



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών &
Επικίνδυνων Αποβλήτων

Διπλωματική Εργασία

ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ
ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΙΚΗΣ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΑΕΡΙΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΑΕΡΟΒΙΟΥ
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Σωμαρά Μαρία

Εξεταστική επιτροπή

Γιδαράκος Ευάγγελος(Επιβλέπων)

Γκέκας Βασίλειος

Οικονομόπουλος Αλέξανδρος

Χανιά
Οκτώβριος 2006

Ευχαριστίες

Μετά την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, οφείλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε κάποιους ανθρώπους για την αμέριστη συμπαράστασή τους και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια της διεκπεραίωσής της.

Ειδικότερα θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον επιβλέποντα καθηγητή, κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την καθοδήγηση αλλά και τη συμπαράστασή του καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής της διπλωματικής εργασίας.

Στη συνέχεια θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην εξεταστική επιτροπή, κ. Αλέξανδρο Οικονομόπουλο και κ. Βασίλη Γκέκα για τον χρόνο που αφιέρωσαν.

Θερμές ευχαριστίες, στη φίλη και συνεργάτιδα Φωτεινή Σημαντηράκη για την πολύτιμη συνεργασία της κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της συγκεκριμένης εργασίας. Καθώς και τον κ.Μακρυπόδη Γιώργο, ο οποίος σχεδίασε και εγκατέστησε τον εργαστηριακό αντιδραστήρα.

Το προσωπικό του εργαστηρίου «Επεξεργασία και Διαχείριση Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων » και ιδιαίτερα τον κ. Γιαννή Απόστολο για την βοήθειά του στην περάτωση αυτής της εργασίας.

Το προσωπικό του εργαστηρίου «Τεχνολογίας & Διαχείρισης Περιβάλλοντος » για την βοήθεια στη διεξαγωγή κάποιων μετρήσεων.

Και τέλος τον κ. Καλλίθρακα Νικόλαο για την διεξαγωγή μετρήσεων στο εργαστήριο « Αναλυτικής Χημείας ».

Περίληψη

Η διάθεση των αστικών στερεών αποβλήτων είναι ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αφορούν στο περιβάλλον. Στο εργαστήριο «Διαχείρισης και Επεξεργασίας Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων» μελετήθηκε η 17-μηνια λειτουργία αντιδραστήρα αποδόμησης αστικών στερεών αποβλήτων υπό συνθήκες αερισμού και ανακυκλοφορίας διασταλαγμάτων. Μετά τη σταθεροποίηση των απορριμμάτων έγιναν αναλύσεις στο στερεό δείγμα. Για τον προσδιορισμό του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου και του ρυθμού βιοαποικοδόμησης των απορριμμάτων, πραγματοποιήθηκαν εποχικά τεστ αναπνοής. Σε αυτά τα τεστ μελετήθηκε η κατανάλωση οξυγόνου(O_2) και η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και μεθανίου(CH_4).

Η εξέταση του στερεού δείγματος έγινε για τον προσδιορισμό της σύστασης και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των απορριμμάτων. Ο προσδιορισμός της σύστασης έγινε με τη στοιχειακή ανάλυση. Επίσης προσδιορίστηκαν η υγρασία, η τέφρα και η πτητική ύλη.

Στα πλαίσια της εξέτασης του στερεού δείγματος πραγματοποιήθηκαν τεστ εκχύλισης. Τα τεστ που έγιναν είναι: 1) εκχύλιση με νερό σύμφωνα με τη μέθοδο DIN 38414-S4(DEV S4), 2) εκχύλιση με NH_4NO_3 σύμφωνα με τη μέθοδο DIN 19730, 3) η pH-stat κάτω από ρυθμιζόμενες συνθήκες pH.

Σε αυτή τη μελέτη παρουσιάζονται λεπτομερώς τα αποτελέσματα των πειραμάτων που έγιναν. Τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν οδηγός για μετέπειτα πειράματα που θα γίνουν πάνω στο συγκεκριμένο αντικείμενο μελέτης.

Abstract

The disposal of Municipal Solid Waste is one of the most important problem concerning the environment. In the Laboratory of Toxic & Hazardous Waste Management of the Department of Environmental Engineering at the Technical University of Crete had been studied the function of an aerobic bioreactor for 17 months with leachate recirculation. After the stabilization of the waste solid samples were analyzed. Respiration tests were conducted for the definition of the consumption rate of oxygen and the biodegradation rate of solid waste. In these tests the consumption of oxygen and the production of carbon dioxide and methane were estimated.

The main purpose of this survey was the identification of the waste composition and the chemical and physical characterisation of the solid samples. The definition of the composition had been achieved through the elemental analysis. Additionally humidity and incineration ash were estimated.

As far as the analysis of the solid sample is concerned leaching tests were conducted. These leaching tests are: 1) The elution with water according to DIN 38414-S4 (DEV S4), 2) The extraction by ammonia nitrate according to DIN 19730 and 3) The pH-static-test under fixed pH conditions.

The results of the experiments that had been conducted presented analytically in this study. The certain results can be used as a guide for future studies at the same scientific field.

Περιεχόμενα

Περίληψη	i
Abstract.....	ii
Περιεχόμενα Πινάκων.....	viii
Περιεχόμενα Διαγραμμάτων.....	xi
Περιεχόμενα Εικόνων	xii
1 Εισαγωγή	1
2 Αστικά Στερεά Απόβλητα.....	2
2.1 Ορισμός Αστικών Στερεών Αποβλήτων.....	2
2.2 Παραγωγή Αστικών Στερεών αποβλήτων	4
2.2.1 Διαχείριση Αποβλήτων	4
2.2.2 Παραγόμενες ποσότητες Αστικών Στερεών Αποβλήτων	4
2.3 Σύνθεση Αστικών Στερεών Αποβλήτων.....	6
2.4 Φυσικά Χαρακτηριστικά Αστικών Στερεών Αποβλήτων.....	6
2.4.1 Πυκνότητα και Εδικό Βάρος	7
2.4.2Υγρασία, Υδροαπορροφητικότητα και Υδραυλική Αγωγιμότητα	8
2.4.2Μέγεθος και Κατανομή Μεγέθους Τεμαχίων	10
2.5Χημικά Χαρακτηριστικά των Αστικών Στερεών Αποβλήτων.....	11
2.5.1Ομαδοποίηση Χημικών Ενώσεων	11
2.5.2Ανάλυση καταλληλότητας για Καύση	12
2.5.3Στοιχειακή Ανάλυση	12
2.5.4 Θερμογόνος Δύναμη	13
2.6 Βιολογικά χαρακτηριστικά των ΑΣΑ.....	15
2.6.1Βιοαποδοσιμότητα.....	16
2.6.2 Παραγωγή Οσμών.....	16
2.6.3 Ανάπτυξη εντόμων.....	16
2.7 Επικίνδυνα Υλικά στα Αστικά Στερεά Απόβλητα	16
3 Βασικές Αρχές Βιοαερισμού.....	18
3.1 Μικροβιακές διεργασίες που επηρεάζουν τον βιοαερισμό.....	18
3.1.1 Μικροβιακή κινητική.....	18
3.2 Περιβαλλοντικές παράμετροι που επηρεάζουν τις μικροβιακές διεργασίες.....	19

3.2.1 Η συγκέντρωση του ρύπου.....	20
3.2.2 Η διαθεσιμότητα και το είδος των δεκτών ηλεκτρονίων	20
3.2.3 Περιεχόμενη υγρασία.....	21
3.2.4 Η διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών	21
3.2.5 Το pH του εδάφους	22
3.2.6 Η θερμοκρασία του εδάφους.....	23
3.3 Φυσικές διεργασίες που επηρεάζουν τον βιοαερισμό	24
3.3.1 Διαπερατότητα του εδάφους	24
3.3.2 Κατανομή του ρύπου	25
3.3.3 Ακτίνα επίδρασης του οξυγόνου	26
3.4 Υλοποίηση βιοαερισμού	27
3.4.1 Πραγματοποίηση των in situ τεστ αναπνοής.....	27
3.4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τους ρυθμούς βιοαποικοδόμησης.....	29
3.5 Ο Βιοαντιδραστήρας-XYTA.....	30
3.5.1 Εισαγωγή.....	30
3.5.2 Διαφορές που παρουσιάζονται σε ένα XYTA και σε ένα βιοαντιδραστήρα XYTA	30
3.5.3 Είδη βιοαντιδραστήρων στερεών αποβλήτων σύμφωνα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες.....	32
4 Εκχύλιση.....	34
4.1 Θεωρητικό μέρος.....	34
4.2 Μέθοδος εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE)	34
4.3 Εκχύλιση κατ'αντιρροή	34
4.4 Τεστ εκχύλισης.....	35
4.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τις μεθόδους εκχύλισης	36
4.5.1 Φυτικοχημικοί και βιολογικοί παράγοντες.....	36
4.5.1.1 Ο λόγος υγρού-στερεού.....	36
4.5.1.2 pH.....	37
4.5.1.3 Το δυναμικό οξειδοαναγωγής.....	37
4.5.1.3 Διαλύτης	38
4.5.1.4 Φυτικοχημικά χαρακτηριστικά των υλικών.....	38
4.6 Γενική μεθοδολογία Τεστ εκχύλισης.....	38

5 Πειραματικό μέρος.....	40
5.1 Εργαστηριακός Βιοαντιδραστήρας Αστικών Στερεών Αποβλήτων.....	40
5.2 Περιγραφή Βιοαντιδραστήρα.....	40
5.3 Εξοπλισμός.....	41
5.3.1 Συσκευή καταγραφής υγρασίας-θερμοκρασίας.....	41
5.3.2 Αισθητήρας υγρασίας	41
5.3.3 Αισθητήρας θερμοκρασίας.....	41
5.3.4 Ροόμετρο-όργανο μέτρησης παροχής αέρα.....	42
5.3.5 Αντλία για την ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων	42
5.3.6 Αναλυτής Αερίου	42
5.4 Τεστ Αναπνοής.....	42
5.4.1 Διεξαγωγή τεστ Αναπνοής-Διαδικασία που ακολουθήθηκε.....	42
5.5 Ανάλυση στερεού δείγματος.....	43
5.5.1 Διαδικασία συλλογής στερεού δείγματος	43
5.6 Εργαστηριακές αναλύσεις της σύνθεσης των Αστικών Στερεών Αποβλήτων .	44
5.6.1 Εισαγωγή.....	44
5.6.2 Περιγραφή συσκευών	44
5.6.3 Προσεγγιστική ανάλυση	44
5.7 Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων στερεού δείγματος.....	46
5.8 Ανάλυση Στερεού Δείγματος-Μέθοδος Εκχύλισης [DIN38414(DEVS4)]	46
5.8.1 Σκοπός μεθόδου.....	46
5.8.2 Υλικά και συσκευές	46
5.8.3 Αναλυτική Διαδικασία της μεθόδου	47
5.8.3.1 Μετρήσεις υγρού δείγματος προερχόμενου από μέθοδο(DIN38414)	47
5.8.3.2 Προσδιορισμός τοξικότητας υγρού δείγματος	49
5.8.3.2.1 Σκοπός του τεστ τοξικότητας	49
5.8.3.2.2 Θεωρητικό μέρος	49
5.8.3.2.3 Υλικά και συσκευές	51
5.8.3.2.4 Μέθοδος προσδιορισμού τοξικότητας:	51
5.8.3.2.5 Πειραματική διαδικασία:	51
5.9 Μέθοδος Εκχύλισης [DIN19730(NH ₄ NO ₃ -extraction)].....	53
5.9.1 Σκοπός μεθόδου.....	53
5.9.2 Υλικά και συσκευές	53
5.9.3 Αναλυτική Διαδικασία μεθόδου	53

5.10 Μέθοδος Εκχύλισης pH-stat	54
5.10.1 Σκοπός μεθόδου	54
5.10.2 Υλικά και συσκευές	54
5.10.3 Προετοιμασία δείγματος	55
5.10.4 Αναλυτική Διαδικασία μεθόδου	55
6 Πειραματικά Αποτελέσματα	58
6.1 Υπολογισμός Μοριακού τύπου	58
6.2 Τεστ Αναπνοής	60
6.3 Υγρασία	63
6.4 Τέφρα	64
6.6 Στοιχειακή ανάλυση	64
6.8 Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων στερεού ξηρού δείγματος	65
6.9 Μέθοδος Εκχύλισης (DEV S4)	67
6.9.1 Προσδιορισμός Cl^- , SO_4^{2-} , ολικό άζωτο, ολικός φώσφορος, NO_3^- , NH_4^+ ..	67
6.9.2 Προσδιορισμός Τοξικότητας	69
6.9.3 Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων	71
6.10 Μέθοδος Εκχύλισης (NH_4NH_3 -extraction)	72
6.10.1 Προσδιορισμός Cl^- , SO_4^{2-} , ολικό άζωτο, ολικός φώσφορος, NO_3^- , NH_4^+	72
6.10.2 Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων	74
6.11 Μέθοδος Εκχύλισης (pH-stat)	75
6.11.1 Μετρήσεις pH	75
6.11.2 Προσδιορισμός Cl^- , SO_4^{2-} , ολικό άζωτο, ολικός φώσφορος, NO_3^- , NH_4^+	76
6.11.3 Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων	77
6.12 Σύγκριση Μεθόδων Εκχύλισης	78
7 Συμπεράσματα-Προτάσεις	81
7.1 Συμπεράσματα	81
7.2 Προτάσεις	83
8 Βιβλιογραφία	84
8.1 Ελληνική Βιβλιογραφία	84
8.2 Διεθνής Βιβλιογραφία	85

Παράρτημα Ι	87
Παράρτημα ΙΙ.....	96

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 2- 1:Αστικά Στερεά Απόβλητα (Παναγιωτακόπουλος 2002).....	3
Πίνακας 2- 2: Σύνθεση Οικιακών Στερεών Αποβλήτων(μέσες τιμές,% κατά βάρος) στους ΟΤΑ της χώρας 1997(Παναγιωτακόπουλος 2002)	6
Πίνακας 2- 3:Ειδικό βάρος Αστικών Στερεών Αποβλήτων(Παναγιωτακόπουλος,2002)	7
Πίνακας 2- 4:Ποσοστά Υγρασίας στα Αστικά Στερεά Απόβλητα(Παναγιωτακόπουλος,2002).....	9
Πίνακας 2- 5:Ταξινόμηση μεγέθους Αστικών Στερεών Αποβλήτων (Παναγιωτακόπουλος,2002).....	11
Πίνακας 2- 6:Ανάλυση Καταλληλότητας Αστικών Στερεών Αποβλήτων (Παναγιωτακόπουλος,2002).....	12
Πίνακας 2- 7: Στοιχειακή Ανάλυση των συστατικών Αστικών Στερεών Αποβλήτων (Παναγιωτακόπουλος,2002).....	13
Πίνακας 2- 8: Χαρακτηριστικά Θερμικής Επεξεργασίας Αστικών Στερεών Αποβλήτων (Παναγιωτακόπουλος,2002)	15
Πίνακας 5- 1: Σύσταση Αποβλήτων που περιέχονται στον βιοαντιδραστήρα(Μακρυπόδης,2005).....	41
Πίνακας 5- 2 : Παράμετροι που επηρεάζουν τα <i>Daphnia Magna</i>	51
Πίνακας 5- 3: Γενικά Χαρακτηριστικά των τριών τεστ εκχύλισης	57
Πίνακας 6- 1: Στοιχειακή Ανάλυση Στερεών Αστικών Αποβλήτων από Μουζουρά Χανίων (Μύρκου ,2006)	58
Πίνακας 6- 2: Ξηρό βάρος των συστατικών	58
Πίνακας 6- 3: kg C, H, O, N, S, Τέφρα.....	59
Πίνακας 6- 4: kg κάθε στοιχείου με νερό και χωρίς νερό	59
Πίνακας 6- 5: moles των στοιχείων με νερό και χωρίς νερό	60
Πίνακας 6- 6.....	60
Πίνακας 6- 7.....	60

Πίνακας 6- 8: Επικρατούσες συνθήκες κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των τεστ αναπνοής	62
Πίνακας 6- 9: Ρυθμός κατανάλωσης O ₂ και ρυθμός βιοαποικοδόμησης.....	63
Πίνακας 6- 10: Αποτελέσματα προσδιορισμού % τέφρα.....	64
Πίνακας 6- 11: Αποτελέσματα προσδιορισμού πτητικής ύλης	64
Πίνακας 6- 12: Αποτελέσματα Στοιχειακής Ανάλυσης	65
Πίνακας 6- 13: Περιεκτικότητα Μετάλλων σε κομπόστ της Μινενσότας (Mano,2003)	66
Πίνακας 6- 14: Limit Values for good Solid quality(Mano,2003).....	66
Πίνακας 6- 15: Metal Method Detection limits for Optima 3000 DVICP	67
Πίνακας 6- 16: Ευρωπαϊκά όρια βαρέων μετάλλων σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/EC για απορρίμματα	72
Πίνακας 6- 17: Μετρήσεις pH τη χρονική στιγμή to+44h	75
Πίνακας 6- 18: Μετρήσεις pH τη χρονική στιγμή to+48h	75
Πίνακας I- 1: Μετρήσεις τεστ αναπνοής Άνοιξη 2005	87
Πίνακας I- 2 : Μετρήσεις τεστ αναπνοής Καλοκαίρι 2005	88
Πίνακας I- 3 :Μετρήσεις τεστ αναπνοής Φθινόπωρο 2005.....	89
Πίνακας I- 4 : Μετρήσεις τεστ αναπνοής Χειμώνα 2006.....	90
Πίνακας I- 5 : Μετρήσεις Βαρέων μετάλλων στερεού δείγματος	91
Πίνακας I- 6 : Μετρήσεις μεθόδου DEV S4.....	91
Πίνακας I- 7: Μετρήσεις πρώτου τεστ τοξικότητας	91
Πίνακας I- 8 : Μετρήσεις δεύτερου τεστ τοξικότητας.....	92
Πίνακας I- 9: Ποσοστό θανάτωσης στο πρώτο τεστ τοξικότητας	92
Πίνακας I- 10 : Ποσοστό θανάτωσης δεύτερου τεστ τοξικότητας	92
Πίνακας I- 11: Μετρήσεις βαρέων Μετάλλων –μέθοδοςDEV S4.....	93
Πίνακας I- 12 : Μετρήσεις NH ₄ NO ₃ -extraction	93
Πίνακας I- 13 : Μετρήσεις τυφλού δείγματος μεθόδου NH ₄ NO ₃ -extraction.....	93
Πίνακας I- 14 : Μετρήσεις βαρέων μετάλλων μεθόδου NH ₄ NO ₃ -extraction	93
Πίνακας I- 15: Μετρήσεις μεθόδου pH-stat με συγκέντρωση σε mg/l.....	94
Πίνακας I- 16 : Μετρήσεις μεθόδου pH-stat με συγκέντρωση σε mg/kg	94
Πίνακας I- 17: Μετρήσεις τυφλών δειγμάτων μεθόδου pH-stat.....	94

