ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΙ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«Εργαστηριακή προσομοίωση αερόβιας και αναερόβιας αποδόμησης στερεών απορριμμάτων με ανακυκλοφορία διασταλαγμάτων»

ΑΡΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ

ΧΑΝΙΑ 2009

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ολοκληρώνοντας, με την παρούσα εργασία, τον κύκλο σπουδών του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης «Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική» θα ήθελα να ευχαριστήσω:

Τον επιβλέποντα καθηγητή της εργασίας μου κ. Γιδαράκο Ευάγγελο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς και για την καθοδήγηση στην εκπόνηση της εργασίας.

Τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, κ. Διαμαντόπουλο Ευάγγελο και κ. Καραφύλλη Ιάσονα, για την συμμετοχή και αξιολόγηση της παρούσας εργασίας.

Τον Dr. Γιαννή Απόστολο, για την πολύτιμη βοήθεια επί της πειραματικής διαδικασίας και γενικότερα στην εκπόνηση της εργασίας. Επίσης, τα μέλη του εργαστηρίου «Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων», κα Αναστασιάδου Καλλιόπη, κα Αϊβαλιώτη Μαρία, Dr. Σπυριδάκη Αθηνά και κα Σημαντηράκη Φωτεινή, για την βοήθεια σε επιμέρους μετρήσεις και αναλύσεις.

Την κα Κουκουράκη Ελισάβετ και τον Dr. Ξεκουκουλωτάκη Νίκο, για την βοήθεια σε επιμέρους αναλύσεις.

Την Δ.Ε.ΔΙ.Σ.Α. Χανίων, για την παραχώρηση του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για στην παρούσα μελέτη.

Το Κοινωφελές Ίδρυμα «Αλέξανδρος Σ. Ωνάσης», για την οικονομική υποστήριξη που μου παρείχε στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Με εκτίμηση,

Άρης Νικολάου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν πέντε αντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας με σκοπό την μελέτη της βιοαποδόμησης του οργανικού κλάσματος των Αστικών Στερεών Αποβλήτων (ΑΣΑ), υπό διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Ειδικότερα, κατά το 1ο μέρος των πειραμάτων έλαβε χώρα λειτουργία 4 κυλινδρικών αντιδραστήρων όπου μελετήθηκε η αναερόβια βιοαποδόμηση, η αναερόβια βιοαποδόμηση με προσθήκη αλκαλικότητας, η βιοαποδόμηση με ανακυκλοφορία αερισμένων στραγγισμάτων καθώς και η βιοαποδόμηση υπό συνθήκες περιορισμένου αερισμού. Κατά το 2ο μέρος των πειραμάτων έλαβε χώρα προσομοίωση της αποδόμησης των ΑΣΑ σε μεγαλύτερου όγκου κυβικό αντιδραστήρα, υπό συνθήκες εναλλαγής μεταξύ αερόβιας και αναερόβιας επεξεργασίας, για διάστημα 184 ημερών. Σε όλες τις περιπτώσεις λάμβανε χώρα ανακυκλοφορία των παραγόμενων διασταλαγμάτων. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν στα στραγγίσματα περιελάμβαναν τις ακόλουθες μετρήσεις: pH, redox, BOD_5, COD, DOC, SO_4^{2-}, NH_4^+-N, NO_3^--N, NO_2^--N, Cl^- και αγωγιμότητα. Επίσης, σε τακτά χρονικά διαστήματα λάμβανε χώρα μέτρηση της καθίζησης της μάζας των ΑΣΑ. Κατά τη διάρκεια αλλά και στο τέλος των πειραμάτων έλαβε χώρα αξιολόγηση της τοξικότητας των στραγγισμάτων.

Τα αποτελέσματα του 1ου μέρους των πειραμάτων χαρακτηρίζονται από την ταχύτερη βιοαποδόμηση της οργανικής ύλης καθώς και απομάκρυνσης αμμωνιακών, υπό συνθήκες αερισμού. Οι τιμές των BOD_5 και COD παρουσίασαν υψηλότερη μείωση και σε μικρότερο χρόνο στον αντιδραστήρα περιορισμένου αερισμού. Επιπλέον, η σταθεροποίηση του κλάσματος των ΑΣΑ έγινε ταχύτερα υπό συνθήκες αερισμού ενώ και η τοξικότητα των στραγγισμάτων μειώθηκε πιο γρήγορα. Επίσης, η προσθήκη αλκαλικότητας στην απορριμματική μάζα είχε θετική επίδραση στην βιοαποδόμηση καθότι βελτίωσε τις συνθήκες ανάπτυξης των μικροοργανισμών.

Τα αποτελέσματα του 2ου μέρους των πειραμάτων χαρακτηρίζονται από ταχεία μείωση της οργανικής ύλης και από υψηλό ρυθμό καθίζησης των ΑΣΑ, κατά την αερόβια φάση λειτουργίας του αντιδραστήρα. Οι αρχικές τιμές των COD και BOD_5 ήταν 46500 και 41500 mg/L, αντίστοιχα. Μετά από περίπου 1 μήνα λειτουργίας μειώθηκαν στις 9000 και 6000 mg/L, αντίστοιχα. Η συγκέντρωση των SO_4^{2-} κατά την διάρκεια της αναερόβιας περιόδου μειώθηκε από περίπου 1500 στα 250 mg/L, αντίστοιχα. Στο τέλος της αναερόβιας περιόδου παρατηρήθηκε η μέγιστη τιμή παραγωγής μεθανίου, 26.4 %. Η εναλλαγή μεταξύ αερόβιας και αναερόβιας επεξεργασίας είχε θετικά αποτελέσματα στην απόδοση της νιτροποιητικής και απονιτροποιητικής διαδικασίας.

ABSTRACT

During this study, five simulated landfill bioreactors were operated under different experimental conditions, in order to evaluate the biodegradation of the organic fraction of Municipal Solid Waste (MSW). During the 1st part of the experimental study four cylindrical bioreactors were operated as: anaerobic, anaerobic with alkalinity addition, semi-aerobic (due to aerated leachate recirculation) and limited aeration. During the 2nd part, a sequential aerobic-anaerobic cubic bioreactor was evaluated over a period of 184 days. In all cases the operation included leachate recirculation. The leachate characteristics that were monitored included measurements of pH, redox, BOD_5, COD, DOC, SO_4^{2-}, NH_4^+-N, NO_3^--N, NO_2^--N, Cl^- and conductivity. Also, the settlement of the MSW mass was measured during certain periods of time.

The results of the 1st part of the experiment showed a rapid organic matter and ammonia nitrogen removal, under aerobic conditions. The BOD_5 and COD values were reduced faster and in a greater degree on the aerated bioreactor. Furthermore, the stabilization time was reduced under aerobic conditions and the leachate toxicity decreased faster. The alkalinity addition had positive results in the decomposition of organic matter enhancing the development of the microbial activity.

The results of the 2nd part showed a rapid degradation of organic content and of waste settlement during the aerobic period. The initial COD and BOD_5 values were 46500 and 41500 mg/L, respectively. After one month of treatment they decreased to 9000 and 6000 mg/L, respectively. The SO_4^{2-} concentration, during the anaerobic period, was decreased from about 1500 mg/L to 250 mg/L. By the end of the anaerobic period the methane production had the maximum value of 26.4 %. The sequential treatment had positive effects on nitrification and denitrification efficiencies.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

1 Εισαγωγη

1.1 Γενικα

Η διαχείριση των Αστικών Στερεών Αποβλήτων (ΑΣΑ) αποτελούσε πάντοτε μια ιδιαίτερη πρόκληση για τις ανεπτυγμένες κοινωνίες και όχι μόνο. Η τύχη των απορριπτόμενων αποβλήτων σε συνδυασμό με τις πιθανές επιδράσεις αυτών συνεχίζει να αποτελεί ένα μείζον κοινωνικό, οικονομικό και περιβαλλοντικό ζήτημα. Η αυξημένη ζήτηση αγαθών, για καλύτερη ποιότητα ζωής, σε συνδυασμό με την αύξηση της βιομηχανικής παραγωγής έχουν επιφέρει μια τεράστια αύξηση τόσο των αστικών όσο και των βιομηχανικών αποβλήτων.

Στη σημερινή εποχή, όπου γίνεται προσπάθεια προστασίας και αναβάθμισης του περιβάλλοντος, η διαχείριση των ΑΣΑ χρήζει ιδιαίτερης σημασίας. Οι εφαρμοζόμενες μέθοδοι διαχείρισης και επεξεργασίας πρέπει να λαμβάνουν υπόψη, πέραν των οικονομικών και κοινωνικών κριτηρίων, έννοιες όπως: η βιωσιμότητα, η ανακύκλωση, η προστασία του περιβάλλοντος, καθώς και η πιθανή ανάκτηση ενέργειας. Ιδιαίτερα για τα ελληνικά δεδομένα, όπου οι χωματερές αποτέλεσαν και συνεχίζουν να αποτελούν ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα, είναι απαραίτητη η ορθολογική διαχείριση των ΑΣΑ.

Η υγειονομική ταφή των απορριμμάτων συνεχίζει να αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο διάθεσης, κυρίως, λόγω των οικονομικών πλεονεκτημάτων αυτής. Βέβαια, σε πολλές χώρες εφαρμόζονται και άλλες μέθοδοι, όπως η θερμική επεξεργασία και η βιολογική επεξεργασία. Η επικρατούσα μέθοδος εφαρμοζόμενη σε ελεγχόμενους χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ) μπορεί να είναι ιδιαίτερα αξιόπιστη ενώ μπορεί να συνδυαστεί και με παραγωγή ενέργειας (βιοαέριο). Πρωτεύον ζήτημα αποτελεί ο σωστός σχεδιασμός και η διαχείριση των παραγόμενων στραγγισμάτων, ώστε να αποφευχθεί η πιθανή ρύπανση των υπογείων υδάτων.

Σε κάθε περίπτωση, όταν επιλέγεται η υγειονομική ταφή, πρέπει απαραίτητα να συνδυάζεται με ανακύκλωση υλικών, είτε αυτό συμβαίνει στην πηγή είτε σε μονάδες επεξεργασίας ΑΣΑ. Πέραν των οφελών της ίδιας της ανακύκλωσης, καθίσταται ευκολότερη η διαχείριση των οργανικών κυρίως υπολειμμάτων ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται και η βιωσιμότητα του ΧΥΤΑ.

1.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα μελέτη αποτελεί μία διερεύνηση των μηχανισμών αποδόμησης των ΑΣΑ υπό ελεγχόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν ειδικοί βιοαντιδραστήρες, οι οποίοι τοποθετήθηκαν στο Εργαστήριο Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα αστικά απορρίμματα που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη περιελάμβαναν κυρίως τα οργανικά υλικά (ζυμώσιμα), που προκύπτουν μετά την διαδικασία της ανακύκλωσης, καθώς και ένα μικρό ποσοστό μη αξιοποιήσιμων αδρανών υλικών. Οι συνθήκες επεξεργασίας που επιλέχθηκαν και εφαρμόστηκαν στους βιοαντιδραστήρες καλύπτουν τις συνήθεις συνθήκες που επικρατούν σε έναν ΧΥΤΑ, ενώ ταυτόχρονα εφαρμόστηκαν και τεχνικές ταχύτερης βιοαποδόμησης. Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 5 βιοαντιδραστήρες, εργαστηριακής κλίμακας, όπου έγινε μελέτη βιοαποδόμησης υπό αναερόβιες, αερόβιες, καθώς και συνθήκες περιορισμένου αερισμού των ΑΣΑ. Συγκεκριμένα, οι συνθήκες των αντιδραστήρων είχαν ως εξής:

- Αναερόβια βιοαποδόμηση με ανακυκλοφορία στραγγισμάτων.
- Αναερόβια βιοαποδόμηση με ανακυκλοφορία στραγγισμάτων και ρύθμιση pH.
- Αναερόβια βιοαποδόμηση με ανακυκλοφορία αερισμένων στραγγισμάτων.
- Περιορισμένου αερισμού βιοαποδόμηση με ανακυκλοφορία στραγγισμάτων.
- Περιοδική αερόβια-αναερόβια βιοαποδόμηση με ανακυκλοφορία στραγγισμάτων.

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν στα στραγγίσματα περιελάμβαναν μετρήσεις pH, redox, βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (BOD_5), χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD), διαλυμένο οργανικό άνθρακα (DOC), SO_4^{2-}, NH_4^+-N, NO_3^--N, NO_2^--N, Cl^- και αγωγιμότητας. Επίσης, ανά τακτά χρονικά διαστήματα λάμβανε χώρα μέτρηση της καθίζησης της μάζας των απορριμμάτων. Έμφαση έχει δοθεί στην βιολογική απομάκρυνση των μορφών του αζώτου. Κάποιες μορφές του μπορεί να είναι ιδιαίτερα τοξικές και κατά συνέπεια επιβάλλεται η μείωση τους. Η αερόβια οξείδωση του αζώτου, καθώς και οι μηχανισμοί δράσης και μετατροπής του κάτω από αναερόβιες συνθήκες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και αναπτύσσονται αναλυτικά στην παρούσα εργασία.

Πέραν της μείωσης του οργανικού φορτίου και της σταθεροποίησης των ΑΣΑ, η τοξικότητα των παραγόμενων στραγγισμάτων θεωρείται σημαντικός παράγοντας για την διάθεσή τους. Ο καθορισμός της τοξικότητας των στραγγισμάτων λάμβανε χώρα σε τακτά χρονικά διαστήματα με την χρήση εφιππίων Daphnia Magna και βακτηρίων Vibrio Fischeri.

2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΑΣΑ

2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ) είναι 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 κ.λπ.) τα οποία μπορούν από τη φύση τους ή τη σύνθεσή τους να εξομοιωθούν με τα οικιακά στερεά απόβλητα. Τα Αστικά Στερεά Απόβλητα αναφέρονται και ως Δημοτικά Στερεά Απόβλητα (ΚΥΑ 69728/824, 1996). Στην Οδηγία 1999/31/ΕΚ, ως αστικά απόβλητα ορίζονται "τα οικιακά απόβλητα καθώς και άλλα απόβλητα, τα οποία, λόγω φύσης ή σύνθεσης, είναι παρόμοια με τα οικιακά".

Τελικά (και ουσιαστικά), το τι είναι ή τι δεν είναι ΑΣΑ είναι περισσότερο θέμα ορισμού ή σύμβασης. Ο Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων διαμορφώθηκε το 1993. Στην διαδικασία ενσωμάτωσης της νομοθεσίας της ΕΕ, τα κράτη μέλη συχνά υιοθετούν διαφορετικούς ορισμούς για την κατάρτιση των εθνικών καταλόγων (Παναγιωτακόπουλος, 2002).

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

- **Ζυμώσιμα:** Περιλαμβάνονται 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. Σε ορισμένες αναλύσεις έχουν εξετασθεί ως ξεχωριστή υποκατηγορία και οι μπαταρίες λόγω της σχετικά υψηλότερης επικινδυνότητάς τους.

- **Γυαλί:** 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, κ.λπ.). Χαρακτηριστικό της κατηγορίας αυτής είναι η έντονη ανομοιογένειά της, λόγω των πολλών χρησιμοποιούμενων πολυμερών (π.χ. PVC, PE, PP, PS, PET, ABS, κ.λπ.).
- **Δέρμα – Ξύλο – Ύφασμα – Λάστιχο (ΔΞΥΛ):** Χαρακτηρίζονται ως λοιπά καύσιμα.
- **Αδρανή:** Εδώ περιλαμβάνονται χημικώς ανενεργά υλικά που καταλήγουν στα οικιακά απορρίμματα (π.χ. χώματα, πέτρες, κ.λπ.).
- **Λοιπά:** Στο κλάσμα αυτό καταλήγουν τα υλικά εκείνα που δε μπορούν να ταξινομηθούν σε καμιά από τις άλλες κατηγορίες [Ντζαμίλης & Χάβας, 2004].

2.2 Παραγωγη Και Συνθεση

Τα ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά των ΑΣΑ ποικίλουν μεταξύ περιοχών και πόλεων, από χρόνο σε χρόνο, αλλά και από μήνα σε μήνα. Οι ποσότητες που παράγονται ανά περίοδο σε μια περιοχή, καθώς και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά είναι τα πλέον βασικά στοιχεία για αποτελεσματική διαχείριση.

Εδώ και δεκαετίες, η ανά άτομο παραγωγή ΑΣΑ παρουσιάζει αυξητική τάση – παράλληλα με την αύξηση του "οικονομικού" επιπέδου της ζωής. Η παραγωγή σήμερα κυμαίνεται από σχεδόν μηδενική (σε πολύ φτωχές χώρες), μέχρι 4 kg/άτομο/ημέρα σε ορισμένες περιοχές των ΗΠΑ (Sincero, 1996).

Στην Ελλάδα (2002), σε χωριά με πληθυσμό κάτω των 2000 κατοίκων, η μέση (σε ετήσια βάση) παραγωγή ΑΣΑ (οικιακών και εμπορικών) κυμαινόταν από 0.6 έως 0.8 kg/άτομο/ημέρα. Σε πόλεις μέχρι 100000 κατοίκους, η μέση παραγωγή κυμαινόταν από 0.8 έως 1.2 kg/άτομο/ημέρα. Σε μεγαλύτερες πόλεις, η μέση παραγωγή για όλη την πόλη κυμαινόταν από 1.2 έως 1.4 kg/άτομο/ημέρα (Παναγιωτακόπουλος, 2002).

Στον Πίνακα 2-1 παρουσιάζεται η σύνθεση των οικιακών στερεών αποβλήτων στην χώρα μας για το έτος 1997. Στον Πίνακα 2-2 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της ανάλυσης της σύνθεσης των απορριμμάτων στην Κρήτη. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε από το Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, σε επίπεδο περιφέρειας για τα έτη 2003 – 2004 (Gidarakos et al., 2006). Στον ίδιο Πίνακα παρουσιάζεται και η σύνθεση των απορριμμάτων για τον Νομό Χανίων για το έτος 2005-2006, σύμφωνα με μελέτη που πραγματοποιήθηκε από το ίδιο εργαστήριο (Mirkou et al., 2006).

Πίνακας 2-1: Σύνθεση Οικιακών Στερεών Αποβλήτων (μέσες τιμές, % κατά βάρος) στους Ο.Τ.Α. της χώρας, 1997 (Παναγιωτακόπουλος, 2002).

Συστατικά Υλικά στα Οικιακά Στερεά Απόβλητα	Διακύμανση Μέσων Τιμών		Τυπική Τιμή	
	Πληθυσμός Ο.Τ.Α>10000	Πληθυσμός Ο.Τ.Α<10000	Πληθυσμός Ο.Τ.Α>10000	Πληθυσμός Ο.Τ.Α<10000
Οργανικά Υλικά				
Τροφικά Υπολείμματα	35-60	50-75	46	62
Χαρτί, Χαρτόνι	15-25	12-20	20	16
Πλαστικά	7-15	3-10	8.5	7
ΔΞΥΛ	4-8	2-6	5.0	3
Απορρίμματα Κήπων	-	-	1.5	1
Ανόργανα Υλικά				
Γυαλί	2.5-16	2-12	4.5	2.5
Κουτιά Κασσιτέρου και Αλουμινίου, Άλλα Μέταλλα	2.8-10	2-5	5.0	3.5
Άλλα αδρανή (Χώμα, Τέφρα, κ.ά.)	2-12	2-20	3.0	1
Υπόλοιπα	-	-	6.5	4

Πίνακας 2-2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα σύνθεσης ΑΣΑ (ποσοστό %) Περιφέρειας Κρήτης 2003-2004 και Νομού Χανίων 2005-2006 (Gidarakos at al., 2006).

	Περιφέρεια Κρήτης	Νομός Χανίων
Αδρανή	2.67	1.06
Μέταλλα	3.51	5.88
Αλουμίνιο	1.44	2.51
Γυαλί	5.33	6.61
ΔΞΥΛ	5.24	12.62
Χαρτί	19.94	21.02
Τροφικά Υπολείμματα	39.15	34.2
Πλαστικά	16.85	15.19
Υπόλοιπα	5.87	0.88

2.3 Ποιοτικα Χαρακτηριστικα

2.3.1 Φυσικα Χαρακτηριστικα Των ΑΣΑ

Για την αποτελεσματικότερη διαχείριση και επεξεργασία των αστικών απορριμμάτων η γνώση σημαντικών φυσικών χαρακτηριστικών είναι απαραίτητη. Τα φυσικά αυτά χαρακτηριστικά είναι: η πυκνότητα και το ειδικό βάρος, η υγρασία, το μέγεθος των τεμαχίων, η υδροαπορροφητικότητα και η υδραυλική αγωγιμότητα.

- **Πυκνότητα και Ειδικό Βάρος**

Ως πυκνότητα ενός υλικού ορίζεται η μάζα του υλικού ανά μονάδα όγκου. Ως ειδικό βάρος, ρ, του υλικού ορίζεται το βάρος του υλικού ανά μονάδα όγκου. Συχνά γίνεται αναφορά στην πυκνότητα με μονάδες ειδικού βάρους.

- **Υγρασία**

Η υγρασία είναι ένα χαρακτηριστικό κατ' εξοχήν καθοριστικό για την καταλληλότητα των ΑΣΑ για καύση και παραγωγή ατμού ή/και ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς το νερό πρέπει να εξατμιστεί πριν προχωρήσει η θερμική επεξεργασία. Είναι επίσης σημαντικό χαρακτηριστικό για την κομποστοποίηση και για τη συμπεριφορά των ΑΣΑ στις αναερόβιες συνθήκες ενός ΧΥΤΑ.

- **Υδροαπορροφητικότητα**

Η υδροαπορροφητικότητα (field capacity) των ΑΣΑ (που αναφέρεται επίσης ως υδατοϊκανότητα και υδροχωρητικότητα) ορίζεται ως η μέγιστη υγρασία (% επί του ξηρού βάρους) που μπορεί να συγκρατηθεί απ' αυτά σε κανονικές συνθήκες πεδίου βαρύτητας (δηλαδή, υπό την επήρεια μόνο της βαρύτητας). Από το φυσικό αυτό χαρακτηριστικό εξαρτάται η δημιουργία στραγγισμάτων (ή διασταλαγμάτων) στο χώρο υγειονομικής ταφής αποβλήτων (ΧΥΤΑ), καθώς διασταλάγματα δημιουργούνται μόνον εφόσον η υγρασία υπερβεί την υδροαπορροφητικότητα.

Η υδροαπορροφητικότητα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, οι κυριότεροι εκ των οποίων είναι: η σύνθεση των αστικών απορριμμάτων, ο βαθμός συμπίεσης και η έκταση ή ο βαθμός, στον οποίο έχει προχωρήσει η βιοαποδόμηση των οργανικών συστατικών.

- **Υδραυλική Αγωγιμότητα**

Η υδραυλική αγωγιμότητα ενός υλικού είναι ένα μέτρο της ταχύτητας με την οποία το νερό διαπερνάει το υλικό. Για κάθε συγκεκριμένο υλικό, η υδραυλική αγωγιμότητα μετριέται στο εργαστήριο κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πιεζομετρικού ύψους. Οι μονάδες μέτρησης είναι μήκος ανά μονάδα χρόνου.

- **Μέγεθος και Κατανομή Μεγέθους Τεμαχίων**

Η αποτελεσματικότητα των επεξεργασιών εκείνων που σχετίζονται με την καύση, τη συμπίεση, την κομποστοποίηση, κυρίως όμως με τη μηχανική διαλογή και την ανάκτηση υλικών επηρεάζεται, εκτός των άλλων παραγόντων, και από την κοκκομετρία των ΑΣΑ (μέγεθος των τεμαχίων). Για το μέγεθος ενός τεμαχίου χρησιμοποιούνται διάφορα μέτρα, όπως: το μήκος L (μεγαλύτερη διάσταση του τεμαχίου), η μέση τιμή μήκους L και πλάτους W του τεμαχίου ([L+W]/2) κ.τ.λ. Το μέγεθος των τεμαχίων και η κατανομή τους μπορούν επίσης να προσδιορίζονται από τη δυνατότητα των τεμαχίων να περάσουν από κόσκινα με ανοίγματα συγκεκριμένων διαστάσεων.

