pH ήταν αποδοτικός στη μείωση του αμμωνιακού αζώτου, σημειώνοντας στο τέλος του πειράματος τιμή NH₄ ίση με 800 mgN/l, τα στραγγίσματα του βιοαντιδραστήρα R2 παρουσίασαν υψηλή φυτοτοξικότητα υποδηλώνοντας την πιθανή επίδραση των υψηλών συγκεντρώσεων της οργανικής ύλης, όπως διαπιστώθηκε και από τους Marttinen et al. (2002).

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Φάση Ι

Στη φάση αναερόβιας αποικοδόμησης των απορριμμάτων με ανακυκλοφορία στραγγισμάτων παρατηρήθηκε ομοιότητα στη μεταβολή των κυριότερων παραμέτρων και για τους 5 βιοαντιδραστήρες. Αυτή η ομοιότητα οφείλεται κυρίως στην προσεκτική ομογενοποίηση και επιλογή των δειγμάτων στην αρχή του πειράματος.

Στη Φάση Ι του πειράματος παρατηρήθηκε αύξηση του οργανικού φορτίου (BOD₅, COD και DOC) των στραγγισμάτων. Αυτή η αύξηση οφείλεται κυρίως στη μερική αποδόμηση των απορριμμάτων και την παραγωγή των οργανικών οξέων, γεγονός που αποδεικνύεται και από τη μείωση του pH των στραγγισμάτων. Η ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων, που έλαβε χώρα, είχε ως αποτέλεσμα την επανεισαγωγή των οξέων αυτών στους βιοαντιδραστήρες. Τα σχετικά χαμηλά επίπεδα pH που παρατηρήθηκαν προκάλεσαν μερική αναστολή της μεθανογένεσης και την επακόλουθη περεταίρω συσσώρευση των οργανικών οξέων στα παραγόμενα στραγγίσματα. Η μείωση του ρυθμού συσσώρευσης του οργανικών οξέων στα παραγόμενα στραγγίσματα. Η μείωση του ρυθμού συσσώρευσης του οργανικών οξέων και της ανάκαμψης της μεθανογένεσης. Το τελευταίο αποδεικνύεται και από την αύξηση συγκέντρωσης του μεθανίου στο παραγόμενο βιοαέριο.

Η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα των στερεών δειγμάτων σε ζυμώσιμα υλικά, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, είχε σαν αποτέλεσμα την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων των ενώσεων αζώτου στα στραγγίσματα. Λόγω διάσπασης των πρωτεϊνών από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς παρατηρήθηκε μια συσσώρευση του ολικού αζώτου στα στραγγίσματα και των 5 βιοαντιδραστήρων. Το ολικό άζωτο των στραγγισμάτων αποτελείτο κυρίως από το αμμωνιακό άζωτο, το οποίο είναι αποτέλεσμα της αμμωνιοποίησης του οργανικού αζώτου. Το αμμωνιακό άζωτο, με τη σειρά του, παρουσίασε συσσώρευση στα στραγγίσματα δεδομένου των αναερόβιων συνθηκών που επικρατούσαν στους βιοαντιδραστήρες. Οι συγκεντρώσεις του αμμωνιακού αζώτου, προς το τέλος της αναερόβιας φάσης του πειράματος, ήταν σημαντικά υψηλότερες (πάνω από 3000 mgN/l) σε σύγκριση με τα στραγγίσματα των συμβατικών ΧΥΤΑ. Από την άλλη, οι συγκεντρώσεις των νιτρικών στα στραγγίσματα παρουσίασαν μια σταθερή μείωση υποδεικνύοντας τη διεργασία απονιτροποίησης που έλαβε χώρα κάτω από αναερόβιες συνθήκες του πειράματος.

Στο τέλος της πρώτης φάσης του πειράματος τα στραγγίσματα και των 5 βιοαντιδραστήρων χαρακτηρίζονταν ως ιδιαίτερα φυτοτοξικά υποδηλώνοντας αναγκαία την επεξεργασία πριν την τελική διάθεσή τους.

Φάση ΙΙ

Στη δεύτερη φάση του πειράματος οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν είχαν διαφορετική επίδραση στην αποικοδόμηση της απορριμματικής μάζας. Η κατανάλωση των οργανικών οξέων από τους αερόβιους μικροοργανισμούς είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση του οργανικού φορτίου των στραγγισμάτων. Στους βιοαντιδραστήρες με αερισμό (συνεχόμενο ή περιοδικό) των απορριμμάτων η μείωση του οργανικού φορτίου ήταν ανάλογη της ποσότητας του αέρα (οξυγόνου) που παρεχόταν. Ο αερισμός των στραγγισμάτων, από την άλλη, δεν είχε σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και οι καμπύλες των BOD₅, COD και DOC ακολούθησαν κοινή πορεία με αυτή του αναερόβιου βιοαντιδραστήρα αναφοράς. Η καθίζηση της απορριμματικής μάζας, η οποία μετρήθηκε καθ' όλη διάρκεια του πειράματος, έδειξε αποτελέσματα ανάλογα της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου των στραγγισμάτων.