Πίνακας I- 18: Μετρήσεις βαρέων μετάλλων μεθόδου pH-stat με συγκέντρωση mg/l	94
Πίνακας I- 19 : Μετρήσεις βαρέων μετάλλων μεθόδου pH-stat με συγκέντρωση mg/kg	95

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 6-1: Τεστ Αναπνοής Απρίλιος 2005	61
Διάγραμμα 6-2: Τεστ Αναπνοής Αύγουστος 2005	61
Διάγραμμα 6-3: Τεστ Αναπνοής Νοέμβριος 2005	62
Διάγραμμα 6-4: Τεστ Αναπνοής Φεβρουάριος 2006	62
Διάγραμμα 6-5: Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων στερεού δείγματος	66
Διάγραμμα 6- 6: μετρήσεις μεθόδου DEV S4	68
Διάγραμμα 6- 7: Τεστ τοξικότητας για το πρώτο δείγμα	69
Διάγραμμα 6- 8: Τεστ τοξικότητας για το δεύτερο δείγμα	70
Διάγραμμα 6- 9: Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων μεθόδου DEV S4	71
Διάγραμμα 6-10: Μετρήσεις Μεθόδου (NH_4NH_3)	73
Διάγραμμα 6-11: Μετρήσεις NO_3^- , NH_4^+ , P μεθόδου NH_4NO_3	73
Διάγραμμα 6- 12: Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων μεθόδου NH_4NO_3	74
Διάγραμμα 6-13: Μετρήσεις Cl^- , SO_4^{+2} μεθόδου pH-stat	76
Διάγραμμα 6-14: Μετρήσεις P, NO_3^- , NH_4^{+2} μεθόδου pH-stat	76
Διάγραμμα 6- 15: Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων μεθόδου pH-stat	78
Διάγραμμα 6-16 : Μετρήσεις SO_4^{-2} , Cl^- , P για όλες τις μεθόδους εκχύλισης	79
Διάγραμμα 6-17: Μετρήσεις βαρέων μετάλλων για όλες τις μεθόδους	79

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 3-1: Συσχέτιση μεταξύ του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου και του εδαφικού pH (Μακρυπόδης,2005).....	23
Εικόνα 3- 2: Σχηματική απεικόνιση βιοαντιδραστήρα Στερεών Αποβλήτων	31
Εικόνα 3- 3: Απεικόνιση αερόβιου βιοαντιδραστήρα απορριμμάτων(EPA ,2002).....	32
Εικόνα 3- 4:Σχηματική απεικόνιση αναερόβιου βιοαντιδραστήρα απορριμμάτων(EPA,2002)	33
Εικόνα 3- 5: Σχηματική απεικόνιση υβριδικού βιοαντιδραστήρα απορριμμάτων (EPA,2002).....	33
Εικόνα II-1: Εργαστηριακός βιοαντιδραστήρας	96
Εικόνα II-2: Δειγματοληψία στερεού δείγματος.....	96
Εικόνα II- 3: Εσωτερικό αντιδραστήρα.....	97
Εικόνα II-4: Εσωτερικό αντιδραστήρα	97
Εικόνα II-5: Στερεό δείγμα αμέσως μετά τη δειγματοληψία	98
Εικόνα II-6: Στερεό δείγμα αμέσως μετά τη δειγματοληψία	98
Εικόνα II-7: Διαχωρισμός και τεμαχισμός δείγματος	99
Εικόνα II-8: Ξηρό δείγμα στον ξηραντήρα	99

1 Εισαγωγή

Οι χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) καθώς επίσης και οι διεργασίες που συμβαίνουν στους χώρους αυτούς αποτελούν αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνών. Οι έρευνες αυτές έχουν συμβάλει σημαντικά ώστε να γίνουν μεγάλα άλματα στον τομέα διαχείρισης Αστικών Στερεών Αποβλήτων.

Η διαχείριση των Αστικών Στερεών Αποβλήτων είναι ένα από τα σημαντικότερα σημερινά προβλήματα που αφορούν το περιβάλλον, λόγω της αυξανόμενης παραγωγής Αστικών Στερεών Αποβλήτων και της ανεξέλεγκτης διάθεσής τους. Για τη σωστή διαχείριση των Αστικών Στερεών Αποβλήτων απαραίτητη προϋπόθεση είναι η γνώση της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης των αποβλήτων.

Στα πλαίσια μελέτης για τους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων και του προβλήματος διάθεσης των αποβλήτων, πραγματοποιήθηκε ένας εργαστηριακός βιοαντιδραστήρας αποδόμησης αποβλήτων στο χώρο του « Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων » του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η λειτουργία του συγκεκριμένου βιοαντιδραστήρα ήταν 17 μήνες. Στα πλαίσια του πειράματος ο βιοαντιδραστήρας ανοίχτηκε και συλλέχθηκε δείγμα από τη στερεοποιημένη απορριμματική μάζα. Το στερεό δείγμα αναλύθηκε.

Στόχος της μελέτης είναι η κατανόηση των διεργασιών που συμβαίνουν στον βιοαντιδραστήρα. Καθώς επίσης και η συλλογή στοιχείων για την ανάλυση Αστικών Στερεών Αποβλήτων μετά από την αποδόμησή τους.

Ο αναγνώστης διαβάζοντας αυτήν την εργασία εισάγεται στον ορισμό των αστικών στερεών αποβλήτων, καθώς και στα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά τους (κεφ2). Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στον βιοαερισμό εδαφών (κεφ3). Στο ίδιο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στον Βιοαντιδραστήρα -ΧΥΤΑ και στα είδη αυτού του αντιδραστήρα. Έπειτα εισάγεται η έννοια της εκχύλισης (κεφ4). Στην συνέχεια έχουμε την περιγραφή του εργαστηριακού αντιδραστήρα και της μεθόδου ανάλυσης αερίων εκπομπών (κεφ5). Στο κεφάλαιο 5 γίνεται περιγραφή του τρόπου δειγματοληψίας του στερεού δείγματος και των διαδικασιών που ακολουθήθηκαν για τα πειράματα. Στο κεφάλαιο 6 έχουμε τα πειραματικά αποτελέσματα. Στο κεφάλαιο 7 έχουμε τα συμπεράσματα και τις προτάσεις. Οι πίνακες των αποτελεσμάτων βρίσκονται στο παράρτημα Ι και το φωτογραφικό υλικό στο παράρτημα ΙΙ.

2 Αστικά Στερεά Απόβλητα

2.1 Ορισμός Αστικών Στερεών Αποβλήτων

Στερεά απόβλητα είναι τα στερεά ή ημιστερεά υλικά τα οποία δεν έχουν καμία αξία για τους κατόχους τους , ώστε αυτοί να συνεχίσουν να υφίστανται τη δαπάνη ή το βάρος για τη διατήρησή τους. Δηλαδή το κόστος απόρριψης είναι μικρότερο από το κόστος διατήρησής τους.

Τα στερεά απόβλητα είναι αποτέλεσμα των δραστηριοτήτων των νοικοκυριών (οικιακά στερεά απόβλητα), των βιομηχανικών εγκαταστάσεων (βιομηχανικά στερεά απόβλητα), των εμπορικών εγκαταστάσεων (εμπορικά στερεά απόβλητα), των γεωργικών (γεωργικά στερεά απόβλητα) και των εξορυκτικών δραστηριοτήτων .

Στην οδηγία 1999/31/EK, ως αστικά απόβλητα ορίζονται τα οικιακά απόβλητα καθώς και άλλα απόβλητα, τα οποία, λόγω της φύσης ή σύνθεσης τους, είναι παρόμοια με τα οικιακά.

Ο Ευρωπαϊκός κατάλογος Αποβλήτων που διαμορφώθηκε το 1993 όρισε τελικά τι είναι και τι δεν είναι αστικό στερεό απόβλητο. Στον Πίνακα 2-1 φαίνονται οι συνήθεις πηγές και τα είδη των αστικών στερεών αποβλήτων.

Πίνακας 2- 1:Αστικά Στερεά Απόβλητα (Παναγιωτακόπουλος 2002)

Χαρακτηρισμός Πηγής Αποβλήτων	Τυπικές Δραστηριότητες ή Εγκαταστάσεις όπου παράγονται	Τύποι και συστατικά Αποβλήτων
Οικιακά Απόβλητα	Κατοικίες, Πολυκατοικίες	Τροφικά υπολείμματα, ζυμώσιμα, Χαρτόνια, Πλαστικά, Υφάσματα, Δέρματα, Ξύλα Απόβλητα Κήπων, Γυαλιά, Μέταλλα, Τέφρα, Ογκώδη Αντικείμενα, Επικίνδυνα/τοξικά οικιακά απόβλητα, Ηλεκτρικά είδη/συσκευές κτλ
Εμπορικά Απόβλητα	Καταστήματα, Εστιατόρια, Γραφεία, Ξενοδοχεία, Μικρές Βιοτεχνίες, Τυπογραφεία, Συνεργεία, Ελαφριά Βιομηχανία, κτλ	Χαρτιά, Χαρτόνια, Πλαστικά, Ξύλα, Τροφικά Υπολείμματα, Γυαλιά, Μέταλλα, Ειδικά απόβλητα (ηλεκτρικές συσκευές, άλλες συσκευές, επικίνδυνα/τοξικά απόβλητα, κτλ)
Απόβλητα Ιδρυμάτων	Σχολεία, Νοσοκομεία, Διοικητήρια, κτλ (δεν περιλαμβάνονται τα μολυσματικά απόβλητα)	Χαρτιά, Χαρτόνια, Πλαστικά, Ξύλα, Τροφικά Υπολείμματα, Γυαλιά, Μέταλλα, Ειδικά απόβλητα (ηλεκτρικές συσκευές, άλλες συσκευές, επικίνδυνα/τοξικά απόβλητα, κτλ)
Απόβλητα Κατασκευών και Κατεδαφίσεων	Νέες κατασκευές κτιρίων, δρόμων, κτλ, Κτεδαφίσεις	Ξύλα, σκυρόδεμα, Τούβλα, Καλώδια, Μέταλλα, Χώμα, Πέτρες, κτλ
Απόβλητα Καθαρισμού Κοινοχρήστων χώρων	Καθαρισμός Οδών, Πάρκων, Παραλίων Χώρων, Χώρων Αναψυχής	Σκουπίδια, ξύλα, Κλαδιά κτλ
Απόβλητα Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Αποβλήτων	Καύση Αποβλήτων, Βιολογικοί Καθαρισμοί, Σηπτικές Δεξαμενές κτλ	Τέφρα, Ιλύς (λυματολάσπη)

Παρακάτω ακολουθεί κατηγοριοποίηση των αστικών στερεών αποβλήτων, όπως προκύπτει από σειρά δειγματοληψιών και αναλύσεων. Αυτή η κατηγοριοποίηση περιλαμβάνει τις παρακάτω κατηγορίες:

- **Ζυμώσιμα:** τροφικά υπολείμματα και απόβλητα κήπου.
- **Χαρτί:** όλα τα είδη χαρτιών και χαρτονιών που προέρχονται κυρίως από έντυπο υλικό και συσκευασίες προϊόντων.
- **Γυαλί:** Η διαχείριση αποβλήτου γυαλιού στη χώρα μας πάσχει κυρίως από την έλλειψη υαλουργιών, κυρίως σε περιοχές μακριά από την Αττική. Απαντάται ο διαχωρισμός σε λευκό, καφέ και πράσινο γυαλί, όσον αφορά την ανακύκλωση, καθώς η παραγωγή καφέ και λευκού γυαλιού απαιτεί υαλότριμμα μόνο του ίδιου χρώματος.

- **Μέταλλα:** το σύνολο των μεταλλικών υλικών που απαντώνται στα απορρίμματα.
- **Πλαστικό:** σύνολο πολυμερών απορριμμάτων. 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.λ.π.).
- **Λοιπά:** Στο κλάσμα αυτό καταλήγουν τα υλικά εκείνα που δε μπορούν να ταξινομηθούν σε καμιά από τις άλλες κατηγορίες.

2.2 Παραγωγή Αστικών Στερεών αποβλήτων

2.2.1 Διαχείριση Αποβλήτων

Η διαχείριση αποβλήτων περιλαμβάνει τις δραστηριότητες προσωρινής αποθήκευσης, συλλογής, μεταφοράς, μεταφόρτωσης, επεξεργασίας, αξιοποίησης, επανα-χρησιμοποίησης και τελικής διάθεσης σε φυσικούς αποδέκτες. Σε αυτές τις δραστηριότητες περιλαμβάνεται επίσης η εποπτεία των εργασιών και η φροντίδα των χώρων διάθεσης.

Οι ποσότητες που παράγονται ανά περίοδο (μέρα, έτος) σε μια περιοχή (πόλη, νόμο, περιφέρεια), όπως και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά είναι τα πλέον βασικά στοιχεία για αποτελεσματική διαχείριση.

2.2.2 Παραγόμενες ποσότητες Αστικών Στερεών Αποβλήτων

Οι ποσότητες των οικιακών αποβλήτων αλλά και των αστικών στερεών αποβλήτων εκφράζονται σε μονάδες βάρους ανά κάτοικο ανά ημέρα (kg/άτομο/ημέρα), κυρίως διότι, με βάση την τιμή αυτή, μπορούν να εκτιμηθούν περιοδικές ποσότητες για διάφορα μεγέθη πληθυσμών και για διαφορετική διάρκεια χρονικών περιόδων. Στην Ελλάδα (2002) εκτιμάται ότι σε χωριά με πληθυσμό κάτω των 2000 κατοίκων, η μέση (σε ετήσια βάση) παραγωγή αστικών (οικιακών και εμπορικών) είναι από 0.6-0.8kg/άτομο/ημέρα. Σε πόλεις μέχρι 100000 κατοίκων, η μέση παραγωγή είναι από 0.8-1.2kg/άτομο/ημέρα. Σε μεγαλύτερες πόλεις η μέση παραγωγή για όλη την πόλη εκτιμάται από 1.2-1.4kg/άτομο/ημέρα. Μέσα στην ίδια

πόλη, η παραγωγή μπορεί να έχει διαφορά από συνοικία σε συνοικία. (Παναγιωτακόπουλος, 2002)

2.2.3 Προβλέψεις Ποσοτικών και ποιοτικών Χαρακτηριστικών

Για την εκτίμηση των ποσοτήτων των οικιακών αποβλήτων σε χρόνο N ετών χρησιμοποιούμε τον τύπο :

$$\sum_{i=1}^N = w_i \cdot P_i \quad (2.1)$$

όπου: w_i = μέση παραγόμενη ποσότητα αστικών στερεών αποβλήτων στο έτος i

P_i = πληθυσμός στο έτος i

$w_i \cdot P_i$ = μέση ποσότητα αστικών αποβλήτων στο έτος i

Για τον υπολογισμό του μελλοντικού πληθυσμού χρησιμοποιούνται μαθηματικά μοντέλα όπως το εκθετικό που δίνεται από τον τύπο:

$$P_k = P_0 \left(1 + \frac{r}{100}\right)^k \quad (2.2)$$

όπου: P_0 = αρχικός πληθυσμός

r = η ανά περίοδο % αύξηση

k = ο αριθμός των περιόδων

P_k = ο πληθυσμός μετά από k περιόδους

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των αστικών στερεών αποβλήτων είναι οι παρακάτω:

1. Το νοικοκυριό (βιοτικό επίπεδο, οι καταναλωτικές συνήθειες, ο τρόπος ζωής, το μέγεθος του νοικοκυριού, η συχνότητα συλλογής κ.α)
2. Το γεωγραφικό διαμέρισμα (το μέγεθος του διαμερίσματος, η τουριστική κίνηση, τα συστήματα θέρμανσης κατοικιών, τα πολεοδομικά χαρακτηριστικά, η διευκόλυνση που παρέχεται από το φορέα συλλογής.
3. Μακροοικονομία (το Ακαθάριστο Εγχώριο Προϊόν, το οικογενειακό εισόδημα, κ.ά)
4. Τα προϊόντα (τα υλικά παραγωγής, η συσκευασία, η διάρκεια ζωής και χρήσης κ.ά)

2.3 Σύνθεση Αστικών Στερεών Αποβλήτων

Η σύνθεση των οικιακών στερεών αποβλήτων στη χώρα μας παρουσιάζεται στον Πίνακα 2-2

Πίνακας 2- 2: Σύνθεση Οικιακών Στερεών Αποβλήτων(μέσες τιμές,% κατά βάρος) στους ΟΤΑ της χώρας 1997(Παναγιωτακόπουλος 2002)

	Διακύμανση Μέσων Τιμών		Τυπική Τιμή	
Συστατικά Υλικά στα Οικιακά Στερεά Απόβλητα	Πληθυσμός Ο.Τ.Α>10000	Πληθυσμός Ο.Τ.Α<10000	Πληθυσμός Ο.Τ.Α>10000	Πληθυσμός Ο.Τ.Α<10000
<u>Οργανικά Υλικά</u>				
Τροφικά Υπολείμματα	35-60	50-75	46	62
Χαρτί,Χαρτόνι	15-25	12-20	20	16
Πλαστικά	7-15	3-10	8.5	7
Υφάσματα,Λαστιχα Δέρματα,Ξύλα	4-8	2-6	5.0	3
Απορρίμματα Κήπων	-	-	1.5	1
<u>Ανόργανα Υλικά</u>				
Γυαλί	2.5-16	2-12	4.5	2.5
Κουτιά Κασσιτέρου και Αλουινίου.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

2.4 Φυσικά Χαρακτηριστικά Αστικών Στερεών Αποβλήτων

Για τον καλύτερο προσδιορισμό και τη σωστή αξιολόγηση των μορφών επεξεργασίας και διάθεσης αστικών στερεών αποβλήτων πρέπει να είμαστε γνώστες των φυσικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων. Τα φυσικά χαρακτηριστικά που θα μας απασχολήσουν είναι τα παρακάτω:

- Πυκνότητα(ή ειδικό βάρος)

- υγρασία
- μέγεθος τεμαχίων
- υδροαπορροφητικότητα
- υδραυλική αγωγιμότητα

2.4.1 Πυκνότητα και Ειδικό Βάρος

Η πυκνότητα του υλικού είναι η μάζα του υλικού ανά μονάδα όγκου. Και ως ειδικό βάρος του υλικού είναι το βάρος του υλικού ανά μονάδα όγκου. Οι τιμές του ειδικού βάρους διαφοροποιούνται ανάλογα με τη φάση διαχείρισης των αποβλήτων. Στον Πίνακα 2-3 δίνονται διακυμάνσεις τιμών του ειδικού βάρους.