2.3.2 ΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Όπως οι φυσικές, έτσι και οι χημικές ιδιότητες των ΑΣΑ και τα χημικά χαρακτηριστικά τους έχουν σημασία για την ανάλυση και αξιολόγηση εναλλακτικών μορφών επεξεργασίας. Π.χ. η καύση και η βιολογική επεξεργασία εξαρτώνται από τις χημικές ιδιότητες και τη χημική σύνθεση των ΑΣΑ. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι να διατυπωθούν τα χημικά χαρακτηριστικά των ΑΣΑ, όπως π.χ. η αναγνώριση διαφόρων γενικών ομάδων χημικών ενώσεων και η εκτίμηση των ποσοστών τους στη σύνθεση των ΑΣΑ, η στοιχειακή ανάλυση, η ανάλυση που αφορά στα χαρακτηριστικά που καθορίζουν την καταλληλότητα των ΑΣΑ ως καύσιμο και η εκτίμηση της θερμογόνου δύναμης ή του ενεργειακού περιεχομένου των ΑΣΑ.

- **Ομαδοποίηση Χημικών Ενώσεων**

Οι κύριες ομάδες που συνήθως αναφέρονται είναι τα λιπίδια (λίπη, έλαια, κ.λπ.), με χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και υψηλή θερμογόνο δύναμη, οι υδατάνθρακες (σάκχαρα, άμυλο, κ.λπ.), με μεγάλη διαλυτότητα στο νερό και υψηλό ρυθμό βιοαποδόμησης, οι φυσικές και τεχνητές ίνες, οι πρωτεΐνες, τα συνθετικά οργανικά υλικά, που είναι κατά βάση τα πλαστικά τα οποία βιοαποδομούνται δύσκολα και έχουν υψηλή θερμογόνο δύναμη και τα ανόργανα υλικά, όπως γυαλιά, μέταλλα, κεραμικά, χώμα και τέφρα.

- **Ανάλυση Καταλληλότητας για Καύση**

Αναφέρεται στον προσδιορισμό τεσσάρων χαρακτηριστικών που είναι καθοριστικά για την καταλληλότητα των ΑΣΑ ως καύσιμο. Αυτά είναι: η υγρασία, η τέφρα, η πτητική καύσιμη ύλη και ο μη πτητικός άνθρακας

- **Στοιχειακή Ανάλυση**

Με τον όρο αυτό εννοούμε τον προσδιορισμό του ποσοστού καθενός από τα χημικά στοιχεία που υπάρχουν σε μια ουσία – εν προκειμένω, στα συστατικά των ΑΣΑ. Τα πέντε κύρια στοιχεία που αφορούν στα ΑΣΑ είναι ο άνθρακας (C), το οξυγόνο (O), το υδρογόνο (H), το άζωτο (N), το θείο (S), και η τέφρα. Με βάση τα ποσοστά αυτά, χαρακτηρίζεται η χημική σύνθεση της οργανικής ύλης στα ΑΣΑ και εκτιμάται η τιμή του λόγου C/N που επηρεάζει τις βιολογικές διεργασίες στα ΑΣΑ.

- **Θερμογόνος δύναμη**

Η θερμογόνος δύναμη του οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ είναι η θερμότητα (θερμική ενέργεια) που εκλύεται όταν αυτό καίγεται πλήρως. Ένα ποσοστό της μάζας του υλικού παραμένει ως αδρανές υπόλειμμα (τέφρα).

2.3.3 Βιολογικα Χαρακτηριστικα

Υπάρχουν ορισμένα χαρακτηριστικά ή ιδιότητες των ΑΣΑ, αναφερόμενα ως βιολογικά, τα οποία επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα και την αποδοτικότητα εκείνων των μορφών επεξεργασίας οι οποίες συνεπάγονται βιοαποδόμηση (ή βιοδιάσπαση ή βιοσταθεροποίηση) της οργανικής ύλης των ΑΣΑ. Τα χαρακτηριστικά αυτά αναφέρονται στη βιοαποδομησιμότητα, στις παραγόμενες οσμές και στην ανάπτυξη εντόμων.

- **Βιοαποδομησιμότητα**

Το βασικότερο βιολογικό χαρακτηριστικό των ΑΣΑ είναι ότι το οργανικό κλάσμα τους είναι βιοαποδομήσιμο. Αυτό σημαίνει ότι το κλάσμα αυτό μπορεί να μετατραπεί με βιολογικές διεργασίες (κυρίως δια μέσου μικροβιακών διεργασιών) σε αέρια και σε σχετικώς αδρανή οργανικά και ανόργανα στερεά. Η βιολογική αυτή διαδικασία μπορεί να λάβει χώρα είτε σε αναερόβιες συνθήκες, οπότε παράγονται οσμές και αναπτύσσονται έντομα ή σε αερόβιες συνθήκες, οπότε παράγεται ένα άοσμο, σταθεροποιημένο στερεό υλικό (compost) πλούσιο σε οργανική ύλη, υδατάνθρακες και πρωτεΐνες.

Τα διάφορα οργανικά υλικά βιοαποδομούνται με διαφορετικό ρυθμό (έχουν διαφορετικό δείκτη βιοαποδομησιμότητας), ο οποίος μπορεί να εκτιμηθεί εμπειρικά. Γενικά, τα οργανικά συστατικά των ΑΣΑ διαχωρίζονται σε βραδέως και ταχέως βιοαποδομήσιμα. Ορισμένα οργανικά, όπως πλαστικά, ελαστικά και δέρματα, βιοαποδομούνται με τόσο βραδύ ρυθμό ώστε σε πρακτικό επίπεδο να χαρακτηρίζονται ως μη βιοαποδομήσιμα.

- **Παραγωγή Οσμών**

Η παραγωγή οσμών είναι αποτέλεσμα αναερόβιων διεργασιών στους χώρους συσσώρευσης των ΑΣΑ (κάδους, σταθμούς μεταφόρτωσης, χώρους εδαφικής διάθεσης, κ.τ.λ.) και βεβαίως ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε τέτοιο περιβάλλον ευνοείται ο σχηματισμός υδρόθειου και μερκαπτανών από οργανικές ουσίες που περιέχουν θείο.

- **Ανάπτυξη Εντόμων**

Η κοινή μύγα αναπτύσσεται σε 9 με 11 μέρες από τη στιγμή παραγωγής των αυγών, γεγονός που υποδεικνύει όρια στο χρόνο μεταξύ αποκομιδής των ΑΣΑ.

3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η βιολογική επεξεργασία, όπως περιγράφεται και από το όνομά της, αποτελεί μία μέθοδο επεξεργασίας οργανικών στοιχείων τα οποία δύνανται να αποδομηθούν μέσω της δράσης των μικροοργανισμών. Για την συγκεκριμένη περίπτωση, των αστικών αποβλήτων, μόνο το οργανικό κλάσμα αυτών είναι δυνατόν να βιοαποδομηθεί. Επομένως, για την αποτελεσματικότερη εφαρμογή της βιολογικής επεξεργασίας είναι απαραίτητη η εφαρμογή μεθόδων διαχωρισμού των ΑΣΑ και ανάκτησης υλικών. Στόχος της μεθόδου αποτελεί η δημιουργία ενός σταθεροποιημένου τελικού προϊόντος το οποίο θα διαθέτει πολύ μικρότερο όγκο και χαμηλότερο οργανικό φορτίο από το αρχικό κλάσμα. Παράλληλα, η βιολογική επεξεργασία μπορεί να συνδυαστεί με παραγωγή ενέργειας (βιοαέριο) ή παραγωγή εδαφοβελτιωτικού (compost), ανάλογα του τρόπου εφαρμογής της (αναερόβια ή αερόβια, αντίστοιχα).

Βιολογική αναερόβια αποδόμηση του οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ λαμβάνει χώρα και στους ΧΥΤΑ. Βέβαια, οι συνθήκες που κυριαρχούν στην περίπτωση αυτή ως επί το πλείστον δεν είναι ελεγχόμενες και ως εκ τούτο η "επεξεργασία" των αποβλήτων δεν είναι η βέλτιστη δυνατή. Ουσιαστικά πρόκειται για τον τελικό αποδέκτη των ΑΣΑ, με ή χωρίς προ-επεξεργασία.

Για την αποτελεσματικότερη διαχείριση και επεξεργασία των ΑΣΑ με βιολογικές μεθόδους αναπτύχθηκε η τεχνική του "ΧΥΤΑ-βιοαντιδραστήρα". Ουσιαστικά πρόκειται για ένα ελεγχόμενο περιβάλλον επεξεργασίας όπου ο ρυθμός και ο βαθμός βιοαποδόμησης μεγιστοποιούνται, συγκριτικά με έναν συμβατικό ΧΥΤΑ. Επιπλέον, το σύστημα του βιοαντιδραστήρα διαθέτει την ευελιξία ρύθμισης διαφόρων παραμέτρων που καθορίζουν την βιοαποδόμηση. Αυτό, σε συνδυασμό με τον γενικότερο έλεγχο ποιότητας του βιοαντιδραστήρα, παρέχει την δυνατότητα επεξεργασίας προς μία επιθυμητή κατεύθυνση (όπως απομάκρυνση της αμμωνίας μέσω παροχής αέρα).

Οι βιοαντιδραστήρες-ΧΥΤΑ ακολουθούν τις ίδιες διαδικασίες βιοαποδόμησης με αυτές ενός συμβατικού συστήματος ΧΥΤΑ. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι παρέχουν την δυνατότητα βελτιστοποίησης των συνθηκών (in-situ) με αποτέλεσμα την ενίσχυση της βιολογικής δραστηριότητας. Ωστόσο, οι διεργασίες βιοαποδόμησης ενδέχεται να διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου βιοαντιδραστήρα (αερόβιο, αναερόβιο) καθώς και τον τρόπο λειτουργίας του.

Γενικότερα, μελέτες έχουν δείξει ότι η βιοαποδόμηση ΑΣΑ σε ένα σύστημα βιοαντιδραστήρα λαμβάνει χώρα πιο ολοκληρωτικά και με ταχύτερο ρυθμό από τα συμβατικά συστήματα. Ως εκ τούτου, μειώνεται ο χρόνος σταθεροποίησης των ΑΣΑ, μία ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος στην διαχείριση των αποβλήτων (Reinhart and Al-Yousfi, 1996; Warith and Sharma, 1998).

Η συνήθης πρακτική λειτουργίας των βιοαντιδραστήρων περιλαμβάνει την ανακυκλοφορία των παραγόμενων στραγγισμάτων και γενικότερα την προσθήκη υγρασίας. Με τον τρόπο αυτό, σε πρώτη φάση δημιουργείται μία επιπλέον καθίζηση στην απορριμματική μάζα λόγω του προστιθέμενου βάρους, ενώ στη συνέχεια υποβοηθείται και η βιοαποδόμηση. Ταυτόχρονα, μέσω της ανακυκλοφορίας στραγγισμάτων λαμβάνει χώρα και in-situ επεξεργασία αυτών με διεργασίες όπως η προσρόφηση, η ιονανταλλαγή και η μηχανική διήθηση (Pohland et al., 1992).

Τέσσερεις τύποι βιοαντιδραστήρων έχουν χρησιμοποιηθεί και μελετηθεί αναφορικά με την λειτουργία, τις διεργασίες και την αποτελεσματικότητά τους. Οι τύποι αυτοί είναι: ο αναερόβιος, ο αερόβιος, ο υβριδικός και ο επαμφοτερίζον βιοαντιδραστήρας.

Στις επόμενες παραγράφους του κεφαλαίου, σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, γίνεται εκτενής αναφορά στους βιοαντιδραστήρες και στα είδη αυτών. Επίσης, διερευνάται η αερόβια και αναερόβια βιοαποδόμηση καθώς και οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε έναν βιοαντιδραστήρα. Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στις διεργασίες μετασχηματισμού και απομάκρυνσης των μορφών του αζώτου σε ένα τέτοιο σύστημα.

3.2 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗ

3.2.1 ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΙ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

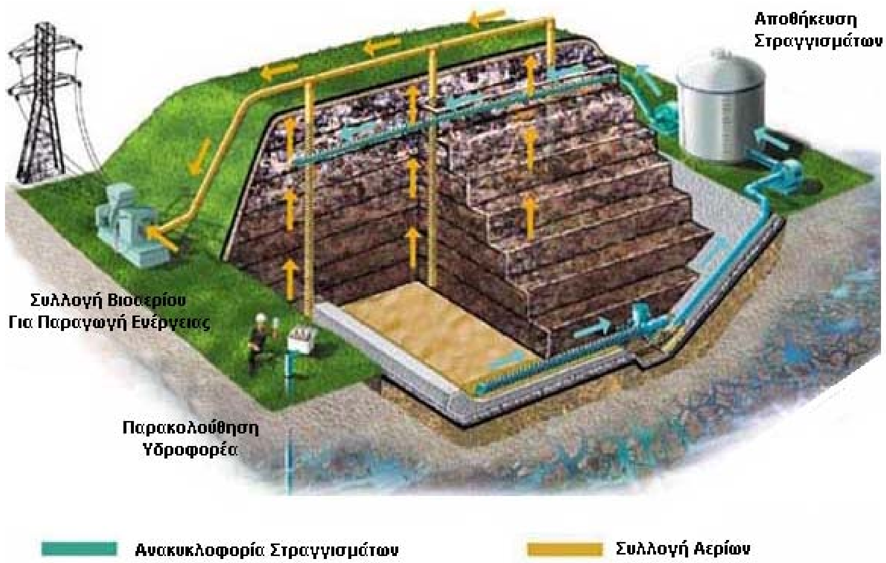
Σε έναν αναερόβιο βιοαντιδραστήρα η παραγωγή μεθανίου μεγιστοποιείται λόγω της συνεχούς ανακυκλοφορίας των στραγγισμάτων. Η διαδικασία αυτή προσφέρει την απαραίτητη για τους μικροοργανισμούς υγρασία ενώ ταυτόχρονα εμπλουτίζει την απορριμματική μάζα με την οργανική ύλη που έχει καταλήξει στα στραγγίσματα λόγω υδρόλυσης.

Συγκριτικά με έναν συμβατικό ΧΥΤΑ ο αναερόβιος αντιδραστήρας είναι πιο αποτελεσματικός στην βιοαποδόμηση. Όμως, συγκρινόμενος με άλλους τύπους βιοαντιδραστήρων, ο αναερόβιος βιοαντιδραστήρας παρουσιάζει χαμηλότερες θερμοκρασίες και βραδύτερο ρυθμό βιοαποδόμησης (Stessel and Murphy, 1992).

Ένα σημαντικό μειονέκτημα των αναερόβιων βιοαντιδραστήρων αποτελεί η συσσώρευση του αμμωνιακού αζώτου (NH_4-N), λόγω του ότι δεν υπάρχει άμεσος μηχανισμός αποδόμησής του υπό αναερόβιες συνθήκες. Οι συγκεντρώσεις των NH_4-N που βρίσκονται στα στραγγίσματα των βιοαντιδραστήρων έχει αποδειχθεί ότι είναι υψηλότερες από τα αντίστοιχα των συμβατικών ΧΥΤΑ (Onay et al., 1998; Barlaz et al., 2002). Αυτό συμβαίνει λόγω της ανακυκλοφορίας των στραγγισμάτων ή/και της προσθήκης υγρασίας, τα οποία αυξάνουν τον ρυθμό αμμωνιοποίησης και άρα της συσσώρευσης του αμμωνιακού αζώτου (Burton et al., 1998). Οι υψηλές συγκεντρώσεις NH_4-N έχουν σημαντική επίδραση στην αύξηση της τοξικότητας των στραγγισμάτων στους υδάτινους αποδέκτες ενώ ταυτόχρονα δύνανται να έχουν αρνητική επίδραση και στον ρυθμό της αναερόβιας βιοαποδόμησης (Ward et al., 2002).

Πλεονέκτημα των αναερόβιων βιοαντιδραστήρων αποτελεί το χαμηλότερο λειτουργικό κόστος. Λόγω του ότι δεν προστίθεται αέρας αποφεύγεται το κόστος εγκατάστασης φρεατίων καθώς και αεροσυμπιεστών παροχής αέρα. Επιπλέον, η ενεργειακή αξιοποίηση του παραγόμενου βιοαερίου μπορεί να συνεισφέρει θετικά στην οικονομική βιωσιμότητα των συστημάτων με αναερόβιους βιοαντιδραστήρες.

Στο Σχήμα 3-1 παρουσιάζεται ένα ολοκληρωμένο σύστημα αναερόβιου βιοαντιδραστήρα-ΧΥΤΑ. Το παραγόμενο βιοαέριο χρησιμοποιείται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ λαμβάνει χώρα και παρακολούθηση του υπόγειου υδροφορέα για πιθανές διαφυγές στραγγισμάτων.



Σχήμα 3-1: Σχηματική απεικόνιση ενός αναερόβιου βιοαντιδραστήρα (Repa, 2003).

3.2.2 ΑΝΑΕΡΟΒΙΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Κατά την αναερόβια βιοαποδόμηση λαμβάνει χώρα ένα σύνολο βιοχημικών αντιδράσεων οι οποίες εκτελούνται από διαφορετικές ομάδες μικροοργανισμών (μ/ο). Η όλη διεργασία λαμβάνει χώρα σε ξεχωριστά στάδια-φάσεις οι οποίες έχουν διαχωριστεί βάσει των μ/ο που δραστηριοποιούνται και τα προϊόντα των αντιδράσεων. Η κατηγοριοποίηση αυτή, της αναερόβιας βιοαποδόμησης, περιλαμβάνει πέντε φάσεις (Warith et al., 2005).

- **Φάση Ι: Φάση προσαρμογής**

Στην φάση αυτή το υπάρχον οξυγόνο καθώς και τα νιτρικά καταναλώνονται. Τα ευδιάλυτα σάκχαρα χρησιμοποιούνται ως άμεση πηγή άνθρακα από την μικροβιακή δραστηριότητα. Το ποσοστό οξυγόνου είναι γενικά χαμηλό και εξαρτάται κυρίως από τον βαθμό συμπίεσης των ΑΣΑ. Η φάση αυτή χαρακτηρίζεται από την τοποθέτηση των ΑΣΑ εντός του αντιδραστήρα και την συσσώρευση υγρασίας. Συνήθως παρατηρείται μία περίοδος καθυστέρησης έως ότου συγκεντρωθεί ικανοποιητικό ποσοστό υγρασίας ικανό να υποστηρίξει την ανάπτυξη μικροβιακών αποικιών (Reinhart and Al-Yousfi, 1996).

- **Φάση II: Φάση μετάβασης**

Με την εξάλειψη του παγιδευμένου οξυγόνου το περιβάλλον των ΑΣΑ μεταβάλλεται από αερόβιο σε αναερόβιο. Άμεσα ενεργοποιούνται τα προαιρετικά αναερόβια βακτήρια. Οι δέκτες ηλεκτρονίων μεταβάλλονται και αντί του οξυγόνου δρουν τα νιτρικά και τα θειικά. Οι υδρολυτικοί μ/ο υδρολύουν με την βοήθεια ενζύμων τις πολυμερικές ενώσεις, όπως τους υδατάνθρακες, τα λίπη και τις πρωτεΐνες. Τα αρχικά προϊόντα της υδρόλυσης περιλαμβάνουν διαλυτά σάκχαρα, αμινοξέα, καρβοξυλικά οξέα και γλυκερόλη. Στα παραγόμενα στραγγίσματα είναι πλέον δυνατή η μέτρηση του COD καθώς και οργανικών οξέων. Επιπλέον, είναι ανιχνεύσιμη και η αμμωνία, ως προϊόν υδρόλυσης πρωτεϊνικών ενώσεων.

- **Φάση III: Φάση σχηματισμού οξέων (οξεογένεση)**

Κατά την διάρκεια αυτής της φάσης τα ενδιάμεσα προϊόντα από την προηγούμενη φάση υφίστανται περαιτέρω αποδόμηση. Έτσι, σε πρώτη φάση παράγονται οξέα μικρότερου μήκους, αλκοόλες και υδρογόνο. Στη συνέχεια παράγονται οξικό οξύ (CH_3COOH), υδρογόνο (H_2) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Κατά την φάση αυτή αυξάνονται και οι συγκεντρώσεις των ανόργανων ιόντων Cl^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{2+} κ.α. Τα βακτήρια της τρίτης φάσης χαρακτηρίζονται ως μη-μεθανιογενή και συνίστανται από προαιρετικά (επαμφοτερίζοντα) και υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια. Τα κύρια στοιχεία αυτής της φάσης αποτελούν ο υψηλός βαθμός ανάπτυξης της βιομάζας και κατανάλωσης θρεπτικών.

- **Φάση IV: Φάση σχηματισμού μεθανίου (μεθανιογένεση)**

Κατά την διάρκεια της τέταρτης φάσης δραστηριοποιούνται τα μεθανιογενή βακτήρια καθώς επίσης και τα βακτήρια κατανάλωσης των θειικών. Τα υδρόφιλα μεθανιογενή βακτήρια μετατρέπουν το H_2 και το CO_2 σε μεθάνιο (CH_4). Τα οξεοφιλικά μεθανιογενή βακτήρια μετατρέπουν το οξικό οξύ σε CH_4 και CO_2. Τα βακτήρια της ομάδας αυτής θεωρούνται από τα πιο σημαντικά λόγω του ότι έχουν χαμηλό ρυθμό ανάπτυξης και ουσιαστικά αποτελούν τον περιοριστικό παράγοντα κατά την αναερόβια επεξεργασία αποβλήτων. Η παραγωγή μεθανίου αυξάνεται γρήγορα έως ένα μέγιστο όριο. Το ποσοστό μεθανίου ανέρχεται περίπου στο 50 %

της συνολικής σύστασης των αερίων. Κατά την φάση αυτή παρατηρείται αύξηση των τιμών pH και ταυτόχρονα τα μεταλλικά ιόντα απομακρύνονται μέσω καθίζησης.

Οι βασικές αντιδράσεις μετασχηματισμού και παραγωγής μεθανίου είναι οι εξής (Tchobanoglous et al., 1993):

$$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$
$$4HCOOH \rightarrow CH_4 + 3CO_2 + 2H_2O$$
$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$$
$$4CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 2H_2O$$
$$4(CH_3)3N + 6H_2O \rightarrow 9CH_4 + 3CO_2 + 4NH_3$$
$$4CO_2 + 2H_2O \rightarrow CH_4 + 3CO_2$$

Επίσης, όπως αναφέρθηκε, λαμβάνει χώρα και δράση των βακτηρίων κατανάλωσης θειικών. Τα βακτήρια αυτά μετατρέπουν το H_2, το οξικό οξύ και τα πτητικά λιπαρά οξέα (*Volatile Fatty Acids,* VFA) σε CO_2 και υδρόθειο (H_2S). Κατά την δράση τους ανταγωνίζονται τα μεθανιογενή βακτήρια για την μετατροπή του υδρογόνου και του οργανικού άνθρακα. Επομένως, ανάλογα την διαθεσιμότητα των SO_4^{2-} είναι δυνατόν να έχουμε περιορισμό της μεθανιογένεσης έως κάποιο βαθμό.

- **Φάση V: Φάση ωρίμανσης/σταθεροποίησης**

Κατά την διάρκεια της τελευταίας φάσης η εύκολα βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη σταθεροποιείται ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται μείωση της διαθεσιμότητας των θρεπτικών. Η παραγωγή αερίου μειώνεται σε μεγάλο βαθμό ενώ τα στραγγίσματα παρουσιάζουν σταθερότητα στις παραμέτρους τους. Παράλληλα, παρατηρείται μία αύξηση στην υδρόλυση των μορίων της κυτταρίνης και της ημι-κυτταρίνης. Παρατηρείται επομένως σχηματισμός πολύπλοκων μορίων όπως είναι το χουμικό και το φουλβικό οξύ.

Συνοψίζοντας, η γενική αντίδραση αναερόβιας βιοαποδόμησης μπορεί να περιγραφεί συνοπτικά ως εξής:

$$\text{Οργανική ύλη} + H_2O + \text{θρεπτικά} \rightarrow \text{νέα κύτταρα} + \text{ανθεκτική οργανική ύλη} +$$
$$CO_2 + CH_4 + NH_3 + H_2S + \text{θερμότητα}$$

3.2.3 Παραγοντες Επιρροης

Σύμφωνα με τα παραπάνω, γίνεται κατανοητό ότι για την αποδοτική λειτουργία ενός αναερόβιου συστήματος, έτσι ώστε να επέλθει η σταθεροποίηση του επεξεργαζόμενου οργανικού κλάσματος, είναι απαραίτητη η διατήρηση δυναμικής ισορροπίας μεταξύ των μη-μεθανιογενών και των μεθανιογενών βακτηρίων. Για τον σκοπό αυτό σε ένα τέτοιο σύστημα δεν πρέπει να υπάρχει διαλυμένο οξυγόνο καθώς και υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερης αμμωνίας, η οποία μπορεί να δράσει ανασταλτικά στην βιοαποδόμηση. Επίσης, σημαντική παράμετρος αποτελεί η αλκαλικότητα, αφού τα μεθανιογενή βακτήρια δεν μπορούν να δράσουν σε χαμηλές τιμές pH (<6.2). Τέλος, η παρουσία θρεπτικών για την ανάπτυξη των μ/ο καθώς και η θερμοκρασία λειτουργίας θεωρούνται σημαντικά σημεία τα οποία καθορίζουν το περιβάλλον των μ/ο και κατά συνέπεια τον ρυθμό ανάπτυξης και απόδοσής τους.