Ο αερισμός των απορριμμάτων στη δεύτερη φάση του πειράματος είχε θετική επίδραση στην απομάκρυνση του αμμωνιακού (και του ολικού) αζώτου από τα στραγγίσματα. Ο ρυθμός αερισμού φαίνεται να επηρέαζε σημαντικά την απόδοση απομάκρυνσης του NH_4^+ . Οι συγκεντρώσεις του αμμωνίου στο βιοαντιδραστήρα με υψηλή παροχή του αέρα (R4) ήταν κατά πολύ χαμηλότερες σε σύγκριση με τους βιοαντιδραστήρες χαμηλού και περιοδικού αερισμού. Η απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου από το βιοαντιδραστήρα με περιοδικό αερισμό ήταν ανάλογη της παροχής του αέρα, όπως και στην περίπτωση των βιοαντιδραστήρων συνεχόμενου αερισμού. Από την άλλη, ο αερισμός των στραγγισμάτων (R2) δεν έδειξε αξιοσημείωτα επίπεδα απομάκρυνσης του NH_4^+ μέχρι να γίνει η ρύθμιση του pH των στραγγισμάτων με χρήση υδροξειδίου του ασβεστίου. Αυτή η ρύθμιση είχε σαν αποτέλεσμα το μετασχηματισμό του αμμωνίαν.

Τα επίπεδα νιτρικών στους βιοαντιδραστήρες με αερισμό ήταν αυξημένα στη Φάση ΙΙ, αποδεικνύοντας την ολοκλήρωση της διεργασίας νιτροποίησης που έλαβε χώρα. Ωστόσο, η παραγωγή των νιτρικών ήταν πολύ χαμηλότερη από τη στοιχειομετρικά αναμενόμενη, κάτι που μπορεί να οφείλεται στην αεριοποίηση της αμμωνίας. Η μείωση των νιτρικών ιόντων στους αντιδραστήρες περιοδικού και χαμηλού αερισμού, που παρατηρείται στη συνέχεια, είναι αποτέλεσμα της *in situ* απονιτροποίησης. Στο βιοαντιδραστήρα περιοδικού αερισμού η απονιτροποίηση είναι αποτέλεσμα δράσης αναερόβιων μικροοργανισμών κατά την εναλλαγή αερόβιων/αναερόβιων συνθηκών, ενώ στο βιοαντιδραστήρα χαμηλού ρυθμού αερισμού η ανεπάρκεια του παρεχόμενου οζυγόνου άφησε περιθώριο για σχηματισμό αναερόβιων θυλάκων στην απορριμματική μάζα. Στον αντιδραστήρα με υψηλή παροχή αέρα η έλλειψη (ή περιορισμένη εμφάνιση) της διεργασίας απονιτροποίησης είχε σαν αποτέλεσμα τη συσσώρευση των νιτρικών ιόντων στα στραγγίσματα.

Τη μεγαλύτερη επίδραση στην τοξικότητα των στραγγισμάτων είχε ο υψηλός ρυθμός αερισμού των απορριμμάτων στον βιοαντιδραστήρα R4. Στο τέλος του πειράματος τα στραγγίσματά του χαρακτηρίζονταν από μέτρια φυτοτοξικότητα, ενώ στους υπόλοιπους βιοαντιδραστήρες τα στραγγίσματα εξακολουθούσαν να παρουσιάζουν υψηλή φυτοτοξικότητα. Αν και ο αερισμός των στραγγισμάτων με ρύθμιση pH στο βιοαντιδραστήρα R2 οδήγησε σε σημαντική μείωση συγκεντρώσεων του αμμωνιακού αζώτου, η φυτοτοξικότητα των στραγγισμάτων παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα επιδεικνύοντας την επίδραση άλλων παραγόντων (οργανικές ενώσεις, βαρέα μέταλλα, κλπ.) στα επίπεδά της.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 Συμπεράσματα

Από τα αποτελέσματα της πρώτης φάσης του πειράματος προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα αναφορικά με τη βιολογική σταθεροποίηση των απορριμμάτων και τους μετασχηματισμούς του αζώτου σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (XYTA) που εφαρμόζουν την ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων. Στη δεύτερη φάση του πειράματος η εφαρμογή τεχνικών, όπως: in situ συνεχόμενος (υψηλός και χαμηλός) και περιοδικός αερισμός των απορριμμάτων, και ex situ αερισμός των παραγόμενων στραγγισμάτων είχε διαφορετική επίδραση στη μεταβολή των παραμέτρων που εξετάστηκαν. Σε γενικές γραμμές τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα μελέτη ομαδοποιούνται αναλόγως εάν σχετίζονται με την αποικοδόμηση και σταθεροποίηση των απορριμμάτων ή τους μετασχηματισμούς και απομάκρυνση του αζώτου από τους βιοαντιδραστήρες.

5.1.1 Αποικοδόμηση και σταθεροποίηση των απορριμμάτων

Ο συνεχόμενος αερισμός των αντιδραστήρων χαμηλού (R3) και υψηλού ρυθμού (R4) είχε θετική επίδραση στην αποικοδόμηση και τη σταθεροποίηση της απορριμματικής μάζας. Οι δείκτες παρουσίας των οργανικών ενώσεων στα στραγγίσματα (BOD₅, COD και DOC) ήταν σημαντικά χαμηλότεροι στον βιοαντιδραστήρα με υψηλό ρυθμό αερισμού (R4) υποδεικνύοντας την εξάρτηση του ρυθμού αποικοδόμησης από την ποσότητα του παρεχόμενου οξυγόνου του συστήματος. Στο συγκεκριμένο βιοαντιδραστήρα παρατηρήθηκε μείωση 95.9% του BOD₅, 89.7% του COD και 92.5% του DOC. Η καθίζηση των απορριμμάτων ήταν ανάλογη του ρυθμού βιοαποικοδόμησής τους και παρουσίασε σημαντική αύξηση στη Φάση ΙΙ του πειράματος στους βιοαντιδραστήρες συνεχόμενου και περιοδικού αερισμού. Στην περίπτωση των αερόβιων αντιδραστήρων το μεγαλύτερο ποσοστό του άνθρακα που απομακρύνθηκε από τα απορρίμματα διέφυγε ως βιοαέριο (κυρίως CO₂), σε αντίθεση με τους αναερόβιους αντιδραστήρες όπου η απομάκρυνσή του γινόταν κυρίως με στραγγίσματα.