Πίνακας 2- 3:Ειδικό βάρος Αστικών Στερεών Αποβλήτων(Παναγιωτακόπουλος,2002)

Κατάσταση Αστικών Αποβλήτων	Ειδικό Βάρος,ρ(kg/m ³)	
	Διακύμανση Τιμών	Τυπική Τιμή
<u>Οικιακά</u>		
Σε χαλαρή κατάσταση,χωρίς επεξεργασίας	60-200	130
Μέσα στα Απορριματοφόρα(Α/Φ), συμπιεσμένα	180-450	300
Μετά την Εκκένωση τους από τα (Α/Φ),όπου είχαν συμπιεστεί	120-250	180
Εμπορικά /Βιομηχανικά	175-350	250
<u>Αστικά Στερεά Απόβλητα (οικιακά,εμπορικά,κτλ)</u>		
Στα Α/Φ,με συμπίεση	180-450	300
Στο ΧΥΤΑ, με απλή συμπίεση	300-500	450
Στο ΧΥΤΑ, με καλή συμπίεση	400-750	600
Στο ΧΥΤΑ, με πολύ καλή συμπίεση	600-1200	800
<u>Κατασκευών/Κατεδαφίσεων(αδρανή)</u>	1000-1800	1500

Όπως και το ειδικό βάρος ,έτσι και η πυκνότητα μεταβάλλεται με τις διαδοχικές φάσεις της διαχείρισης των αποβλήτων. Για να ορίσουμε το βαθμό συμπίεσης των κάδων χρησιμοποιούμε τη σχέση που ακολουθεί:

$$r = \frac{\rho_{\tau}}{\rho_{\chi}} \quad (2.3)$$

όπου: r =ο βαθμός συμπίεσης των αστικών στερεών αποβλήτων στον κάδο

ρ_{τ} = το τελικό ειδικό βάρος των αστικών στερεών αποβλήτων μετά τη συμπίεση

ρ_{χ} = το ειδικό βάρος των αστικών στερεών αποβλήτων κατά τη μεταφορά

Επίσης για να ορίσουμε το βαθμό συμπίεσης των αστικών στερεών αποβλήτων στα απορριμματοφόρα χρησιμοποιούμε την παρακάτω σχέση:

$$r = \frac{\rho_{\mu}}{\rho_{\chi}} \quad (2.4)$$

όπου: r =ο βαθμός συμπίεσης των αστικών στερεών αποβλήτων στα Α/Φ

ρ_{τ} = το τελικό ειδικό βάρος των αστικών στερεών αποβλήτων μετά τη συμπίεση

ρ_{μ} = το ειδικό βάρος των αστικών στερεών αποβλήτων σε χαλαρή συμπίεση

Οι τιμές του ρυθμού συμπίεσης κυμαίνονται από 2 έως 8.

2.4.2Υγρασία, Υδροαπορροφητικότητα και Υδραυλική Αγωγιμότητα

Για να προσδιορίσουμε την καταλληλότητα των αστικών στερεών αποβλήτων για καύση και παραγωγή ατμού και ηλεκτρικής αγωγιμότητας πρέπει να γνωρίζουμε την υγρασία. Επίσης η υγρασία παίζει σημαντικό ρόλο στην κομποστοποίηση και τη συμπεριφορά των αποβλήτων σε αναερόβιες συνθήκες. Στον Πίνακα 2-4 δίνονται ενδεικτικές τιμές υγρασίας των διαφόρων υλικών

Πίνακας 2- 4:Ποσοστά Υγρασίας στα Αστικά Στερεά Απόβλητα(Παναγιωτακόπουλος,2002)

Συστατικό Υλικό	Ποσοστό Υγρασίας(% υγρού βάρους)	
	Διακύμανση Τιμών	Τυπική τιμή
Οργανικά		
Τροφικά Υπολείματα	50-80	70
Χαρτί	4-10	6
Χαρτόνι	4-8	5
Πλαστικά	1-4	2
Υφάσματα	6-12	10
Λάστιχα	1-4	2
Δέρματα	8-12	10
Ανόργανα		
Γυαλί	1-4	2
Μη σιδηρούχα Μέταλλα	2-4	2.5
Σιδηρούχα Μέταλλα	2-6	7
Αδρανή(τέφρα,χώμα κτλ)	6-12	7
Απορρίμματα Κήπων	30-80	60
Αστικά Στερεά Απόβλητα		
Σε Α/Φ	15-40(τιμές ΗΠΑ)	20(τιμές ΗΠΑ)
Σε ΧΥΤΑ	15-40(τιμές ΗΠΑ)	25(τιμές ΗΠΑ)
Εμπορικά Απορρίμματα	10-80	20

Η υδροαπορροφητικότητα (field capacity) των αστικών στερεών αποβλήτων είναι η μέγιστη υγρασία (% επί του ξηρού βάρους) που μπορεί να συγκρατηθεί απ'αυτά σε κανονικές συνθήκες πεδίου βαρύτητας. Η υδροαπορροφητικότητα αναφέρεται και ως υδατοϊκανότητα και υδροχωρητικότητα. Η δημιουργία στραγγισμάτων ή διασταλαγμάτων ή αποπλυμάτων στο χώρο υγειονομικής ταφής αποβλήτων(ΧΥΤΑ) επηρεάζεται άμεσα από την υδροαπορροφητικότητα.. Εφόσον διασταλάγματα δημιουργούνται μόνο εάν η υγρασία υπερβεί την υδροαπορροφητικότητα. Η υδροαπορροφητικότητα εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες:

- Ο βαθμός συμπίεσης των αποβλήτων και η έκταση
- Ο βαθμός που έχει προχωρήσει η βιοαποικοδόμηση των οργανικών

Για τα συμπιεσμένα αστικά στερεά απόβλητα αναφέρονται τιμές από 50-60%

Ένα μέτρο της ταχύτητας με την οποία το νερό διαπερνά το υλικό είναι η υδραυλική αγωγιμότητα. Ο προσδιορισμός της υδραυλικής αγωγιμότητας γίνεται εργαστηριακά κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πιεζομετρικού ύψους. Η υδραυλική αγωγιμότητα σχετίζεται με τη διαπερατότητα(permeability) των αστικών στερεών αποβλήτων και δίνεται από τον τύπο:

$$K = k \times \rho \times g \times \mu \quad (2.7)$$

όπου: K=το μέτρο της υδραυλικής αγωγιμότητας(m/sec)

k=ειδική διαπερατότητα ή απλώς διαπερατότητα του υλικού(m²)

ρ=πυκνότητα νερού(kg/ m³)

μ=δυναμικό ιξώδες(kg/[m/sec])

g=επιτάχυνση της βαρύτητας(m/sec²)

Η ειδική διαπερατότητα k εξαρτάται από τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Το πορώδες
- Την κοκκομετρία
- Την πολυπλοκότητα των πόρων των αποβλήτων και
- Την ειδική επιφάνεια

Για τα αστικά στερεά απόβλητα στο ΧΥΤΑ, οι τιμές του k κυμαίνονται από 10⁻¹² έως 10⁻¹¹ m² στην κάθετη κατεύθυνση και είναι περίπου 10⁻¹⁰ m² στην οριζόντια κατεύθυνση[Tchobanoglous,1993].

2.4.2Μέγεθος και Κατανομή Μεγέθους Τεμαχίων

Η κοκκομετρία (μέγεθος των τεμαχίων) των αστικών στερεών αποβλήτων είναι παράγοντας που επηρεάζει την διαδικασία της καύσης, της συμπίεσης, της κομποστοποίησης, της μηχανικής διαλογής και της ανάκτησης των υλικών.

Ο προσδιορισμός του μεγέθους των τεμαχίων και η κατανομή τους εξαρτάται από τη δυνατότητα των τεμαχίων να περάσουν από κόσκινα με ανοίγματα συγκεκριμένων διαστάσεων. Στον Πίνακα 2-5 έχουμε τη παρακάτω κατανομή και ταξινόμηση ανά μέγεθος υλικών για τα αστικά στερεά απόβλητα.

Πίνακας 2- 5:Ταξινόμηση μεγέθους Αστικών Στερεών Αποβλήτων (Παναγιωτακόπουλος,2002)

Κατηγορία	Διακύμανση Μεγέθους(mm)	Διακύμανση Ποσοστού(%)
I	0-40	12-35
II	40-120	35-43
III	Πάνω από 120	30-40

2.5Χημικά Χαρακτηριστικά των Αστικών Στερεών Αποβλήτων

Οι χημικές ιδιότητες των αστικών στερεών αποβλήτων επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα και την επιτυχία των μεθόδων επεξεργασίας και διαχείρισης των αποβλήτων. Ιδιαίτερα η καύση και η κομποστοποίηση επηρεάζονται άμεσα από τις χημικές ιδιότητες και τη χημική σύνθεση των αστικών στερεών αποβλήτων.

Ο προσδιορισμός των χημικών χαρακτηριστικών γίνεται με τους παρακάτω τρόπους;

- Η αναγνώριση διαφόρων γενικών ομάδων χημικών ενώσεων και η εκτίμηση των ποσοστών τους στη σύνθεση των αστικών στερεών αποβλήτων
- Στοιχειακή ανάλυση
- Η ανάλυση που αφορά στα χαρακτηριστικά που καθορίζουν την καταλληλότητα των αστικών στερεών αποβλήτων ως καύσιμο
- Η εκτίμηση της θερμογόνου δύναμης ή του ενεργειακού περιεχομένου

2.5.1Ομαδοποίηση Χημικών Ενώσεων

Οι κύριες ομάδες είναι οι εξής:

- Λιπίδια (λίπη, έλαια, κτλ),με χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και υψηλή θερμογόνο δύναμη(περίπου 40000kj/kg)
- Υδατάνθρακες (σάκχαρα, άμυλο, κτλ) με μεγάλη διαλυτότητα στο νερό και υψηλό ρυθμό βιοαποικοδόμησης
- Φυσικές και τεχνητές ίνες (crude fiders), όπως τα υφάσματα και τα δέρματα
- Πρωτεΐνες
- Συνθετικά Οργανικά Υλικά, που είναι τα πλαστικά ,τα οποία βιοαποδομούνται δύσκολα και έχουν υψηλή θερμογόνο δύναμη (περίπου 53000kj/kg)
- Ανόργανα Υλικά, όπως γυαλιά, μέταλλα, κεραμικά, χώμα και τέφρα

2.5.2 Ανάλυση καταλληλότητας για Καύση

Για τον προσδιορισμό των αστικών στερεών αποβλήτων ως καύσιμο (Tchobanoglous, 1993) πρέπει να υπολογίσουμε τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Υγρασία (βλ 2.4.2)
- Τέφρα (υπόλειμμα της ανοικτής καύσης ή υλικό που δε καίγεται, προσθέτει βάρος αλλά μειώνει τη θερμογόνο δύναμη)
- Πτητική καύσιμη ύλη (volatile matter) (το % κατά βάρος των αστικών στερεών αποβλήτων που μετατρέπεται σε αέρια σε θερμοκρασία έως 550⁰ C)
- Μη πτητικός Άνθρακας (fixed carbon) (μη πτητική οργανική ύλη (άνθρακας) που απομένει μέσα στον κλίβανο μετά από καύση στους 550⁰ C)

Ενδεικτικές τιμές των παραπάνω χαρακτηριστικών δίνονται στον Πίνακα 2-6

Πίνακας 2- 6: Ανάλυση Καταλληλότητας Αστικών Στερεών Αποβλήτων (Παναγιωτακόπουλος, 2002)

Χαρακτηριστικό	Διακύμανση Τιμών (% ξηρού βάρους)	Τυπική τιμή
Υγρασία	10-65	37.5
Πτητικά	30-60	50
Μη πτητικός Άνθρακας	5-15	8
Τέφρα	10-30	20

2.5.3 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 αστικών στερεών αποβλήτων. Τα πέντε κύρια στοιχεία που αφορούν στα αστικά στερεά απόβλητα 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 αστικά στερεά απόβλητα και εκτιμάται η τιμή του λόγου C/N που επηρεάζει τις βιολογικές διεργασίες στα αστικά στερεά απόβλητα. Στον Πίνακα 2.7 δείχνονται ενδεικτικές τιμές των ποσοστών των χημικών στοιχείων στα συστατικά υλικά των αστικών στερεών απόβλητα.

Ο άνθρακας, το οξυγόνο και το υδρογόνο περιέχονται με το μεγαλύτερο ποσοστό σε όλα τα συστατικά. η τέφρα (τελευταία στήλη, Πίνακας 2-7) περιέχει τα

υπολείμματα της καύσης. Το ποσοστό της τέφρας είναι ελάχιστο για τα οργανικά υλικά, σχεδόν μηδενικό, και πολύ μεγάλο για τα ανόργανα υλικά. Αν τα ανόργανα υλικά αποσυρθούν από τα αστικά στερεά απόβλητα πριν από την καύση, τότε το ποσοστό της τέφρας περιορίζεται στο 10% περίπου της ποσότητας που θα προέκυπτε από την απόσυρση.

Πίνακας 2- 7: Στοιχειακή Ανάλυση των συστατικών Αστικών Στερεών Αποβλήτων (Παναγιωτακόπουλος,2002)

	Ποσοστό Χημικού Στοιχείου(κατά % Ξηρό Βάρος)					
Συστατικό Αστικών Στερεών Αποβλήτων	C	H	O	N	S	Τέφρα
Οργανικά Υλικά						
Τροφικά Υπολείμματα	50	6	38	3	0.4	2.6
Χαρτί	44	6	44	0.3	0.2	5.5
Χαρτόνι	44	6	44	0.3	0.2	5.5
Πλαστικά	60	7	23	-	-	10
Υφάσματα	56	7	30	5	0.2	1.8
Λάστιχα	76	10	-	2	-	12
Δέρματα	60	9	12	10	0.4	8.6
Απορρίμματα Κήπων	48	6	38	3	0.3	4.7
Ξύλα	50	6	43	0.2	0.1	0.7
Ανόργανα Υλικά						
Γυαλί	0.5	0.1	0.4	<0.1	-	98.5
Μέταλλα	4.5	0.6	4.3	<0.1	-	90.5
Άλλα Αδρανή						
Χώμα,τέφρακτλ	26.3	3.0	2.0	0.5	0.2	68

2.5.4 Θερμογόνος Δύναμη

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

Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (Α.Θ.Δ.) ορίζεται σαν το ποσό της θερμότητας που παράγεται μέσω πλήρους καύσης σε θερμιδόμετρο (bomb calorimeter) μιας ποσότητας δείγματος σε ατμόσφαιρα οξυγόνου υποθέτοντας ότι τόσο το νερό που περιέχονταν στο δείγμα όσο και αυτό που παράχθηκε από το υδρογόνο παραμένει σε υγρή μορφή. Αν θεωρήσουμε ότι το νερό των προϊόντων παραμένει σε μορφή ατμών υπολογίζεται η κατώτερη θερμογόνος δύναμη (Κ.Θ.Δ.). Ενδεικτικές τιμές της θερμογόνου δύναμης συστατικών των αστικών στερεών αποβλήτων δίνονται στον Πίνακα 2-8. Οι τιμές αναφέρονται σε αστικά στερεά απόβλητα «στον κάδο», όπως απορρίπτονται, σε «υγρή» κατάσταση.

**Πίνακας 2- 8: Χαρακτηριστικά Θερμικής Επεξεργασίας Αστικών Στερεών Αποβλήτων
(Παναγιωτακόπουλος,2002)**

Συστατικό Αστικών Στερεών αποβλήτων	Αδρανή Υπολείμματα(%)		Θερμογόνος Δύναμη(kj/kg)	
	Διακύμανση	Τυπική Τιμή	Διακύμανση	Τυπική Τιμή
Τροφικά Υπολείμματα	1-7	6	3000-6000	5000
Χαρτί	3-8	6	12000-19000	17000
Χαρτόνι	3-8	6	12000-19000	17000
Πλαστικά	5-20	10	30000-37000	33000
Υφάσματα	2-4	2.5	15000-20000	17000
Λάστιχα	5-20	10	20000-28000	23000
Δέρματα	8-20	10	15000-20000	17000
Απορρίμματα Κήπων	2-6	4.5	17000-20000	19000
Ξύλα	0.5-2	1.5	17000-20000	19000
Ανόργανα Υλικά				
Γυαλιά	96-99	98	100-250	150
Μη σιδηρούχα Μέταλλα	90-99	96	-	-
Άλλα μέταλλα	95-99	98	250-1200	700
Άλλα αδρανή	60-80	70	2000-11600	6700
Οικιακά απόβλητα στις ΗΠΑ				11600

2.6 Βιολογικά χαρακτηριστικά των ΑΣΑ

Υπάρχουν ορισμένα χαρακτηριστικά ή ιδιότητες των αστικών στερεών αποβλήτων, αναφερόμενα ως βιολογικά, τα οποία επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα και την αποδοτικότητα εκείνων των μορφών επεξεργασίας οι οποίες συνεπάγονται βιοαποικοδόμηση (ή βιοδιάσπαση ή βιοσταθεροποίηση) της οργανικής ύλης των αστικών στερεών αποβλήτων. Τα χαρακτηριστικά αυτά αναφέρονται :

- στη βιοαποδομησιμότητα,

- στις παραγόμενες οσμές και
- στην ανάπτυξη εντόμων

2.6.1 Βιοαποδοσιμότητα

Το βασικότερο βιολογικό συστατικό των αστικών στερεών αποβλήτων είναι ότι το οργανικό κλάσμα τους είναι βιοαποδομήσιμο. Αυτό σημαίνει ότι το κλάσμα μετατρέπεται μέσω μικροβιακών διεργασιών σε αέρια και σε σχετικώς αδρανή οργανικά και ανόργανα στερεά. Η βιολογική διαδικασία μπορεί να λάβει χώρα κάτω από τις παρακάτω συνθήκες (DG ENV.E.3/LM):

- σε αναερόβιες (απουσία οξυγόνου), όπου παράγονται οσμές και αναπτύσσονται έντομα
- σε αερόβιες (παρουσία οξυγόνου), όπου παράγεται άοσμο, σταθεροποιημένο στερεό υλικό (compost) πλούσιο σε οργανική ύλη, υδατάνθρακες και πρωτεΐνες

Έχουμε διαφορετικούς ρυθμούς βιοαποικοδόμησης κάθε οργανικού υλικού. Τα οργανικά συστατικά των αστικών στερεών αποβλήτων διαχωρίζονται σε βραδέως και ταχέως βιοαποδομήσιμα.

2.6.2 Παραγωγή Οσμών

Η παραγωγή οσμών είναι αποτέλεσμα των αναερόβιων διεργασιών στους χώρους συσσώρευσης των αστικών στερεών αποβλήτων (κάδους, σταθμούς μεταφόρτωσης, χώρους εδαφικής διάθεσης, κτλ) και έχουν ιδιαίτερη ανάπτυξη σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης σε τέτοιες συνθήκες αναπτύσσεται υδρόθειο.

2.6.3 Ανάπτυξη εντόμων

Σε συνθήκες όπου έχουμε ανάπτυξη οσμών, υπάρχει έντονη η παρουσία εντόμων και ιδιαίτερα της κοινής μύγας.

2.7 Επικίνδυνα Υλικά στα Αστικά Στερεά Απόβλητα

Στα αστικά στερεά απόβλητα περιέχονται μικρές ποσότητες επικίνδυνων υλικών για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Εξαιτίας της χημικής ή βιολογικής τους φύσης είναι δύσκολο να διατεθούν τελικώς και ασφαλώς. Τα υλικά αυτά επηρεάζουν τη συμπεριφορά και την επίδοση των διεργασιών καθώς επίσης και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων.