- **Περιεχόμενη υγρασία**

Η υγρασία των αποβλήτων καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό και την έκταση της βιοαποδόμησης. Το υψηλό ποσοστό υγρασίας σε έναν αναερόβιο βιοαντιδραστήρα περιορίζει την μεταφορά οξυγόνου από την ατμόσφαιρα, διευκολύνει την ανάπτυξη υποστρωμάτων καθώς και την μεταφορά των θρεπτικών, βοηθάει στην κατανομή των μ/ο εντός της απορριμματικής μάζας, ενώ τέλος, χρησιμεύει και ως διαλύτης των στοιχείων που δρουν ανασταλτικά στην ανάπτυξη των μ/ο.

- **Θρεπτικά**

Στα αναερόβια συστήματα η ύπαρξη θρεπτικών, πέραν της οργανικής ύλης, όπως αζώτου και φωσφόρου είναι απαραίτητη. Βέβαια, τα αναερόβια συστήματα έχουν πολύ μικρότερη ανάγκη σε άζωτο και φώσφορο συγκριτικά με τα αερόβια τα οποία αφομοιώνουν μεγάλα ποσοστά υποστρωμάτων για την δημιουργία νέων κυττάρων. Σε γενικές γραμμές, σε έναν καλά ομοιογενοποιημένο βιοαντιδραστήρα δεν θα παρουσιαστεί έλλειψη των παραπάνω θρεπτικών. Ενώ επίσης, οι συγκεντρώσεις των απαραίτητων ιχνοστοιχείων (Ca, Mg, K, Fe, Cu κ.α.) βρίσκονται σε ικανοποιητικές ποσότητες στα ΑΣΑ.

- **pH**

Σε ουδέτερες τιμές pH, τα βακτήρια υπεύθυνα για την βιοαποδόμηση των ΑΣΑ είναι περισσότερο ενεργά. Οι βέλτιστες τιμές για μεθανιογένεση θεωρούνται από 6.8-7.4. Στην περίπτωση χαμηλότερων τιμών η δράση των μ/ο περιορίζεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μειωμένη μετατροπή του υδρογόνου και του οξικού οξέος και δευτερευόντως την μη μετατροπή των λιπαρών οξέων. Η αυξημένη συγκέντρωση οξέων θα προκαλέσει περαιτέρω μείωση του pH και κατά συνέπεια η παραγωγή μεθανίου θα σταματήσει. Στην περίπτωση τέτοιων φαινομένων είναι απαραίτητη η προσθήκη ρυθμιστικών διαλυμάτων για την διατήρηση του pH σε ουδέτερες τιμές.

- **Θερμοκρασία**

Η αναερόβια χώνευση λειτουργεί σε δύο εύρη θερμοκρασιών, το μεσόφιλο, περίπου στους 35 ^{o}C και το θερμόφιλο, περίπου στους 55 ^{o}C. Το πλεονέκτημα της μεσόφιλης αναερόβιας χώνευσης είναι ότι είναι επαρκώς γνωστή και κατανοητή ως διεργασία και επιτυγχάνει μεγαλύτερο βαθμό βιοσταθεροποίησης του οργανικού κλάσματος ενώ θεωρείται και πιο σταθερή/ανθεκτική λόγω της μεγαλύτερης βιοποικιλότητας των μικροοργανισμών που συμμετέχουν. Ωστόσο, η θερμόφιλη αναερόβια χώνευση θεωρείται ότι επιτυγχάνει υψηλότερη ταχύτητα βιοαποδόμησης, συνεπώς χρειάζεται μικρότερους χρόνους παραμονής.

Επιπρόσθετα, έχει καταγραφεί στην βιβλιογραφία, σε εργαστηριακής κλίμακας εφαρμογές, ότι η παραγωγή μεθανίου αυξήθηκε σημαντικά (έως και 100 φορές) όταν η θερμοκρασία λειτουργίας αυξήθηκε από τους 20 στους 30 και στους 40 ^{o}C (Christensen and Kjeldsen, 1989).

- **Μέγεθος τεμαχίων**

Τα τεμαχισμένα ΑΣΑ, συγκριτικά με ένα ακατέργαστο μίγμα, προσφέρουν μεγαλύτερη ομοιογένεια στην απορριμματική μάζα που εισέρχεται εντός του αντιδραστήρα. Η καλή ανάμειξη των τεμαχισμένων ΑΣΑ δημιουργεί βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης υγρασίας και μ/ο. Ως αποτέλεσμα, είναι δυνατόν να έχουμε αυξημένο ρυθμό βιοαποδόμησης και ταχύτερη παραγωγή μεθανίου.

Ωστόσο, στην περίπτωση πολύ μικρών τεμαχίων είναι δυνατόν να παρατηρηθεί το φαινόμενο της ταχείας υδρόλυσης των ΑΣΑ, το οποίο θα οδηγήσει σε αυξημένη παραγωγή οξέων και κατ' επέκταση αναστολή στην παραγωγή μεθανίου.

3.3 ΑΕΡΟΒΙΑ ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗ

3.3.1 ΑΕΡΟΒΙΟΙ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

Η προσθήκη αέρα εντός της απορριμματικής μάζας (βιοαερισμός) έχει αποδειχθεί ότι ενισχύει το ρυθμό βιοαποδόμησης των οργανικών στοιχείων που βρίσκονται στα ΑΣΑ. Επομένως, ο συνολικός χρόνος σταθεροποίησης σε έναν αερόβιο βιοαντιδραστήρα είναι πολύ μικρότερος συγκριτικά με έναν αναερόβιο (Read et al., 2001; Giannis et al., 2008). Ένα τυπικό σύστημα αερόβιου βιοαντιδραστήρα παρουσιάζεται στο Σχήμα 3-2. Βασικά πλεονεκτήματα της χρήσης αερόβιων βιοαντιδραστήρων αποτελούν η αυξημένη καθίζηση των ΑΣΑ, η μείωση της κινητικότητας των μετάλλων, η μειωμένη παραγωγή στραγγισμάτων και η in-situ επεξεργασία αυτών, καθώς και το χαμηλό κόστος για έλεγχο των παραγόμενων αερίων.

Σχήμα 3-2: Σχηματική απεικόνιση ενός αερόβιου βιοαντιδραστήρα (Repa, 2003).

3.3.2 Αεροβιες Διεργασιες

Κατά την αερόβια βιοαποδόμηση τα βιοδιασπάσιμα συστατικά μετατρέπονται κυρίως σε CO_2 και H_2O. Η βασική αντίδραση μετασχηματισμού της οργανικής ύλης υπό αερόβιες συνθήκες έχει ως εξής:

$$\text{Οργανική ύλη} + O_2 + \text{θρεπτικά} \xrightarrow{\text{βακτήρια}} \text{νέα κύτταρα} + \text{ανθεκτική οργανική ύλη} + CO_2 + H_2O + NH_3 + SO_4^{2-} + \text{θερμότητα}$$

Κατά την αερόβια αποδόμηση οι πρωτεΐνες βιοαποδομούνται σε αμινοξέα και στη συνέχεια σε CO_2, H_2O, νιτρικά και θειικά. Οι υδατάνθρακες μετατρέπονται σε CO_2 και H_2O, ενώ τα λίπη υδρολύονται σε λιπαρά οξέα και γλυκερόλη. Η κυτταρίνη αποδομείται ενζυμικά σε πρώτη φάση σε γλυκόζη και στη συνέχεια μέσω βακτηρίων μετατρέπεται σε CO_2 και H_2O. Η βιολογική αυτή οξείδωση είναι δυνατόν να δημιουργήσει υψηλές θερμοκρασίες εντός του αντιδραστήρα. Αποτέλεσμα των υψηλών θερμοκρασιών είναι η αυξημένη εξάτμιση και επομένως η απώλεια σημαντικής ποσότητας στραγγισμάτων. Επομένως, μειώνεται και ο όγκος των προς επεξεργασία στραγγισμάτων.

Αναφορικά με την παραγωγή οξέων, σε έναν αερόβιο βιοαντιδραστήρα η παραγωγή είναι μειωμένη λόγω του περιορισμού των αναερόβιων διεργασιών που παράγουν τα πτητικά οργανικά οξέα. Ωστόσο, υπάρχει το ενδεχόμενο να παρατηρηθούν αναερόβιοι θύλακες εντός του αντιδραστήρα με αποτέλεσμα την παραγωγή πτητικών οξέων καθώς και μικρής ποσότητας μεθανίου.

3.3.3 Παραγοντες Επιρροης

- **Υγρασία**

Η δράση των μ/ο μειώνεται σημαντικά αν το ποσοστό υγρασίας στην απορριμματική μάζα μειωθεί κάτω του 40 %. Αν αντίθετα το ποσοστό αυξηθεί πάρα πολύ (>60 %), οι πόροι του αέρα γεμίζουν με νερό δημιουργώντας αναερόβιες συνθήκες, που προκαλούν δυσάρεστες οσμές. Λόγω της εξάτμισης παρατηρείται συνήθως ένα έλλειμμα υγρασίας. Σε μία τέτοια περίπτωση, η προσθήκη νερού είναι απαραίτητη για τη σωστή πορεία της διαδικασίας. Το προστιθέμενο νερό πρέπει να κατανέμεται σε όλη την επιφάνεια των ΑΣΑ, ώστε να υπάρχει όσο το δυνατόν καλύτερη ομοιογένεια και άρα βελτιστοποίηση της βιοαποδόμησης.

- **pH**

Με την έναρξη της διαδικασίας, η τιμή του pH μειώνεται. Αυτό συμβαίνει λόγω της δράσης των μ/ο και της διάσπασης των σύνθετων οργανικών ενώσεων. Η βέλτιστη τιμή του pH εξαρτάται άμεσα από τα χαρακτηριστικά των υπαρχόντων μικροοργανισμών. Οι βέλτιστες τιμές του pH για την ανάπτυξη και τη δράση των βακτηριδίων κυμαίνονται από 6 ως 7.5, ενώ για τους μύκητες από 5.5 ως 8. Όταν η τιμή του pH μειωθεί κάτω του 6 η διαδικασία επιβραδύνεται. Ο επιπλέον αερισμός μπορεί να αποτελέσει τη λύση αυτού του προβλήματος, αλλά σε ειδικές περιπτώσεις μπορεί να είναι χρήσιμη η προσθήκη ασβεστίου ή άλλου ουδέτερου χημικού παράγοντα για την επαναφορά του pH σε ουδέτερες τιμές. Επίσης, είναι θεμιτό να αποφεύγονται οι πολύ υψηλές τιμές pH (>8), λόγω του ότι είναι δυνατόν να προκληθεί εκπομπή αέριας αμμωνίας.

- **Οξυγόνο**

Η παροχή αέρα στην απορριμματική μάζα πρέπει να είναι επαρκής για την ανάπτυξη και διατήρηση αερόβιων συνθηκών. Ο σχεδιασμός του συστήματος παροχής πρέπει να καλύπτει όλο τον όγκο των ΑΣΑ έτσι ώστε να αποφευχθεί (όσο το δυνατόν) η ανάπτυξη αναερόβιων θυλάκων. Ταυτόχρονα, χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στην βελτιστοποίηση της παροχής καθότι οι πολύ υψηλές τιμές ενδέχεται να προκαλέσουν επιπλέον εξάτμιση, μείωση της περιεχόμενης υγρασίας και γενικότερα αναστολή της βιοαποδόμησης.

- **Μέγεθος τεμαχίων**

Η μικροβιακή δράση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια κάθε μικρού τεμαχίου. Επομένως, τεμάχια με μεγαλύτερο εμβαδόν επιφανείας ανά μονάδα όγκου, επιτρέπουν την ταχύτερη ανάπτυξη των μ/ο, την αποδόμηση περισσότερου υλικού και την παραγωγή περισσότερης θερμότητας. Ταυτόχρονα, το μέγεθος των τεμαχίων δεν πρέπει να είναι ιδιαίτερα μικρό γιατί περιορίζει την ροή του αέρα εντός της απορριμματικής μάζας.

- **Θερμοκρασία**

Η πλήρης αποδόμηση επιταχύνεται όταν επικρατούν θερμοκρασίες μεταξύ 32 – 60 ^{o}C. Σε θερμοκρασίες κάτω των 32 ^{o}C, η διαδικασία επιβραδύνεται σημαντικά, αφού επηρεάζεται αρνητικά ο μεταβολισμός των μ/ο. Αντίθετα, σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες τίθεται θέμα επιβίωσης των μ/ο. Η θερμοκρασία εντός του αντιδραστήρα καθορίζεται από τη θερμότητα που παράγεται λόγω της δράσης των μ/ο, από τον αερισμό του συστήματος καθώς και από την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ανάλογα με τον όγκο των ΑΣΑ και την επιφάνεια επαφής με τον ατμοσφαιρικό αέρα είναι δυνατόν να υπάρξει μεγαλύτερη επιρροή στην θερμοκρασία του αντιδραστήρα λόγω περιβαλλοντικών συνθηκών. Για τον λόγο αυτό, συνήθως τα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας, όπου γενικά χρησιμοποιούνται μικροί όγκοι απορριμμάτων, λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασιακά σταθερό περιβάλλον.

3.4 ΆΛΛΟΙ ΤΥΠΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

3.4.1 ΥΒΡΙΔΙΚΟΙ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

Ένας όχι ιδιαίτερα μελετημένος αλλά πολλά υποσχόμενος τύπος αντιδραστήρα αποτελεί ο υβριδικός. Ο υβριδικός βιοαντιδραστήρας περιλαμβάνει και τις δύο μορφές αποδόμησης, αναερόβια και αερόβια. Δύο κυρίως εφαρμογές αυτού του τύπου έχουν μελετηθεί: η περιοδική εισαγωγή αέρα στο σύστημα και η εναλλαγή μεταξύ αερόβιων και αναερόβιων συνθηκών. Ο συνδυασμός αερόβιων και αναερόβιων διεργασιών είναι δυνατόν να επιφέρει πιο ολοκληρωμένη επεξεργασία των ΑΣΑ και των στραγγισμάτων τους. Υπάρχουν κάποιες ενώσεις, όπως η λιγνίνη και οι αρωματικές ενώσεις, οι οποίες δεν διασπώνται υπό αναερόβιες συνθήκες αλλά είναι βιοδιασπάσιμες σε αερόβιες. Επίσης, με την χρήση υβριδικών αντιδραστήρων είναι δυνατόν να συνδυαστούν τεχνικές για πλήρη απομάκρυνση του αζώτου από το σύστημα, μέσω in-situ νιτροποίησης και απονιτροποίησης (Berge et al., 2005).

Οι Ziehmann και Meier (1999), μελέτησαν την τεχνική αυτή σε εργαστηριακής κλίμακας εφαρμογές καθώς και σε πιλοτική εφαρμογή (*pilot scale*). Τρεις βιοαντιδραστήρες λειτούργησαν για διάστημα 180 ημερών. Ο ένας εξ αυτών χρησιμοποιήθηκε για την κυκλική εφαρμογή αναερόβιων και αερόβιων συνθηκών ενώ οι άλλοι δύο λειτούργησαν αερόβια και αναερόβια, αντίστοιχα. Η εναλλαγή βασίστηκε στις μετρήσεις μεθανίου. Όταν το ποσοστό του μεθανίου ξεπερνούσε το 2.5 % λάμβανε χώρα εισαγωγή αέρα στο σύστημα. Η εργαστηριακή προσομοίωση έδειξε ότι τα στραγγίσματα του υβριδικού αντιδραστήρα χαρακτηρίζονταν από χαμηλότερες τιμές COD και TOC (Ολικός Οργανικός Άνθρακας) συγκριτικά με τα στραγγίσματα των αντιδραστήρων που λειτούργησαν υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Ωστόσο, κατά την πιλοτική εφαρμογή των πειραμάτων, διαπιστώθηκε πολύ μικρή διαφορά μεταξύ του υβριδικού και του αερόβιου βιοαντιδραστήρα.

3.4.2 Επαμφοτεριζοντες Βιοαντιδραστηρες

Η χρήση αυτού του τύπου βιοαντιδραστήρα έχει ως σκοπό την βιοαποδόμηση της οργανικής ύλης και ταυτόχρονα, τον έλεγχο των υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνιακού αζώτου που βρίσκεται στα στραγγίσματα. Στα συστήματα αυτά, τα στραγγίσματα απομακρύνονται από το σύστημα του αντιδραστήρα, επεξεργάζονται ex-situ και στη συνέχεια ανακυκλοφορούνται. Η ex-situ επεξεργασία ουσιαστικά περιλαμβάνει νιτροποίηση του αμμωνιακού αζώτου, οπότε στα προς ανακυκλοφορία στραγγίσματα τα αμμωνιακά βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ αντίθετα η συγκέντρωση των νιτρικών (NO_3) είναι πολύ υψηλή. Με την εισαγωγή των στραγγισμάτων στο σύστημα λαμβάνει χώρα απονιτροποίηση, καθότι ένα μεγάλο πλήθος μ/ο χρησιμοποιεί τα NO_3 στις μεταβολικές διεργασίες.

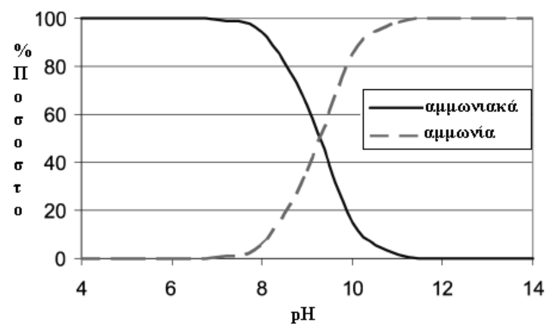
Ο αντιδραστήρας του παραπάνω τύπου αν και δεν έχει μελετηθεί διεξοδικά και σε μεγάλες εφαρμογές, η εργαστηριακή εμπειρία τον κατατάσσει στα υλοποιήσιμα συστήματα. Σημαντικό μειονέκτημα, αποτελεί το γεγονός της ex-situ επεξεργασίας η οποία προσθέτει ένα επιπλέον στάδιο στον αντιδραστήρα, καθιστώντας την λειτουργία του πιο περίπλοκη καθώς και πιο δαπανηρή (Berge et al., 2005).

3.5 Μετασχηματισμοι Αζωτου

3.5.1 Γενικα

Το άζωτο υπάρχει σε πολλές ενώσεις λόγω των πολλών οξειδωτικών βαθμίδων στις οποίες μπορεί να βρίσκεται. Στα ΑΣΑ βρίσκεται με την μορφή οργανικού αζώτου, όπως πρωτεΐνες, αμίνες και άλλες αζωτούχες ενώσεις. Ανάλογα με το ποσοστό του αζώτου στα ΑΣΑ, τον ρυθμό της διαλυτοποίησης και της εκχύλισής του, καθορίζεται και η συγκέντρωση του αμμωνιακού-αζώτου στα στραγγίσματα.

Η απομάκρυνση του αμμωνιακού-αζώτου από τα στραγγίσματα είναι απαραίτητη λόγω της τοξικότητας που παρουσιάζει στους υδρόβιους οργανισμούς καθώς και της υψηλής απαίτησης σε οξυγόνο. Λόγω των συνθηκών pH, συνήθως κάτω του 8, που επικρατούν στα στραγγίσματα ενός ΧΥΤΑ, το αμμωνιακό-άζωτο βρίσκεται στο μεγαλύτερο ποσοστό του υπό μορφή αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+). Στο Σχήμα 3-3 παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ των τιμών pH και του είδους που επικρατεί, αμμωνία (NH_3-N) ή αμμωνιακά (NH_4^+-N).



Σχήμα 3-3: Κατανομή αμμωνιακού αζώτου συναρτήσει του pH (Berge et al., 2005).

Η ετερογένεια που συνήθως επικρατεί στην απορριμματική μάζα ενός βιοαντιδραστήρα περιπλέκει τον κύκλο και τις αντιδράσεις μετασχηματισμού του αζώτου. Λόγω της ετερογένειας των ΑΣΑ είναι δυνατόν εντός του αντιδραστήρα να υπάρχουν σημεία με διαφορετική κατανομή θρεπτικών, διαφορετική τιμή θερμοκρασίας, διαφορετικό ποσοστό υγρασίας και διαφορετικές οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Οι περιβαλλοντικοί αυτοί παράγοντες καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τους μηχανισμούς μετασχηματισμού και απομάκρυνσης του αζώτου. Επομένως, γίνεται κατανοητό ότι σε έναν βιοαντιδραστήρα είναι δυνατόν να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα πολλοί μηχανισμοί (διεργασίες) μετασχηματισμού. Οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν την αμμωνιοποίηση, την προσρόφηση, την αεριοποίηση, την νιτροποίηση, την απονιτροποίηση και την αναερόβια οξείδωση της αμμωνίας.

3.5.2 ΑΜΜΩΝΙΟΠΟΙΗΣΗ

Η μετατροπή του οργανικού αζώτου των ΑΣΑ σε αμμωνιακό-άζωτο μέσω ετερότροφων βακτηρίων ονομάζεται αμμωνιοποίηση (*ammonification*). Η διεργασία αυτή συντελείται σε δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα ενζυμική υδρόλυση των πρωτεϊνών από αερόβιους και αναερόβιους μ/ο, οπότε παράγονται αμινοξέα. Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα διάσπαση των αμινών/αμινοξέων (*deamination*), οπότε παράγονται αμμωνιακό-άζωτο, πτητικά λιπαρά οξέα και CO_2. Οι αμινομάδες, ανάλογα των συνθηκών pH, είναι δυνατόν να σχηματίσουν είτε αμμωνία είτε αμμωνιακά. Με την ολοκλήρωση της αμμωνιοποίησης το αμμωνιακό άζωτο διαλύεται στα στραγγίσματα και υπόκειται στους βιολογικούς και χημικούς μετασχηματισμούς που επικρατούν. Τέλος, κατά την αμμωνιοποίηση παρατηρείται και μία μικρή άνοδος του pH (Berge et al., 2005).

3.5.3 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η ποσότητα του αμμωνιακού αζώτου η οποία δύναται να απελευθερωθεί από τα ΑΣΑ εξαρτάται από τον όγκο του νερού που διέρχεται από την μάζα τους. Η έκπλυση (*flushing*) του αμμωνιακού-αζώτου από την απορριμματική μάζα, ως εκ τούτου, θα είναι ανάλογη του όγκου νερού. Λειτουργώντας όμως σε επίπεδο βιοαντιδραστήρα, όπου λαμβάνει χώρα ανακυκλοφορία στραγγισμάτων, έχουμε συνεχή εκχύλιση και διαλυτοποίηση αζώτου, ενώ ταυτόχρονα οι υπάρχουσες μορφές αζώτου που βρίσκονται στα στραγγίσματα επιστρέφουν στον βιοαντιδραστήρα. Έτσι, είναι δυνατόν να παρατηρηθεί το φαινόμενο της προσρόφησης (*sorption*) του αμμωνιακού-αζώτου στα ΑΣΑ. Για να συμβεί αυτό είναι απαραίτητο το αμμωνιακό-άζωτο να βρίσκεται στην ιοντική του μορφή (NH_4^+). Η διαδικασία ενισχύεται από το γεγονός ότι στα στραγγίσματα επικρατούν υψηλές συγκεντρώσεις NH_4^+-N, το οποίο έχει τάση προσρόφησης σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις (Laima, 1994). Η προσρόφηση εξαρτάται από το pH, την θερμοκρασία καθώς και την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Η προσρόφηση αυτή μπορεί να λειτουργήσει ως προσωρινή αποθήκευση του NH_4^+-N, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να απελευθερωθεί σταδιακά στα στραγγίσματα. Όταν η ιοντική ισχύς του διαλύματος αυξηθεί η απορρόφηση των αμμωνιακών μειώνεται λόγω του φαινομένου της ιονανταλλαγής. Έτσι, το προσροφημένο NH_4-N απελευθερώνεται και συμμετέχει στις αντιδράσεις ιονανταλλαγής με τα ιόντα του διαλύματος.