5.1.2 Μετασχηματισμός και απομάκρυνση του αζώτου

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας προκύπτει ότι ο αερισμός των βιοαντιδραστήρων/XYTA μπορεί να αποτελέσει έναν αποτελεσματικό τρόπο απομάκρυνσης του αμμωνιακού αζώτου από το σύστημα. Ο ρυθμός αερισμού των απορριμμάτων είχε σημαντική επίδραση στην απόδοση απομάκρυνσης του αμμωνιακού αζώτου. Ο υψηλός ρυθμός αερισμού (1 l/kg/min, R4) έδειξε την απόδοση απομάκρυνσης του αμμωνίου 92.8%, έναντι του 46.2% που παρατηρήθηκε στο βιοαντιδραστήρα με χαμηλό ρυθμό αερισμού (0.1 l/kg/min, R3). Η ολοκλήρωση της αερόβιας διεργασίας της νιτροποίησης επιβεβαιωνόταν από την αύξηση της συγκέντρωσης των NO₃⁻ στους βιοαντιδραστήρες συνεχόμενου και περιοδικού αερισμού. Ο υψηλός ρυθμός αερισμού του αντιδραστήρα R4 είχε ως αποτέλεσμα παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων νιτρικών, σημειώνοντας συγκεντρώσεις πάνω από 50 mgN/l στο τέλος του πειράματος. Ο βιοαντιδραστήρας περιοδικού αερισμού (R5) και ο βιοαντιδραστήρας με χαμηλό ρυθμό αερισμού (R3) έδειξαν τη δυνατότητα μετασχηματισμού των NO₃⁻ και της ολοκληρωμένης *in situ* απομάκρυνσης του αμμωνιακού αζώτου από το σύστημα, μέσω της διαδικασίας νιτροποίησης-απονιτροποίησης.

Ο αερισμός των στραγγισμάτων στο βιοαντιδραστήρα (R2) είχε περιορισμένη επίδραση στην απομάκρυνση του αμμωνιακού αζώτου. Η ρύθμιση του pH (με τη χρήση του ανθρακικού ασβεστίου), παράλληλα με τον αερισμό των στραγγισμάτων, ήταν αποτελεσματική στην απομάκρυνση του αμμωνίου και έφτασε τα 96% στην απόδοση απομάκρυνσής του.

Η τοξικότητα των στραγγισμάτων προσδιορίστηκε με βάση τα περιοδικά τέστ φυτοτοξικότητας που πραγματοποιήθηκαν. Στο τέλος της αναερόβιας φάσης του πειράματος τα στραγγίσματα και των 5 βιοαντιδραστήρων χαρακτηρίστηκαν ως ιδιαίτερα φυτοτοξικά. Στο τέλος του πειράματος μόνο τα στραγγίσματα του βιοαντιδραστήρα με υψηλή παροχή αέρα παρουσίασαν μείωση της τοξικότητάς τους και μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως "μέτρια φυτοτοξικά". Αν και ο αερισμός των στραγγισμάτων με ρύθμιση pH στο βιοαντιδραστήρα R2 οδήγησε σε σημαντική μείωση συγκεντρώσεων του αμμωνιακού αζώτου, η φυτοτοξικότητα των στραγγισμάτων (οργανικές ενώσεις, βαρέα μέταλλα, κλπ.) στα επίπεδα της.

5.2 Προτάσεις

Αν και η παρούσα μελέτη έδειξε μια πληθώρα χρήσιμων αποτελεσμάτων αναφορικά με τις τεχνικές που εφαρμόστηκαν, η εφαρμογή αυτών των τεχνικών σε ένα ΧΥΤΑ/βιοαντιδραστήρα πλήρους κλίμακας χρίζει περεταίρω έρευνα. Οι κύριες προτάσεις για μελλοντική έρευνα είναι οι εξής:

- Σχεδιασμός και λειτουργία των βιοαντιδραστήρων προσομοίωσης για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, ώστε να μελετηθεί περεταίρω η μελλοντική τύχη των μετρούμενων παραμέτρων αναφορικά με τις τεχνικές που εφαρμόζονται.
- Πληρέστερη μελέτη του κύκλου του αζώτου στους βιοαντιδραστήρες στερεών απορριμμάτων, η οποία να περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των αζωτούχων ενώσεων (N₂O, N₂ και NH₃) στο παραγόμενο βιοαέριο.
- Μελέτη επίδρασης του ρυθμού ανακυκλοφορίας των στραγγισμάτων, σε συνδυασμό με τις τεχνικές που προτάθηκαν, στους μηχανισμούς μετασχηματισμού και απομάκρυνσης του αζώτου κατά την αποικοδόμηση των στερεών απορριμμάτων στους βιοαντιδραστήρες.
- Μελέτη επίδρασης στον κύκλο του αζώτου της προσθήκης ιλύος ή άλλων τύπων οργανικών αποβλήτων στα ΑΣΑ.
- 5. Σχεδιασμός, κατασκευή και λειτουργία βιοαντιδραστήρων πιλοτικής κλίμακας που να εφαρμόζουν τις τεχνικές που προτάθηκαν. Με αυτό τον τρόπο θα φανούν τα πρακτικά ζητήματα που μπορεί προκύψουν με την εφαρμογή της καθεμίας από τις προτεινόμενες τεχνικές.
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