Σύμφωνα με τη νομοθεσία(Κοινή Υπουργική Απόφαση19396/1546/1997) επικίνδυνο απόβλητο είναι κάθε ουσία ή αντικείμενο που :

- περιλαμβάνεται στο Παράρτημα Ι του άρθρου 20 της κοινής υπουργικής απόφασης 19396/1546/1997, ή
- που κατά τη γνώμη της Επιτροπής που ορίζεται παρουσιάζει μια ή περισσότερες από τις ιδιότητες που απαριθμούνται στο παράρτημα ΙΙ του άρθρου 20 και την οποία ο κάτοχός του απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει.

Το Παράρτημα ΙΙ της παραπάνω απόφασης αναφέρει και επεξηγεί τις παρακάτω ιδιότητες των επικίνδυνων αποβλήτων:

- εκρηκτικό, πολύ εύφλεκτο
- οξειδωτικό, διαβρωτικό,
- ερεθιστικό, επιβλαβές,
- τοξικό, μολυσματικό,
- τερατογόνο, καρκινογόνο, μεταλλαξιγόνο,
- χημικώς δραστικό μετά από επαφή με νερό ή αέρα ή οξύ, οικοτοξικό.

Τα προϊόντα οικιακής χρήσης που εμπεριέχουν τοξικές ουσίες είναι τα εξής:

- απορρυπαντικά, υγρά καθαρισμού χρώματα, βερνίκια, μελάνες
- ζιζανιοκτόνα, αεροζόλς
- μπαταρίες, φωτογραφικά χημικά ,σωλήνες φθορισμού
- διαλυτικά, κόλλες
- φάρμακα και
- άλλα απόβλητα που περιέχουν υδράργυρο

Οι κυριότερες κατηγορίες των προϊόντων αυτών είναι:

- προϊόντα καθαρισμού
- προϊόντα φροντίδας αυτοκινήτου
- προϊόντα προσωπικής φροντίδας

Εκτιμάται ότι στις ΗΠΑ η τιμή της ποσότητας των επικίνδυνων αποβλήτων είναι από 0.01% έως 1% (κατά βάρος) με τυπική τιμή 0.1%(Tcobanoglou G.1993). Στη χώρα μας η τιμή είναι 0.12%(κατά βάρος) επί των οικιακών αποβλήτων στην πηγή αλλά χωρίς τεκμηρίωση(Κοινή Υπουργική Απόφαση 14312/1302/ΦΕΚ604Β/9-6-2000)

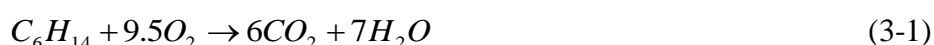
3 Βασικές Αρχές Βιοαερισμού

Οι μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας υδάτων και εδαφών στηρίζονται στην δυνατότητα των μικροοργανισμών να καταστρέφουν τους ρύπους, ή να ελαττώνουν την τοξικότητά τους. Σε αντίθεση με τα πλεονεκτήματα των φυσικοχημικών μεθόδων επεξεργασίας έχουμε το πρόβλημα της μεταφοράς σε άλλο μέσο (π.χ ενεργός άνθρακας). Αυτό είναι κάτι που δεν συμβαίνει στις βιολογικές διεργασίες. Παρακάτω γίνεται η περιγραφή της μικροβιακής κινητικής και των περιβαλλοντικών παραμέτρων που επηρεάζουν τον βιοαερισμό.

3.1 Μικροβιακές διεργασίες που επηρεάζουν τον βιοαερισμό

3.1.1 Μικροβιακή κινητική

Οι μικροοργανισμοί κατά τη διάρκεια των βιολογικών διεργασιών διασπούν τις οργανικές ενώσεις είτε άμεσα με πρόσληψη άνθρακα και ενέργειας, είτε έμμεσα στις συµμεταβολικές διεργασίες. Στην περίπτωση του βιοαερισμού των υδρογονανθράκων πετρελαίου, οι μικροοργανισμοί διασπούν τις ενώσεις με άμεσο τρόπο προσλαμβάνοντας άνθρακα και ενέργεια. Η επίτευξη της ισορροπίας γίνεται στο πρώτο χρονικό διάστημα, εξαιτίας της in-situ διέγερσης των μικροοργανισμών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην έχουμε μεγάλη αύξηση της βιομάζας. Οπότε, ο ρυθμός με τον οποίο θανατώνονται οι μικροοργανισμοί ισούται με το ρυθμό ανάπτυξης της βιομάζας. Η εξίσωση που περιγράφει για παράδειγμα τη βιοαποικοδόμηση του κανονικού εξανίου είναι:



Η κινητική της αντίδρασης κατανάλωσης του υποστρώματος καθορίζει το χρόνο που χρειάζεται για την αποκατάσταση της ρύπανσης μιας περιοχή. Στις περισσότερες περιπτώσεις η κατανάλωση υποστρώματος συνδέεται άμεσα με τις ανάγκες για άνθρακα και ενέργεια των μικροοργανισμών. Παρόλα αυτά, πολλές φορές παρουσιάζονται και περιπτώσεις συµμεταβολισμού (π.χ ρύπανση από καύσιμα και TCE).

Η εμπειρική σχέση του Monod περιγράφει την κατανάλωση υποστρώματος και ακολουθεί παρακάτω:

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{k \cdot X \cdot S}{K_s + S} \quad (3-2)$$

όπου: S = η συγκέντρωση του υποστρώματος (g/l),

$t = 0$ χρόνος (min),

k = μέγιστος ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος ($g_s/g_x \cdot min$),

X = συγκέντρωση των μικροοργανισμών (g_x/l) και

K_S = σταθερά ημίσεως ρυθμού του Monod (g_s/l).

Όταν η συγκέντρωση του υποστρώματος είναι υψηλή ($S \gg K_S$) τότε ο ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος είναι μέγιστος και περιορίζεται από κάποιους παράγοντες όπως το οξυγόνο, τα θρεπτικά ή τα χαρακτηριστικά των μικροοργανισμών. Στη φάση αυτή, ο ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος είναι πρώτης τάξεως ως προς τη συγκέντρωση της βιομάζας αλλά μηδενικής τάξεως ως προς τη συγκέντρωση του υποστρώματος. Αντίστροφα, όταν η συγκέντρωση υποστρώματος είναι χαμηλή ($S \ll K_S$), ο ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος είναι πρώτης τάξης τόσο ως προς τη συγκέντρωση της βιομάζας όσο και ως προς τη συγκέντρωση του υποστρώματος. Σε ένα καλά σχεδιασμένο σύστημα βιοαερισμού, η εξίσωση κινητικής της κατανάλωσης οξυγόνου είναι μηδενικής τάξης.

Η κινητική Monod έχει εφαρμοστεί στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων όπου τα προς απομάκρυνση συστατικά είναι βιοδιαθέσιμα και βιοδιασπάσιμα. Ο μέγιστος ρυθμός βιοαποικοδόμησης (k) στον βιοαερισμό εδάφους είναι γενικά πολύ μικρότερος από αυτόν στα υγρά απόβλητα. Η διαλυτότητα καθορίζει τη διαθεσιμότητα του ρύπου. Οι ρύποι που βρίσκονται στους υγρούς πόρους του εδάφους υφίστανται επεξεργασία καθώς εκεί αναπτύσσονται οι μικροοργανισμοί. Ενώ μπορεί η συγκέντρωση μιας ουσίας στο έδαφος να είναι υψηλή, η ποσότητα που βρίσκεται διαλυμένη στους πόρους μπορεί να είναι μικρή.

Με το πέρασμα του βιοαερισμού, ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου μειώνεται σταδιακά. Ο ρυθμός της αποικοδόμησης επηρεάζεται από την θερμοκρασία και την υγρασία του εδάφους.

3.2 Περιβαλλοντικές παράμετροι που επηρεάζουν τις μικροβιακές διεργασίες.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την βιοαποικοδόμηση των μικροοργανισμών στις μικροβιακές διεργασίες είναι οι παρακάτω:

- η συγκέντρωση των ρύπων
- η διαθεσιμότητα και είδος των δεκτών ηλεκτρονίων,
- η περιεχόμενη υγρασία,
- η διαθεσιμότητα των θρεπτικών
- το εδαφικό pH

➤ η θερμοκρασία του εδάφους

Κάθε παράμετρος επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο το φαινόμενο της βιοαποικοδόμησης, αλλά έχουμε και τη συνεργασία των παραμέτρων. Η διεξαγωγή των τεστ αναπνοής οδηγεί στη εξαγωγή συμπερασμάτων για κάποιες παραμέτρους και στη συνέχεια ακολουθείται στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Ο σκοπός της διεξαγωγής των τεστ αναπνοής είναι να βγουν συμπεράσματα για την επίδραση των παραμέτρων στην μικροβιακή ανάπτυξη. Παρακάτω έχουμε περιγραφή των παραμέτρων .

3.2.1 Η συγκέντρωση του ρύπου

Η βιοαποικοδόμηση επηρεάζεται αρκετά από τη συγκέντρωση του ρύπου . Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου και αυτό λόγω της τοξικότητας των ρύπων. Σε περίπτωση χαμηλής συγκέντρωσης του ρύπου έχουμε και χαμηλό ρυθμό αποικοδόμησης. Επειδή η επαφή μεταξύ του ρύπου και των μικροοργανισμών είναι περιορισμένη και η συγκέντρωση του υποστρώματος είναι πιθανόν κάτω από S_{min} . Οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου δεν είναι τοξικοί στους μικροοργανισμούς, κάτι που δεν ισχύει σε ενώσεις λιγότερο διαλυτές και βιοδιασπάσιμες (όπως το TCE).

3.2.2 Η διαθεσιμότητα και το είδος των δεκτών ηλεκτρονίων

Το είδος και η διαθεσιμότητα των δεκτών ηλεκτρονίων είναι σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη διάσπαση μιας ένωσης. Για παράδειγμα, στην περίπτωση διαρροής στο έδαφος μιας ποσότητας υδρογονανθράκων, αποτέλεσμα της βιοαποικοδόμησής τους είναι οι αναερόβιες συνθήκες που θα επικρατήσουν. Αυτό θα συμβεί εξαιτίας της κατανάλωσης του οξυγόνου του εδάφους από τους μικροοργανισμούς. Παρόλο που η βιοαποικοδόμηση θα συνεχιστεί και υπό αναερόβιες συνθήκες, οι αερόβιες συνθήκες είναι αυτές που ευνοούν την ταχύτητα της αντίδρασης. Με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία, στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογής του βιοαερισμού, το οξυγόνο θεωρείται ο κύριος περιοριστικός παράγοντας της μεθόδου με ελάχιστες εξαιρέσεις.

3.2.3 Περιεχόμενη υγρασία

Η περιεχόμενη υγρασία είναι εξίσου σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη βιολογική διάσπαση των ρύπων. Η περιεχόμενη υγρασία επηρεάζει το βιοαερισμό μέσω της επίδρασής της στους μικροοργανισμούς και στην διαπερατότητα του εδάφους. Το νερό είναι απαραίτητο για τις μεταβολικές διεργασίες και τη διάλυση των θρεπτικών. Η υγρασία του εδάφους οδηγεί στη μείωση της διαπερατότητάς του και έτσι έχουμε κακή κατανομή του αέρα στην ρυπασμένη περιοχή. Σε πολύ ξηρές περιοχές, όπως για παράδειγμα στην έρημο, η χαμηλή υγρασία επηρεάζει την απόδοση του βιοαερισμού.

Σε μια περιοχή της Καλιφόρνια, η υγρασία του εδάφους φαινόταν ότι επηρέαζε αρνητικά την μικροβιακή δραστηριότητα. Η υγρασία ήταν μεταξύ 2 και 4% κ.β και παρόλο που η περιοχή ήταν ρυπασμένη με καύσιμο, δεν παρατηρήθηκε περιορισμός του οξυγόνου. Στην περιοχή είχε εγκατασταθεί ένα σύστημα άρδευσης σε μια προσπάθεια να ενισχυθεί η μικροβιακή δραστηριότητα. Η άρδευση κράτησε μία εβδομάδα και στη συνέχεια λειτούργησε το σύστημα του βιοαερισμού για ένα μήνα, προτού πραγματοποιηθεί το τεστ αναπνοής. Οι ρυθμοί αναπνοής που μετρήθηκαν μετά την άρδευση ήταν σημαντικά υψηλότεροι από αυτούς πριν την άρδευση. Επίσης, πριν την άρδευση δεν παρατηρούνταν κατανάλωση οξυγόνου όταν οι συγκεντρώσεις οξυγόνου ήταν κάτω από το 17%. Μετά την άρδευση, η μικροβιακή δραστηριότητα συνεχίστηκε έως ότου η συγκέντρωση του οξυγόνου έφτασε το 1%. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι στις ακραίες συνθήκες, η αύξηση της υγρασίας μπορεί να βελτιώσει την απόδοση του βιοαερισμού μέσω της βελτίωσης της μικροβιακής δραστηριότητας.

3.2.4 Η διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών

Κάποια βασικά συστατικά είναι απαραίτητα σε συγκεκριμένες ποσότητες, ώστε να διατηρηθεί η μικροβιακή ανάπτυξη. Κάποια από τα βασικά συστατικά είναι: το ασβέστιο, ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγνήσιο, το μαγγάνιο, το μολυβδαίνιο, το άζωτο, ο φώσφορος, το κάλιο, το νάτριο, το θείο και ο ψευδάργυρος. Το άζωτο και ο φώσφορος απαιτούνται σε μεγαλύτερες ποσότητες, αλλά συνήθως ένα από τα δυο υπάρχει σε μικρότερη συγκέντρωση. Τα υπόλοιπα συστατικά καλούνται ιχνοστοιχεία. Τα θρεπτικά στοιχεία είναι συστατικά της μικροβιακής βιομάζας. Στο οικοσύστημα έχουμε την ανακύκλωση των θρεπτικών συστατικών. Επίσης, αντίθετα από το

οξυγόνο, δεν απαιτείται σταθερή προσθήκη θρεπτικών στο έδαφος προκειμένου να λειτουργήσει η βιοαποικοδόμηση.

Μια προσέγγιση της απαίτησης σε θρεπτικά είναι και η ακόλουθη που βασίζεται στην μικροβιακή κινητική (U.S. EPA):

$$\frac{dX}{dt} = k_B \cdot Y - k_d \cdot X \quad (3-4)$$

όπου: X = η βιομάζα (mg βιομάζας/kg εδάφους),

k_B = ρυθμός βιοαποικοδόμησης (mg υδρογονανθράκων/kg εδάφους day),

Y = συντελεστής κυττάρων (mg βιομάζας/mg υδρογονανθράκων) και

k_d = ρυθμός ενδογενούς αναπνοής (day^{-1}).

Υποθέτοντας ότι η συγκέντρωση της βιομάζας φτάνει σε σταθερή κατάσταση (steady state), η (3-4) γίνεται:

$$\frac{dX}{dt} = 0 = k_B \cdot Y - k_d \cdot X \quad (3-5)$$

και με επίλυση:

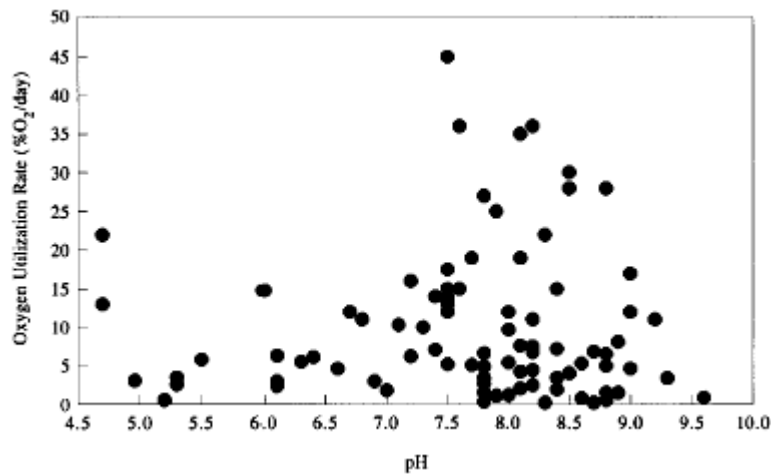
$$X = \frac{k_B \cdot Y}{k_d} \quad (3-6)$$

Στο έδαφος, τα θρεπτικά στοιχεία είναι σε περίσσεια. Τα θρεπτικά συνήθως προστίθενται όταν είναι επιθυμητή η αύξηση του ρυθμού αποδόμησης. Έτσι, ακόμα και στην περίπτωση που οι λόγοι άνθρακα, αζώτου και φωσφόρου δεν είναι στα βέλτιστα επίπεδα, ο ρυθμός αναπνοής διατηρείται σε πολύ καλό βαθμό. Γενικά πάντως δεν υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ του ρυθμού αποδόμησης και της συγκέντρωσης θρεπτικών, όταν το οξυγόνο (περιοριστικός παράγοντας) επαρκεί.

Το σίδηρο δεσμεύει μια ποσότητα οξυγόνου και έτσι σχηματίζονται οξειδία του σιδήρου και έτσι μπορούμε να οδηγηθούμε σε λάθη κατά τον υπολογισμό του ρυθμού αναπνοής.

3.2.5 Το pH του εδάφους

Μια σημαντική παράμετρος που επηρεάζει τη διάσπαση του ρύπου είναι το pH. Αυτό συμβαίνει γιατί οι μικροοργανισμοί επιβιώνουν σε συγκεκριμένο εύρος pH. Τα περισσότερα βακτήρια λειτουργούν καλύτερα σε pH μεταξύ 5 και 9 με την βέλτιστη τιμή ελαφρώς πάνω του 7. Σε πολλές περιπτώσεις έχει αποδειχτεί ότι δεν επηρεάζει την in situ βιοαποκατάσταση, παρά μόνο όταν η ρύπανση συντελεί στην μεταβολή του υπάρχοντος pH (Εικόνα 3-1).



Εικόνα 3-1: Συσχέτιση μεταξύ του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου και του εδαφικού pH (Μακρυπόδης, 2005)

3.2.6 Η θερμοκρασία του εδάφους

Η θερμοκρασία όπου πραγματοποιείται η μικροβιακή δραστηριότητα είναι από -12 ως 100 °C. Το βέλτιστο εύρος για την βιοαποικοδόμηση των περισσότερων ρύπων στην πραγματικότητα διαφοροποιείται από μικροοργανισμό σε μικροοργανισμό. Για παράδειγμα, μπορεί οι μικροοργανισμοί σε ένα υποαρκτικό περιβάλλον να παρουσιάζουν βέλτιστη ανάπτυξη στους 10 °C, ενώ οι μικροοργανισμοί σε υποτροπικό περιβάλλον στους 30 °C. Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C οδηγεί στον διπλασιασμό του ρυθμού βιοαποικοδόμησης. Η εξίσωση των van't Hoff-Arrhenius, εκφράζει τη σχέση αυτή ποσοτικά:

$$k_T = k_o \cdot e^{\frac{-E_a}{RT_{abs}}} \quad (3-7)$$

όπου: k_T = θερμοκρασιακά διορθωμένος ρυθμός βιοαποικοδόμησης (% O₂/day),

k_o = βασικός ρυθμός βιοαποικοδόμησης (% O₂/day),

E_a = ενέργεια ενεργοποίησης (cal/mol),

R = παγκόσμια σταθερά των αερίων (1.987 cal/°K · mol) και

T_{abs} = απόλυτη θερμοκρασία (°K).