3.5.4 ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ

Σε έναν συμβατικό ΧΥΤΑ, το ποσοστό της αμμωνίας (NH_3) κυμαίνεται περίπου στο 0.1-1 % (επί ξηρού όγκου) του συνολικού όγκου των αερίων που εκλύονται (Tchobanoglous, 1993). Η αμμωνία δεν είναι αέριο του θερμοκηπίου και οι επιπτώσεις της στο περιβάλλον δεν είναι τόσο βλαβερές όσο του μεθανίου. Ωστόσο, η έκθεση σε αμμωνία επιφέρει κάποιες αρνητικές επιδράσεις στη ανθρώπινη υγεία, όπως ερεθισμό του δέρματος.

Για την αεριοποίηση (*volatilization*) της αμμωνίας είναι απαραίτητη η επικράτηση υψηλών τιμών pH στο διάλυμα των στραγγισμάτων. Όταν το εύρος κυμαίνεται μεταξύ 10.5-11.5, το μεγαλύτερο ποσοστό του αμμωνιακού αζώτου στα στραγγίσματα βρίσκεται στην μορφή της ελεύθερης αέριας αμμωνίας.

Η συγκέντρωση της ελεύθερης NH_3, ανάλογα με την τιμή του pH, μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την σχέση (Λέκκας, 2001):

$$[NH_3] = \frac{17}{14} \frac{[\text{Ολική } NH_3\text{ - N}] \bullet [10^{pH}]}{\frac{K_b}{K_w} + 10^{pH}} \tag{3-1}$$

Όπου:

$[NH_3]$: η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας, mg/L,

K_b: η σταθερά διάστασης στην ισορροπία της αμμωνίας,

K_w: η σταθερά διάστασης νερού.

Η ισορροπία της αμμωνίας περιγράφεται από την σχέση:

$$NH_4^+ + OH^- \leftrightarrow NH_3 + H_2O \tag{3-2}$$

Υπό συνθήκες ουδέτερου pH (pH=7) και κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (1 atm, 25 °C), περίπου το 0.56 % της συνολικής αμμωνίας βρίσκεται σε μορφή ελεύθερης αέριας αμμωνίας. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί στους 60 °C, όπως συνήθως συμβαίνει σε αερόβιους αντιδραστήρες, το ποσοστό της ελεύθερης αμμωνίας αυξάνεται στο 4.9 %. Έρευνες έχουν δείξει ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας η πτητικότητα της αμμωνίας αυξάνεται και αποτελεί τον κύριο μηχανισμό απομάκρυνσής της από το σύστημα (Berge et al., 2005).

Η ροή του αέρα διαδραματίζει επίσης έναν σημαντικό ρόλο στην εξάτμιση της αμμωνίας. Στην περίπτωση αερισμού των στραγγισμάτων, έχουμε διατάραξη της επιφάνειας αυτών κάτι που ευνοεί την ελεύθερη αμμωνία να απομακρυνθεί από το σύστημα. Επίσης, η ροή του αέρα διαλύει την συγκέντρωση της αέριας φάσης της NH_3-N που βρίσκεται πάνω από τα στραγγίσματα και δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες ώστε η διαλυμένη ελεύθερη αμμωνία να συμμετάσχει στην αέρια φάση (Berge et al., 2005).

3.5.5 ΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗ

Η νιτροποίηση (*nitrification)* είναι μια αερόβια διεργασία η οποία λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Κατά την διεργασία της νιτροποίησης το αμμωνιακό-άζωτο οξειδώνεται βιολογικά σε νιτρώδη (NO_2^-) και νιτρικά (NO_3^-) μέσω υποχρεωτικά αερόβιων, αυτότροφων, χημειολιθότροφων μ/ο. Λόγω της απαίτησης σε οξυγόνο, η νιτροποίηση είναι σχεδόν ανύπαρκτη σε συμβατικούς ΧΥΤΑ καθώς και σε αναερόβιους βιοαντιδραστήρες. Αντίθετα, σε έναν αερόβιο βιοαντιδραστήρα, με ικανοποιητική παροχή αέρα, η νιτροποίηση αποτελεί μία βασική διεργασία απομάκρυνσης του αζώτου in-situ.

Κατά το πρώτο στάδιο της νιτροποίησης τα βακτήρια *Nitrosomonas* οξειδώνουν το αμμωνιακό-άζωτο, που βρίσκεται στην μορφή NH_4^+, σε νιτρώδη:

$$NH_4^+ + 1.5O_2 \rightarrow NO_2^- + 2H^+ + H_2O \qquad (3\text{-}3)$$

Το δεύτερο στάδιο της νιτροποιητικής διαδικασίας περιλαμβάνει την οξείδωση των NO_2^- σε NO_3^- μέσω των βακτηρίων *Nitrobacter*:

$$NO_2^- + 0.5O_2 \rightarrow NO_3^- \qquad (3\text{-}4)$$

Το πρώτο στάδιο αποτελεί και τον περιοριστικό παράγοντα στην νιτροποίηση, λόγω του ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των βακτηρίων *Nitrosomonas* είναι συνήθως πιο αργός από τον ρυθμό των *Nitrobacter*. Επίσης, υπάρχουν αναφορές και για νιτροποίηση μέσω ετερότροφων βακτηρίων. Ωστόσο, ο ρυθμός νιτροποίησης αυτών είναι περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερος από τον ρυθμό των αυτότροφων βακτηρίων (Schmidt et al., 2003).

Η νιτροποίηση σε έναν βιοαντιδραστήρα αποτελεί μία περίπλοκη διαδικασία και ειδικά όταν πρόκειται για ευρείας κλίμακας εφαρμογές. Αυτό συμβαίνει λόγω των πολλών παραμέτρων που καθορίζουν και επηρεάζουν την απόδοσή της. Το οξυγόνο φυσικά αποτελεί πρωταρχικό παράγοντα, επιπλέον όμως, η θερμοκρασία, το pH καθώς και οι ετερότροφοι μ/ο επηρεάζουν τον βαθμό νιτροποίησης του συστήματος. Η διατήρηση επαρκούς συγκέντρωσης οξυγόνου σε έναν βιοαντιδραστήρα επηρεάζεται από τις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται καθότι η υψηλή θερμοκρασία μειώνει την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. Επίσης, περιοχές εντός του αντιδραστήρα οι οποίες χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές οργανικού άνθρακα μειώνουν την απόδοση της νιτροποίησης. Αυτό συμβαίνει λόγω του ανταγωνισμού των νιτροποιητικών και των ετερότροφων βακτηρίων. Η υψηλή θερμοκρασία έχει και βιολογική επίδραση στο σύστημα, καθότι τα νιτροποιητικά βακτήρια ενδέχεται να καθίστανται ανενεργά σε θερμοκρασίες άνω των 60 °C.

Στην περίπτωση όπου επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες, η εξάτμιση (αεριοποίηση) αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό απομάκρυνσης του αμμωνιακού-αζώτου. Οι Sanchez-Monedero et al., (2001) διεξήγαγαν έρευνα αναφορικά με τις μετατροπές του αζώτου κατά την κομποστοποίηση ΑΣΑ. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους, η νιτροποίηση δεν λάμβανε χώρα όταν η θερμοκρασία υπέρβαινε τους 40 °C. Βέβαια, υπάρχουν αναφορές και για νιτροποίηση σε θερμόφιλες συνθήκες. Οι Lubkowitz-Bailey και Steidel (1999), κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, ανέφεραν ότι η νιτροποίηση έλαβε χώρα σε θερμοκρασία 44 °C, όμως με ιδιαίτερα χαμηλότερο ρυθμό.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η απόδοση της νιτροποίησης βελτιστοποιείται όταν τα ΑΣΑ δεν είναι φρέσκα. Τα φρέσκα ΑΣΑ περιέχουν μεγάλο ποσοστό οργανικού άνθρακα και ταυτόχρονα η βιοαποδόμηση λαμβάνει χώρα με πολύ υψηλό ρυθμό, κάτι που αυξάνει την θερμοκρασία. Έχει παρατηρηθεί ότι η νιτροποίηση λαμβάνει χώρα κυρίως μετά την βιοαποδόμηση του μεγαλύτερου ποσοστού της οργανικής ύλης που περιέχεται στο σύστημα (Sanchez-Monedero et al., 2001).

3.5.6 ΑΠΟΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗ

Η απονιτροποίηση (*denitrification)* είναι μία ανοξική διαδικασία κατά την οποία τα νιτρικά μετατρέπονται αρχικά σε νιτρώδη και στη συνέχεια σε οξείδιο του αζώτου (NO), νιτρώδες οξείδιο (N_2O) και τελικώς σε αέριο άζωτο (N_2). Οι αντιδράσεις έχουν ως εξής:

$$NO_3^- + 2e^- + 2H^+ \rightarrow NO_2^- + H_2O \qquad (3\text{-}5)$$

$$NO_2^- + e^- + 2H^+ \rightarrow NO + H_2O \qquad (3\text{-}6)$$

$$2NO + 2e^- + 2H^+ \rightarrow N_2O + H_2O \qquad (3\text{-}7)$$

$$N_2O + e^- + 2H^+ \rightarrow N_{2(g)} + H_2O \qquad (3\text{-}8)$$

Η απονιτροποίηση όταν εφαρμόζεται in-situ σε συστήματα στερεών αποβλήτων αποτελεί επίσης μία περίπλοκη διαδικασία. Αντίθετα βέβαια με την νιτροποίηση, είναι πιο απλή στην υλοποίησή της, λόγω της υψηλότερης αντοχής των απονιτροποιητικών βακτηρίων, συγκριτικά με αυτή των νιτροποιητικών. Ωστόσο, τα απονιτροποιητικά βακτήρια χρειάζονται υψηλό ποσοστό οργανικού άνθρακα για να επιτύχουν υψηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης. Η απαίτηση αυτή σε άνθρακα καθιστά την απονιτροποιητική διαδικασία πιο αποδοτική σε μερικώς οξειδωμένα φρέσκα ΑΣΑ.

Γενικά, η απονιτροποίηση λαμβάνει χώρα υπό ανοξικές συνθήκες, ωστόσο είναι πιθανό να παρατηρηθεί και σε περιοχές αερόβιων βιοαντιδραστήρων όπου δεν καλύπτονται από το σύστημα παροχής αέρα.

- **Ετερότροφη απονιτροποίηση**

Τα απονιτροποιητικά βακτήρια είναι συνήθως ετερότροφα και προαιρετικά αερόβια. Επομένως, τα βακτήρια αυτά χρησιμοποιούν το διαλυμένο οξυγόνο μέχρι την εξάντλησή του και στην συνέχεια απουσία ελεύθερου οξυγόνου (ανοξικές συνθήκες) χρησιμοποιούν τα νιτρικά (NO_3) ως δέκτη ηλεκτρονίων. Βασικό πλεονέκτημα της απονιτροποιητικής διαδικασίας αποτελεί η ταυτόχρονη απομάκρυνση άνθρακα και νιτρικών χωρίς την απαίτηση παροχής οξυγόνου. Όταν τα νιτρικά χρησιμοποιούνται ως τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων η διεργασία ευνοείται ενεργειακά έναντι άλλων διεργασιών, όπως της οξεογένεσης και της μεθανιογένεσης.

Επομένως, κατά την απονιτροποίηση σε αναερόβιους βιοαντιδραστήρες είναι δυνατόν να παρουσιαστεί αναστολή των παραπάνω διεργασιών (Berge et al., 2005).

- **Αυτότροφη απονιτροποίηση**

Η απομάκρυνση νιτρικών από υγρά απόβλητα, τα οποία περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις θείου, είναι δυνατόν να επιτευχθεί μέσω αυτότροφης απονιτροποίησης. Τα απονιτροποιητικά βακτήρια (*Thiobacillus)* χρησιμοποιούν ανόργανες μορφές θείου (H_2S, SO_3^{2-}) έναντι του οργανικού άνθρακα, κατά την μετατροπή των νιτρικών. Η αντίδραση έχει ως εξής:

$$2NO_3^- + 1.25HS^- + 0.75H^+ \rightarrow N_2 + 1.25SO_4^{2-} + H_2O \qquad (3\text{-}9)$$

Στην περίπτωση όπου επικρατούν συνθήκες χαμηλού λόγου άνθρακα/αζώτου (C/N), η παραπάνω διεργασία ευνοείται έναντι της ετερότροφης απονιτροποίησης (Koenig and Lui, 1996). Η αυτότροφη απονιτροποίηση είναι πιο πιθανή να λάβει χώρα σε παλαιωμένους ΧΥΤΑ, όπου απαντάται χαμηλός λόγος C/N. Η αυξημένη συγκέντρωση θειικών ενδέχεται να επιφέρει μείωση της παραγωγής μεθανίου, λόγω της μείωσης του διαθέσιμου οργανικού άνθρακα στα μεθανιογενή βακτήρια.

Οι Onay και Pohland (2001) παρατήρησαν την ύπαρξη αυτότροφης απονιτροποίησης σε βιοαντιδραστήρες ΑΣΑ. Για την τεκμηρίωση αυτής προστέθηκε μικρή ποσότητα νιτρικών στον αντιδραστήρα και ακολούθησε μέτρηση των αερίων. Μετά από 13 ημέρες παρατηρήθηκε μηδενισμός της συγκέντρωσης του υδρόθειου στα αέρια. Όταν η ποσότητα των νιτρικών εξαντλήθηκε, τα θειικά μετατρέπονταν ξανά σε υδρόθειο, το οποίο επανεμφανίστηκε στα παραγόμενα αέρια του αντιδραστήρα.

3.5.7 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΜΜΩΝΙΑΣ

Η βιολογική οξείδωση του αμμωνιακού-αζώτου μπορεί επίσης να λάβει χώρα και κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Η διεργασία αυτή καλείται αναερόβια οξείδωση αμμωνίας (ANAMMOX, *ANaerobic AMMonium OXidation*). Τα βακτήρια υπεύθυνα για την ANAMMOX χρησιμοποιούν αμμώνιο ως δότη ηλεκτρονίων και νιτρώδη ως δέκτη ηλεκτρονίων σύμφωνα με την αντίδραση:

$$NH_4^+ + 1.26NO_2^- + 0.085CO_2 + 0.02H^+ \rightarrow N_2 + 0.017H^+ + 0.24NO_3^- + 1.95H_2O \quad (3\text{-}10)$$

Γενικά, η διεργασία της ANAMMOX σε στερεά απόβλητα δεν έχει διερευνηθεί πλήρως. Συνήθως ευνοείται υπό συνθήκες σταθερής λειτουργίας, με μεγάλους χρόνους παραμονής και παρουσία νιτρωδών. Ωστόσο, οι ρυθμοί ανάπτυξης των βακτηρίων υπεύθυνων για την ANAMMOX είναι ιδιαίτερα χαμηλοί και ως εκ τούτου, η απομάκρυνση της αμμωνίας γίνεται επίσης με πολύ αργό ρυθμό.

4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε λήψη δείγματος ΑΣΑ από τον ΧΥΤΑ της Κορακιάς Χανίων. Η ποσότητα των ΑΣΑ μεταφέρθηκε στο εργαστήριο όπου πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός και τεμαχισμός τους σε μεγέθη διαμέτρου περίπου 3-4 cm. Πριν την τοποθέτηση στους αντιδραστήρες το κλάσμα των ΑΣΑ ομοιογενοποιήθηκε. Η σύσταση του τελικού κλάσματος περιείχε ως επί το πλείστον το οργανικό-ζυμώσιμο υλικό των ΑΣΑ και αναλυτικά η κατά βάρος περιεκτικότητα ήταν η εξής: οργανικά 60.4 %, χαρτί 26.6 %, μέταλλα 3.4 %, γυαλί 3.2 %, πλαστικά 6.4 %. Το ποσοστό υγρασίας των απορριμμάτων υπολογίστηκε ίσο με 55 %.

4.2 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

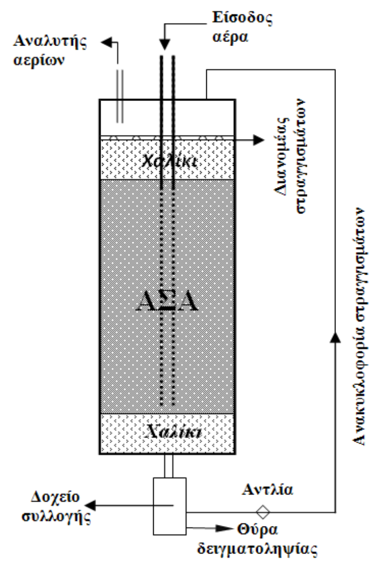
- **1^{o} Μέρος Πειραμάτων**

Κατά το 1^{o} Μέρος χρησιμοποιήθηκαν τέσσερεις πανομοιότυποι κυλινδρικοί αντιδραστήρες από πλεξιγκλάς (*plexiglas*). Κάθε αντιδραστήρας είχε όγκο 25 L (διάμετρο 0.25 και ύψος 0.5 m). Κατά μήκος κάθε αντιδραστήρα τοποθετήθηκε ένας διάτρητος σωλήνας ώστε να είναι δυνατή η παροχή αέρα στην μάζα των ΑΣΑ. Στον πυθμένα κάθε αντιδραστήρα τοποθετήθηκε χαλίκι ύψους περίπου 5 cm για την συγκράτηση μεγάλων σωματιδίων, ώστε αυτά να μην καταλήξουν στα στραγγίσματα. Στη συνέχεια έλαβε χώρα τοποθέτηση του ομοιογενοποιημένου δείγματος ΑΣΑ και συμπίεση αυτού. Σε κάθε αντιδραστήρα τοποθετήθηκαν 7 kg μίγματος και μετά την τελική συμπίεση η πυκνότητα ανέρχονταν στα 600 kg/m^3. Τέλος, τοποθετήθηκε χαλίκι ύψους 5 cm και στην ανώτερη επιφάνεια των ΑΣΑ καθώς και σύστημα κατανομής διασταλαγμάτων (Σχήμα 4-1).

Η λειτουργία των τεσσάρων αντιδραστήρων είχε ως εξής:

- 1^{ος} αντιδραστήρας (Α1): αναερόβια βιοαποδόμηση με ανακυκλοφορία στραγγισμάτων.
- 2^{ος} αντιδραστήρας (Α2): αναερόβια βιοαποδόμηση με ανακυκλοφορία στραγγισμάτων και ταυτόχρονη ρύθμιση του pH σε αλκαλικές συνθήκες (προσθήκη $NaHCO_3$).

- 3^{ος} αντιδραστήρας (Α3): ημι-αερόβια βιοαποδόμηση μέσω ανακυκλοφορίας αερισμένων στραγγισμάτων.
- 4^{ος} αντιδραστήρας (Α4): περιορισμένου αερισμού βιοαποδόμηση με ανακυκλοφορία στραγγισμάτων.



Σχήμα 4-1: Σχηματική απεικόνιση του κυλινδρικού βιοαντιδραστήρα.

Η διεξαγωγή των πειραμάτων έλαβε χώρα σε θερμοκρασιακά ελεγχόμενο περιβάλλον όπου η θερμοκρασία διατηρούνταν στους 22±2 ^{o}C. Η συνολική διάρκεια λειτουργίας των αντιδραστήρων ήταν 260 ημέρες. Οι αναερόβιοι βιοαντιδραστήρες (Α1-Α2) καθώς και ο ημι-αερόβιος αντιδραστήρες (Α3) λειτούργησαν για διάστημα 210 ημερών και στην συνέχεια έλαβε χώρα περιορισμένος αερισμός αυτών, για περίπου 50 ημέρες. Αυτό είχε ως σκοπό την μείωση της τοξικότητας των παραγόμενων στραγγισμάτων που οφείλονταν στην δράση των αναερόβιων μ/ο.

Κατά την έναρξη των πειραμάτων σε κάθε αντιδραστήρα προστέθηκαν περίπου 2 L απιονισμένου νερού και η παραγωγή στραγγισμάτων ήταν περίπου 0.8 L. Επίσης, κατά την διάρκεια του πειράματος λάμβανε χώρα περιοδική προσθήκη νερού ώστε να καλύπτονται οι απώλειες στα στραγγίσματα και να διατηρείται σταθερή η ποσότητά τους στα δοχεία συλλογής. Η ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων σε κάθε αντιδραστήρα λάμβανε χώρα με ρυθμό 20 mL/day/kg ΑΣΑ.

Αναφορικά με τον ρυθμό παροχής αέρα, στην βιβλιογραφία έχει χρησιμοποιηθεί ένας μεγάλος αριθμός ρυθμών όπως 0.17 L/min/kg ΑΣΑ (Cossu et al., 2003) ή 0.35-0.97 L/min/kg ΑΣΑ (Bernreuter and Stessel, 1999). Στην περίπτωση του 4^{ου} βιοαντιδραστήρα (Α4), ο ρυθμός ήταν 0.2 L/min/kg ΑΣΑ και ο αερισμός λάμβανε χώρα περιοδικά, περίπου 4-5 h/day. Επίσης, στα στραγγίσματα του 3^{ου} βιοαντιδραστήρα (Α3) ο ρυθμός αερισμού τους ήταν 1.5 L/min και είχε διάρκεια περίπου 4-5 ώρες/ημέρα. Στην συνέχεια λάμβανε χώρα ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων.

Στους αντιδραστήρες Α1-Α3, λίγο μετά την έναρξη των πειραμάτων προστέθηκε μικρή ποσότητα (περίπου 100 mL) αναερόβιας ιλύος, ώστε να επιταχυνθεί η ανάπτυξη των αναερόβιων βακτηρίων. Επίσης, στον 2^{ο} βιοαντιδραστήρα (Α2), και για διάστημα 90 ημερών από την έναρξη του πειράματος, λάμβανε χώρα καθημερινή προσθήκη 15 mL $NaHCO_3$ 0.1M. Η αύξηση της αλκαλικότητας στον αντιδραστήρα διαπιστώθηκε να προκαλεί θετική επίδραση στον ρυθμό βιοαποδόμησης του οργανικού φορτίου (Agdag et al., 2005).

Συνοπτικά, οι πειραματικές συνθήκες των τεσσάρων βιοαντιδραστήρων συνοψίζονται στον Πίνακα 4-1.

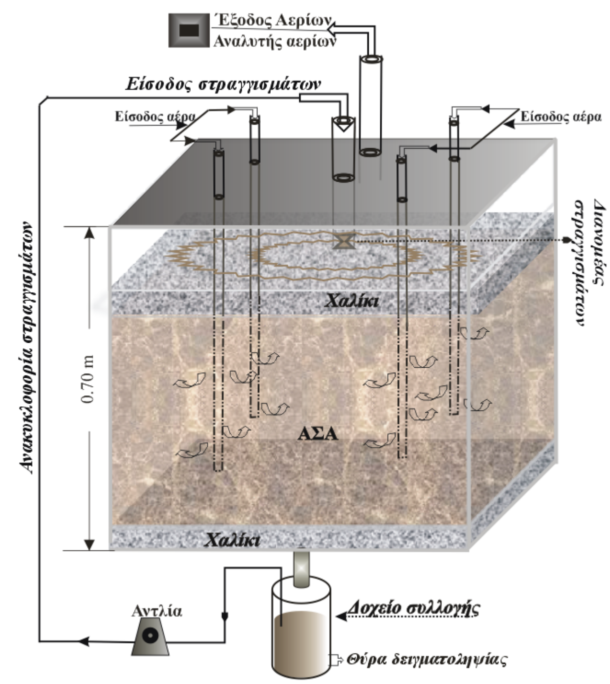
Πίνακας 4-1: Συνθήκες λειτουργίας των τεσσάρων κυλινδρικών βιοαντιδραστήρων.

	Μάζα ΑΣΑ	**Λειτουργία**	**Ανακυκλοφορία στραγγισμάτων**	**Αερισμός στραγγισμάτων**	**Προσθήκη αλκαλικότητας**
Α1	7 kg	Αναερόβια	20 mL/day/kg	-	-
Α2	7 kg	Αναερόβια	20 mL/day/kg	-	0.1 M $NaHCO_3$
Α3	7 kg	Ημι-αερόβια	20 mL/day/kg	1.5 L/min	-
Α4	7 kg	Περιορισμένος αερισμός	20 mL/day/kg	-	-

- **2^{ο} Μέρος Πειραμάτων**

Κατά το 2^{ο} Μέρος των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ένας κυβικός βιοαντιδραστήρας από plexiglas συνολικού όγκου 343 L (ακμή κύβου 0.7 m) καθώς επίσης και ένα δοχείο συλλογής στραγγισμάτων όγκου 10 L. Για την κάλυψη των αναγκών σε αέρα τοποθετήθηκαν τέσσερεις κάθετοι διάτρητοι σωλήνες. Στον πυθμένα του αντιδραστήρα τοποθετήθηκε στρώμα χαλικιού ύψους 10 cm, στην συνέχεια τοποθετήθηκαν 120 kg ΑΣΑ, τα οποία καλύφθηκαν επίσης από στρώμα χαλικιού ύψους 10 cm. Μετά την τελική συμπίεση η πυκνότητα των ΑΣΑ ανέρχονταν στα 600 kg/m^3. Στην ανώτερη επιφάνεια του χαλικιού τοποθετήθηκε σύστημα κατανομής των στραγγισμάτων της ανακυκλοφορίας (Σχήμα 4-2).