- Γιδαράκος Ε., 2010. Στερεά Απόβλητα: Διαχείριση και Επεξεργασία. Σημειώσεις μαθήματος "Διαχείριση Αστικών Στερεών Απορριμμάτων". Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- ΚΥΑ 50910/2727/2003 (ΦΕΚ Β', 1909/22.12.2003) «Μέτρα και Όροι για τη Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων. Εθνικός και Περιφερειακός Σχεδιασμός Διαχείρισης».
- KYA 5673/400/97 (ΦΕΚ Β', 192/14.03.1997) «Μέτρα και όροι για την επεξεργασία αστικών λυμάτων».
- Παναγιωτακόπουλος Δ., 2007. Βιώσιμη Διαχείριση Αστικών Στερεών Απορριμμάτων (Δεύτερη έκδοση). Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.
- Pivnenko K., 2010. Πλύση απορριμμάτων ως προεπεξεργασία πριν την ταφή τους. Διπλωματική εργασία. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Τζανάκος Κ., 2010. Επίδραση του ρυθμού ανακυκλοφορίας στραγγισμάτων σε βιοαντιδραστήρες στερεών αποβλήτων. Διπλωματική εργασία. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Διεθνής

- Barlaz M., Ham R., Schaefer D., 1990. Methane production from municipal refuse: A review of enhancement techniques and microbial dynamics. *Critical Reviews in Environmental Control* 19, 557-584.
- Benson C., Barlaz M., Lane D., Rawe J., 2006. Practice review of five bioreactor/recirculation landfills. *Waste Management* 27, 13-29.
- Berge N., Reinhart D. and Townsend T., 2005 The fate of nitrogen in bioreactor landfills. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 35, pp. 365-399.

- Bilgili M., Demir A., Ozkaya B., 2007. Influence of leachate recirculation on aerobic and anaerobic decomposition of solid wastes. *Journal of Hazardous Materials* 143, 117-183
- Bueno P., Tapias R., Lopez F., Diaz M., 2008. Optimizing composting parameters for nitrogen conservation in composting. *Bioresource Technology* 99, 5069-5077.
- Butti L., Cossu R., 2011. La discarica sostenibile. CISA Publisher. (in press).
- Canziani, R., Emondi, V., Garavaglia, M., Malpei, F., Pasinetti, E. &Buttiglieri, G., 2006. Effect of oxygen concentration on biological nitrification and microbial kinetics in a cross-flow membrane bioreactor (MBR) and moving-bed biofilm reactor (MBBR) treating old landfill leachate. *Journal of Membrane Science* 286, 202–212.
- Chazirakis P., Tsamoutsoglou C., Paterakis K., 2011. Monitoring of MBT in the solid recycling and monitoring plant landfill of Chania. Article under preparation.
- Chen Y., Cheng J., Creamer K., 2007. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99, 4044-4064.
- Chen Y., Wu S., Wu W., Sun H., Ding Y., 2009. Denitrification capacity of bioreactors filled with refuse at different landfill ages. *Journal of Hazardous Materials* 172, 159-165.
- Cheng C., Tsang C., Wong R., Chu L., 2011. Is landfill leachate a potential source of Nitrogen for plant growth? *2011 International Conference on Environment and Industrial Innovation*, IACSIT Press, Singapore.
- Cheung K., Chu L., Wong M., 1997. Ammonia stripping as a pretreatment for landfill leachate. *Water, Air and Soil Pollution* 94, 209-221.
- Chong T., Matsufuji Y., Hassan M., 2005. Implementation of the semi-aerobic landfill system (Fukuoka method) in developing countries: a Malaysia cost analysis. *Waste Management* 25, 702–711
- CO 5089-2, 2002. Study on hazardous household waste (HHW) with a main emphasis on hazardous hosehold chemicals (HHC). Final repost. European Commission Directorate General Environment.