Ο Miller το 1990 υπολόγισε “ E_a ” ίσο με 8 – 13 kcal/mol για in situ βιοαποικοδόμηση καυσίμου.

Διάφορες τεχνικές όπως η χρήση ηλιακής θερμότητας, η εισαγωγή θερμού νερού και ο ενταφιασμός εναλλάκτη θερμότητας χρησιμοποιούνται για την αύξηση της θερμοκρασίας του εδάφους. Το κόστος σε σύγκριση με τα οφέλη μας βοηθάει στη σωστή επιλογή μιας τεχνικής θέρμανσης. Η προσθήκη θερμότητας μπορεί να

βελτιώσει την απόδοση ενός συστήματος βιοαερισμού επειδή αυξάνεται η μικροβιακή δραστηριότητα

3.3 Φυσικές διεργασίες που επηρεάζουν τον βιοαερισμό

Τέσσερις είναι οι κύριες φυσικές παράμετροι που επηρεάζουν τον βιοαερισμό:

- η διαπερατότητα του εδάφους
- η διάχυση του ρύπου στο έδαφος
- η κατανομή του ρύπου και
- η ακτίνα επίδρασης του οξυγόνου.

Κάθε μία από αυτές τις παραμέτρους παρουσιάζονται παρακάτω.

3.3.1 Διαπερατότητα του εδάφους

Η γεωλογία της περιοχής που πρόκειται να εξυγιανθεί είναι το σημαντικότερο φυσικό χαρακτηριστικό για τη σωστή εφαρμογή του βιοαερισμού, και αυτό σε περίπτωση που οι ρύποι είναι βιοδιαθέσιμοι. Η διαπερατότητα του εδάφους επιτρέπει τη μεταφορά του εδαφικού αέρα στα σημεία της ρύπανσης. Σκοπός της μεταφοράς οξυγόνου είναι η ενίσχυση της βιοαποικοδόμησης και η τάξη μεγέθους της μεταφοράς είναι από 0.25 – 0.5 του όγκου των πόρων ανά ημέρα.

Συνάρτηση της διαπερατότητας του εδάφους είναι το μέγεθος των σωματιδίων και της υγρασίας του. Για την επαρκή οξυγόνωση των εδαφών μια διαπερατότητα 0.1 Darcy είναι επαρκής. Όταν η διαπερατότητα του εδάφους είναι κάτω από 0.01 Darcy, τότε η ροή στο έδαφος πραγματοποιείται μόνο μέσω του δευτερεύοντος πορώδους είτε μέσω άλλων ρηγματώσεων του εδάφους. Σε χαμηλής διαπερατότητας εδάφη η επίτευξη του βιοαερισμού είναι συνάρτηση της κατανομής των μονοπατιών ροής και της διάχυσης του αέρα. Υπάρχουν αρκετά παραδείγματα επιτυχούς εφαρμογής της μεθόδου σε εδάφη μικρής διαπερατότητας (Αεροπορική Βάση Eielson, Alaska).

Σε εδάφη με καλή τιμή διαπερατότητας, ακόμα και στην περίπτωση που τα μονοπάτια ροής απέχουν 0.6 – 1.2 m από την ρυπασμένη περιοχή, μπορεί να πραγματοποιηθεί η βιοαποικοδόμηση εξαιτίας της διάχυσης του οξυγόνου. Παρόλα αυτά, ο βαθμός επεξεργασίας είναι διαφορετικός σε κάθε περιοχή.

Η υψηλή υγρασία είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν τον βιοαερισμό. Η ετερογενής φύση των περισσότερων εδαφών που

περιέχουν φακούς και άλλες παρόμοιες δομές, συνεισφέρουν θετικά στην καλύτερη διανομή του αέρα.

3.3.2 Κατανομή του ρύπου

Η κατανομή του ρύπου είναι σημαντικός παράγοντας και αυτό επειδή ο βιοαερισμός είναι ουσιαστικά ένα σύστημα διανομής του αέρα σχεδιασμένο έτσι ώστε να παρέχει επαρκές οξυγόνο σε ρυπασμένες περιοχές. Σε πολλές περιοχές στις οποίες έχει εφαρμοστεί ο βιοαερισμός, ο ρύπος μπορεί :

- να είναι προσροφημένος στο έδαφος
- στην ακόρεστη ζώνη,
- στη φάση ατμών στην ακόρεστη ζώνη,
- σε ελεύθερη μορφή επιπλέοντας στον υδροφορέα σαν κατάλοιπο κορεσμού και
- στην υγρή φάση διαλυμένος στο νερό των πόρων ή στο υπόγειο ύδωρ.

Σημαντικότερη περίπτωση είναι αυτή του υπόγειου ύδατος εξαιτίας του κινδύνου προσβολής της ανθρώπινης υγείας. Παρόλα αυτά, ο ρύπος στην ελεύθερη και στην προσροφημένη μορφή επιδρά στην ποιότητα των υπογείων υδάτων. Δεδομένου ότι ο βιοαερισμός εφαρμόζεται μόνο στην ακόρεστη ζώνη, η ανάλυση θα περιοριστεί στα μη υδατικής φάσης υγρά μικρής πυκνότητας (LNAPLs).

Η διάχυση και η συμμεταφορά είναι οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα ρευστά κινούνται στο έδαφος. Τα LNAPLs κινούνται ομοιόμορφα ως τη ζώνη τριχοειδών φαινομένων. Στη συνέχεια διασπείρονται κατά μήκος της κορεσμένης ζώνης. Παρόλα αυτά, δεν θα περάσουν στην κορεσμένη ζώνη παρά μόνο αν υπερβούν μια κρίσιμη τιμή της πίεσης. Τα συστατικά αυτά βρίσκονται στην αέρια ή στην υγρή φάση, σαν ελεύθερο προϊόν και προσροφημένα στα σωματίδια του εδάφους. Τα συστατικά της αέριας φάσης υπόκεινται στις διεργασίες της συμμεταφοράς και της διάχυσης. Ο νόμος του Raoult χρησιμοποιείται για την περιγραφή της κατανομής μεταξύ της καθαρής φάσης και της υγρής φάσης:

$$C_v = \chi \cdot C_{vsat} \quad (3-8)$$

όπου: C_v = η συγκέντρωση του ρύπου στην αέρια φάση (g/l),

χ = ποσοστό κατανομής του ρύπου (αδιάστατο μέγεθος) και

C_{vsat} = συγκέντρωση κορεσμού της αέριας φάσης (g/l).

Το C_{vsat} μπορεί καθοριστεί και από το νόμο των ιδανικών αερίων

$$C_{vsat} = \frac{(MW_x) \cdot P_V}{RT_{abs}} \quad (3-9)$$

όπου: MW_x = το μοριακό βάρος του ρύπου (g/mol),

P_V = η πίεση της αέριας φάσης του ρύπου σε θερμοκρασία T (atm),

R = η παγκόσμια σταθερά των αερίων $\left(\frac{l \cdot atm}{mol \cdot ^\circ K} \right)$,

T_{abs} = απόλυτη θερμοκρασία ($^\circ K$).

Το ελεύθερο προϊόν που έρχεται σε επαφή με το υπόγειο νερό μπορεί να μεταφερθεί σε αυτό ανάλογα με την διαλυτότητα των συστατικών του. Μόλις εισέλθουν οι ρύποι στο υπόγειο νερό μεταναστεύουν λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης μεταξύ των σημείων (δρώσα δύναμη). Η σχέση ισορροπίας μεταξύ της υγρής φάσης και της καθαρής φάσης είναι:

$$C_W = \chi \cdot s_x \quad (3-10)$$

όπου: C_W = η συγκέντρωση του ρύπου στην υδατική φάση (g/l_{aqueous}),

s_x = διαλυτότητα του καθαρού ρύπου στο νερό (g/l_{water}).

Η ρόφηση των ρύπων είναι μια πολύπλοκη διαδικασία και οι δυνάμεις που επιδρούν είναι: δυνάμεις Coulomb, δυνάμεις Van der Waals, οι δεσμοί υδρογόνου, οι δυνάμεις δίπολου-δίπολου και οι υδροφοβικές δυνάμεις. Η υδροφοβικότητα είναι από τις κύριες ιδιότητες που επηρεάζουν την τύχη των οργανικών ενώσεων στο υπέδαφος. Ο βαθμός ρόφησης εξαρτάται από το οργανικό περιεχόμενο του εδάφους και από τον συντελεστή κατανομής οκτανόλης/ νερού του συγκεκριμένου συστατικού.

3.3.3 Ακτίνα επίδρασης του οξυγόνου

Για το σχεδιασμό συστήματος βιοαερισμού είναι απαραίτητος ο υπολογισμός της ακτίνας επίδρασης του οξυγόνου. Η ακτίνα επίδρασης οξυγόνου καθορίζει την απόσταση μεταξύ των φρεατίων, το πλήθος των φρεατίων, την ισχύ του φυσητήρα (blower) και ελέγχει την επαρκή οξυγόνωση της ρυπασμένης περιοχής.

Η ακτίνα επίδρασης του οξυγόνου ορίζεται σαν την απόσταση στην οποία το έδαφος εφοδιάζεται με αρκετό οξυγόνο προκειμένου να επιτευχθούν βέλτιστες συνθήκες βιοαποικοδόμησης. Και αποτελεί συνάρτηση τόσο του ρυθμού ροής του αέρα, όσο και του ρυθμού κατανάλωσης του οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς. Επομένως εξαρτάται από τη γεωλογία της περιοχής, το σχεδιασμό του φρεατίου και τη μικροβιακή δραστηριότητα. Επηρεάζεται από τη στρωματοποίηση του εδάφους. Σε εδάφη με φακούς μικρής διαπερατότητας πάνω από εδάφη μεγαλύτερης

διαπερατότητας η ακτίνα αυξάνεται. Σε περιοχές όπου η ρύπανση είναι σε μικρά βάθη, η ακτίνα επίδρασης αυξάνεται όταν στην επιφάνεια υπάρχει ασφαλτος ή τσιμέντο. Στην περίπτωση όμως λιθόστρωτων δρόμων δεν παρατηρείται αυτό το φαινόμενο.

Η μικροβιακή δραστηριότητα επηρεάζει την ακτίνα επιρροής. Καθώς αυξάνεται η μικροβιακή δραστηριότητα, μειώνεται η ακτίνα. Για το λόγο αυτό, προτείνεται ο υπολογισμός της ακτίνας και ο σχεδιασμός του συστήματος σε περιόδους μέγιστης μικροβιακής δραστηριότητας.

Μια από τις εξισώσεις που έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό της ακτίνας επιρροής του οξυγόνου ενός πηγαδιού βιοαερισμού, η οποία λαμβάνει υπόψη της όλους τους προαναφερθέντες παράγοντες και είναι η ακόλουθη:

$$R_1 = \sqrt{\frac{Q_w \cdot (20.9\% - 5\%) \cdot 60 \frac{\text{min}}{\text{hr}}}{\pi \cdot h \cdot k_0 \cdot \theta_a}} \quad (3.11)$$

όπου R_1 = η ακτίνα επιρροής(m)

Q_w = η παροχή αέρα ανά πηγάδι(m^3/min)

$(20.9\%-5\%)$ =η μεταβολή της συγκέντρωσης του οξυγόνου(%)

k_0 =ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου($\%/hr$)

θ_a = το πορώδες του εδάφους που καταλαμβάνεται από αέρα(0,2-0,3)($\text{cm}^3_{\text{air}}/\text{cm}^3_{\text{soil}}$)

h = το πάχος της ζώνης αερισμού(m)

3.4Υλοποίηση βιοαερισμού

3.4.1 Πραγματοποίηση των in situ τεστ αναπνοής

Τα τεστ αναπνοής είναι περιοδικός τρόπος παρακολούθησης της αποκατάστασης μιας ρυπασμένης περιοχής. Καθώς η αποκατάσταση της περιοχής προχωράει και οι συγκεντρώσεις των ρύπων μειώνονται, οι ρυθμοί αναπνοής πλησιάζουν τους αντίστοιχους στη μη ρυπασμένη περιοχή. Τα τεστ αναπνοής πραγματοποιούνται εποχικά τον πρώτο χρόνο και μια φορά στη συνέχεια.

Τα τεστ αναπνοής γίνονται αρχικά με τη μέτρηση των συγκεντρώσεων του οξυγόνου, του διοξειδίου του άνθρακα και των ολικών υδρογονανθράκων. Μετά τη συγκέντρωση αυτών των πληροφοριών, το σύστημα του βιοαερισμού παύει να λειτουργεί και παρακολουθείται περιοδικά η μείωση του οξυγόνου και η παραγωγή

διοξειδίου του άνθρακα στο εδαφικό αέριο. Σε αυτό το σημείο δεν προστίθεται αέριο-ιχνηθέτης επειδή από το αρχικό τεστ θα έχει καθοριστεί αν συμβαίνει διάχυση ή διαρροή του αερίου στο σημείο παρακολούθησης.

Τα *in situ* τεστ αναπνοής χρησιμοποιούνται σαν πρώτες ενδείξεις αποκατάστασης (και επομένως παύσης λειτουργίας του συστήματος) μιας περιοχής. Μια καλή ένδειξη ότι η περιοχή έχει πιθανόν αποκατασταθεί είναι το γεγονός ότι οι μετρήσεις του ρυθμού αναπνοής πλησιάζουν αυτές της μη ρυπασμένης περιοχής. Η μέθοδος αυτή είναι προτιμότερη οικονομικά, παρά της μεθόδου ανάλυσης δειγμάτων του εδάφους ώστε να αποφεύγεται το επιπρόσθετο αυτό κόστος.

Οι ρυθμοί αναπνοής αναμένεται να μεταβάλλονται με το χρόνο. Ο πιο συνηθισμένος λόγος για αυτό είναι η μεταβολή της θερμοκρασίας. Μετά το πέρας κάποιου χρονικού διαστήματος μετά τη μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου, μειώνεται και ο ρυθμός αναπνοής. Τα NAPLs συνήθως κατανέμονται με ετερογενή τρόπο. Σε συνθήκες μη αερισμού, οι πτητικές ενώσεις μεταφέρονται στο εδαφικό αέριο δημιουργώντας περισσότερο ετερογενή ρύπανση. Παρόλα αυτά, το έδαφος στο οποίο παρουσιάζεται αυτό το φαινόμενο έχει μικρότερη ολική συγκέντρωση, επειδή η ποσότητα του ρύπου που είναι προσροφημένη στα σωματίδια του εδάφους είναι μικρότερη. Αν ένα σημείο παρακολούθησης είναι τοποθετημένο σε περιοχή όπου περιέχει μόνο προσροφημένη και αέρια φάση, τότε οι αρχικοί ρυθμοί αναπνοής θα είναι υψηλοί. Όμως, με το χρόνο θα μειώνονται οι ρυθμοί με συντελεστή της τάξης του 5 – 10 μέσα σε λίγους μόνο μήνες. Μια ένδειξη αυτού είναι η φαινόμενη πρώτη τάξης καμπύλη μείωσης του οξυγόνου, που δημιουργεί εσφαλμένα στοιχεία για το ρυθμό. Είναι δύσκολο να εξαλειφθεί αυτό το πρόβλημα, αλλά ένας τρόπος είναι η εγκατάσταση του σημείου παρακολούθησης σε περιοχή υψηλής ρύπανσης. Σημαντικό ρόλο στο σχεδιασμό συστημάτων βιοαερισμού διαδραματίζει και ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης των υφιστάμενων ρύπων. Εφόσον προσδιοριστεί ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου, είναι η εκτίμηση του ρυθμού βιοαποικοδόμησης των υφιστάμενων ρύπων (εκφρασμένου σε mg ισοδύναμου εξανίου ανά kg εδάφους ανά ημέρα), με χρήση της ακόλουθης σχέσης:

$$k_B = \frac{-\frac{k_0}{100} \cdot \theta_\alpha \cdot \frac{1L}{1000cm^3} \cdot P_{O_2} \cdot C}{p_k \cdot \left(\frac{1kg}{1000g}\right)} = \frac{-k_0 \cdot \theta_\alpha \cdot p_{O_2} \cdot C \cdot (0.01)}{p_k} \quad (3.12)$$

όπου: k_B = ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης(mg/kg-day)
 p_{O_2} = η πυκνότητα του οξυγόνου(mg/L)
 C = η αναλογία μάζας υδρογονανθράκων-απαιτούμενου οξυγόνου(1/3.5)
 p_k = η πυκνότητα εδάφους (g/cm^3)

Επίσης μπορεί υπολογιστεί η συνολικά απαιτούμενη παροχή οξυγόνου για την εξυγίανση μιας δεδομένης ρυπασμένης περιοχής και η σχέση είναι η ακόλουθη:

$$Q_s = \frac{k_0 \cdot V \cdot \theta_a}{(20.9\% - 5\%) \cdot 60 \frac{\min}{hr}} \quad (3.13)$$

όπου: Q_s =η συνολικά απαιτούμενη παροχή αέρα για την προ εξυγίανση περιοχή (m^3 / \min)

V =ο όγκος του ρυπασμένου εδάφους, όπου περιοριστικός οξυγόνο (m^3)

3.4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τους ρυθμούς βιοαποικοδόμησης.

Οι συγκεντρώσεις του οξυγόνου και του διοξειδίου του άνθρακα μας βοηθάνε να υπολογίσουμε τους ρυθμούς βιοαποικοδόμησης συνεπώς θα πρέπει να γνωρίζουμε πρώτα τους παράγοντες που επηρεάζουν τα επίπεδα O_2 και CO_2 . Οι παράγοντες αυτοί είναι:

1. το pH
2. η αλκαλικότητα
3. αλλά και κάθε περιβαλλοντικός παράγοντας που μπορεί να επιδράσει με κάποιο τρόπο στην μικροβιακή δράση και άρα στους ρυθμούς κατανάλωσης οξυγόνο
4. η θερμοκρασία

Σε πολλές πιλοτικές μονάδες έχει αποδειχθεί ότι η μέτρηση κατανάλωσης οξυγόνου είναι πιο καθοριστικής σημασίας για τον προσδιορισμό των ρυθμών βιοαποικοδόμησης από ότι η μέτρηση της συγκέντρωσης του CO_2 . Στην πλειοψηφία των αεριζόμενων συστημάτων οι ρυθμοί κατανάλωσης οξυγόνου είναι κατά πολύ μεγαλύτεροι από τους ρυθμούς παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα. Εξαίρεση αποτελεί ένα πείραμα που διεξήχθη στο Tyndall AFB, η περιοχή μελέτης ήταν χαμηλής αλκαλικότητας και pH και η παραγωγή CO_2 κατέληγε σε μια σημαντικά υψηλότερη εκτίμηση της βιοαποικοδόμησης. Σε περίπτωση υψηλότερου pH και

αλκαλικότητας στο Fallon Nas και Eielson AFB μετρήθηκε μικρή ή ανύπαρκτη παραγωγή CO₂

3.5 Ο Βιοαντιδραστήρας-XYTA

3.5.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος στη μέθοδο διαχείρισης αστικών στερεών αποβλήτων. Αυτή η πρόοδος αφορά στο χώρο υγειονομικής ταφής απορριμμάτων. Τώρα, οι Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α) είναι πλήρως ελεγχόμενες περιοχές—εγκαταστάσεις με συστήματα απόθεσης, περιβαλλοντικής παρακολούθησης, βελτιωμένων λειτουργικών πρακτικών και αυξημένους κανονισμούς. Μια ιδέα που έχει απασχολήσει ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια είναι αυτή του «βιοαντιδραστήρα -XYTA». Σε ένα τέτοιο βιοαντιδραστήρα -XYTA έχουμε αύξηση της αποσύνθεσης των απορριμμάτων, των ρυθμών μετατροπής και της απόδοσης της διεργασίας. Η μεγιστοποίηση της δέσμευσης του βιοαερίου είναι από τα σημαντικά πλεονεκτήματα του βιοαντιδραστήρα με σκοπό την ανάκτηση ενέργειας, η αύξηση της χωρητικότητας του XYTA. Επίσης σε ένα τέτοιο σύστημα έχουμε βελτίωση των συνθηκών επεξεργασίας και υπάρχει η δυνατότητα αποθήκευσης των στραγγισμάτων.