Η διεξαγωγή του πειράματος έλαβε χώρα σε θερμοκρασιακά ελεγχόμενο περιβάλλον όπου η θερμοκρασία διατηρούνταν στους 22±2 ^oC. Η συνολική διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα ήταν 184 ημέρες. Η λειτουργία περιελάμβανε αερόβια επεξεργασία για διάστημα 110 ημερών και στην συνέχεια ακολούθησε αναερόβια επεξεργασία για διάστημα 65 ημερών. Κατά τις 10 τελευταίες ημέρες έλαβε χώρα αερισμός των ΑΣΑ ώστε να αποφευχθεί η τοξικότητα οφειλόμενη στους αναερόβιους μ/ο.



Σχήμα 4-2: Σχηματική απεικόνιση του κυβικού βιοαντιδραστήρα.

Κατά την έναρξη του πειράματος, 20 L απιονισμένου νερού προστέθηκαν στον αντιδραστήρα με αποτέλεσμα την παραγωγή περίπου 8 L στραγγισμάτων. Περιοδική προσθήκη νερού λάμβανε χώρα και κατά την διάρκεια του πειράματος για την διατήρηση σταθερής ποσότητας στραγγισμάτων στο δοχείο συλλογής. Κατά την εναλλαγή της λειτουργίας από αερόβια σε αναερόβια προστέθηκαν περίπου 300 mL αναερόβιας ιλύος, για την ενίσχυση της μικροβιακής δραστηριότητας. Η ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων λάμβανε χώρα 3 φορές την βδομάδα με ρυθμό περίπου 5 L/day/m^3 ΑΣΑ (ή 20 mL/day/kg ΑΣΑ). Τέλος, κατά την αερόβια φάση λειτουργίας, ο αερισμός ήταν συνεχής και ο ρυθμός παροχής αέρα ήταν 0.2 L/min/kg ΑΣΑ.

4.3 Αναλυτικες Μεθοδοι Και Οργανα

Για την μελέτη και ανάλυση των στραγγισμάτων λάμβανε χώρα δειγματοληψία από καθορισμένο σημείο, κοντά στον πυθμένα του δοχείου συλλογής. Οι προβλεπόμενες αναλύσεις των στραγγισμάτων διεξήχθησαν βάσει των πρότυπων μεθόδων ανάλυσης νερού και υγρών αποβλήτων (APHA, 1989).

Για την μέτρηση του pH και του redox χρησιμοποιήθηκε το φορητό όργανο μέτρησης CRISON PH25. Αντίστοιχα, για την μέτρηση της αγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκε το φορητό όργανο CRISON CM35. Οι τιμές ανάγονταν απευθείας σε θερμοκρασία αναφοράς (25 ^oC).

Οι συγκεντρώσεις των: COD, SO_4^{2-}, NH_4^+-N, NO_3^--N, NO_2^--N και Cl^- μετρήθηκαν σε φωτόμετρο SQ NOVA 60 με την χρήση αντιδραστηρίων της Merck. Το BOD_5 μετρήθηκε με τη χρήση μανομέτρων τύπου «Oxi top» σε θάλαμο επώασης θερμοκρασίας 20 ^oC. Οι συγκεντρώσεις DOC μετρήθηκαν σε αναλυτή οργανικού άνθρακα (5050 TOC analyzer) αφού τα δείγματα είχαν προηγουμένως διηθηθεί μέσω φίλτρου 0.45 μm.

Η τοξικότητα των στραγγισμάτων στα υδατικά οικοσυστήματα αξιολογήθηκε βάσει πρότυπων τεστ τοξικότητας χρησιμοποιώντας τους μ/ο Daphnia Magna (Daphtoxkit) καθώς και τα βακτήρια Vibrio Fischeri (Microtox 500 analyzer). Με τον τρόπο αυτό προσδιορίστηκαν οι τιμές των LC_{50} και EC_{50}, αντίστοιχα, και καθορίστηκε ο βαθμός τοξικότητας του διαλύματος.

Για την ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων, από το δοχείο συλλογής στην απορριμματική μάζα, χρησιμοποιήθηκε περισταλτική αντλία (Watson-Marlow). Επίσης, ο ρυθμός παροχής αέρα καθώς και η θερμοκρασία αυτού παρακολουθούνταν μέσω ροόμετρου (TSI, 4000 series).

Τέλος, για την μέτρηση των αερίων (CO_2, CH_4 και O_2) χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής αερίων DGA3, Bernt Messtechnik. Τα αέρια μετρούνταν ως ποσοστό κατ' όγκο με εύρος μέτρησης 0-25 % για το O_2 και 0-100 % για το CO_2 και το CH_4.

5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

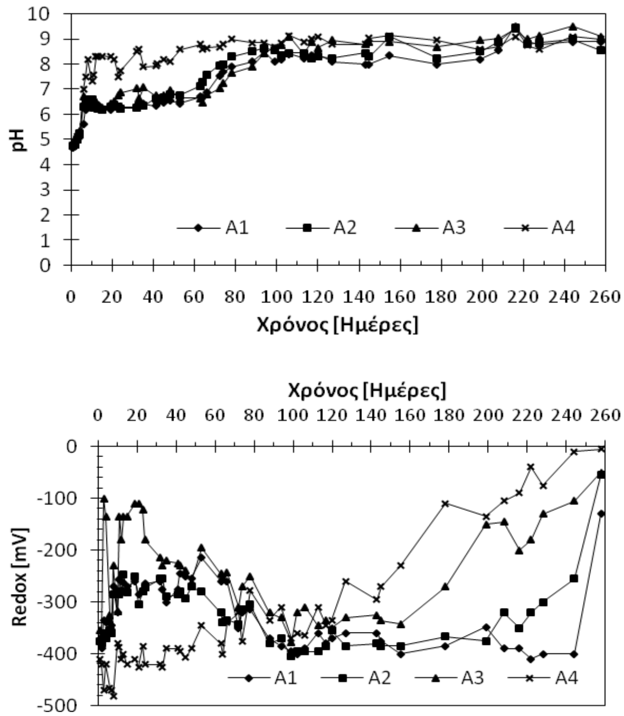
5.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 1ΟΥ ΜΕΡΟΥΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

5.1.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΕΡΙΩΝ, pH ΚΑΙ REDOX

Οι μετρήσεις των αερίων στους αντιδραστήρες A1-A4 διεξάγονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Ο περιορισμένος αερισμός στον A4 οδήγησε στην επικράτηση αερόβιων συνθηκών εντός του αντιδραστήρα. Οι τιμές οξυγόνου που μετρήθηκαν κυμαίνονταν από 18-21 %. Στον A3, κατά τις πρώτες εβδομάδες, η ανακυκλοφορία αερισμένων στραγγισμάτων δεν παρείχε ικανοποιητική ποσότητα οξυγόνου για την ανάπτυξη αερόβιων μ/ο. Ωστόσο, κατά την 110η ημέρα το ποσοστό οξυγόνου στον αντιδραστήρα μετρήθηκε ίσο με 5 % ενώ την 120η ημέρα έφτασε το 8.6 %. Η μέγιστη τιμή παρατηρήθηκε μετά από 140 ημέρες (10.6 %). Αξίζει να σημειωθεί ότι στον A3 δεν παρατηρήθηκε παραγωγή μεθανίου σε όλη την διάρκεια λειτουργίας του. Στους αντιδραστήρες A1 και A2, η ανάπτυξη των μεθανιογενών βακτηρίων και η παραγωγή μεθανίου ήταν εμφανής μετά την 75η ημέρα. Οι μέγιστες τιμές μεθανίου μετρήθηκαν την 110η ημέρα με ποσοστά 29.6 % και 30.1 %, για τους A1 και A2, αντίστοιχα. Τα ποσοστά του μεθανίου παρέμειναν υψηλά (>25 %) μέχρι την 160η ημέρα και στην συνέχεια άρχισαν σταδιακά να μειώνονται, αφού το μεγαλύτερο ποσοστό της εύκολα βιοδιασπάσιμης οργανικής ύλης είχε απομακρυνθεί.

Η διακύμανση των τιμών pH και redox στα στραγγίσματα των αντιδραστήρων A1-A4 παρουσιάζεται στο Σχήμα 5-1. Αρχικά, τα στραγγίσματα και των τεσσάρων αντιδραστήρων χαρακτηρίζονταν από όξινες συνθήκες, με τιμές pH περίπου στο 4.7. Ο αερισμός στον A4 είχε ως αποτέλεσμα την ταχύτατη αύξηση του pH το οποίο μετά από 10 ημέρες επεξεργασίας είχε τιμή 8. Με την επικράτηση αερόβιων συνθηκών το pH δεν παρουσίασε αξιόλογες μεταβολές και κυμάνθηκε από 7.5-8.5 σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Γενικότερα, σε αερόβιους βιοαντιδραστήρες η διακύμανση του pH έχει καταγραφεί στο εύρος 7-9 (Adgag et al., 2004). Στους A1 και A2, οι βέλτιστες συνθήκες pH για την ανάπτυξη των μ/ο αναπτύχθηκαν μετά το πέρας 2 μηνών. Παρά την προσθήκη $NaHCO_3$ τις πρώτες 90 ημέρες στον A2, η διαφοροποίηση των τιμών pH μεταξύ A1 και A2 εμφανίστηκε μετά την 50η ημέρα.

Στην συνέχεια, και μέχρι το τέλος του πειράματος, τα στραγγίσματα του Α2 χαρακτηρίζονταν από ελαφρώς υψηλότερες τιμές pH, συγκριτικά με αυτά του Α1. Ο ημι-αερόβιος αντιδραστήρας Α3 δεν παρουσίασε ταχεία αύξηση του pH και γενικότερα ακολούθησε κοινή πορεία με αυτή των Α1 και Α2.

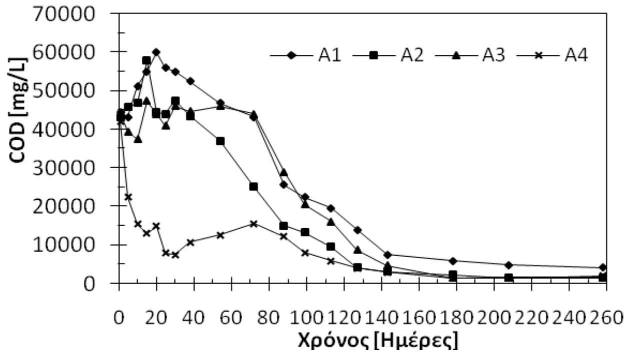


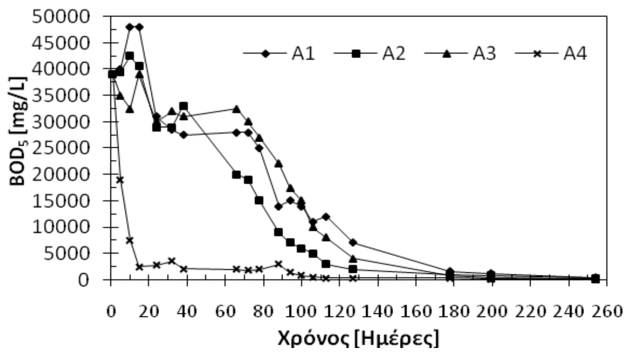
Σχήμα 5-1: Διακύμανση τιμών pH και redox για τους αντιδραστήρες Α1-Α4.

Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό χρησιμοποιείται για την παρατήρηση και τον χαρακτηρισμό των χημικών αντιδράσεων, της δραστηριότητας των ιόντων και γενικότερα των συνθηκών που επικρατούν σε ένα διάλυμα (Huo et al., 2008). Στον αερόβιο αντιδραστήρα Α4, λόγω του περιορισμένου αερισμού, οι αρχικά αναγωγικές συνθήκες παρουσίασαν σταδιακή αύξηση και έφτασαν κοντά στο μηδέν κατά το τέλος του πειράματος. Παρά το γεγονός ότι οι τυπικά βέλτιστες συνθήκες για αερόβια επεξεργασία απαιτούν τιμές redox μεγαλύτερες των +100 mV, η βιοαποδόμηση στον Α4 ήταν ιδιαίτερα υψηλή. Στον Α3, ο περιορισμένος αερισμός των στραγγισμάτων είχε ως αποτέλεσμα απότομες μεταβολές του redox κατά το πρώτο διάστημα επεξεργασίας. Στην συνέχεια, μετά την 100^{η} ημέρα, και με την επικράτηση αερόβιων συνθηκών εντός του αντιδραστήρα, το redox παρουσίασε σταδιακή άνοδο. Το διαλυμένο οξυγόνο στα στραγγίσματα ανακυκλοφορίας είχε αρνητική επίδραση στην ανάπτυξη των αναερόβιων μ/ο με αποτέλεσμα την μη παραγωγή μεθανίου. Στους A1 και A2, τα στραγγίσματα χαρακτηρίζονταν από αναγωγικές συνθήκες. Μετά την κατανάλωση του οξυγόνου το redox σταθεροποιήθηκε στην περιοχή περίπου των -300 mV, οπότε ξεκίνησε και η φάση της μεθανιογένεσης. Οι βέλτιστες τιμές redox για μεθανιογένεση κυμαίνονται μεταξύ -100 έως -300 mV (Bilgili et al., 2007).

5.1.2 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ

Οι αρχικές μετρήσεις του οργανικού φορτίου στα στραγγίσματα των τεσσάρων αντιδραστήρων είχαν κοινά αποτελέσματα χαρακτηρίζοντας έτσι την ομοιογένεια του μίγματος ΑΣΑ που χρησιμοποιήθηκε. Συγκεκριμένα, το COD των A1-A4 ήταν 44000 mg/L ενώ το BOD_5 ήταν 39000 mg/L (Σχήμα 5-2). Ο αντιδραστήρας A4 παρουσίασε απότομη μείωση του οργανικού φορτίου κατά τις πρώτες ημέρες λειτουργίας. Οι τιμές των COD και BOD_5 είχαν μειωθεί σε 10000 και 3000 mg/L, αντίστοιχα, μετά από 2 εβδομάδες επεξεργασίας. Η συνέχεια χαρακτηρίστηκε από σταδιακή απομάκρυνση οργανικού φορτίου έως το τέλος του πειράματος, με τις τελικές τιμές να κυμαίνονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Αντίθετα, στους αντιδραστήρες A1-A3 παρατηρήθηκε μία αρχική αύξηση στις τιμές των COD και BOD_5, ως αποτέλεσμα της φάσης προσαρμογής και της ανάπτυξης των μ/ο σε συνδυασμό με την συνεχή υδρόλυση των ΑΣΑ. Γίνεται κατανοητό ότι η ανάπτυξη των αερόβιων βακτηρίων του A4 έλαβε χώρα ταχύτερα, συγκριτικά με τους άλλους αντιδραστήρες.

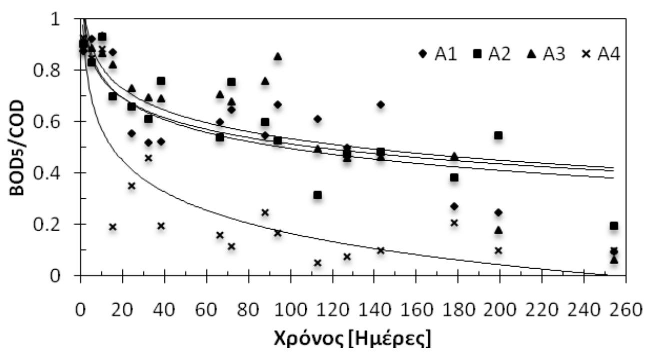




Σχήμα 5-2: Διακύμανση των τιμών COD και BOD_5 για τους αντιδραστήρες Α1-Α4.

Στους αναερόβιους αντιδραστήρες Α1 και Α2, οι τιμές των COD και BOD_5 αυξήθηκαν έως ένα μέγιστο και μετά από 3 περίπου εβδομάδες άρχισαν σταδιακά να μειώνονται. Η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, όπως διαπιστώνεται και από το Σχήμα 5-2, δεν έλαβε χώρα με τον ίδιο ρυθμό για τους Α1 και Α2. Μετά την $20^{η}$ ημέρα η απομάκρυνση στον Α2 ήταν ταχύτερη και σε μεγαλύτερο βαθμό, συγκριτικά με τον Α1. Αυτό οφείλεται στην προσθήκη αλκαλικότητας η οποία βελτιστοποίησε τις συνθήκες ανάπτυξης των αναερόβιων βακτηρίων, μειώνοντας έτσι τον χρόνο ανάπτυξής τους. Τα μεθανιογενή βακτήρια γενικά προτιμούν ουδέτερες συνθήκες pH, με το επιτρεπτό εύρος να κυμαίνεται από 6.5-8.2. Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Agdag et al. (2005) και Jun et al. (2009), οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης αλκαλικότητας σε αναερόβιους βιοαντιδραστήρες ΑΣΑ. Τέλος, στον Α3, η προσθήκη διαλυμένου οξυγόνου μέσω των στραγγισμάτων δεν επηρέασε τον βαθμό απομάκρυνσης οργανικών και οι καμπύλες των COD και BOD_5 ακολούθησαν κοινή πορεία με αυτή του αντιδραστήρα Α1.

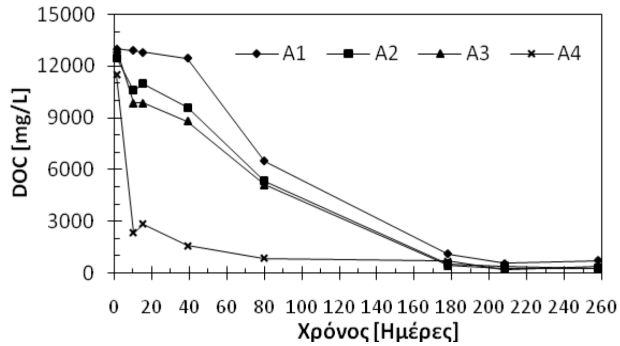
Ο ταχύτερος ρυθμός βιοαποδόμησης στον Α4 διαπιστώνεται και από το διάγραμμα του λόγου BOD_5/COD (Σχήμα 5-3). Οι αρχικές τιμές του λόγου για όλους τους αντιδραστήρες ήταν 0.9. Μετά το πέρας 90 ημερών επεξεργασίας η τιμή για τον Α4 ήταν χαμηλότερη του 0.2, υποδηλώνοντας σταθεροποίηση των ΑΣΑ. Στους Α1-Α3 ο λόγος BOD_5/COD φαίνεται να ακολουθεί παρόμοια πορεία. Με την ολοκλήρωση του πειράματος οι Α1 και Α3 χαρακτηρίζονται από μικρότερο λόγο, περίπου 0.1, ενώ για τον Α2 ο λόγος έχει τιμή περίπου 0.2.



Σχήμα 5-3: Λόγος BOD_5/COD για τους αντιδραστήρες Α1-Α4.

Στο Σχήμα 5-4 παρουσιάζονται οι μετρήσεις διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) στα στραγγίσματα των τεσσάρων αντιδραστήρων. Η απομάκρυνση του οργανικού άνθρακα παρουσίασε πολύ υψηλό ρυθμό σε αερόβιο περιβάλλον (Α4), όπως συνέβη και στην περίπτωση του COD.

Επίσης, συγκρίνοντας τις καμπύλες των Α1-Α3, γίνεται κατανοητό ότι η προσθήκη αλκαλικότητας στον Α2 είχε σημαντική επίδραση στον ρυθμό απομάκρυνσης DOC ενώ επίσης και ο αερισμός των στραγγισμάτων του Α3 επέφερε παρόμοια αποτελέσματα.



Σχήμα 5-4: Μετρήσεις οργανικού άνθρακα για τους αντιδραστήρες Α1-Α4.

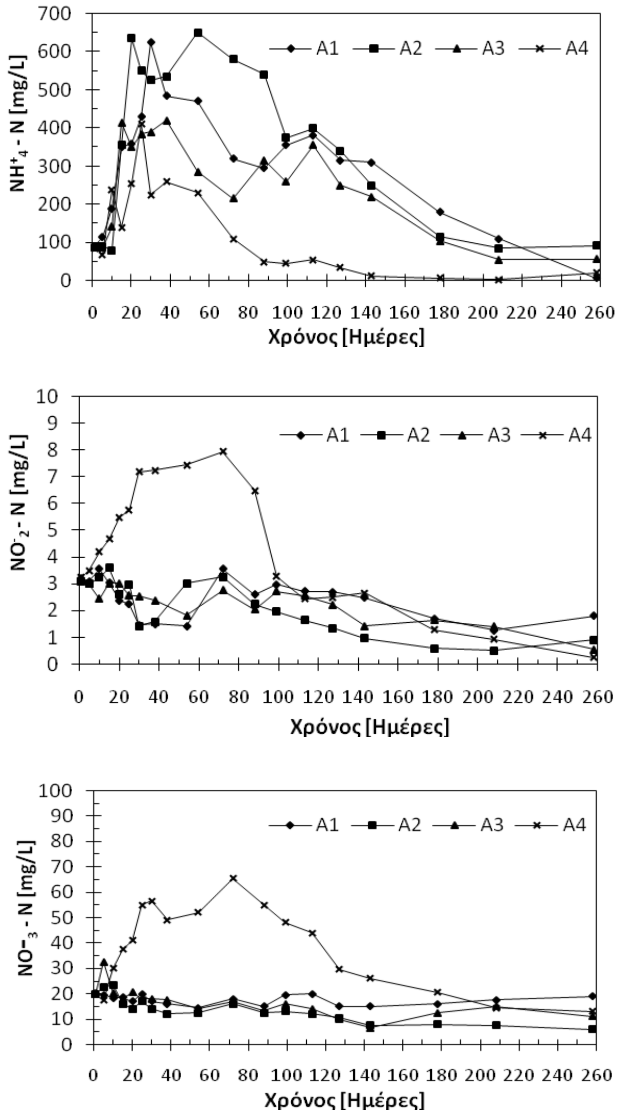
5.1.3 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΘΕΙΟΥ

Οι μετρήσεις των NH_4-N στα στραγγίσματα των αντιδραστήρων Α1-Α4 παρουσιάζονται στο Σχήμα 5-5. Κατά τις πρώτες ημέρες του πειράματος, οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών παρουσίασαν σταδιακή αύξηση σε όλους του αντιδραστήρες. Οι διεργασίες αμμωνιοποίησης που έλαβαν χώρα είχαν ως αποτέλεσμα την διάσπαση των αζωτούχων ενώσεων και την δημιουργία NH_4^+-N. Μετά από έναν μήνα λειτουργίας, η συγκέντρωση των αμμωνιακών του Α4 άρχισε να μειώνεται, υποδηλώνοντας έτσι την επίδραση του αερισμού. Ο αερισμός είχε ως αποτέλεσμα την οξείδωση της αμμωνίας και την δημιουργία νιτρωδών και νιτρικών ιόντων μέσω νιτροποιητικών βακτηρίων. Αυτό γίνεται κατανοητό από τα διαγράμματα των μετρήσεων NO_2-N και NO_3-N, τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 5-5. Κατά την περίοδο μείωσης των αμμωνιακών παρατηρείται σταδιακή αύξηση των συγκεντρώσεων NO_2-N και NO_3-N. Ωστόσο, η αύξηση των NO_2-N και NO_3-N δεν έφτασε ποτέ τις στοιχειομετρικά αναμενόμενες τιμές της μείωσης των NH_4^+, υποδηλώνοντας έτσι την ύπαρξη και άλλων μηχανισμών απομάκρυνσης αμμωνίας από το σύστημα (Grady et al., 1999). Η περίπτωση δημιουργίας ελεύθερης αμμωνίας μέσω αμμωνιακών ιόντων είναι πολύ πιθανή, δεδομένου του υψηλού pH του συστήματος (Canziani et al., 2006).