- Cossu R., 2005. The sustainable landfill concept. *Proceedings Sardinia 2005, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium*. CISA, Cagliari.
- Cossu R., Lai T., Pivnenko K., 2011. Waste washing pre-treatment of municipal and special waste. *Journal of Hazardous Materials*, In press, Corrected Proof.
- Cossu R., Raga R., Rossetti D., 2003. The PAF model: an integrated approach for landfill sustainability. *Waste Management* 23, 37-44.
- Dalsgaard T., Thamdrup B., Canfield D., 2005. Anaerobic ammonium oxidation (anammox) in the marine environment. *Research in Microbiology* 156, 457-464.
- Echeita A., Perez C., Hernandez C., Farina L., Lima R., Salazar J., Hernandez P., Perez N., 2001. Non-controlled Emission of Inorganic Toxic gas Components to the atmosphere from Arico's landfill, Tenerife, Canary Islands, Spain. *American Geophysical Union, Fall Meeting 2001*.
- Elango D., Thinakaran N., Panneerselvam P., Sivanesan S., 2009. Thermophilic composting of municipal solid waste. *Applied Energy* 86, 663-668.
- Eurostat, 2011. Generation and treatment of municipal waste. *Eurostat statistics in focus* 31/2011.
- Eurostat, 2010. Environmental statistics and accounts in Europe. *Eurostat statistical books 2010 edition*.
- Fairweather R., Barlaz M., 1998. Hydrogen sulfide production during decomposition of landfill inputs. *Journal of Environmental Engineering* 124 (4), 353-361.
- Fellner J., Doberl G., Allgaier G., Brunner P., 2009. Comparing field investigations with laboratory model to predict landfill leachate emissions. *Waste Management* 29, 1844-1851.
- Francois V., Feuillade G., Matejka G., Lagier T., Skhiri N., 2007. Leachate recirculation effects on waste degradation: Study on columns. *Waste Management* 27, 1259-1272.
- Giannis, A., Makripodis, G., Simantiraki, F., Somara, M., Gidarakos, E., 2008. Monitoring operational and leachate characteristics of an aerobic simulated landfill bioreactor. *Waste Management* 28, pp.1346-1354.

- Gidarakos E., Havas G., Ntzamilis P., 2006. Municipal solid waste composition determination supporting the integrated solid waste management system in the island of Crete. *Waste Management* 26, 668-679.
- Gujer W., 2010. Nitrification and me A subjective review. Water Research 44, 1-19.
- Gustin S., Marinsek-Logar R., 2011. Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent. *Process Safety and Environmental Protection* 89, 61-66.
- Hao Y., Ji M., Chen Y., Wu W., Hao Y., Zhang S., Liu H., 2010. The pathway of in-situ ammonium removal from aerated municipal solid waste bioreactor: nitrification/denitrification or air stripping? *Waste Management and Research* 28, 1057-1064.
- Huang G., Wong J., Wu Q., Nagar B., 2004. Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust. *Waste Management* 24, 805-813.
- Islam A., Chen D., White R., 2006. Heterotrophic and autotrophic nitrification in two acid pasture soils. *Soil Biology & Biochemistry* 39, 972-975.
- IWM Sustainable Landfill Working Group, 1999. The role and operation of the flushing bioreactor. *Institute of Waste Management*.
- Jun D., Yong-sheng Z., Mei H., Wei-hong Z., 2009. Influence of alkalinity on the stabilization of municipal solid waste in anaerobic simulated bioreactor. *Journal of Hazardous Materials* 163, 717-722.
- Karthikeyan O., Joseph K., 2007. Bioreactor landfills for sustainable solid waste management. *Proceedings of National Conference on Sustainable Energy and Waste Management*, Coimbatore, India.
- Kissel J., Henry C., Harrison R., 1992. Potential emissions of volatile and odorous organic compounds from municipal solid waste composting facilities. *Biomass and Bioenergy* 3, 181-194.

- Kulikowska D, Klimiuk E., 2008. The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology* 99, 5981-5985.
- Kumar S., Chiemchaisri C., Mudhoo A., 2011. Bioreactor landfill technology in municipal solid waste treatment: An overview. *Critical Reviews in Biotechnology* 31, 77-97.
- Lay J., Li Y., Noike T., Endo J., Ishimoto S., 1997. Analysis of environmental factors affecting methane production from high-solids organic waste. *Water Science Technology* 36, 493-500.
- Lei X., Sugiura N., Feng C., Maekawa T., 2007. Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification. *Journal of Hazardous Materials* 145, 391-397.
- Lhadi E., Tazi H., Aylaj M., Genevini P., Adani F., 2006. Organic matter evolution during cocomposting of the organic fraction of municipal waste and poultry manure. *Bioresource Technology* 97, 2117-2123.
- Lopez M., Soliva M., Martinez X., Fernandez M., Huerta O., 2010. Evaluation of MSW organic fraction for composting: Separate collection or mechanical sorting. *Resources, Conservation and Recycling* 54, 222-228.
- Lubberding H., Valencia R., Salazar R., Lens P., 2010. Release and conversion of ammonia in bioreactor landfill simulators. *Journal of Environmental Management*, 1-5.
- Marttinen S., Kettunen R., Sormunen K., Soimasuo R., Rintala J., 2002. Screening of physicalchemical methods for removal of organic material nitrogen and toxicity from low strength landfill leachate. *Chemosphere* 46, 851-858.
- Matsufuji Y., 2004. A road to semi-aerobic landfill. Experience of semi-aerobic landfills in Japan and Malaysia. *The 3rd International Landfill Research Symposium*, Hokaido, Japan
- Matsufuji, Y., Tachifuji, A., Matsugu, H. 2005. Biodegradation process of municipal solid waste by semiaerobic landfill type. Proceedings Sardinia 2005, *Tenth International Waste Management and Landfill Symposium*, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy.