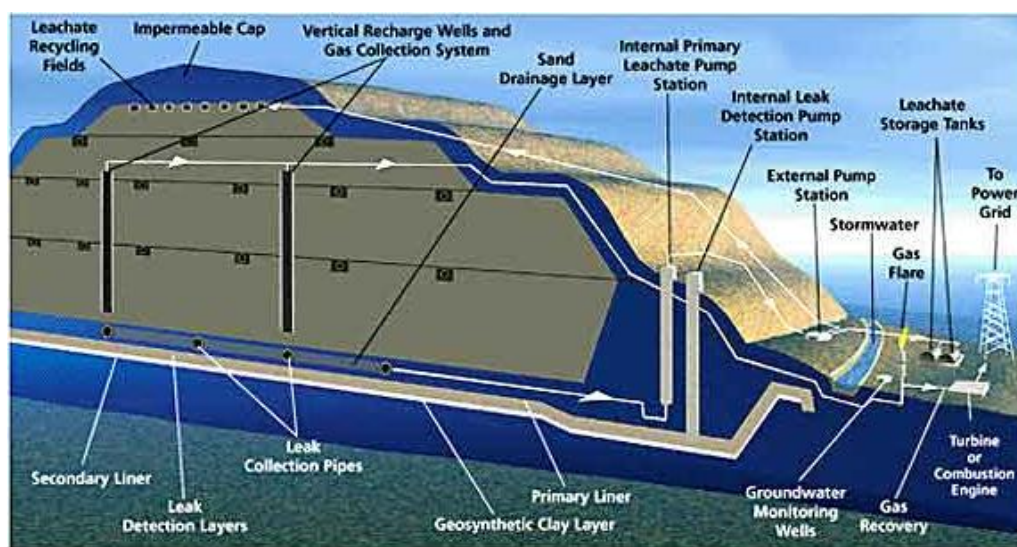
3.5.2 Διαφορές που παρουσιάζονται σε ένα XYTA και σε ένα βιοαντιδραστήρα XYTA

Ο Βιοαντιδραστήρας-XYTA είναι χώρος διάθεσης στερεών αποβλήτων όπου οι μικροβιολογικές διεργασίες βοηθάνε στην μετατροπή και σταθεροποίηση των οργανικών ενώσεων που πρόκειται να βιοαποικοδομηθούν σε διάστημα 5 ή 10 χρόνων από την έναρξη λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα. Η λειτουργία του αντιδραστήρα βοηθά στην αποσύνθεση των οργανικών αποβλήτων. Ο ρυθμός μετατροπής και η απόδοση της διεργασίας από τα αντίστοιχα μεγέθη ενός συμβατικού XYTA είναι αυξημένα. Με τον όρο σταθεροποίηση εννοείται ότι οι περιβαλλοντικές παράμετροι απόδοσης παραμένουν σε σταθερά επίπεδα και δεν θα αυξηθούν στην περίπτωση αστοχίας του συστήματος περιορισμού σε διάστημα μεγαλύτερο των 5 – 10 χρόνων από την έναρξη του βιοαντιδραστήρα.

Για την ενίσχυση των διεργασιών βιοαποικοδόμησης ακολουθούμε τις παρακάτω διαδικασίες: προσθήκη υγρασίας, τεμαχισμό των αποβλήτων, ρύθμιση του

pH, προσθήκη θρεπτικών, προεπεξεργασία και μετεπεξεργασία των αποβλήτων και τέλος έλεγχος της θερμοκρασίας.

Ο βιοαντιδραστήρας είναι μια επέκταση της τεχνικής ανακυκλοφορίας στραγγισμάτων (Εικόνα 3-2). Παρόλα αυτά, στον βιοαντιδραστήρα απαιτείται προσθήκη αρκετής ποσότητας υγρασίας για να πλησιάσει τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας. Η ποσότητα των στραγγισμάτων δεν αρκεί συνήθως για τις διεργασίες του βιοαντιδραστήρα. Για το λόγο αυτό προστίθεται ποσότητα νερού ή άλλων μη τοξικών υγρών (ανάλογα πάντα με τις κλιματολογικές συνθήκες). Πολλές βέβαια περιοχές δεν εντάζει την ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων στους ΧΥΤΑ, παρά μόνο επιτρέπουν την προσθήκη νερού σαν τεχνική ύγρανσης.



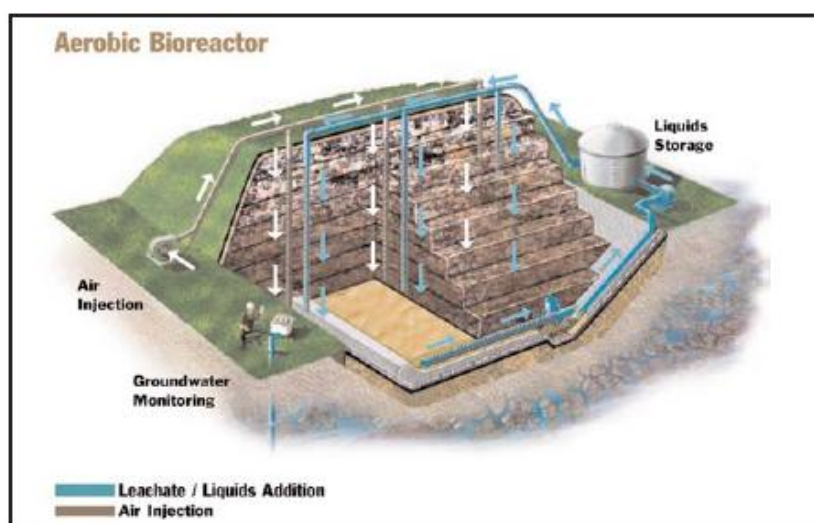
Εικόνα 3- 2: Σχηματική απεικόνιση βιοαντιδραστήρα Στερεών Αποβλήτων

Λίγο μετά το κλείσιμο του βιοαντιδραστήρα, η παραγωγή του βιοαερίου είναι συνήθως μέγιστη. Γρήγορα στη συνέχεια θα μειωθεί τα επόμενα 5–10 χρόνια σε ένα σταθερό και χαμηλό ρυθμό. Όμοια, λίγο μετά το κλείσιμο, οι συγκεντρώσεις των συστατικών των στραγγισμάτων από τις αρχικά υψηλές τιμές θα μειωθούν σε σημαντικό βαθμό, χαρακτηριστικό της παρατεταμένης σταθεροποίησης. Η ποσότητα των στραγγισμάτων θα είναι υπολογίσιμη, έτσι που θα είναι δυνατή η επεξεργασία τους on site. Στην περίπτωση της αστοχίας του συστήματος περιορισμού, μετά το κλείσιμο του ΧΥΤΑ, η ποιότητα των στραγγισμάτων εξαιτίας της διήθησης του νερού θα είναι καλύτερη από τους «ξηρούς» ΧΥΤΑ.

3.5.3 Είδη βιοαντιδραστήρων στερεών αποβλήτων σύμφωνα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες

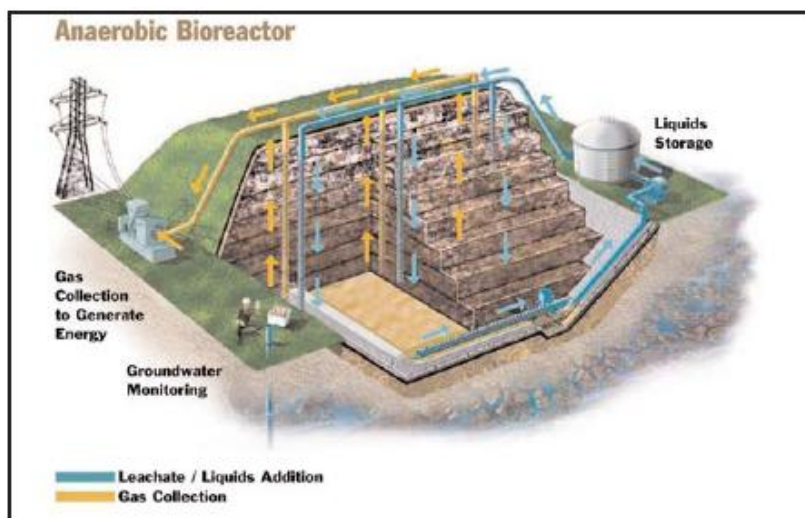
Οι περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες αναπτύσσονται οι μικροοργανισμοί (EPA, 2002) είναι μέτρο κατάταξης των βιοαντιδραστήρων στερεών αποβλήτων. Οι κατηγορίες είναι :

Αερόβιοι: στους αερόβιους βιοαντιδραστήρες γίνεται εισαγωγή οξυγόνου (ή αέρα) στη μάζα των απορριμμάτων, (Εικόνα3-3). Η εισαγωγή αέρα βασίζεται στις αρχές του βιοαερισμού. Η εισαγωγή αέρα ενισχύει την αερόβια δραστηριότητα και επιταχύνει τη σταθεροποίηση των αποβλήτων. Τα στραγγίσματα φυλάγονται σε δεξαμενές αποθήκευσης και ανακυκλοφορούν στον ΧΥΤΑ με ελεγχόμενο τρόπο.



Εικόνα 3- 3: Απεικόνιση αερόβιου βιοαντιδραστήρα απορριμμάτων(EPA ,2002)

- Αναερόβιοι: στους αναερόβιους αντιδραστήρες (Εικόνα 3-4), προσθέτουμε υγρασία. Η προσθήκη υγρασίας γίνεται κυρίως με ανακυκλοφορία στραγγισμάτων. Ο σκοπός της διαδικασίας αυτής είναι η βελτιστοποίηση της υγρασίας. Η βιοαποικοδόμηση συμβαίνει απουσία οξυγόνου (αναερόβια) και παράγεται βιοαέριο. Η σύσταση του βιοαερίου είναι κυρίως μεθάνιο, το οποίο μπορεί να ανακτηθεί για ενεργειακό λόγο αλλά και για έλεγχο των αέριων εκπομπών.



Εικόνα 3- 4:Σχηματική απεικόνιση αναερόβιου βιοαντιδραστήρα απορριμμάτων(EPA,2002)

Υβριδικοί:σε αυτού του είδους αντιδραστήρες στερεών αποβλήτων, ο έλεγχος του αζώτου είναι βασική διαδικασία, η οποία επιταχύνει την σταθεροποίηση των συνθηκών. Επιδίωξη του συγκεκριμένου αντιδραστήρα είναι η απομάκρυνση της αμμωνίας από τα στραγγίσματα. Η απομάκρυνση γίνεται μέσω της αερόβιας επεξεργασίας. Αυτή η επεξεργασία είναι η μετατροπή της σε νιτρικά ιόντα (διαδικασία νιτροποίησης), ακολουθούμενη από την διαδικασία της απονιτροποίησης (μετατροπή των νιτρικών σε ακίνδυνο άζωτο).Τα στραγγίσματα που έχουν υποστεί τη νιτροποίηση, ανακυκλοφορούν στην κυρίως μάζα των αποβλήτων και με την παρουσία του άνθρακα γίνεται η μετατροπή των νιτρικών σε αέριο άζωτο (Εικόνα 3-5).



Εικόνα 3- 5: Σχηματική απεικόνιση υβριδικού βιοαντιδραστήρα απορριμμάτων (EPA,2002)

4 Εκχύλιση

4.1 Θεωρητικό μέρος

Η εκχύλιση είναι χημική μέθοδος διαχωρισμού στερεού- υγρού. Αρχικά η διεργασία της εκχύλισης περιλαμβάνει τη δημιουργία υγρού διαλύματος, την ανάδευση αυτού, έπειτα τη φυγοκέντριση, και τέλος τη φίλτρανση.

Η δημιουργία του υγρού διαλύματος εξαρτάται από τη μέθοδο εκχύλισης που θα ακολουθηθεί. Για τη δημιουργία του διαλύματος χρησιμοποιείται στερεό δείγμα και ανάλογα τη μέθοδο είτε απιονισμένο νερό είτε κάποιο άλλο διάλυμα.

Η ανάδευση και η φυγοκέντριση οδηγεί στο σαφή διαχωρισμό της υγρής φάσης από την στερεή. Και μέσω της φίλτρανσης προκύπτει το εκχύλισμα. Το εκχύλισμα είναι υγρό δείγμα. Η κινητήρια δύναμη κατά την εφαρμογή της φίλτρανσης είναι η διαφορά πίεσης, η οποία μπορεί να προκληθεί από άσκηση πίεσης μεγαλύτερης της ατμοσφαιρικής. Το στερεό συγκρατείται στο φίλτρο και συλλέγεται έτσι το υγρό.

4.2 Μέθοδος εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE)

Η μέθοδος εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE) χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό αγλυκονών από σάκχαρα. Με σιλιανοποίηση (χημική προθήκη οργανοπυριτικής ομάδας σε μόριο) των φαινολικών συστατικών, μετατρέπονται σε πτητικά παράγωγα και στη συνέχεια μπορούν να προσδιοριστούν και να ταυτοποιηθούν με τη συζευγμένη τεχνική αεριοχρωματογραφίας φασματοφωτομετρία μαζών (GC-MS). Οι πολυφαινόλες μπορούν να προσδιοριστούν με φασματοφωτομετρία μετά από αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Επίσης θα μελετηθεί η αντιοξειδωτική και αντιμικροβιακή δραστηρότητά τους σε διάφορα υποστρώματα.

4.3 Εκχύλιση κατ'αντιρροή

Η εκχύλιση κατ'αντιρροή (countercurrent extraction) αποτελεί μέθοδο πολλαπλών εκχυλίσεων υγρού- υγρού, με την οποία πετυχαίνεται ο διαχωρισμός ουσιών που διαφέρουν ως προς το λόγο κατανομής στο διαφασικό σύστημα. Η εκχύλιση κατ'αντιρροή μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολα με μια έξυπνη κατασκευή, γνωστή ως τη συσκευή Graig(Graig,1943).

4.4 Τεστ εκχύλισης

Τα τεστ εκχύλισης είναι εργαστηριακές μέθοδοι που επιτυγχάνουν τον διαχωρισμό τη υγρής και της στερεής φάσης. Αυτό γίνεται μέσω ταυτόχρονης διάλυσης και μεταφοράς των χημικών στοιχείων στα στερεά ή στο κυρίως σώμα του στερεού. Τα τεστ εκχύλισης είναι μέθοδοι οι οποίοι βοηθάνε να προσδιοριστούν τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των αστικών στερεών αποβλήτων. Επίσης γίνονται τεστ εκχύλισης για τον προσδιορισμό της διαλυτοποίησης μετάλλου από μια στερεή μήτρα σε υγρή χρησιμοποιώντας διαλύτη.

Ο βαθμός εκχύλισης των μετάλλων μπορεί να περιγραφεί από ορισμένες παραμέτρους, που εξαρτώνται από τις διάφορες μορφές εμφάνισης των στοιχείων. Η απόδοση $f(t)$ προσδιορίζει πόσο μέρος του ρύπου έχει εκχυλιστεί από το έδαφος αρχικής συγκέντρωσης $\gamma(0)$, ενώ το υπόλειμμα $\gamma(t_{end})$ είναι το μέρος του ρύπου που παραμένει στο έδαφος. Η διατήρηση της συγκέντρωσης $e(t)$ εκφράζει το ποσοστό του αρχικού περιεχομένου μετάλλου στο έδαφος $\gamma(0)$ που βρίσκεται σε υγρή φάση ως συγκέντρωση εκχυλίσματος $c(t)$. Η απόδοση δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$f(t) = \frac{\gamma(t_{end})}{\sigma \cdot \gamma(0)} \quad (4.1)$$

Η διατήρηση της συγκέντρωσης δίνεται από τον τύπο:

$$e(t) = \frac{c(t)}{g(0)} \quad (4.2)$$

Η εκχύλιση επιτυγχάνεται όταν η εκλεκτικότητα α είναι υψηλή, δηλαδή, εάν έχει αποφευχθεί η διαλυτοποίηση της μήτρας ω . Η διαλυτοποίηση της μήτρας δίνεται από τον τύπο:

$$\omega = \frac{1}{m_{soil,before}} \cdot [m_{soil,before} - (m_{soil,after} + \sum_i f_i \cdot c_i \cdot m_{soil,before} \cdot 10^{-8})] [mass - \%] \quad (4.3)$$

Η εκλεκτικότητα α δίνεται από τον παρακάτω τύπο :

$$\alpha = \frac{1}{\omega} \cdot \sum_i f_i \quad (4.4)$$

Η εκλεκτικότητα της εκχύλισης είναι υψηλή εάν το α είναι πολύ μεγαλύτερο από τη μονάδα, δηλαδή όταν το βαρύ μέταλλο έχει διαλυθεί αρκετά ενώ συγχρόνως έχει διαλυθεί ένα πολύ μικρό μέρος της μήτρας του εδάφους.

Η διάρκεια της εκχύλισης εξαρτάται καθοριστικά από τις μορφές δέσμευσης των στοιχείων. Για τις παλαιές αποθέσεις που παρουσιάζουν έντονη διάχυση των μεταλλικών ενώσεων στα ενδιάμεσα στρώματα μεταλλευμάτων αργίλου ή άλλης σύστασης εδάφους, οι διεργασίες αργής διάχυσης καθορίζουν τους ρυθμούς αντίδρασης. Σε τέτοιες περιπτώσεις, οι ηλεκτροκινητικές διεργασίες θα μπορούσαν να έχουν μια ευνοϊκή επίδραση επειδή μπορούν να επιταχύνουν τη μεταφορά. Από την άλλη πλευρά, εάν οι γρήγορες φυσικοχημικές αντιδράσεις παίζουν καθοριστικό ρόλο, μια εκχύλιση ανάδευσης μπορεί να επιτύχει ισορροπία ακόμα και μετά από μερικά λεπτά. Λόγω τέτοιων ισορροπιών, μια εκχύλιση πολλαπλών βημάτων θα μπορούσε να είναι απαραίτητη. Για παράδειγμα μπορεί να επιτευχθεί από στήλη εκχύλισης/ στράγγισης/ έκπλυσης.