Στους αντιδραστήρες Α1 και Α2 δεν υπάρχουν ενδείξεις της νιτροποιητικής διαδικασίας. Η απουσία οξυγόνου σε συνδυασμό με τις πολύ μικρές μεταβολές των συγκεντρώσεων των NO_2-N και NO_3-N χαρακτηρίζουν την απουσία των νιτροποιητικών βακτηρίων. Το γεγονός αυτό συνετέλεσε στην συσσώρευση των NH_4-N στο σύστημα και οι μετρούμενες συγκεντρώσεις στους Α1 και Α2 αυξήθηκαν έως την τιμή των 650 mg/L. Μετά από αυτό το σημείο οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών παρουσίασαν μία τάση σταδιακής μείωσης. Η μείωση αυτή ενδεχομένως να οφείλονταν σε μηχανισμούς αναερόβιας οξείδωσης της αμμωνίας. Επίσης, η προσρόφηση αμμωνιακών στην απορριμματική μάζα, μέσω της ανακυκλοφορίας, αποτελεί βασικό μηχανισμό μείωσης της συγκέντρωσής τους στα στραγγίσματα. Οι Jun et al. (2007), είχαν παρόμοια αποτελέσματα σε έναν αναερόβιο βιοαντιδραστήρα, όπου η συγκέντρωση των NH_4^+-N μειώθηκε από 400 mg/L σε 200 mg/L, εντός 30 ημερών επεξεργασίας. Σύμφωνα με αυτές τις έρευνες, η αναερόβια οξείδωση (*anammox*) αποτέλεσε τον βασικό μηχανισμό απομάκρυνσης στον αναερόβιο βιοαντιδραστήρα ενώ πιθανότατα επηρέασε και την απομάκρυνση στον αντιδραστήρα περιορισμένου αερισμού.

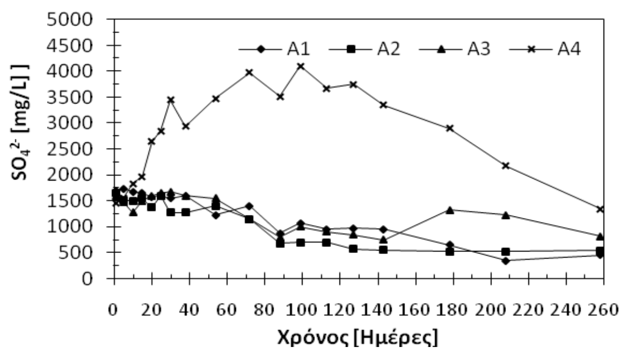
Στον αντιδραστήρα Α3, ο αερισμός των στραγγισμάτων είχε θετική επίδραση όσον αφορά την απομάκρυνση αμμωνίας από το σύστημα. Η μέγιστη συγκέντρωση που μετρήθηκε ήταν 420 mg/L, αρκετά χαμηλότερη συγκριτικά με τους Α1 και Α2. Το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε αξιόλογη μεταβολή στις συγκεντρώσεις των NO_2-N και NO_3-N σημαίνει ότι και σε αυτήν την περίπτωση δεν έλαβε χώρα νιτροποίηση. Ωστόσο, ο αερισμός των στραγγισμάτων δημιουργεί αναταράξεις, με αποτέλεσμα την πιθανότητα διαφυγής της ελεύθερης αμμωνίας από το σύστημα. Επίσης, η ροή του αέρα διαλύει την αέρια φάση της αμμωνίας πάνω από τα στραγγίσματα με αποτέλεσμα να αυξάνεται η τάση της διαλυμένης αμμωνίας να συμμετάσχει στην αέρια φάση (Henry et al., 1999).

Από τα διαγράμματα των συγκεντρώσεων των NO_2^--N και NO_3^--N (Σχήμα 5-5), διαπιστώνεται ότι οι αντιδραστήρες Α1-Α3 παρουσιάζουν παρόμοιες συμπεριφορές. Οι τιμές των NO_2^--N και NO_3^--N κυμαίνονταν μεταξύ 1-3 και 10-20 mg/L, αντίστοιχα. Ο περιορισμένος αερισμός του Α4 οδήγησε στην αύξηση των συγκεντρώσεων των NO_2^--N και NO_3^--N στις μέγιστες τιμές των 8 και 70 mg/L, αντίστοιχα, μετά από 80 ημέρες επεξεργασίας. Η μείωση της συγκέντρωσης των NO_3^--N, μετά το πέρας των 80 ημερών, ενδεχομένως οφείλεται στην παρουσία αναερόβιων θυλάκων εντός του αντιδραστήρα καθώς και στην πιθανή κατανάλωση των νιτρικών στην διεργασία της αυτότροφης απονιτροποίησης (Berge et al., 2006).



Σχήμα 5-5: Μετρήσεις NH_4-N, NO_3-N και NO_2-N για τους αντιδραστήρες Α1-Α4.

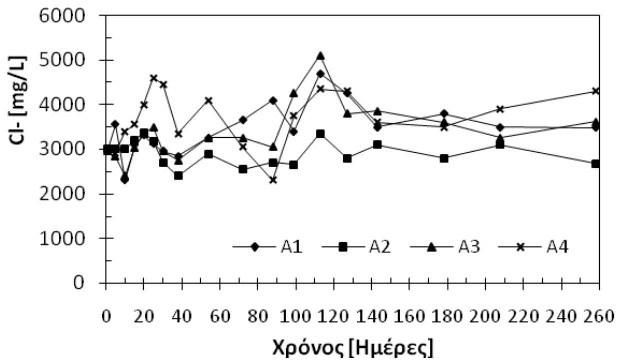
Στο Σχήμα 5-6 παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων των SO_4^{2-} στα στραγγίσματα των τεσσάρων αντιδραστήρων κατά την διάρκεια του πειράματος. Η συνεχής υδρόλυση της οργανικής ύλης σε συνδυασμό με τις αερόβιες συνθήκες στον αντιδραστήρα Α4 είχαν ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των θειικών έως την τιμή των 4000 mg/L ($100^{η}$ ημέρα). Μετά την $100^{η}$ ημέρα η συγκέντρωση των SO_4^{2-} άρχισε να παρουσιάζει σταδιακή μείωση και στο τέλος του πειράματος ήταν περίπου στα αρχικά επίπεδα. Αντίθετα, στους αντιδραστήρες Α1 και Α2, τα αναερόβια βακτήρια χρησιμοποιούν οργανικές ενώσεις ως δότες ηλεκτρονίων και θειικά ως δέκτες ηλεκτρονίων. Έτσι, κατά τα πρώτα στάδια του πειράματος όπου λάμβανε χώρα συνεχής υδρόλυση, η συγκέντρωση των SO_4^{2-} παρέμενε γενικά σταθερή. Όταν το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής ύλης είχε αποδομηθεί η συγκέντρωση των SO_4^{2-} άρχισε σταδιακά να μειώνεται. Τελικά, μετά από 260 ημέρες επεξεργασίας, η αρχική συγκέντρωση των 1500 mg/L είχε μειωθεί στα 250 mg/L. Επίσης, όπως διαπιστώνεται και από το Σχήμα 5-6, ο αερισμός που έλαβε χώρα στους Α1 και Α2 για διάστημα 50 ημερών στο τέλος του πειράματος δεν είχε επίδραση στις συγκεντρώσεις των θειικών. Η περίπτωση του αντιδραστήρα Α3 παρουσιάζει γενικά την ίδια συμπεριφορά με τους Α1 και Α2. Ωστόσο, κατά τα μέσα του πειράματος παρουσιάζεται μία τάση αύξησης της συγκέντρωσης των SO_4^{2-}. Αυτό ενδεχομένως σχετίζεται με τα μέγιστα επίπεδα οξυγόνου που μετρήθηκαν κατά την 140η ημέρα. Το γεγονός αυτό επέδρασε αρνητικά στα αναερόβια βακτήρια που χρησιμοποιούν τα SO_4^{2-} στις διεργασίες τους. Ωστόσο, η αύξηση που παρατηρήθηκε ήταν πολύ μικρή παρά τον αερισμό διάρκειας 50 ημερών κατά το τέλος του πειράματος.



Σχήμα 5-6: Διακύμανση συγκεντρώσεων SO_4^{2-} για τους αντιδραστήρες Α1-Α4.

5.1.4 Χλωριούχα και Αγωγιμότητα

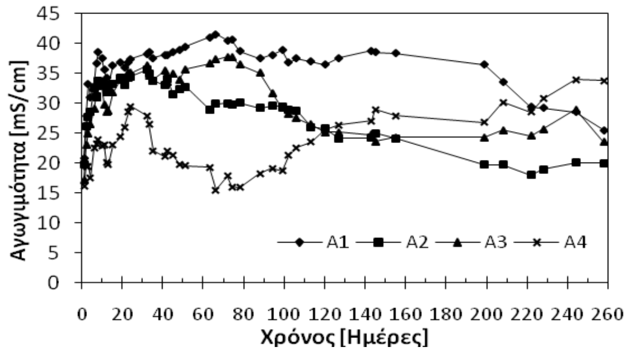
Στο Σχήμα 5-6 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των Cl^- στα στραγγίσματα των αντιδραστήρων Α1-Α4. Η αρχική συγκέντρωσή τους, για όλους τους αντιδραστήρες, ήταν περίπου 3000 mg/L. Με την έναρξη της υδρόλυσης λαμβάνει χώρα διάλυση ανόργανων ιόντων στο διάλυμα των στραγγισμάτων και κατά συνέπεια αύξηση της συγκέντρωσης των Cl^-. Βέβαια, μέσω της ανακυκλοφορίας των στραγγισμάτων τα Cl^- είναι δυνατόν να απομακρυνθούν από το διάλυμα και να παρουσιαστεί ανάλογη μείωση της συγκέντρωσής τους. Το ποσοστό απομάκρυνσης ωστόσο είναι συνήθως χαμηλότερο από αυτό της επαναδιάλυσης στα στραγγίσματα και κατά συνέπεια η συγκέντρωση στο διάλυμα παρουσιάζει γενικά αυξητικές τάσεις (Jun et al., 2007).



Σχήμα 5-7: Διακύμανση συγκέντρωσης χλωριούχων στους αντιδραστήρες Α1-Α4.

Η αγωγιμότητα εκφράζει την συνολική συγκέντρωση των ιοντικών μορφών ενός διαλύματος. Στο Σχήμα 5-8 παρουσιάζονται οι μετρήσεις αγωγιμότητας για τους τέσσερεις αντιδραστήρες. Η αρχική φάση χαρακτηρίζεται από μία άνοδο της αγωγιμότητας στα διαλύματα και των τεσσάρων αντιδραστήρων. Το γεγονός αυτό ταυτίζεται με την διάλυση των πολύπλοκων ενώσεων των ΑΣΑ σε απλούστερες ενώσεις και τη δημιουργία ιόντων. Ωστόσο, η άνοδος των τιμών αγωγιμότητας που παρατηρήθηκε στους Α1-Α3 ήταν πολύ μεγαλύτερη συγκριτικά με την άνοδο στον αερόβιο Α4. Υπό αερόβιες συνθήκες υπάρχει γενικότερα μία τάση ισορροπίας μεταξύ ποσοστού απομάκρυνσης και διάλυσης νέων ιόντων. Επίσης, η ταχεία αύξηση των τιμών pH στα στραγγίσματα του Α4 είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία καταλληλότερου περιβάλλοντος για τον σχηματισμό συμπλόκων και ιζημάτων, κάτι που συνέβαλε στις χαμηλότερες τιμές αγωγιμότητας.

Μετά την πάροδο περίπου 3 μηνών επεξεργασίας η αγωγιμότητα παρουσίασε μία γενικότερα τάση μείωσης. Η απομάκρυνση μεγάλου ποσοστού οργανικής ύλης σε συνδυασμό με την απομάκρυνση ιόντων λόγω ανακυκλοφορίας είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της αγωγιμότητας. Στο παραπάνω συνέβαλλε και η δημιουργία ιζημάτων και η κατακρήμνιση των ιόντων στο διάλυμα των στραγγισμάτων. Ο αερισμός των τελευταίων ημερών είχε ως αποτέλεσμα να παρατηρηθεί μικρή σχετικά αύξηση της αγωγιμότητας λόγω της γενικότερης αλλαγής στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες.



Σχήμα 5-8: Μετρήσεις αγωγιμότητας στους αντιδραστήρες Α1-Α4.

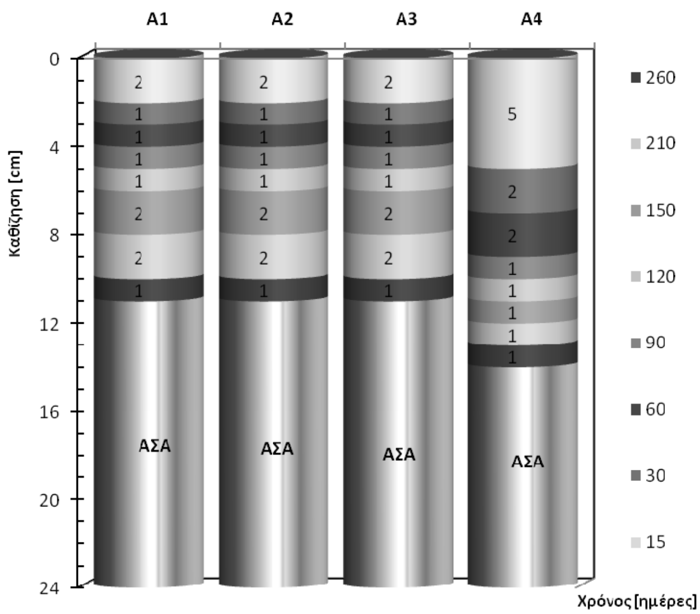
5.1.5 Καθιζηση Απορριμματικης Μαζας

Η καθίζηση της απορριμματικής μάζας αποτελεί μία ακόμη παράμετρο για τον χαρακτηρισμό της έκτασης και του βαθμού βιοαποδόμησης των απορριμμάτων. Στο Σχήμα 5-9 παρουσιάζεται η καθίζηση των απορριμμάτων στους τέσσερεις αντιδραστήρες κατά την διάρκεια του πειράματος. Σε καθορισμένες χρονικές περιόδους λάμβανε χώρα μέτρηση της καθίζησης αναφορικά με το αρχικό ύψος των απορριμμάτων.

Στον αερόβιο αντιδραστήρα Α4 η μεγαλύτερη καθίζηση παρατηρήθηκε κατά τις πρώτες 15 ημέρες επεξεργασίας. Το γεγονός αυτό ταυτίζεται με το υψηλό ποσοστό μείωσης του οργανικού φορτίου που παρατηρήθηκε στο ίδιο χρονικό διάστημα. Γενικότερα, μετά από ένα μήνα επεξεργασίας είχε ουσιαστικά απομακρυνθεί πάνω από το 90 % της οργανικής ύλης των ΑΣΑ. Κάτι τέτοιο διαπιστώνεται και στις μετρήσεις καθίζησης όπου σε διάστημα ενός μήνα η καθίζηση ήταν 7 cm, ίση με την καθίζηση που παρατηρήθηκε σε όλη την υπόλοιπη διάρκεια του πειράματος.

Η πρώτη μέτρηση της καθίζησης ($15^{η}$ ημέρα) ενδεχομένως περιλαμβάνει και ένα ποσοστό περαιτέρω συμπίεσης των απορριμμάτων λόγω της ανακυκλοφορίας των στραγγισμάτων και του υπερκείμενου στρώματος χαλικιού. Αυτό είναι πιο εμφανές στις περιπτώσεις των αντιδραστήρων Α1-Α3. Στους αντιδραστήρες αυτούς παρατηρείται μία αρχική μείωση της τάξης των 2 cm, ωστόσο η απομάκρυνση οργανικής ύλης είναι ελάχιστη. Το γεγονός τεκμηριώνεται και από την επόμενη μέτρηση όπου η καθίζηση μειώνεται στο 1 cm. Στην συνέχεια, και μετά από διάστημα 120 ημερών, όπου τα αναερόβια βακτήρια έχουν αναπτυχθεί, διαπιστώνεται μέγιστη απομάκρυνση οργανικού φορτίου και η καθίζηση σταδιακά αυξάνεται. Οι τρεις αντιδραστήρες παρουσιάζουν γενικά κοινή συμπεριφορά και οι διαφορετικές τεχνικές αποδόμησης που ακολουθήθηκαν δεν είχαν επίδραση στο ποσοστό ή στο ρυθμό καθίζησης της απορριμματικής μάζας.

Μελετώντας και την παράμετρο της καθίζησης, διαπιστώνεται και σε αυτήν την περίπτωση η υψηλότερη ταχύτητα βιοαποδόμησης σε έναν αερόβιο βιοαντιδραστήρα. Ο ρυθμός καθίζησης ήταν πολύ μεγαλύτερος στον Α4, συγκριτικά με τις περιπτώσεις των αναερόβιων αντιδραστήρων Α1 και Α2, καθώς και του ημι-αερόβιου αντιδραστήρα Α3.



Σχήμα 5-9: Καθίζηση απορριμματικής μάζας κατά την διάρκεια του πειράματος.

5.1.6 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΡΑΓΓΙΣΜΑΤΩΝ

Η τοξικότητα των στραγγισμάτων στα υδατικά οικοσυστήματα μελετήθηκε βάσει της επίδρασής τους σε ζώντες υδρόβιους μ/ο. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τα βακτήρια Vibrio Fischeri και τα οστρακόδερμα Daphnia Magna. Μέσω των τεστ D. Magna προσδιορίστηκε ο δείκτης τοξικότητας LC_{50} – *Lethal Concentration* (Θανατηφόρα Συγκέντρωση). Ο δείκτης LC_{50} εκφράζει την συγκέντρωση μίας ουσίας η οποία δύναται να προκαλέσει τον θάνατο στο 50 % του υπό εξέταση πληθυσμού. Μέσω των τεστ V. Fischeri προσδιορίστηκε ο δείκτης τοξικότητας EC_{50} – Effective Concentration (Αποτελεσματική Συγκέντρωση). Ο δείκτης EC_{50} εκφράζει την συγκέντρωση μίας ουσίας που προκαλεί αντίδραση στο 50 % του υπό εξέταση πληθυσμού. Στην συγκεκριμένη περίπτωση ταυτίζεται με τον δείκτη IC_{50}, ο οποίος εκφράζει την συγκέντρωση που προκαλεί αναστολή στο 50 % του υπό εξέταση πληθυσμού. Τα βακτήρια V. Fischeri υπό κανονικές συνθήκες ανάπτυξης φωτοβολούν, ενώ σε ένα τοξικό δείγμα παρουσιάζεται αναστολή της φωτοβολίας τους και το ποσοστό αυτής μετράται.

Στον παρακάτω Πίνακα 5-1 παρουσιάζονται οι τιμές των δεικτών τοξικότητας σε συγκεκριμένες χρονικές περιόδους του πειράματος.

Πίνακας 5-1: Αποτελέσματα των αναλύσεων τοξικότητας με D. Magna και V. Fischeri.

D. Magna τεστ – τιμές LC50 (%)				
Ημέρα	Αντιδραστήρας 1	Αντιδραστήρας 2	Αντιδραστήρας 3	Αντιδραστήρας 4
5	0	0	0	0
59	2	7	4	12
148	3	9	9	16
209	5	12	20	25
258	13	35	55	48
V. Fischeri τεστ – τιμές EC50 15min (%)				
258	27.62	56.48	85.86	67.48

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των D. Magna, κατά την 1η βδομάδα τα στραγγίσματα και των τεσσάρων αντιδραστήρων ήταν απόλυτα τοξικά. Επομένως, η απαιτούμενη συγκέντρωση για την θανάτωση του 50 % των μ/ο ήταν πολύ χαμηλή και για τον λόγο αυτό αναγράφεται ως ¨μηδέν¨ στον Πίνακα 5-1. Στην συνέχεια, μετά από 2 μήνες επεξεργασίας, την μεγαλύτερη μείωση στην τοξικότητα εμφανίζει ο Α4, ενώ ακολουθεί ο Α2. Την υψηλότερη τοξικότητα παρουσιάζει ο Α1, στον οποίο δεν έγινε καμία παρέμβαση και υπόκειται σε καθαρή αναερόβια επεξεργασία. Σύμφωνα με τους Marttinen et al. (2002), η τοξικότητα των στραγγισμάτων σχετίζεται κυρίως με υψηλές τιμές COD και αμμωνιακών (NH_4^+-N).

Μετά από περίπου 150 ημέρες επεξεργασίας ο Α1 συνεχίζει να παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα, με πολύ μικρή διαφοροποίηση ως προς το ποσοστό της προηγούμενης μέτρησης. Αντίθετα, οι Α2 και Α3 παρουσιάζουν πλέον τον ίδιο βαθμό τοξικότητας (9 %) με την σημαντικότερη βελτίωση να λαμβάνει χώρα στον Α3. Ο αερισμός και η ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων είχαν ως αποτέλεσμα την σταδιακή αύξηση του οξυγόνου στο σύστημα και την μείωση της τοξικότητας των στραγγισμάτων. Στον Α4 συνεχίστηκε με υψηλό ρυθμό η περαιτέρω μείωση της τοξικότητας. Η τελευταία μέτρηση ($209^{η}$ ημέρα), πριν την έναρξη του περιορισμένου αερισμού σε όλους τους αντιδραστήρες, έδειξε περαιτέρω μείωση στην τοξικότητα, με την μεγαλύτερη βελτίωση να παρουσιάζεται στους Α3 και Α4. Ειδικότερα, στον Α3 παρουσιάστηκε υποδιπλασιασμός της τοξικότητας ενώ και στον Α4 η μείωση ήταν ιδιαίτερα μεγάλη, καθότι πλέον το κλάσμα των ΑΣΑ είχε σταθεροποιηθεί.

Μετά τον περιορισμένο αερισμό, διάρκειας 50 ημερών, παρουσιάστηκε η μεγαλύτερη βελτίωση σε όλους τους αντιδραστήρες. Ειδικότερα, στον Α1 είναι εμφανής η επίδραση του αερισμού, σύμφωνα με την τοξική δράση που είχαν τα στραγγίσματα πριν τον αερισμό. Ο δείκτης LC_{50} από 5 % στην τελευταία μέτρηση αυξήθηκε στο 13 %, υποδεικνύοντας έτσι την μείωση στην τοξικότητα. Παρόμοια, στον Α2, η τιμή του LC_{50} έφτασε το 35 % από 12 % στην τελευταία μέτρηση. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δύο αναερόβιων αντιδραστήρων, γίνεται κατανοητό ότι ο αερισμός είχε σημαντικότερη επίδραση στον αντιδραστήρα όπου κατά την αναερόβια περίοδο παρουσίαζε χαμηλότερη τοξικότητα.

Αξιοσημείωτη είναι η περίπτωση του Α3. Ο δείκτης LC_{50}, μετά τον αερισμό, αυξήθηκε σε πολύ υψηλή τιμή (55 %), ξεπερνώντας ακόμη και την τιμή του αντιδραστήρα Α4 (48 %). Ο αερισμός των στραγγισμάτων κατά την διάρκεια του πειράματος σε συνδυασμό με τον αερισμό της απορριμματικής μάζας στο τέλος, φαίνεται να δημιούργησαν τις βέλτιστες συνθήκες για την μείωση της τοξικότητας των στραγγισμάτων. Ουσιαστικά, κατά την διάρκεια του πειράματος λάμβανε χώρα αερόβια επεξεργασία των στραγγισμάτων. Η ανακυκλοφορία όμως είχε ως αποτέλεσμα την συνεχή μεταβολή της φυσικοχημικής τους κατάστασης και κατ' επέκταση της τοξικότητάς τους. Ο τελικός αερισμός φαίνεται να επέφερε γενικότερη σταθεροποίηση στο σύστημα και μείωση της τοξικότητας των στραγγισμάτων σε σημαντικό βαθμό.

Τα τελικά αποτελέσματα αναφορικά με την τοξικότητα τεκμηριώθηκαν και μέσω των τεστ V. Fischeri. Οι τελικές τιμές των EC_{50} κατέταξαν τα στραγγίσματα του Α3 ως τα λιγότερα τοξικά και ακολουθούν οι αντιδραστήρες Α4 και Α2.

Γενικά, οι τιμές του δείκτη EC_{50} μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής (Marsalek et al., 1999):

(1) $EC_{50}>100$, μη-τοξικά,

(2) $100>EC_{50}>40$, πιθανή τοξικότητα,

(3) $40> EC_{50}>10$, επιβεβαιωμένη τοξικότητα και

(4) $EC_{50}<9$, υψηλή τοξικότητα.