- Moss A., Jouany J., Newbold J., 2000. Methane production by ruminants: its contribution to global warming. *Annales de Zootechnie* 49, 231-253.
- Neufeld R., Greenfield J., Rieder B., 1986. Temperature, cyanide and phenolic nitrification inhibition. *Water Research* 20, 633-642.
- Nikolaou A., Giannis A., Gidarakos E., 2010. Comparative studies of aerobic and anaerobic treatment of MSW organic fraction in landfill bioreactors. *Environmental Technology* 31, 1381-1389.
- Pagans E., Font X., Sanchez A., 2005. Biofiltration for ammonia removal from composting exhaust gases. *Chemical Engineering Journal* 113, 105-110.
- Paradelo R., Moldes A., Rodriguez M., Barral M., 2008. Relationship between heavy metals and phytotoxicity in compost. *Ciencia y Tecnologia Alimentaria* 6, 143-151.
- Pochana K., Keller J., 1999. Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND). *Water Science and Technology* 39, 61-68.
- Pohland F., Kim J., 2000. Microbially mediated attenuation potential of landfill bioreactor system. *Water Science and Technology* 41 (3), 247-256.
- Prantl R., Tesar M., Huber-Humer M., Lechner P., 2006. Changes in carbon and nitrogen pool during in-situ aeration of old landfills under varying conditions. *Waste Management* 26, 373-380.
- Price G., Barlaz M. and Hater G. (2003). Nitrogen management in bioreactor landfills. *Waste Management* 23, 675-688.
- Purcell B., Butler A., Sollars C., Buss S., 1999. Leachate ammonia flushing from landfill simulators. *Water and Environment Journal* 13, 107-111.
- Randall D., Tsui T., 2002. Ammonia toxicity in fish. Marine Pollution Bulletin 45, 17-23.
- Reinhart D., Townsend T., 1998. Landfill Bioreactor Design and Operation. CRC Press, Boca Raton.

- Ritzkowski M., Stegmann R., 2007. Biostabilizing a MSW landfill by means of *in situ* aeration results of a 8-year project. Proceedings Sardinia 2007, *Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium*. CISA, Cagliari
- San I., Onay T., 2001. Impact of various leachate recirculation regimes on municipal solid waste degradation. *Journal of Hazardous Materials* B87, 259-271.
- Sang S., Liu T., 2003. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. *Chemosphere* 53, 43-52.
- Sengupta S., Ergas S., 2006. Autotrophic Biological Denitrification with Elemental Sulfur of Hydrogen for Complete Removal of Nitrate-Nitrogen from a Septic System Wastewater. A final report submitted to CICEET.
- Sletten R., Benjamin M., Horng J., Ferguson J., 1995. Physical-chemical treatment of landfill leachate for metal removal. *Water Research* 29, 2376-2386.
- Sponza D., Agdag O., 2003. Impact of leachate recirculation and recirculation volume on stabilization of municipal solid wastes in simulated anaerobic bioreactor. *Process Biochemistry* 39, 2157-2165.
- Suna Erses A., Onay T., Yenigun O., 2007. Comparison of aerobic and anaerobic degradation of municipal solid waste in bioreactor landfills. *Bioresource Technology* 99, 5418-5426.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H., Vigil, S., 1993. Integrated solid waste management: engineering principles and management issues. New York: McGraw-Hill.
- Tiquia S., Tam N., 2000. Fate of nitrogen during composting of chicken litter. *Environmental Pollution* 100, 535-541.
- Trautman N., Krasny M., 1998. Composting in the Classroom: Scientific Inquiry for High School Students. *Cornell Waste Management Institute*.
- Valencia R., Van der Zon W., Woelders H., Lubberding H., Gijzen H., 2011. Anammox: An option for ammonium removal in bioreactor landfills. *Waste Management* 31, 2287-2293.

- Valencia R., Van der Zon W., Woelders H., Lubberding H., Gijzen H., 2009. Achieving "Final Storage Quality" of municipal solid waste in pilot scale bioreactor landfills. *Waste Management* 29, 78-85.
- Valencia R., Van der Zon W., Woelders H., Lubberding H., Gijzen H., 2009. The effect of hydraulic conditions on waste stabilization in bioreactor landfill simulators. *Bioresource Technology* 100, 1754-1761.
- Van Niel E., Arts P., Wesselink B., Robertson L., Kuenen J., 1992. Competition between heterotrophic and autotrophic nitrifiers for ammonia in chemostat cultures. *FEMS Microbiology Ecology* 102, 109-118.
- Wahab M., Jellali S., Jedidi N., 2010. Effect of temperature and pH on the biosorption of ammonium onto Posidonia oceanic fibers: Equilibrium, and kinetic modeling studies. *Biosource Technology* 101, 8606-8615.
- Walker L., Charles W., Cord-Ruwisch R., 2009. Comparison of static, in-vessel composting of MSW with thermophilic anaerobic digestion and combination of the two processes. *Bioresource Technology* 100, 3799-3807.
- Metcalf & Eddy, Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D., 2003. Wastewater Engineering, Treatment and Reuse, Fourth Edn, McGraw Hill Education, 2003, p 1329, ISBN: 0070418780 (Metcalf & Eddy, 2003a).
- Widiastuti N., Wu H., Ang H., Zhang D., 2011. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. *Desalination* 277, 15-23.
- Xi B., Zhang G., Liu H., 2005. Process kinetics of inoculation composting of municipal solid waste. *Journal of Hazardous Materials* B124, 165-172.
- Zhang L., Jahng D., 2010. Enhanced anaerobic digestion of piggery wastewater by ammonia stripping: Effect of alkali types. *Journal of Hazardous Materials* 182, 536-543.