4.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τις μεθόδους εκχύλισης

Οι μέθοδοι αυτοί επηρεάζονται από πλήθος παραγόντων. Οι παράγοντες αυτοί είναι φυσικοί, χημικοί και βιολογικοί.

4.5.1 Φυσικοχημικοί και βιολογικοί παράγοντες

Οι φυσικοί-χημικοί και βιολογικοί παράγοντες που επηρεάζουν τις μεθόδους εκχύλισης βαρέων μετάλλων είναι οι παρακάτω :

- pH
- Redox (δυναμικό οξειδοαναγωγής)
- Ο λόγος στερεού /υγρού
- Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υλικών
- Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται

4.5.1.1 Ο λόγος υγρού-στερεού

Ο λόγος στερεού /υγρού δίνεται από τον τύπο:

$$\sigma = \frac{m_{solid}}{m_{liquid}} \quad (4.5)$$

όπου m_{solid} = η μάζα του στερεού

m_{liquid} = η μάζα του υγρού

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του λόγου σ , τόσο μεγαλύτερη είναι η αιώρηση, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται η μέγιστη εφικτή συγκέντρωση των μετάλλων στο εκχύλισμα. Η εκλεκτικότητα του διαλύτη και η μορφή δέσμευσης μετάλλων στα στερεά.

4.5.1.2 pH

Η τιμή του pH είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την εκχύλιση των βαρέων μετάλλων επειδή επηρεάζει ισχυρά τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου –στερεού, και επομένως την κινητοποίηση και ακινητοποίηση των μετάλλων και των ενώσεών τους. Με την μείωση του pH, αυξάνεται εκθετικά η ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου και επίσης αυξάνεται η διαλυτότητα των μετάλλων σε σύγκριση με την δεσμευτική ισχύ τους στα στερεά. Επιπρόσθετα, στις πολύ υψηλές τιμές pH, μέταλλα (όπως χαλκός και ψευδάργυρος) μπορούν να κινητοποιηθούν εξαιτίας του σχηματισμού των εύκολα διαλυτών συμπλόκων υδροξειδίων των μετάλλων και της διάλυσης των χουμικών ενώσεων που είναι συνδεδεμένα με μέταλλα. Για την εκχύλιση του υδραργύρου, οι υψηλές τιμές pH είναι λιγότερο σημαντικές επειδή μόνο μικρές ποσότητες διαλύονται υπό αυτές τις συνθήκες.

Οι σημαντικότεροι μηχανισμοί της εκχύλισης μετάλλων σε συνθήκες χαμηλού Ph είναι:

- Η μετακίνηση των μετάλλων από τις θέσεις δέσμευσης τους στις επιφάνειες των στερεών
- Η όξινη διαλυτοποίηση των κατακρημνισμένων μετάλλων, όπως τα ανθρακικά άλατα μετάλλων, τα υδροξείδια, τα οξυγονωμένα ένυδρα άλατα (oxyhydrates) και τα οξείδια.

Αυτή η όξινη κινητοποίηση που προκαλείται, επηρεάζει κατά ποικίλο τρόπο τα διάφορα μέταλλα και εξαρτάται από τις μορφές δέσμευσης των μετάλλων και το περιεχόμενο των οργανικών ουσιών.

4.5.1.3 Το δυναμικό οξειδοαναγωγής

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι σημαντικό στην περίπτωση που η ένωση του μετάλλου είναι διαθέσιμη ως ελαφρά αναγωγιμένη ή οξειδωμένη μορφή. Υπό αυτές τις συνθήκες, είναι απαραίτητος ένας μετασχηματισμός σε μια διαλυτή μορφή αυξάνοντας ή μειώνοντας το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Το δυναμικό

οξειδοαναγωγής είναι το μετρήσιμο μικτό δυναμικό του μίγματος διαλύτη-στερεού. Σε πολλά συστήματα ηλεκτρολυτών συνδέεται με την τιμή του pH. (Γιδαράκος 2003)

4.5.1.3 Διαλύτης

Η ουσία ή το διάλυμα που τοποθετείται κατά τη διάρκεια του τεστ εκχύλισης είναι σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη διαδικασία της εκχύλισης. Η ουσία που χρησιμοποιείται συνήθως είναι οργανικός διαλύτης. Ο διαλύτης βοηθάει τη διαλυτοποίηση και την ικανότητα εκχύλισης του στερεού. Για παράδειγμα η μεθανόλη είναι ένας οργανικός διαλύτης που έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορα πειράματα εκχύλισης.

4.5.1.4 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υλικών

Η υδροαπορροφητικότητα η οποία είναι η μέγιστη υγρασία (%επί του ξηρού βάρους) που μπορεί να συγκρατηθεί μόνο από την επήρεια της βαρύτητας επηρεάζει σημαντικά τη διαδικασία της εκχύλισης. Και αυτό γιατί έχει άμεση εξάρτηση με την επίτευξη της ισορροπίας της εκχύλισης. Επίσης βοηθάει τη διαλυτοποίηση των ουσιών κατά τη διάρκεια της εκχύλισης.

4.6 Γενική μεθοδολογία Τεστ εκχύλισης

Τα τεστ εκχύλισης γίνονται κάτω από διαφορετικές συνθήκες, ώστε να προσδιοριστεί η κινητοποίηση των συστατικών από το δείγμα που εξετάζεται κάθε φορά. Τα συστατικά μπορεί να είναι :

- Άνθρακας (C)
- Άζωτο (N)
- Ανιόντα όπως SO_4^{-2}
- Βαρέα μέταλλα

Η γενική διαδικασία που ακολουθείται είναι η παρακάτω:

- Προσδιορίζεται η μέθοδος που θα ακολουθηθεί
- Στην συνέχεια με βάση τη μέθοδο προσδιορίζεται ο λόγος υγρού-στερεού
- Έπειτα επιλέγονται τα διαλύματα που θα χρησιμοποιηθούν
- Το δείγμα αναδεύεται. Ο χρόνος ανάδευσης εξαρτάται κάθε φορά από την μέθοδο εκχύλισης που επιλέχθηκε.
- Μετά την ανάδευση, εάν η μέθοδος εκχύλισης το απαιτεί το δείγμα φυγοκεντρείται

- Ο χρόνος φυγοκέντρισης εξαρτάται από την μέθοδο εκχύλισης
- Έπειτα το δείγμα φιλτράρεται υπό πίεση

5 Πειραματικό μέρος

5.1 Εργαστηριακός Βιοαντιδραστήρας Αστικών Στερεών Αποβλήτων

Στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών & Επικίνδυνων Αποβλήτων του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης πραγματοποιήθηκε ο σχεδιασμός και η εγκατάσταση ενός αερόβιου βιοαντιδραστήρα αποδόμησης στερεών αποβλήτων. Πρόκειται για μια εναλλακτική πρόταση που έχει αποδεδειγμένα θετικά αποτελέσματα στην επιτάχυνση του ρυθμού βιοαποδόμησης και την εξάλειψη του μεθανίου. Κατά την διάρκεια της μελέτης λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα γίνεται εισαγωγή αέρα και τα παραγόμενα διασταλάζοντα υγρά ανακυκλοφορούν στο σύστημα.

5.2 Περιγραφή Βιοαντιδραστήρα

Ο εργαστηριακός αντιδραστήρας αποδόμησης στερεών απορριμμάτων περιλαμβάνει ένα κελί 340lt σε σχήμα κύβου με μήκος πλευράς 0.7m, από διαφανές υλικό (Plexiglas πάχους 15mm). Εγκαταστάθηκε εξοπλισμός για τη μέτρηση και την παρακολούθηση της πίεσης, της θερμοκρασίας και της παροχής του αέρα που εισάγεται, της θερμοκρασίας και της υγρασίας των στερεών αποβλήτων, της θερμοκρασίας και της υγρασίας του περιβάλλοντος, της σύστασης του εξερχόμενου αερίου και των στραγγισμάτων. Επίσης χρησιμοποιήθηκε αντλία για την ανακυκλοφορία των διασταλαγμάτων. Στον πυθμένα του αντιδραστήρα τοποθετήθηκε χαλίκι 0.1m, πάνω σε αυτό τοποθετήθηκαν 68kg απορριμμάτων, ενώ πάνω από αυτά υπάρχει χαλίκι πάχους 0.03m.

Για το γέμισμα του βιοαντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκαν φρέσκα απορρίμματα από το Χώρο Διάθεσης Απορριμμάτων του Μουζουρά Χανίων. Τα απορρίμματα τεμαχίστηκαν σε μέγεθος 5-10 cm και ομογενοποιήθηκαν προτού τοποθετηθούν στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η συμπίεσή τους.

Η σύσταση των απορριμμάτων υπολογίστηκε και ακολουθεί στον Πίνακα 5-1.

Πίνακας 5- 1: Σύσταση Αποβλήτων που περιέχονται στον βιοαντιδραστήρα(Μακρυπόδης,2005)

	Οργανικά	Χαρτί/Χαρτόνι	Μέταλλο	Πλαστικό	Γυαλί	Ξύλο	Ύφασμα	Χώμα/ Αδρανή	Σύνολο
Βάρος kg	20.3	12	2.7	8.5	2.7	0.5	1	20	67.7
Ποσοστό	30	17.7	4.1	12.5	4	0.7	1.5	29.5	100

5.3 Εξοπλισμός

5.3.1 Συσκευή καταγραφής υγρασίας-θερμοκρασίας

Η συσκευή “WatchDog Data Logger” της εταιρείας “Spectrum Technologies, Inc” χρησιμοποιήθηκε για την καταγραφή και αποθήκευση των μετρήσεων θερμοκρασίας και υγρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Η ψηφιακή οθόνη υγρών κρυστάλλων (LCD) που διαθέτει, απομακρύνει την ανάγκη για «κατέβασμα» των δεδομένων στον υπολογιστή προκειμένου να ελεγχθούν οι τρέχουσες συνθήκες.

5.3.2 Αισθητήρας υγρασίας

Ο αισθητήρας μέτρησης εδαφικής υγρασίας τύπου “Watermark” της εταιρείας “Spectrum Technologies, Inc” χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της υγρασίας στο εσωτερικό του βιοαντιδραστήρα.. Ο αισθητήρας συνδέεται με καταγραφική συσκευή (WatchDog Data Logger) για την ερμηνεία και αποθήκευση των πληροφοριών.

5.3.3 Αισθητήρας θερμοκρασίας

Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του βιοαντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε ένας εξωτερικός αισθητήρας της εταιρείας “Spectrum Technologies, Inc”. Ο αισθητήρας αυτός συνδέεται με την εξωτερική θύρα μιας καταγραφικής συσκευής (WatchDog Data Logger). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος, για τη θερμοκρασία του εδάφους μετά τον ενταφιασμό του και τη θερμοκρασία του νερού μετά από εμβαπτισμό. Όταν η συσκευή καταγραφής διαθέτει περισσότερες από μία εξωτερικές θύρες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντίστοιχου πλήθους αισθητήρες για την καταγραφή της θερμοκρασίας σε διαφορετικά εδάφη και βάθη.

5.3.4 Ροόμετρο-όργανο μέτρησης παροχής αέρα

Για την μέτρηση της παροχής του αέρα που εισάγεται στον βιοαντιδραστήρα των απορριμμάτων, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο “4043” της εταιρείας “TSI Incorporated”. Πρόκειται για έναν θερμικό μετρητή παροχής μάζας (Thermal Mass Flowmeter) που περιέχει δύο αισθητήρες.

5.3.5 Αντλία για την ανακυκλοφορία των στραγγισμάτων

Για να ρυθμίζουμε την ανακυκλοφορία των παραγόμενων στραγγισμάτων, χρησιμοποιούμε μια αντλία Watson Marlon 2058. Η λειτουργία της αντλίας ήταν επί 24-ώρης βάσης. Αρχικά έγινε βαθμονόμηση της αντλίας.

5.3.6 Αναλυτής Αερίου

Για τη μέτρηση της σύστασης του αέρα κατά τη διεξαγωγή των τεστ αναπνοής, χρησιμοποιήθηκε ο πολυκάναλος αναλυτής αερίων BE-DGA 3 της εταιρείας BERNT MESSTECHNIK. Είναι φορητός με εσωτερική αντλία, λειτουργεί με μπαταρία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε δειγματοληψία κάτω από δύσκολες συνθήκες. Παρέχει τη μέτρηση τριών αερίων σε συνδυασμούς ανάλογα με τις απαιτήσεις των μετρήσεων. Τα αέρια που μπορεί να μετρήσει είναι O_2 , CO_2 , CH_4 και το CO .



5.4 Τεστ Αναπνοής

5.4.1 Διεξαγωγή τεστ Αναπνοής-Διαδικασία που ακολουθήθηκε

Τα test αναπνοής αναπτύχθηκαν με σκοπό την συγκέντρωση μετρήσεων πεδίου για τον καθορισμό των ρυθμών βιοαποικοδόμησης αλλά και για τον προσδιορισμό της καταλληλότητας ενός αεριζόμενου συστήματος σε μια ρυπασμένη περιοχή.

Κατά τη διάρκεια των 17 μηνών λειτουργίας του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκαν εποχικά τεστ αναπνοής. Επομένως ένα τεστ έγινε τον Χειμώνα 2006, ένα την Άνοιξη 2005, ένα το Φθινόπωρο 2005 και ένα το Καλοκαίρι 2005.

Η ακριβής διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι :

-  Κλείσιμο της παροχής της του αέρα. Πιο συγκεκριμένα κλείστηκε η οπή εξόδου του αέρα και με αυτόν τρόπο εγκλωβίζεται το ήδη υπάρχον οξυγόνο μέσα στον αντιδραστήρα.
-  Περιοδική παρακολούθηση των συγκεντρώσεων του O_2 και CO_2 24 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος.

- ✚ Τα αέρια δείγματα αναλύθηκαν πολλές φορές την ημέρα, ώστε να προκύψει μια ξεκάθαρη μείωση ή αύξηση των συγκεντρώσεων O_2 και CO_2 αντίστοιχα.
- ✚ Αρχικά οι μετρήσεις έγιναν σε τακτά χρονικά διαστήματα ,λόγω της αργής μεταβολής του οξυγόνου, στη συνέχεια τα τακτά διαστήματα αραιώσαν.
- ✚ Οι μετρήσεις συνεχίστηκαν μέχρι παρατήρησης αλλαγής συγκέντρωσης τουλάχιστον 5%

Ο χρόνος διεξαγωγής κάθε τεστ ήταν 6 ημέρες.

5.5 Ανάλυση στερεού δείγματος

5.5.1 Διαδικασία συλλογής στερεού δείγματος

Μετά από 17 μήνες λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα σε αερόβιες συνθήκες, παρατηρήθηκε σταθεροποίηση των απορριμμάτων. Αποφασίστηκε έτσι το άνοιγμα του αντιδραστήρα και η λήψη δείγματος για ανάλυση του στερεού μετά τη λειτουργία του.

Η ακριβής διαδικασία είναι :

- ✚ Αφαιρέθηκαν τα όργανα παρακολούθησης. Όπως η καταγραφική συσκευή υγρασίας –θερμοκρασίας, ο αισθητήρας υγρασίας, ο αισθητήρας θερμοκρασίας, το όργανο παροχής αέρα και η αντλία. Επίσης αφαιρέθηκαν τα σωληνάκια που διοχετεύανε τον αέρα .
- ✚ Στη συνέχεια έγινε αφαίρεση της μόνωσης για να μπορούμε να ανοίξουμε το καπάκι του αντιδραστήρα.. Ανοίχθηκε το καπάκι και συλλέχθηκε το δείγμα.
- ✚ Η δειγματοληψία έγινε με σπάτουλα σε ποτήρια ζέσεως από διάφορα σημεία του αντιδραστήρα ώστε το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό.
- ✚ Έπειτα έγινε ο διαχωρισμός του στερεού δείγματος, αφαιρέθηκαν από το δείγμα το γυαλί τα μέταλλα και τα αδρανή(χαλίκια, πέτρες) .Εξαιτίας ότι αυτά δε μπορούν να τεμαχιστούν.
- ✚ Τεμαχίστηκαν τα σκουπίδια με ψαλίδι .
- ✚ Στο δείγμα περιέχονται οργανικό υλικό από τη βιολογική αποικοδόμηση, πλαστικό, δέρμα και ξύλο. Και έγινε η τοποθέτηση δυο δειγμάτων σε δυο ποτήρια
- ✚ Έγινε ξήρανση σε φούρνο για να φύγει η υγρασία
- ✚ Και τέλος έγινε μείωση του όγκου σε μύλο
- ✚ Το δείγμα τοποθετείται σε ξηραντήρα, ώστε το δείγμα μας να μην πάρει υγρασία.

5.6 Εργαστηριακές αναλύσεις της σύνθεσης των Αστικών Στερεών Αποβλήτων






5.6.1 Εισαγωγή

Οι εργαστηριακές αναλύσεις των Αστικών Στερεών Αποβλήτων γίνονται σε ομογενοποιημένο δείγμα στερεού μετά τη λειτουργία των 17 μηνών και περιλαμβάνουν:

5.6.2 Περιγραφή συσκευών

Μύλος άλεσης

Για την άλεση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε μύλος (μαχαιρόμυλος) της εταιρείας Fritsch μοντέλο P-19 σε συνδυασμό με cyclone separator .Ο συγκεκριμένος μύλος είναι ικανός για την επεξεργασία υλικών όπως:

-  κόκκαλα, ξύλο, δέρμα, πλακέτες H/Y,
-  άνθρακας, βακελίτης, γύψος, έδαφος, αδρανή υλικά κατεδάφισης,
-  ανόργανα άλατα, εποξικές ρητίνες, κονίες, χρωστικές, τροφές,
-  πλαστικά, ελαστικά, υφάσματα, αποξηραμένα φυτά, δημητριακά,
-  κυτταρίνη, απορρίμματα.

Φούρνος ξήρανσης

Ο φούρνος ξήρανσης που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας Innovens μοντέλο Jouan EU2 118.

Κλίβανος υψηλών θερμοκρασιών

Για τη μέτρηση της τέφρας και της πτητικής ύλης χρησιμοποιήθηκε ο κλίβανος της Nabertherm μοντέλο L24/12 με Πίνακα ελέγχου B170.

Ζυγός ακριβείας

Για τη ζύγιση ακριβείας των εργαστηριακών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αναλυτικός ζυγός της AND μοντέλο HR 200 – EC.

5.6.3 Προσεγγιστική ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση περιλαμβάνει τη μέτρηση του % περιεχομένου σε υγρασία, του % περιεχομένου σε τέφρα, του % περιεχομένου σε πτητική ύλη. Οι παραπάνω αναλύσεις γίνονται σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM E790, E830 και E897.