Σύμφωνα με αυτά, μετά από 260 ημέρες επεξεργασίας, τα στραγγίσματα των αντιδραστήρων Α2, Α3 και Α4 αποτελούν παραδείγματα ¨πιθανής εμφάνισης τοξικότητας¨, ενώ αντίθετα αυτά του Α1 έχουν επιβεβαιωμένη τοξικότητα.

5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 2ΟΥ ΜΕΡΟΥΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

5.2.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΕΡΙΩΝ

Οι μετρήσεις των αερίων του βιοαντιδραστήρα λάμβαναν χώρα σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Ειδικότερα, οι μετρήσεις κατά την αναερόβια φάση λειτουργίας, μεταξύ των ημερών 100 και 174, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5-2. Το ποσοστό οξυγόνου μειώθηκε ταχύτατα μετά την εναλλαγή λειτουργίας και την 122η το ποσοστό ήταν ίσο με 0 %. Επίσης, το ποσοστό του μεθανίου την ίδια ημέρα ήταν 2.2 %. Συμπεραίνεται έτσι ότι η μεθανιογένεση άρχισε εντός 10 ημερών μετά το τέλος της αερόβιας φάσης λειτουργίας. Η μέγιστη τιμή του μεθανίου στον αντιδραστήρα μετρήθηκε μετά από περίπου 2 μήνες λειτουργίας και το ποσοστό ανήλθε σε 26.4 %. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η φάση της μεθανιογένεσης ξεκίνησε πολύ πιο γρήγορα στον κυβικό αντιδραστήρα με εναλλαγή λειτουργίας, συγκριτικά με την περίπτωση ενός αποκλειστικά αναερόβιου αντιδραστήρα.

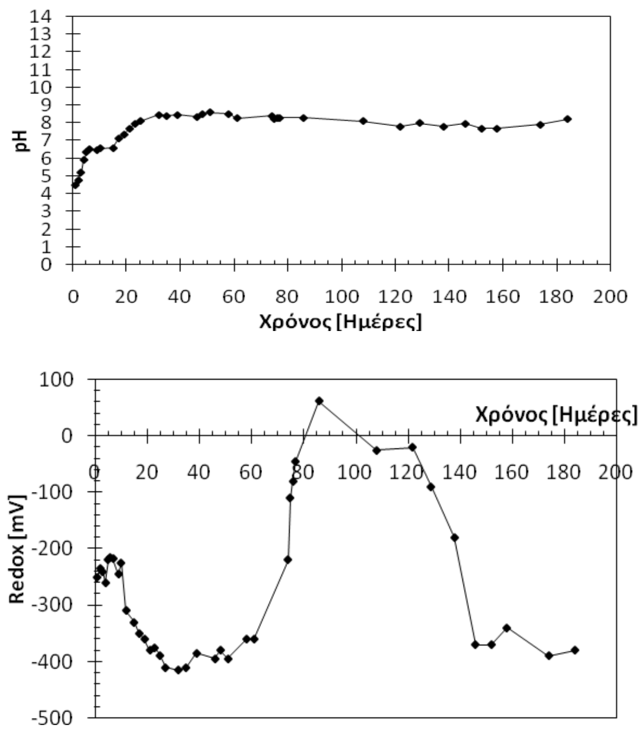
Πίνακας 5-2: Μετρήσεις αερίων κατά την αναερόβια περίοδο.

Ημέρα	CO_2 (%)	CH_4 (%)	O_2 (%)
122	18.6	2.2	0
139	22	7.4	0
174	23.2	26.4	0

5.2.2 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ PH ΚΑΙ REDOX

Οι μετρήσεις pH και redox, στα στραγγίσματα του κυβικού αντιδραστήρα, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5-10. Λόγω του συνεχούς αερισμού που λάμβανε χώρα, το pH άρχισε να αυξάνεται σταδιακά κατά τις πρώτες ημέρες του πειράματος. Από τις ελαφρώς όξινες συνθήκες της 1ης ημέρας το pH έλαβε τιμές περίπου στο 7, μετά από 3 βδομάδες λειτουργίας. Οι ουδέτερες πλέον συνθήκες των στραγγισμάτων ήταν πιο ευνοϊκές για την ανάπτυξη των μ/ο. Στη συνέχεια, έλαβε χώρα περαιτέρω αύξηση του pH και σταθεροποίηση αυτού σε ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες. Μέχρι το τέλος της αερόβιας φάσης λειτουργίας (110η ημέρα) το εύρος των τιμών pH ήταν περίπου 8-8.5. Κατά την αναερόβια φάση δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές των τιμών pH. Οι συνθήκες ήταν ιδανικές για την ανάπτυξη των αναερόβιων βακτηρίων και η μεθανιογένεση άρχισε εντός λίγων ημερών από την εναλλαγή. Τα μεθανιογενή βακτήρια παρουσιάζουν βέλτιστη δράση υπό ουδέτερες συνθήκες, με το αποδεκτό εύρος να κυμαίνεται μεταξύ 6.5-8.2 (Speece, 1996).

Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό, στην αρχή του πειράματος, είχε τιμές περίπου στα -250 mV. Ωστόσο, ο αερισμός της απορριμματικής μάζας είχε ως αποτέλεσμα να παρατηρηθεί μία μικρή αύξηση των τιμών redox στα στραγγίσματα λόγω της διάλυσης οξυγόνου. Η ανάπτυξη των μ/ο όμως είχε ως αποτέλεσμα την ταχεία κατανάλωση θρεπτικών (βιοδιάσπαση οργανικών) καθώς και οξυγόνου. Ειδικότερα, στο διάστημα μεταξύ των ημερών 20-60, παρατηρήθηκε μία σημαντική μείωση του redox. Παρά το γεγονός ότι μέχρι την 20η ημέρα η μείωση του οργανικού φορτίου ήταν ιδιαίτερα υψηλή, υπήρχε ακόμα σημαντική ποσότητα οργανικής ύλης προς κατανάλωση. Η ανάπτυξη των αερόβιων μ/ο δεν ήταν ολοκληρωτική, λόγω του ότι κάποια σημεία του αντιδραστήρα δεν λάμβαναν επαρκή ποσότητα οξυγόνου (ιδιαίτερα τα κατώτερα στρώματα των ΑΣΑ) και του ότι η ανάπτυξη αναερόβιων θυλάκων ήταν πιθανή. Έτσι, μετά την 20η ημέρα, η ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων είχε ως αποτέλεσμα να ενισχυθεί η δράση των μ/ο στα κατώτερα στρώματα των ΑΣΑ και να λάβει χώρα ταχεία κατανάλωση οργανικών και οξυγόνου. Η κατάσταση αυτή οδήγησε σε περιορισμό του οξυγόνου στα στραγγίσματα και κατ' επέκταση τη δημιουργία αναγωγικών συνθηκών (χαμηλές τιμές redox). Στη συνέχεια, η περίσσεια οξυγόνου οδήγησε στην σταδιακή αύξηση του redox και κατά το τέλος της αερόβιας φάσης έλαβε θετικές τιμές.



Σχήμα 5-10: Διακύμανση τιμών pH και redox στα στραγγίσματα του κυβικού αντιδραστήρα.

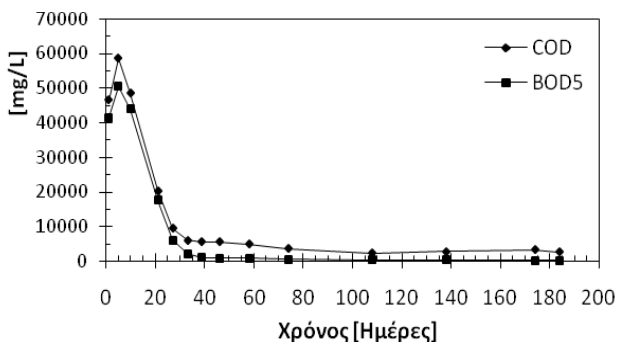
Μετά την αλλαγή των συνθηκών του αντιδραστήρα σε αναερόβιες (110^{η} ημέρα) άρχισε να παρατηρείται σταδιακή μείωση του redox. Ειδικότερα, από την 120^{η} ημέρα έλαβε χώρα ταχύτατη αλλαγή των συνθηκών σε αναγωγικές, χαρακτηριστικό της αναερόβιας μικροβιακής δράσης. Οι τιμές redox σταθεροποιήθηκαν στην περιοχή των -350 mV και διατηρήθηκαν μέχρι το τέλος του πειράματος. Ο τελικός αερισμός της απορριμματικής μάζας για διάστημα 10 ημερών δεν φαίνεται να επηρέασε τις συνθήκες που είχαν διαμορφωθεί.

5.2.3 Απομακρυνση Οργανικου Φορτιου

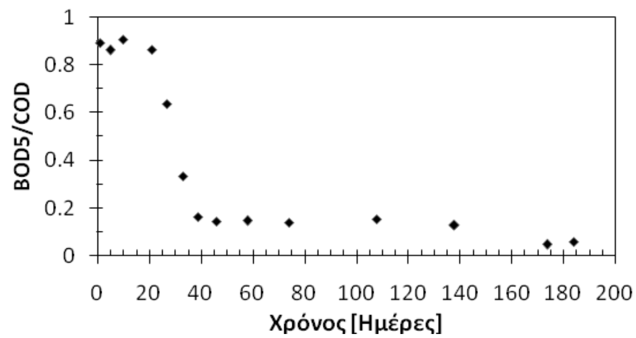
Στο Σχήμα 5-11 παρουσιάζονται οι καμπύλες των τιμών COD και BOD_5, σύμφωνα με τις μετρήσεις που έλαβαν χώρα στα στραγγίσματα του κυβικού βιοαντιδραστήρα. Οι αρχικές τιμές στα στραγγίσματα ήταν 46500 mg/L COD και 41500 mg/L BOD_5, αντίστοιχα. Η συνεχής υδρόλυση οργανικών ενώσεων από την απορριμματική μάζα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων και των δύο παραμέτρων κατά τις πρώτες ημέρες λειτουργίας. Στη συνέχεια, και λόγω της ταχείας ανάπτυξης των μ/ο, οι καμπύλες του οργανικού φορτίου χαρακτηρίζονται από απότομη πτώση. Έτσι, μετά από 20 ημέρες λειτουργίας οι τιμές των COD και BOD_5

έχουν μειωθεί κατά περίπου 50 %. Με την ολοκλήρωση δύο μηνών λειτουργίας το COD είχε τιμή 4800 mg/L ενώ το BOD_5 700 mg/L. Ο υψηλός ρυθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου ήταν αποτέλεσμα των αερόβιων συνθηκών του αντιδραστήρα. Η κατάσταση αυτή περιγράφεται και από τον λόγο BOD_5/COD όπου μέχρι την $40^η$ ημέρα φαίνεται η κάθετη πτώση της καμπύλης ενώ στην συνέχεια παρουσιάζει σταδιακή μείωση μέχρι το τέλος του πειράματος και την σταθεροποίηση των ΑΣΑ (Σχήμα 5-12). Ο χαμηλός λόγος BOD_5/COD υποδηλώνει την χαμηλή περιεκτικότητα των στραγγισμάτων σε εύκολα βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη και την υψηλή περιεκτικότητα σύνθετων οργανικών ενώσεων, όπως οι χουμικές ενώσεις (Erses et al., 2007). Στην παρούσα περίπτωση, ο αρχικός λόγος ήταν περίπου 0.9 ενώ μετά από 40 ημέρες επεξεργασίας μειώθηκε στο 0.2. Στο τέλος του πειράματος η τιμή ήταν περίπου 0.05, γεγονός που χαρακτηρίζει τη σταθεροποίηση της απορριμματικής μάζας.

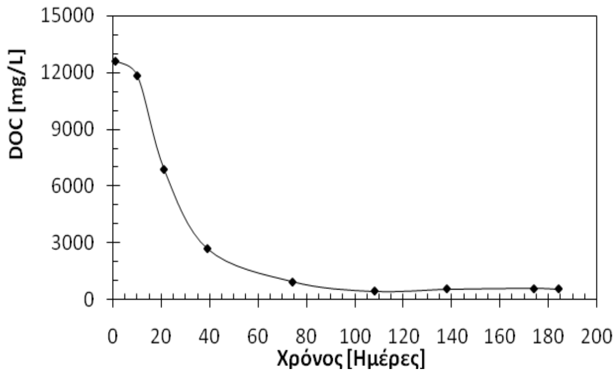
Κατά την αναερόβια φάση λειτουργίας δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στις τιμές των COD και BOD_5, καθότι η μεγαλύτερη ποσότητα οργανικής ύλης είχε βιοαποδομηθεί κατά την αερόβια φάση λειτουργίας. Ωστόσο, η μείωση των δύο παραμέτρων συνεχίστηκε και στο τέλος του πειράματος οι τιμές των COD και BOD_5 ήταν 2500 και 150 mg/L, αντίστοιχα.



Σχήμα 5-11: Διακύμανση COD και BOD_5 στα στραγγίσματα του κυβικού βιοαντιδραστήρα.



Σχήμα 5-12: Διακύμανση λόγου BOD_5/COD κατά τη διάρκεια του πειράματος.



Σχήμα 5-13: Διακύμανση DOC κατά την διάρκεια του πειράματος.

Η περίπτωση του DOC (Σχήμα 5-13) ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά με την καμπύλη απομάκρυνσης των COD και BOD_5. Η αρχική τιμή των 12500 mg/L παρουσίασε μεγάλη μείωση εντός των πρώτων 40 ημερών επεξεργασίας, ενώ στο τέλος του πειράματος, μετά από 184 ημέρες επεξεργασίας, η τιμή ήταν περίπου 540 mg/L.

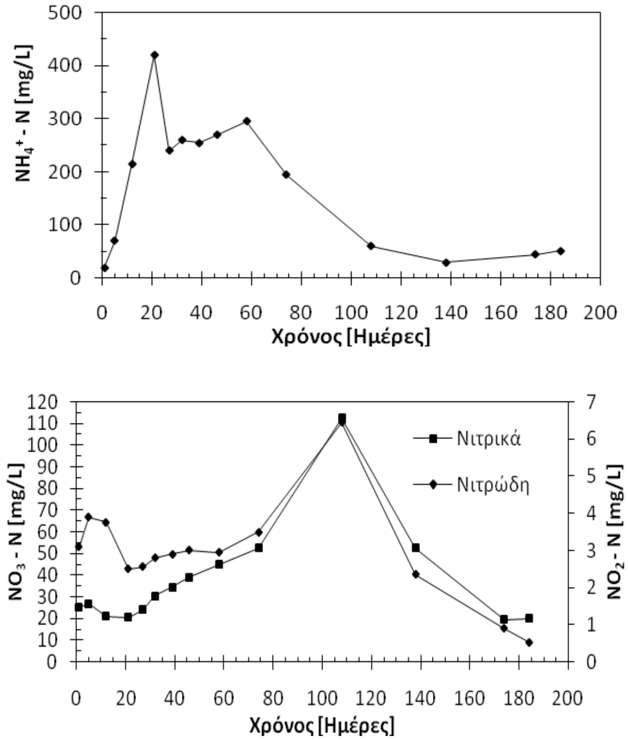
5.2.4 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΘΕΙΟΥ

Στο Σχήμα 5-14 παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων NH_4^+-N, NO_3^--N και NO_2^--N στα στραγγίσματα του κυβικού βιοαντιδραστήρα κατά την διάρκεια του πειράματος.

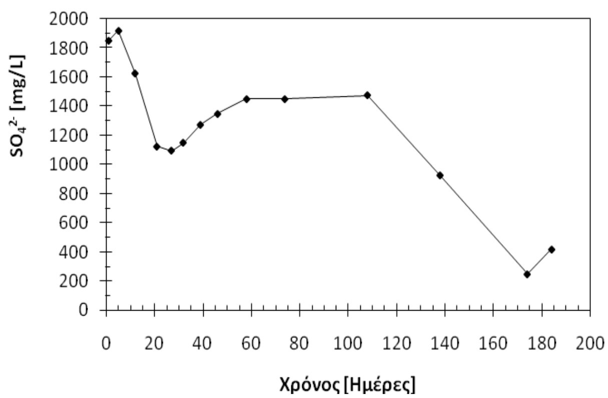
Όπως διαπιστώνεται από το διάγραμμα των συγκεντρώσεων NH_4-N, κατά τις πρώτες ημέρες του πειράματος έλαβε χώρα ταχεία αύξηση των αμμωνιακών και μετά από περίπου 20 ημέρες η συγκέντρωση ήταν 400 mg/L. Το γεγονός αυτό συνάδει με την υδρόλυση των οργανικών ενώσεων κατά τις πρώτες ημέρες και την διάλυσή τους στα στραγγίσματα, αυξάνοντας έτσι την συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων μέσω των διεργασιών αμμωνιοποίησης. Στη συνέχεια, λόγω των αερόβιων συνθηκών που επικρατούσαν στον βιοαντιδραστήρα, το περιβάλλον ήταν κατάλληλο για την ανάπτυξη των νιτροποιητικών μ/ο. Κατά συνέπεια, μετά την 20η ημέρα, άρχισε σταδιακά η μετατροπή του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη και νιτρικά. Στο 2ο διάγραμμα του Σχήματος 5-14 είναι εμφανής η αύξηση των συγκεντρώσεων των NO_2-N και NO_3-N, μετά την 20η ημέρα του πειράματος. Η μείωση των αμμωνιακών και η ταυτόχρονη αύξηση των NO_2-N και NO_3-N συνεχίστηκε μέχρι το τέλος της αερόβιας φάσης λειτουργίας. Στο τέλος της αερόβιας περιόδου οι τιμές ήταν: 60 mg/L, 6.5 mg/L και 112 mg/L, NH_4-N, NO_2-N και NO_3-N, αντίστοιχα.

Ωστόσο, η αύξηση των νιτρικών δεν ήταν η στοιχειομετρικά αναμενόμενη σύμφωνα με την μείωση των NH_4-N, υποδηλώνοντας έτσι ότι και άλλες διεργασίες επηρέασαν την απομάκρυνση αμμωνίας από το σύστημα (Grady et al., 1999). Λόγω των υψηλών τιμών pH ένα ποσοστό NH_4-N είναι δυνατόν να είχε μετατραπεί σε NH_3-N και στη συνέχεια να μεταφέρθηκε εκτός του αντιδραστήρα, υπό την επίδραση του παρεχόμενου αέρα (Canziani et al., 2006). Ταυτόχρονα, διεργασίες απονιτροποίησης είναι δυνατόν να έλαβαν χώρα στον αντιδραστήρα. Αν και η in-situ απονιτροποίηση λαμβάνει χώρα υπό ανοξικές συνθήκες, είναι δυνατόν να συμβεί και σε αναερόβιους θύλακες που ενδεχομένως έχουν αναπτυχθεί σε έναν αερόβιο βιοαντιδραστήρα (Berge et al., 2005).

Στην παρούσα περίπτωση το μεγαλύτερο ποσοστό απονιτροποίησης έλαβε χώρα κατά την αναερόβια περίοδο λειτουργίας. Μετά την 110η ημέρα, οι συγκεντρώσεις των NO_2-N και NO_3-N παρουσίασαν σταδιακή μείωση και κατά το τέλος του πειράματος οι αντίστοιχες τιμές ήταν 0.35 και 20 mg/L.



Σχήμα 5-14: Συγκεντρώσεις NH_4-N, NO_3-N και NO_2-N στον κυβικό βιοαντιδραστήρα.



Σχήμα 5-15: Συγκεντρώσεις SO_4^{2-} στα στραγγίσματα του κυβικού βιοαντιδραστήρα.

Η αρχική τιμή των SO_4^{2-} στα στραγγίσματα του κυβικού βιοαντιδραστήρα ήταν 1850 mg/L. Στο Σχήμα 5-15 παρουσιάζεται η συνολική διακύμανση των συγκεντρώσεων κατά την διάρκεια του πειράματος.

Στις πρώτες ημέρες λειτουργίας παρατηρήθηκε μία μικρή αύξηση στην συγκέντρωση των θειικών ενώ στη συνέχεια, και μέχρι την $30^η$ ημέρα, έλαβε χώρα σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης αυτών μέχρι την τιμή των 1100 mg/L. Οι αναγωγικές συνθήκες που είχαν επικρατήσει κατά τις πρώτες εβδομάδες λειτουργίας, λόγω του περιορισμένου οξυγόνου στα κατώτερα στρώματα της απορριμματικής μάζας, είχαν ως αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης των θειικών μέχρι την 30η ημέρα. Στη συνέχεια, με την σταθεροποίηση των συνθηκών, παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση των θειικών μέχρι το τέλος της αερόβιας περιόδου.

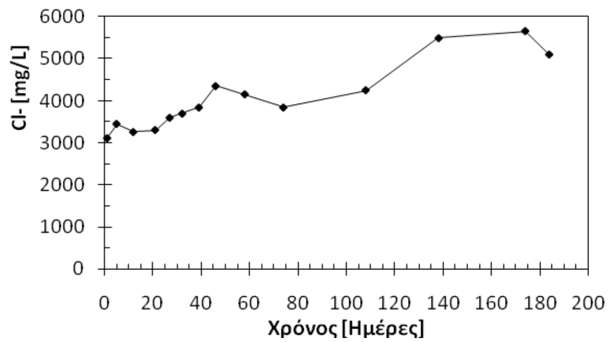
Κατά την αναερόβια φάση λειτουργίας παρατηρείται ταχεία μείωση των θειικών ιόντων μέχρι την τιμή των 250 mg/L (174η ημέρα). Αυτό οφείλεται στην δράση των αναερόβιων βακτηρίων τα οποία χρησιμοποιούν οργανικές ενώσεις ως δότες ηλεκτρονίων και θειικά ως δέκτες ηλεκτρονίων. Η αύξηση της συγκέντρωσης κατά το τέλος του πειράματος είναι αποτέλεσμα του αερισμού που έλαβε χώρα κατά το τελευταίο δεκαήμερο.

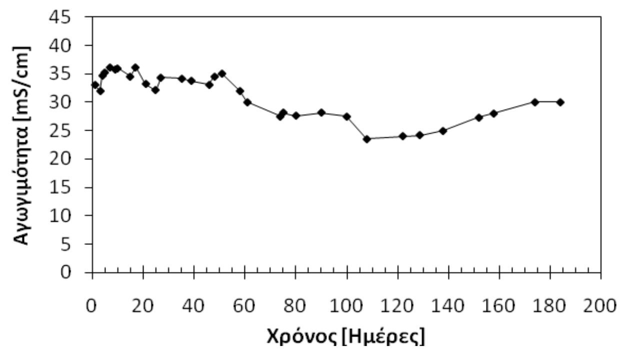
Η αναγωγή των θειικών ιόντων έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενώσεων όπως το υδρόθειο (H_2S). Σύμφωνα με τους Moreau et al. (2003), η διεργασία αναγωγής των θειικών κυριαρχεί της μεθανιογένεσης, υπό αναερόβιες συνθήκες και παρουσία υψηλής συγκέντρωσης θειικών. Αυτό μπορεί να επηρεάσει τον ρυθμό παραγωγής μεθανίου, καθότι τα μεθανιογενή βακτήρια θα ανταγωνίζονται για τον οργανικό άνθρακα που χρειάζονται. Σύμφωνα με τις μετρήσεις μεθανίου (Πίνακας 5-2), το μέγιστο ποσοστό καταγράφθηκε κατά την 174η ημέρα (26.4 %), όταν η συγκέντρωση των θειικών είχε λάβει την χαμηλότερη τιμή της.

5.2.5 Χλωριούχα και Αγωγιμότητα

Στο Σχήμα 5-16 παρουσιάζονται οι καμπύλες διακύμανσης της συγκέντρωσης των χλωριούχων καθώς και των μετρήσεων αγωγιμότητας κατά την διάρκεια του πειράματος.

Η αρχική συγκέντρωση των χλωριούχων στο διάλυμα των στραγγισμάτων ήταν περίπου 3000 mg/L. Η υδρόλυση των ΑΣΑ και η διάλυση αλάτων στα στραγγίσματα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των Cl^- κατά τον 1ο μήνα λειτουργίας του αντιδραστήρα. Ωστόσο, η ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων σε συνδυασμό με τον συνεχή αερισμό είναι δυνατόν να επιφέρουν ισορροπία στην συγκέντρωση των Cl^-, κάτι που παρατηρείται μέχρι το τέλος της αερόβιας περιόδου, 110η ημέρα (Jun et al., 2007). Με την έναρξη της αναερόβιας φάσης λειτουργίας η συγκέντρωση των Cl^- παρουσίασε αυξητική τάση και έλαβε την υψηλότερη τιμή της, 5500 mg/L, στο τέλος της περιόδου (174η ημέρα). Η μικρή μείωση στην τελική τιμή της συγκέντρωσης των Cl^- (184η ημέρα) είναι αποτέλεσμα του αερισμού που έλαβε χώρα κατά το τελευταίο δεκαήμερο.