7. ПАРАРТНМА

7.1 Πίνακες Δεδομένων

Χρόνος	R1	R2	R3	R4	R5
(ημέρες)			mgO ₂ /l		
3	17500	14000	13000	9000	11500
10	19000	13500	14500	15500	15500
17	18500	16000	16500	16000	22500
24	21500	19000	17000	18000	21500
31	24000	21000	19000	19500	24500
38	25000	22500	20500	21000	24500
45	25000	24500	22500	22000	28000
52	27000	25000	24000	25000	34000
59	28000	35000	32000	34000	30000
66	27500	31000	30000	29000	36500
73	32000	31000	28000	29000	34500
80	34500	31500	28000	27000	38000
87	36000	34000	36000	32000	32000
94	35000	32000	38000	32000	38500
101	37500	31000	33500	29000	29000
108	38000	32000	31000	33000	31500
115	34000	30000	32000	32000	33000
122	35000	32000	22000	12000	30500
129	34000	30000	16000	5000	22000
136	32000	29000	16500	2500	17500
143	30000	26500	15500	1400	7000

Χρόνος	R1	R2	R3	R4	R5
(ημέρες)			mgO ₂ /l		
3	45600	31200	35700	32100	45700
10	47300	30200	36700	31700	44200
17	42700	40200	39900	36000	45100
24	49800	40500	40800	33700	47100
31	47600	44300	47200	42500	45400
38	42900	59100	56500	47700	55600
45	48100	51300	54400	51200	58600
52	61900	65700	59000	60200	59300
59	60500	66300	59800	59600	60100
66	64700	71200	61500	62100	60600
73	62800	68600	63200	63300	62000
80	64900	69500	64200	63700	66500
87	68900	67800	63100	65800	65100
94	68700	68900	67200	64700	67800
101	72900	69200	65900	65700	70500
108	73600	68200	64100	65900	72800
115	64600	63600	63200	65500	71100
117	65700	57900	48500	62600	62600
122	68400	56800	40800	23100	54800
127	64700	53700	44500	20000	39800
131	63900	56600	29600	10500	33600
136	65800	48900	28500	8900	27700
141	59600	47800	27100	7500	23700
145	61300	45800	26700	6800	20400

Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα μετρήσεων του COD

Χρόνος	R1	R2	R3	R4	R5
(ημέρες)			mgO ₂ /l		
3	11856.7	9865.2	10259.9	8236.8	8782.0
10	12885.3	10004.8	11260.6	7871.1	8400.0
17	13376.6	11697.5	11618.5	11048.4	10720.2
24	14658.7	13806.0	12861.7	11192.7	13230.0
31	14787.0	15208.8	13033.9	13850.5	14420.7
38	15034.4	15067.0	14005.2	13288.7	14562.2
45	18290.1	17833.7	16310.0	15961.9	14305.2
52	17038.6	18025.0	15603.6	18214.5	15825.9
59	17687.4	18236.0	16589.1	16297.3	17259.6
66	21491.9	21844.1	19473.2	20198.4	18237.4
73	22318.3	18279.7	17244.1	17897.2	19589.7
80	20671.5	17714.8	18741.6	18599.6	16784.1
87	18969.3	19237.8	17361.0	16849.2	19566.7
94	18876.5	18781.5	17520.9	19632.8	19506.4
101	19482.4	20415.6	18482.9	18269.6	18347.2
108	20607.7	21777.4	18845.4	19786.4	20288.8
115	19015.3	21156.0	18203.3	18283.2	20120.9
117	20085.6	17496.5	14069.8	8060.5	16916.2
122	19844.4	17800.3	12143.2	6846.6	14394.4
127	19453.3	17299.5	8368.0	3816.4	10535.4
131	19787.9	19310.4	10085.3	1612.0	7948.8
136	17573.7	14466.0	8201.6	1511.4	6950.4
141	19660.0	15661.5	7691.6	1519.2	5227.2

Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα μετρήσεων του DOC

Χρόνος	R 1	R2	R3	R4	R5
(ημέρες)			mgN/l		
3	1750	2100	1900	1650	2175
10	2850	3125	2450	1900	2450
17	3100	2800	2975	2650	2700
24	3550	2950	2800	3050	2850
31	3350	3450	3200	2700	3000
38	3375	3700	3450	3100	2775
45	3520	4050	3750	3450	3400
52	3450	3750	3700	3900	3750
59	3700	3750	3550	3850	3225
66	3450	3825	3550	3800	3400
73	3500	3400	3600	3550	3100
80	3400	3550	3700	3600	3000
87	3450	3700	3650	3750	3300
94	3300	3550	3450	3700	3450
101	3550	3525	3550	3400	3000
108	3200	3600	3400	3750	3200
115	3350	3700	3350	3800	3150
122	3300	3100	2900	2800	1950
129	3350	3150	2300	1400	1500
136	3250	3100	1950	600	1450
143	3250	1100	2000	450	1100
145	3200	950	1950	350	950

Πίνακας 7.4: Αποτελέσματα μετρήσεων του Ολικού Αζώτου (TN)

Χρόνος	R1	R2	R3	R4	R5			
(ημέρες)	mgN/l							
3	900	1000	950	750	1050			
10	1000	1150	1200	1100	1400			
17	1100	1200	800	1150	1600			
24	1450	1500	1250	1250	1800			
31	2000	1250	1300	1450	1450			
38	1450	1450	1500	1600	1750			
45	1900	2050	1950	1850	1700			
52	2850	3000	2750	2600	2100			
59	2600	2900	2750	2800	1950			
66	2750	2600	2850	2950	2400			
73	2950	3250	3000	3150	2250			
80	3100	3250	3100	3200	2400			
87	3150	3300	3200	3400	2750			
94	3200	3400	3250	3500	2800			
101	3100	3450	3150	3300	3000			
108	3000	3400	3250	3350	3100			
115	3150	3450	3100	3450	3050			
122	3050	2850	2750	2600	1800			
129	3100	2800	2150	1150	1150			
136	3150	2750	1800	450	1200			
138	-	2950	-	-	-			
143	3250	850	1750	250	900			
145	3100	800	1750	250	850			