Σχήμα 5-16: Μετρήσεις χλωριούχων και αγωγιμότητας κατά την διάρκεια του πειράματος.

Η αγωγιμότητα των στραγγισμάτων χαρακτηρίζεται από μία σταθερότητα τιμών περίπου στα 35 mS/cm κατά τις πρώτες βδομάδες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Προς το τέλος της αερόβιας φάσης παρατηρήθηκε μία γενικότερη τάση μείωσης των τιμών, ως αποτέλεσμα του αερισμού και της ανακυκλοφορίας. Ο σχηματισμός ιζημάτων είναι επίσης μία βασική παράμετρος που επηρεάζει το ποσοστό των διαλυμένων ιόντων. Καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής ύλης είχε βιοαποδομηθεί η διάλυση νέων ιόντων ήταν περιορισμένη και σε συνδυασμό με την καθίζηση του ιζήματος, είχαν ως αποτέλεσμα την γενικότερη μείωση της αγωγιμότητας.

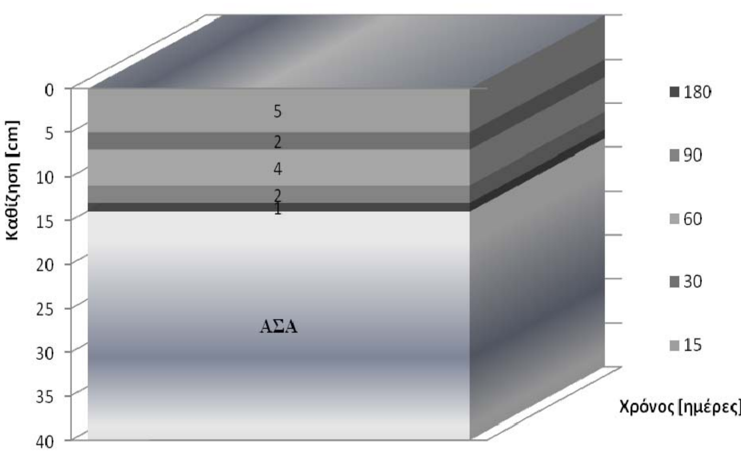
Με την έναρξη της αναερόβιας περιόδου παρατηρήθηκε μία σταδιακή άνοδος των τιμών αγωγιμότητας. Οι συνθήκες του διαλύματος σταδιακά μεταβλήθηκαν σε αναγωγικές, ενώ ταυτόχρονα έλαβε χώρα και διαλυτοποίηση μέρους των κατακρημνισμάτων. Γενικότερα, η άνοδος που παρουσιάστηκε ήταν χαμηλής τάξης και στο τέλος του πειράματος η τιμή ήταν περίπου 30 mS/cm, ελαφρώς χαμηλότερη από την τιμή που είχε στην έναρξη του πειράματος.

5.2.6 ΚΑΘΙΖΗΣΗ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΙΚΗΣ ΜΑΖΑΣ

Η καθίζηση των απορριμμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 5-17. Όπως είχε περιγραφεί σε προηγούμενες παραγράφους, η αερόβια περίοδος λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα ήταν ιδιαίτερα αποδοτική στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου. Το γεγονός αυτό τεκμηριώνεται και από την καθίζηση των ΑΣΑ, όπου μετά από 2 εβδομάδες λειτουργίας η καθίζηση έφτασε τα 5 cm. Ενδεχομένως ένα μικρό ποσοστό αυτής να οφείλεται και στην περαιτέρω συμπίεση των ΑΣΑ λόγω της ανακυκλοφορίας και του υπερκείμενου στρώματος χαλικιού. Σε κάθε περίπτωση όμως, μετά από 1 μήνα αερόβιας επεξεργασίας, η καθίζηση ήταν 7 cm ενώ τον 2^{ο} μήνα 4 cm. Σύμφωνα με αυτά, αντικατοπτρίζεται άμεσα η σχέση μεταξύ της απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου υπό αερόβιες συνθήκες και της καθίζησης.

Δεδομένου ότι το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής ύλης είχε βιοαποδομηθεί μέχρι την 90^{η} ημέρα, η συνολική καθίζηση από το σημείο αυτό έως το τέλος του πειράματος δεν ξεπέρασε το 1 cm. Η αναερόβια επεξεργασία απαιτεί πολύ μεγαλύτερο χρόνο, συγκριτικά με την αερόβια, και βάσει αυτού, το χαμηλό ποσοστό καθίζησης χαρακτηρίζεται αναμενόμενο.

Συνολικά, μετά από 184 ημέρες πειραματικού χρόνου, το ποσοστό καθίζησης ανήλθε στο 35 %, του αρχικού ύψους των απορριμμάτων.



Σχήμα 5-17: Σχηματική απεικόνιση της καθίζησης των ΑΣΑ στον κυβικό βιοαντιδραστήρα.

5.2.7 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΤΡΑΓΓΙΣΜΑΤΩΝ

Για τον καθορισμό της τοξικότητας των στραγγισμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα οστρακόδερμα Daphnia Magna και τα βακτήρια Vibrio Fischeri. Μέσω των τεστ καθορίστηκαν αντίστοιχα οι δείκτες LC_{50} και EC_{50}. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5-3.

Σύμφωνα με τις τιμές του δείκτη LC_{50} τα στραγγίσματα ήταν ιδιαίτερα τοξικά στην διάρκεια των τριών πρώτων μηνών λειτουργίας. Παρά το ότι η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ήταν υψηλή σε αυτό το διάστημα, η συγκέντρωση των αμμωνιακών δεν είχε μειωθεί σε μεγάλο βαθμό. Η συγκέντρωση των αμμωνιακών είναι δυνατόν να καθορίζει σε μεγάλο βαθμό και την τοξικότητα των στραγγισμάτων.

Μετά το τέλος της αερόβιας περιόδου η συγκέντρωση των αμμωνιακών ήταν χαμηλότερη των 60 mg/L, και ο δείκτης LC_{50} την 139η ημέρα είχε τιμή 18.5 %. Η τοξικότητα είχε μειωθεί, συγκριτικά με την προηγούμενη τιμή, ωστόσο, τα στραγγίσματα παρέμεναν ιδιαίτερα τοξικά. Στη συνέχεια, και μεχρι το τέλος του πειράματος, οι μετρήσεις χαρακτηρίζονται από μικρές μεταβολές και ουσιαστικά το επίπεδο τοξικότητας δεν μειώνεται σημαντικά. Η τελική τιμή του δείκτη LC_{50} (22 %) υποδηλώνει την ανάγκη για περαιτέρω επεξεργασία των στραγγισμάτων.

Βάσει της μέτρησης μέσω των V. Fischeri, ο δείκτης EC_{50} στο τέλος του πειράματος καθορίστηκε ίσος με 44.5 %. Λαμβάνοντας υπόψη την κατηγοριοποίηση των δεικτών EC_{50}, όπως περιγράφθηκε στην παράγραφο 5.1.6, από τους Marsalek et al. (1999), τα στραγγίσματα στο τέλος του πειράματος χαρακτηρίζονται επικίνδυνα για πιθανή εμφάνιση τοξικότητας. Η τιμή του EC_{50} κυμαίνεται ουσιαστικά στα όρια μεταξύ πιθανής τοξικότητας και επιβεβαιωμένης τοξικότητας, κάτι που υποδηλώνει την ανάγκη για περαιτέρω επεξεργασία.

Πίνακας 5-3: Δείκτες LC_{50} και EC_{50} σύμφωνα με τα τεστ D. Magna και V. Fischeri.

ημέρα\	LC_{50} (%)	EC_{50} 15min (%)
5	0	-
79	10	-
139	18.5	-
164	19.5	-
184	22	44.5

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 1ΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

Από την 1η σειρά πειραμάτων με την συγκριτική μελέτη των τεσσάρων αντιδραστήρων προκύπτουν βασικά και χρήσιμα συμπεράσματα, αναφορικά με την βιολογική επεξεργασία του οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ. Ο περιορισμένος αερισμός των ΑΣΑ επιφέρει ταχύτερες φυσικοχημικές μεταβολές και μειώνει τον χρόνο σταθεροποίησής τους, συγκριτικά με τα αναερόβια συστήματα. Επίσης, η καθίζηση της απορριμματικής μάζας λαμβάνει χώρα ταχύτερα και σε μεγαλύτερη έκταση. Όπως προκύπτει από την παρούσα εργασία, ο περιορισμένος αερισμός μπορεί να επιφέρει σημαντικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, καθώς και του οργανικού αζώτου και να μειώσει σημαντικά το κόστος αερισμού των αερόβιων συστημάτων. Το κόστος αυτό είναι αρκετά υψηλό όταν πρόκειται για μία μονάδα επεξεργασίας μεγάλου μεγέθους. Σε κάθε περίπτωση όμως, η απόδοση του περιορισμένου αερισμού σε αντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας δεν μπορεί να γενικευτεί, καθότι σε μεγαλύτερου μεγέθους εφαρμογές είναι δυνατόν να προκύψουν σημαντικά προβλήματα. Η πιλοτική εφαρμογή θα δώσει σημαντικές απαντήσεις αναφορικά με τον σωστό σχεδιασμό και την αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

Επιπρόσθετα, γίνεται αντιληπτό ότι η προσθήκη αλκαλικότητας σε αναερόβιους αντιδραστήρες έχει σημαντική επίδραση στον ρυθμό βιοαποδόμησης. Μέσω της τεχνικής αυτής είναι δυνατόν να μειωθεί ο χρόνος σταθεροποίησης των ΑΣΑ, που υπό αναερόβιες συνθήκες είναι ιδιαίτερα υψηλός, ενώ μπορεί να συνδυαστεί και με παραγωγή βιοαερίου.

Τέλος, η τοξικότητα των στραγγισμάτων αποτελεί ένα βασικό τμήμα της ολοκληρωμένης διαχείρισης των ΑΣΑ. Προκύπτει ότι ο αερισμός της απορριμματικής μάζας στο τελικό στάδιο επεξεργασίας μπορεί να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός, ειδικότερα όταν έχει συνδυαστεί με αποτελεσματική απομάκρυνση οργανικού φορτίου και αμμωνιακών. Ο περιορισμένος αερισμός των στραγγισμάτων και η ανακυκλοφορία τους προκύπτει ως η πιο αποτελεσματική μέθοδος για την μείωση της τοξικότητάς τους. Αναλυτική μελέτη των παραγόντων που καθορίζουν την τοξικότητα των στραγγισμάτων καθώς και σε ποιο βαθμό, αποτελούν ενδιαφέρον αντικείμενο για περαιτέρω έρευνα. Ο καθορισμός αυτός, σε συνδυασμό με την εφαρμογή τεχνικών, όπως της παρούσας μελέτης, μπορούν να επιφέρουν σημαντική βελτίωση στην ποιότητα των προς διάθεση στραγγισμάτων.

6.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 2^{ΟΥ} ΜΕΡΟΥΣ

Στο 2^{ο} μέρος της παρούσας εργασίας μελετήθηκε, σε μεγαλύτερου όγκου αντιδραστήρα, η δυνατότητα εναλλαγής μεταξύ αερόβιας και αναερόβιας επεξεργασίας καθώς και η αποτελεσματικότητά της. Μέσω της τεχνικής αυτής είναι δυνατόν να συνδυαστούν τα οφέλη της αερόβιας και αναερόβιας επεξεργασίας, με σκοπό την βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων σε περιβαλλοντικό αλλά και οικονομικό επίπεδο.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, κατά την αερόβια περίοδο έλαβε χώρα βιοαποδόμηση του μεγαλύτερου ποσοστού οργανικού φορτίου των ΑΣΑ. Ταυτόχρονα, οι αερόβιες συνθήκες οδήγησαν σε μείωση του αμμωνιακού αζώτου μέσω των διεργασιών νιτροποίησης. Κατά την αναερόβια περίοδο, οι διεργασίες απονιτροποίησης είχαν ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ενώσεων οργανικού αζώτου, ενώ επίσης έλαβε χώρα και σημαντική απομάκρυνση θειικών, τα οποία δύναται να επηρεάσουν την ποιότητα του παραγόμενου βιοαερίου.

Αναφορικά με την τοξικότητα των στραγγισμάτων έλαβε χώρα σημαντική μείωση αυτής, συγκριτικά με το αρχικό επίπεδο. Ωστόσο, στο τέλος του πειράματος το επίπεδο τοξικότητας απαιτούσε επιπλέον επεξεργασία.

Λαμβάνοντας υπόψη τα συνολικά πειραματικά αποτελέσματα (1^{ου} και 2^{ου} μέρους), προκύπτει ότι ενδεχομένως η αύξηση της διάρκειας αναερόβιας επεξεργασίας σε συνδυασμό με τον τελικό αερισμό ή η συνέχιση του αερισμού στο τελικό στάδιο, για μερικές ακόμα ημέρες, να επέφεραν περαιτέρω μείωση της τοξικότητας σε ικανοποιητικό βαθμό.

6.3 Προτασεις

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας αποτελούν ένα βασικό κριτήριο αξιολόγησης, των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν, στην βιοσταθεροποίηση του οργανικού κλάσματος των ΑΣΑ. Ωστόσο, η πιλοτική εφαρμογή τέτοιων πειραμάτων θα προσφέρει επιπλέον στοιχεία στον σχεδιασμό μονάδων επεξεργασίας μεγάλου μεγέθους. Βασικά στοιχεία προς μελέτη σε ένα πιλοτικό σύστημα αποτελούν ο ρυθμός και ο βαθμός αερισμού ώστε να λάβει χώρα in-situ απομάκρυνση του αζώτου, καθώς και ο ρυθμός ανακυκλοφορίας. Σε κάθε περίπτωση, εργαστηριακό ή πιλοτικό επίπεδο, περαιτέρω έρευνα κρίνεται απαραίτητη για την κάλυψη και την πλήρη κατανόηση των διεργασιών της βιοσταθεροποίησης και των παραμέτρων που την επηρεάζουν.

Η τοξικότητα των στραγγισμάτων αποτελεί ένα βασικό σημείο στην τελική διάθεσή τους. Περαιτέρω έρευνα κρίνεται απαραίτητη για τον πλήρη καθορισμό της τοξικότητας των στραγγισμάτων και της δυνατότητας για in-situ κυρίως επεξεργασία αυτών. Επιπλέον θέμα προς διερεύνηση μπορεί να θεωρηθεί ο ρόλος των χλωριούχων και ο τρόπος με τον οποίο οι συγκεντρώσεις τους μεταβάλλονται.

Επίσης, η λειτουργία αντιδραστήρων με το προς επεξεργασία υλικό να αποτελεί μίγμα ΑΣΑ και ιλύος, ή άλλος τύπος οργανικών αποβλήτων, μπορεί να παρουσιάσει χρήσιμα αποτελέσματα. Μια τέτοια περίπτωση θα κάλυπτε τις ανάγκες για επεξεργασία και θα ήταν και οικονομικά βιώσιμη σε μικρότερου μεγέθους εφαρμογές.

Τέλος, η διερεύνηση παραμέτρων, όπως των αναλογιών ενός μίγματος προς επεξεργασία ή του ρυθμού αερισμού, αποτελεί πάντα ένα μέσο για την βελτιστοποίηση της μεθόδου επεξεργασίας.

Συνοπτικά οι βασικές προτάσεις έχουν ως εξής:

1. Διερεύνηση και καθορισμός της τοξικότητας των στραγγισμάτων ενός συστήματος βιοαντιδραστήρα και in-situ επεξεργασία αυτών.
2. Ο ρόλος των χλωριούχων και η μεταβολή των συγκεντρώσεων τους.
3. Μελέτη βιοαποδόμησης μίγματος ΑΣΑ και οργανικών αποβλήτων.

7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

Κοινή Υπουργική Απόφαση 69728/824/ΦΕΚ 358/17-5-1996. Μέτρα και Όροι για την Διαχείριση των Στερεών Αποβλήτων.

Κοινοτική Οδηγία 1999/31/ΕΚ (Περί Υγειονομικής Ταφής των Αποβλήτων).

Λέκκας, Θ., 2001. Περιβαλλοντική Μηχανική ΙΙ, Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων. Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη.

Ντζαμίλης, Π., Χάβας, Γ., 2004. Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση Αστικών Απορριμμάτων της Περιφέρειας Κρήτης. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Παναγιωτακόπουλος, Δ., 2002. Βιώσιμη Διαχείριση Αστικών Στερεών Αποβλήτων. Εκδόσεις ΖΥΓΟΣ. Θεσσαλονίκη.

Διεθνής

Agdag, O.N., Sponza, D.T., 2004. Effect of aeration on the performance of simulated landfilling reactor stabilizing municipal solid wastes. Journal of Environmental Science and Health Part A 39, 2955-2972.

Agdag, O.N., Sponza, D.T., 2005. Effect of alkalinity on the performance of simulated landfill bioreactor digesting organic solid wastes. Chemosphere 59, 871-879.

APHA (American Public Health Association), 1989. Standard methods for the examination of water and wastewater. 17th ed. APHA-AWWA-WPCF, Washington DC.

Barlaz, M.A., Rooker, A.P., Kjeldsen, P., Gabr, M.A., Borden, R.C., 2002. Critical evaluation of factors required to terminate the post-closure monitoring period at solid waste landfills. Environmental Science and Technology 36 (16), 3457–3464.

Berge, N.D., Reinhart, D.R., Townsend, T., 2005. The fate of nitrogen in bioreactors landfills. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 35 (4), 365-399.

Berge, D.N., Reinhart, R.D., Dietz, J., Townsend, T., 2006. In situ ammonia removal in bioreactor landfill leachate. Waste Management 26, 334-343.

Bernreuter, J., Stessel, I.R., 1999. A review of aerobic biocell research and technology. White paper submitted to biological processes subcommittee of SWANA. Colombia University, New York.

Bilgili, S.M., Demir, A., Ozkaya, B., 2007. Influence of leachate recirculation on aerobic and anaerobic decomposition of solid wastes. Journal of Hazardous Materials 143, 177-183.

Burton, S.A.Q., Watson-Craik, I.A., 1998. Ammonia and nitrogen fluxes in landfill sites: Applicability to sustainable landfilling. Waste Management & Research 16, 41–53.

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 (1-2), 202-212.

Christensen, T.H., Kjeldsen, P., 1989. Basic biochemical processes in landfills. In Sanitary landfilling: Process, Technology and Environmental Impact. Academic Press Ltd., Toronto.

Cossu, R., Raga, R., Rossetti, D., 2003. The RAF model: an integrated approach for landfill sustainability. Waste Management 23, 37-44.

Erses, A.S., Turgut, O.T., Yenigum, O., 2007. Comparison of aerobic and anaerobic degradation of municipal solid waste in bioreactor landfills. Bioresource Technology 99 (13), 5418-5426.

Giannis, A., Makripodis, G., Simantiraki, F., Somara, M., Gidarakos, E., 2008. Monitoring operational and leachate characteristics of an aerobic simulated landfill bioreactor. Waste Management, Vol. 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.

Grady, C.P., Daigger, G.T., Lim, H.C., 1999. Biological wastewater treatment. Marcel Dekker Inc., New York.

Huo, S.L., Xi, B.D., Yu, H.C., Fan, S.L., Jing, S., Liu, H.L., 2008. A laboratory simulation of in situ leachate treatment in semi-aerobic bioreactor landfill. Water SA 34 (1), 133-140.

Henry, C., Sullivan, D., Rynk, R., Dorsey, K., Cogger, C., 1999. Managing nitrogen from biosolids. Report to the Northwest biosolids Management Association. www.ecy.wa.gov/pubs/99508.pdf

Jun, D., Yongsheng, Z., Henry R.K., Mei, H., 2007. Impacts of aeration and active sludge addition on leachate recirculation bioreactor. Journal of Hazardous Materials 147, 240-248.

Jun, D., Yongsheng, Z., Mei, H., Weihong, Z., 2009. Influence of alkalinity on the stabilization of municipal soil waste in anaerobic simulated bioreactor. Journal of Hazardous Materials 163, 717-722.

Koenig, A., Lui, H., 1996. Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental sulphur. Water Science and Technology 34 (5), 469–476.

Laima, M.C.J., 1994. Is KCl a reliable extractant of 15NH4+ added to coastal marine sediments. Biogeochemistry 27, 83–95.

Lubkowitz-Bailey, E., Steidel, R.C., 1999. Investigation of high temperature nitrification. ASCE Environmental Engineering Conference, Norfolk, VA.

Marsalek, J., Rochfort Q., Brownlee, B., Mayer, T., Servos, M., 1999. An exploratory study of urban runoff toxicity. Water Science and Technology 39 (12), 33–39.

Marttinen, S., Kettunen, R.H., Sormunen, K.M., Soimasuo, R.M., Rintala, J.A., 2002. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material nitrogen and toxicity from low strength landfill leachate. Chemosphere 46, 851-858.

Mirkou, K., Giannis, A., Gidarakos, E., 2006. Integrated Solid Waste Management for energy recovery in the island of Crete. Biomass and Waste to Energy Symposium, Venice.

Moreau-le-Golvan, Y., Triquenaux, C., Bogner, J., Smith, L. and Munoz, M-L., 2003. Methanogenesis Optimization by Controlling pH and Sulfate in a Bioreactor-Applied Research for Woodlawn Bioreactor (Australia). Proceedings Sardinia '03 International Solid and Hazardous Waste Symposium, published by CISA, Sardinia.

Onay, T.T., Pohland, F.G., 1998. In-situ nitrogen management in controlled bioreactor landfills. Water Research 32 (5), 1383–1392.

Onay, T.T., Pohland, F.G., 2001. Nitrogen and sulfate attenuation in simulated landfill bioreactors. Water Science and Technology 44 (2–3), 367–372.

Pohland, F.G., Cross, W.H., Gould, J.P., Reinhart, D.R., 1992. The Behavior and Assimilation of Organic Priority Pollutants Codisposed with Municipal Refuse. Report Cr-812158.

Read, A.D., Hudgins, M., Philips, P., 2001. Perpetual landfilling through aeration of the waste mass; lessons from test cells in Georgia (USA). Waste Management 21, 617–629.

Reinhart, D.R., Al-Yousfi, A.B., 1996. The impact of leachate recirculation on municipal solid waste landfill operating characteristics. Waste Management & Research 14, 337–346.

Repa, W.D., 2003. Bioreactor Landfills: A viable technology. National Solid Wastes Management Association.

Sanchez-Monedero, M.A., Roig, A., Paredes, C., Bernal, M.P., 2001. Nitrogen transformation during organic waste composting by the rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures. Bioresource Technology 78, 301–308.

Sincero, A.P., Sincero, A.G., 1996. Environmental Engineering, A design approach. Prentice Hall.

Schmidt, I., Sliekers, O., Schmid, M., Bock, E., Fuerst, J., Kuenen, J., Jetten, M., Strous, M., 2003. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. FEMS Microbiology Reviews 27, 481-492.

Speece, R.E., 1996. Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters. Archae Press, Nashville Tennessee, USA.

Stessel, R., Murphy, R.J., 1992. A lysimeter study of the aerobic landfill concept. Waste Management & Research 10, 485–503.

Tchobanoglous, G., Theisen, H., Vigil, S., 1993. Integrated solid waste management: engineering principles and management issues. New York: McGraw-Hill.

Ward, M.L., Bitton, G., Townsend, T.G., Booth, M., 2002. Determining toxicity of leachates from Florida municipal solid waste landfills using a battery-of-tests approach. Environmental Toxicology 17, 258–266.

Warith, M., Li, X., Jin, H., 2005. Bioreactor Landfills: State-of-the-art review. Emirates Journal for Engineering Research 10 (1), 1-14.

Warith, M., Sharma, R., 1998. Technical review of methods to enhance biological degradation in sanitary landfills. Water Quality Research Journal of Canada 33, 417–437.

Ziehmann, G., Meier, J., 1999. Alternating aerobic/anaerobic treatments of MSW: large scaled experiments. In Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, Calgari, Italy.

Εικόνα 1: Κυλινδρικοί αντιδραστήρες (Α1-Α4) – αρχή πειράματος.

Εικόνα 2: Κυλινδρικοί αντιδραστήρες (Α1-Α4) – τέλος πειράματος.

Εικόνα 3: Κυβικός βιοαντιδραστήρας – αρχή πειράματος.

Εικόνα 4: Κυβικός βιοαντιδραστήρας – τέλος πειράματος.