Πίνακας 7.5: Αποτελέσματα μετρήσεων του Αμμωνίου (NH4⁺)

Χρόνος	R1	R2	R3	R4	R5
(ημέρες)			mgN/l		
3	46.0	45.5	47.5	42.0	51.5
10	64.5	68.5	73.4	55.0	62.7
17	54.0	36.5	56.0	44.0	36.5
24	34.0	24.0	29.5	24.0	24.5
31	17.8	21.8	21.3	14.0	14.5
38	18.5	21.0	20.3	13.0	13.8
45	19.3	21.8	20.0	14.5	21.0
52	18.1	17.8	19.4	13.4	20.0
59	17.5	14.0	18.0	12.5	21.5
66	17.3	18.6	17.6	15.9	19.0
73	17.4	17.8	14.6	14.3	18.4
80	16.7	19.3	15.8	13.7	17.7
87	16.6	17.4	15.0	13.1	16.9
94	14.1	15.1	14.1	13.6	16.3
101	16.4	14.2	14.1	12.7	17.2
108	15.6	13.6	13.6	13.4	15.4
115	15.0	16.0	14.5	13.0	15.1
117	14.5	25.0	27.0	28.0	31.2
122	12.5	20.0	26.0	32.0	45.8
127	11.0	21.0	33.0	42.0	35.6
131	11.5	18.5	19.0	45.0	38.5
136	10.3	20.0	16.0	50.0	31.2
141	9.8	17.5	12.5	52.0	32.1
145	11.0	18.6	10.6	51.5	24.3

Πίνακας 7.6: Αποτελέσματα μετρήσεων των Νιτρικών (NO3 $\bar{}$)

Χρόνος	R1	R2	R3	R4	R5		
(ημέρες)	mgSO ₄ ²⁻ /l						
3	2400	2200	2050	1900	2800		
10	2550	2250	2350	1950	3250		
17	3100	2950	3150	2400	1450		
24	1900	1650	1850	1450	1350		
31	1550	1450	1700	1350	600		
38	1600	1350	1650	1400	650		
45	1450	1250	1500	1000	800		
52	1300	1100	1450	1150	1300		
59	1275	1150	1375	1050	1150		
66	1150	1000	1500	1000	1225		
73	1350	1050	1325	950	950		
80	1100	900	1200	1100	850		
87	1050	875	1050	850	925		
94	950	700	1100	750	800		
101	1050	850	950	850	500		
108	900	750	825	675	650		
115	850	725	800	600	675		
117	750	700	850	800	1050		
122	625	850	1050	800	1000		
127	500	750	900	1150	950		
131	550	725	1050	1275	1100		
136	450	700	500	1150	850		
141	375	775	425	1100	900		
145	325	650	450	975	825		

Πίνακας 7.7: Αποτελέσματα μετρήσεων των Θειικών (SO4²⁻)

Χρόνος	R1	R2	R3	R4	R5		
(ημέρες)	mgCl ⁻ /l						
3	6800	4700	5100	3600	4450		
10	8500	6000	6400	4800	6200		
17	9200	6500	6400	8600	5800		
24	7900	5900	7300	5300	3550		
31	7800	3800	5500	3700	3900		
38	5700	4500	4400	4200	4500		
45	3850	3250	4450	2200	4500		
52	3700	3700	4650	2650	5300		
59	5500	4750	5750	6900	5750		
66	5800	4200	6650	6550	5650		
73	4850	3800	3250	2950	6100		
80	2750	4500	3350	3300	4700		
87	3750	2500	3550	4850	4400		
94	5300	6300	6100	5800	5600		
101	3250	4150	2950	3550	6250		
108	3050	4500	3200	3050	4550		
115	3600	2800	3000	1850	5950		
117	1400	2750	2050	3900	5800		
122	3700	4450	3850	2750	5750		
127	3250	4450	3450	2000	4850		
131	3250	4750	3400	1650	6000		
136	3650	5250	3750	2450	6450		
141	3050	5100	3100	2450	6250		
145	3450	4550	3150	3050	6050		

Πίνακας 7.8: Αποτελέσματα μετρήσεων των Χλωριούχων (Cl⁻)

7.2 Εικόνες



Εικόνα 7.1: Δείγμα Οργανικού Κλάσματος Αστικών Στερεών Απορριμμάτων (ΟΚ-ΑΣΑ)



Εικόνα 7.2: Κλάσμα "Γυαλί και Αδρανή"

Pivnenko Kostyantyn



Εικόνα 7.3: Κλάσμα "Χαρτί"



Εικόνα 7.4: Κυβικός αντιδραστήρας (R5) στην αρχή του πειράματος



Εικόνα 7.5: Κυλινδρικοί αντιδραστήρες (R1-R4) στην αρχή του πειράματος



Εικόνα 7.6: Σακούλες Tedlar® για συλλογή παραγόμενου βιοαερίου



Εικόνα 7.7: Δοχεία συλλογής και προσωρινής αποθήκευσης των παραγόμενων στραγγισμάτων



Εικόνα 7.8: Περισταλτική αντλία ανακυκλοφορίας στραγγισμάτων