Προσδιορισμός τέφρας

Ο προσδιορισμός της τέφρας πραγματοποιήθηκε κατά το πρότυπο ASTM E830 σύμφωνα με το οποίο τα δείγματα καίγονται σε θερμοκρασία $575 \pm 25^\circ\text{C}$ για 1h. Μετά την καύση, τα δείγματα μεταφέρονται σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, για την εξισορρόπηση των θερμοκρασιών μεταξύ του χωνευτηρίου και της ατμόσφαιρας. Κατόπιν ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό και ο προσδιορισμός της τέφρας γίνεται από τη σχέση:

$$\text{Τέφρα\%} = \left[\frac{(F-G)}{W} \right] * 100 \quad (5.1)$$

όπου : F = βάρος χωνευτηρίου και τέφρας σε g

G = βάρος χωνευτηρίου σε g

W = αρχικό βάρος δείγματος σε g

Προσδιορισμός πτητικής ύλης

Ο υπολογισμός της πτητικής ύλης γίνεται σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E897. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό 1 g καλά ομογενοποιημένου και ξηραμένου δείγματος τοποθετείται σε προζυγισμένο χωνευτήριο το οποίο διαθέτει και καπάκι (closed crucible). Το χωνευτήριο στη συνέχεια τοποθετείται στον κλίβανο σε θερμοκρασία $950 \pm 20^\circ\text{C}$ για 7 min. Έπειτα αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέσα σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας. Η πτητική ύλη υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Πτητική ύλη επί ξηρού(\%)} = \left[\frac{(A-B)}{A} \right] * 100 \quad (5.2)$$

όπου: A = Βάρος δείγματος που αναλύεται σε g

B = Βάρος δείγματος μετά την καύση σε g

Στοιχειακή ανάλυση: περιλαμβάνει τον προσδιορισμό της % σύστασης σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H) και άζωτο (N). Οι αναλύσεις γίνονται σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM E777 και E778 αντίστοιχα για C, H και N.

Προσδιορισμός άνθρακα (C), υδρογόνου (H) και αζώτου (N)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του άνθρακα, του υδρογόνου και του αζώτου έγινε στο εργαστήριο με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή της EURO EA(Elemental Analyser).

5.7 Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων στερεού δείγματος

Ο προσδιορισμός Mn, Ni, Zn, Pb, As έγινε με τη μέθοδο Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων Χ(XRF). Κατά τη μέτρηση του δείγματος έγινε υπόθεση ότι η μήτρα είναι ελαφριά στοιχεία (από πυρίτιο και κάτω) είναι κυρίως οργανικά και ανθρακικά. Σε περίπτωση που η μήτρα είναι κυρίως από οξείδια αλουμινίου – πυριτίου-μαγνησίου τότε οι τιμές που μετρήσαμε αυξάνονται κατά 30%.

5.8 Ανάλυση Στερεού Δείγματος-Μέθοδος Εκχύλισης [DIN38414(DEVS4)]









Η μέθοδος DIN38414 πρόκειται για μέθοδο εξέτασης νερού, υγρών αποβλήτων, λάσπης και ιζημάτων για τον καθορισμό της εκχυλισιμότητας με χρήση νερού

5.8.1 Σκοπός μεθόδου

Ο σκοπός της συγκεκριμένης μεθόδου εκχύλισης είναι η εξέταση των συστατικών ξηρού δείγματος ώστε να προσδιοριστεί η συμπεριφορά τους και η αλληλεπίδρασή τους. Ο προσδιορισμός έγινε κάτω από τον έλεγχο της επίδρασης των συνθηκών που εφαρμόζονται.

5.8.2 Υλικά και συσκευές

Για αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά και όργανα:

-  Μπουκάλια από πλαστικό με ονομαστικό όγκο 500ml
-  Μπουκάλια όγκου 50ml
-  Αναδευτήρας
-  Φίλτρανση υπό πίεση
-  Συσκευή φυγοκέντρισης
-  Ηλεκτρικό αγωγιμόμετρο
-  pH-μετρο
-  Απιονισμένο νερό

5.8.3 Αναλυτική Διαδικασία της μεθόδου

Για την μέθοδο εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε δείγμα προερχόμενο από τον αντιδραστήρα αποδόμησης στερεών αποβλήτων, το οποίο ξηράνθηκε. Για αυτή τη μέθοδο ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- ✚ Αρχικά ξεπλύθηκαν τα μπουκάλια πολύ καλά
- ✚ Στη συνέχεια ζυγίστηκαν τα δείγματα σε αναλυτικό ζυγό για μεγαλύτερη ακρίβεια
- ✚ Γεμίστηκε το ένα μπουκάλι με 300ml απιονισμένο νερό και 30,3324g από το πρώτο δείγμα και το άλλο μπουκάλι με 300ml απιονισμένο νερό και 30,1245g από το δεύτερο δείγμα. Οι ποσότητες ήταν αυτές ώστε να επιτευχθεί αναλογία υγρού στερεού 10:1
- ✚ Έπειτα τα μπουκάλια τοποθετούνται για ανάδευση για 24 hr
- ✚ Μετά από την 24-ωρη ανάδευση το δείγμα φυγοκεντρείται για 20min
- ✚ Στη συνέχεια το δείγμα φιλτράρεται υπό πίεση με αέρα. Το φίλτρο είναι GN Metricel Grid 0,45μm. Μετά το φιλτράρισμα έχουμε πετύχει το διαχωρισμό υγρού και στερεού. Έγινε μέτρηση pH και αγωγιμότητα.
- ✚ Το τελικό δείγμα είναι υγρό και τοποθετείται στο ψυγείο όπου και φυλάσσεται σύμφωνα με το ISO 5667-3.

Μετά το πέρας της διαδικασίας για την πρώτη μέθοδο εκχύλισης έγινε προσδιορισμός Cl^- , SO_4^{2-} , ολικό άζωτο, ολικός φώσφορος, NO_3^- , NH_4^+ και βαρέων μετάλλων (Cr^{+6} , Ni, Zn, Pb, Cd). Επίσης έγινε προσδιορισμός της τοξικότητας των εκχυλισμάτων με μικροοργανισμούς *Daphnia Magna*.

5.8.3.1 Μετρήσεις υγρού δείγματος προερχόμενου από μέθοδο(DIN38414)

Οι μετρήσεις Cl^- , SO_4^{2-} , ολικό άζωτο, ολικός φώσφορος, NO_3^- , NH_4^+ και Cr^{+6} έγιναν με kit test της εταιρίας Merk. Οι μετρήσεις των υπολοίπων βαρέων μετάλλων (Ni, Zn, Pb, Cd) έγιναν στη Γερμανία στο εργαστήριο CAU Analytic και η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι EN ISO11885.

Διαδικασία μέτρησης ολικού φωσφόρου

- ✚ Έλεγχος του pH του διαλύματος, το οποίο πρέπει να είναι 0-10.
- ✚ Τοποθέτηση 5 ml δείγματος στην κυψελίδα με το τεστ και έπειτα το το δείγμα αναμιγνύεται
- ✚ Στη συνέχεια προστίθεται 1 δόση του αντιδραστηρίου για P-1k

- ✚ Τοποθέτηση για 30 λεπτά στους 120°C στον θερμοαντιδραστήρα spectroquant TR 420 της εταιρίας Merck
- ✚ Αφήνεται η κυψελίδα να κρυώσει και προστίθενται 5 σταγόνες του αντιδραστήριου P-2κ και αναμιγνύεται το μίγμα
- ✚ Προστίθεται 1 δόση P-3κ και μετά από 5 λεπτά μετράτε στο φωτόμετρο spectroquant NOVA 60 της εταιρίας Merck η τιμή

Διαδικασία μέτρησης NO_3^-

- ✚ Τοποθετείται 1ml δείγματος στην κυψελίδα
- ✚ Προστίθεται 1 ml του αντιδραστήριου NO_3^- 1κ και μετά από 10 λεπτά μετράται η τιμή στο φωτόμετρο spectroquant NOVA 60

Διαδικασία μέτρησης NH_4^+

- ✚ Τοποθετείται 1ml δείγματος στην κυψελίδα και αναμιγνύεται
- ✚ Προστίθεται 1 δόση του αντιδραστήριου NH_4^+ -1κ και μετά από 15 λεπτά μετράτε η τιμή.

Διαδικασία μέτρησης SO_4^{2-}

- ✚ Διηθείται το δείγμα εάν είναι θολό και ελέγχεται το pH να είναι 2-10
- ✚ Τοποθετείται 1ml δείγματος στην κυψελίδα και αναμιγνύεται
- ✚ Προστίθεται 1 δόση του αντιδραστήριου SO_4^{2-} -1κ και μετά από 2 λεπτά μετράτε η τιμή.

Διαδικασία μέτρησης Cr^{+6}

- ✚ Ελέγχεται η τιμή του pH να είναι 1-9
- ✚ Τοποθετείται ένα μικροκουταλάκι του αντιδραστήριου Cr-1A σε δοκιμαστικό σωλήνα
- ✚ Προστίθενται 6 σταγόνες του αντιδραστήριου Cr-2A και ανακινείται το μίγμα καλά
- ✚ Στη συνέχεια προστίθενται 5 ml του δείγματος και αναμιγνύονται
- ✚ Επιλέγεται η μέθοδος με τον AutoSelector και τοποθετείται η κυψελίδα στο φωτόμετρο για μέτρηση της τιμής.

Διαδικασία μέτρησης Cl^-

- ✚ Ελέγχεται η τιμή του pH να είναι 1-12
- ✚ Τοποθετείται 1 ml δείγματος σε δοκιμαστικό σωλήνα
- ✚ Προστίθενται 2,5ml του αντιδραστήριου Cl-1 και αναμιγνύονται
- ✚ Στη συνέχεια προστίθενται 0,5 ml του αντιδραστήριου Cl-2 και αναμιγνύεται το μίγμα

- ✚ Χρόνος αντίδρασης 1 min
- ✚ Επιλέγεται η μέθοδο με τον AutoSelector και τοποθετείται η κυψελίδα στο φωτόμετρο για μέτρηση της τιμής.

Διαδικασία μέτρησης Ολικού Αζώτου

- ✚ Τοποθετείται 1 ml δείγματος και 9 ml απιονισμένο νερό σε κυψελίδα
- ✚ Προστίθεται 1 μικροκουταλάκι του αντιδραστηρίου N-1K
- ✚ Στη συνέχεια προστίθονται 6 σταγόνες του αντιδραστηρίου N-2K και αναμιγνύεται το δείγμα
- ✚ Τοποθετείται η κυψελίδα στους 120°C για 60 λεπτά
- ✚ Αφήνεται το δείγμα να κρυώσει
- ✚ Έπειτα προστίθεται 1ml του προπαρασκευασμένου δείγματος στην κυψελίδα με το τεστ
- ✚ Μετά προστίθεται 1ml του αντιδραστηρίου N-3K και αναμιγνύεται
- ✚ Χρόνος αντίδρασης 10 λεπτά
- ✚ Τοποθετείται η κυψελίδα στο φωτόμετρο για μέτρηση της τιμής

5.8.3.2 Προσδιορισμός τοξικότητας υγρού δείγματος

Για την πρώτη μέθοδο εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν δυο τεστ τοξικότητας. Τα τεστ έγιναν και στα δυο δείγματα.

5.8.3.2.1 Σκοπός του τεστ τοξικότητας

Ο σκοπός του συγκεκριμένου πειράματος είναι ο προσδιορισμός της τοξικότητας εκχυλίσματος προερχόμενου από στερεό δείγμα βιοαντιδραστήρα αποδόμησης στερεών απορριμμάτων έπειτα από λειτουργία 17 μηνών με την παρουσία μικροοργανισμών.

5.8.3.2.2 Θεωρητικό μέρος

Τοξική ουσία: οποιαδήποτε χημική ουσία η οποία μπορεί να προκαλέσει αρνητικές και βλαβερές επιπτώσεις στο βιολογικό σύστημα ανθρώπων και ζώων.

Τοξικότητα: έκφραση του βαθμού πρόκλησης αρνητικών επιπτώσεων στο βιολογικό σύστημα ενός οργανισμού, εξαιτίας μιας χημικής ουσίας.

Η εκτίμηση τοξικότητας υγρών δειγμάτων γίνεται με δυο δείκτες

Ο ένας δείκτης είναι ο δείκτης τοξικότητας **LC₅₀** (Lethal Concentration: θανατηφόρα συγκέντρωση). Αυτός εκφράζει την συγκέντρωση της υπό εξέταση

τοξικής ή επικίνδυνης ουσίας που προκαλεί θάνατο στο 50% των πειραματόζων. Και ο δεύτερος είναι ο δείκτης **LD₅₀**(Lethal Dose:θανατηφόρα δόση).Ο οποίος εκφράζει την δόση της υπό εξέταση τοξικής ή επικίνδυνης ουσίας που προκαλεί τον θάνατο στο 50% των πειραματόζων.

Για να χαρακτηριστεί μία ουσία ως προς την τοξικότητα της πρέπει να είναι γνωστή η μέγιστη ποσότητα έκθεσης των οργανισμών σε αυτήν για συγκεκριμένο χρόνο έκθεσης. Χαρακτηριστικό όριο αποτελεί η τιμή TLV και TLV-TWA.

TLV (Threshold Limit Value: οριακή τιμή κατωφλιού). Αυτό αποτελεί έκφραση της μέγιστης συγκέντρωσης της δεδομένης ουσίας στην οποία θα μπορούσε να εκτίθεται ένας συγκεκριμένος οργανισμός κάθε ημέρα χωρίς να υποστεί σημαντική βλάβη.

TLV - TWA (Time-Weighted Average:μέση τιμή –υπολογισμένη ως προς το χρόνο). Αποτελεί έκφραση της μέσης συγκέντρωσης μιας ουσίας ως προς το χρόνο για ένα συνηθισμένο οκτάωρο εργάσιμης ημέρας ή 40 ώρες μιας εβδομάδας εργάσιμων ημερών στην οποία ένας εργαζόμενος μπορεί να εκτεθεί στην συγκεκριμένη ουσία χωρίς επιβλαβή επίδραση.

Για την συγκεκριμένη περίπτωση, δηλαδή για τα εκχυλίσματα, αναφερόμαστε σε μίγμα που πιθανόν αποτελείται από τοξικές και επικίνδυνες ουσίες.

Η σχέση που θα χρησιμοποιήθηκε στον υπολογισμό της τοξικότητας τους είναι η ακόλουθη:

$$R_m = \sum C_i / TLV_i$$

Όπου:

R_m είναι σχετική αναλογία της τοξικότητας του μίγματος

C_i είναι συγκέντρωση της συγκεκριμένης τοξικής ουσίας (ppm)










TLV_i είναι το όριο έκθεσης για την συγκεκριμένη τοξική ουσία (ppm)

Για $R_m > 1$,σημαίνει ότι η συγκέντρωση του μίγματος υπερβαίνει το όριο TLV και θεωρείται επικίνδυνη τόσο για το περιβάλλον όσο και για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Για τον προσδιορισμό της οικολογικής ποιότητας των επιφανειακών νερών χρησιμοποιούμε το τέστ τοξικότητας, δηλ. για τον προσδιορισμό της τοξικότητας να γίνεται χρήση υδρόβιων οργανισμών π.χ. οστρακόδερμα Daphnia, βακτήρια, άλγη κ.λ.π.

5.8.3.2.3 Υλικά και συσκευές

Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος τα όργανα και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

-  Εφίππια Daphnia Magna (συμπυκνωμένο διάλυμα ISO),
-  δισκίο επώασης
-  φύλλα parafilm, μικροσιφώνια
-  σιφώνια
-  θάλαμος επώασης
-  εμφιαλωμένο μη χλωριωμένο νερό
-  πιάτο με κυψελίδες
-  τραπέζι φωτισμού και
-  υγρά δείγματα

5.8.3.2.4 Μέθοδος προσδιορισμού τοξικότητας:

Στην συγκεκριμένη εργαστηριακή άσκηση χρησιμοποιήθηκαν σετ Daphtoxkit F Magna. Οι δοκιμές χρησιμοποιούν τα νεογνά Daphnia magna που εκκολάπτονται σε περίπου 3 ημέρες από τα αυγά –εφίππια.

Οι παράμετροι που επηρεάζουν το συγκεκριμένο τεστ καθώς και οι τιμές τους προκειμένου να μην αποτελούν παράγοντες παρεμπόδισης για τον υπολογισμό του LC₅₀ ακολουθούν στον Πίνακα 5-2

Πίνακας 5- 2 : Παράμετροι που επηρεάζουν τα Daphnia Magna

Παράμετροι Μέθοδος	pH	O ₂ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (g/l)
Daphnia magna	5-9	2	29 (23-35,2)	70 (54,5-85,6)	1,8

5.8.3.2.5 Πειραματική διαδικασία:

Για την εκτέλεση του παραπάνω πειράματος ακολουθούνται τα εξής βήματα:

1. Εκκόλαψη των εφίππων *Daphnia magna*:

Η διαδικασία της εκκόλαψης θα πρέπει να πραγματοποιηθεί 3 ημέρες πριν το τεστ τοξικότητας. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: Αδειάζεται το φιαλίδιο με τα εφίππια και ξεπλένεται ώστε να απομακρυνθούν όλα τα υπολείμματα. Τα εφίππια μεταφέρονται στο δισκίο επώασης σε 50ml εμφιαλωμένου μη χλωριωμένου νερού, στο οποίο έχει διοχετευτεί αέρας έτσι ώστε να επιτευχθεί αύξηση του διαλυμένου οξυγόνου. Καλύπτεται το δισκίο και αφήνεται για 3 ημέρες να επωαστούν. Η επώαση γίνεται σε θερμοκρασία $20^{\circ} - 22^{\circ} \text{C}$ και με συνεχή φωτισμό (6000lux).

2. Δημιουργία διαλυμάτων αραιώσης τοξικού αποβλήτου:

Κατασκευή 5 διαλυμάτων των 50ml:

A \Rightarrow στραγγίσματα XYTA (100%)

B \Rightarrow 75% κ.ο του διαλύματος A ,

Γ \Rightarrow 50% κ.ο του διαλύματος A,

Δ \Rightarrow 25% κ.ο. του A και

E \Rightarrow 10% του A (σε μη χλωριωμένο νερό).

3. Πλήρωση κυψελίδων:

Οι αναλύσεις θα πραγματοποιηθούν σε 30 ειδικές κυψελίδες δοκιμής. Η 1^η στήλη αποτελεί χώρο αποθήκευσης των νεογνών (με σκοπό να αποτραπεί η αραιώση της τοξικής ουσίας κατά την διάρκεια της μεταφοράς των νεογνών από το δισκίο εκκόλαψης στις κυψελίδες δοκιμής εξαιτίας του νερού που θα μεταφερθεί αναγκαστικά μαζί με τα νεογνά. Οι υπόλοιπες στήλες χρησιμοποιούνται για δοκιμή.

Η 1^η γραμμή με τις τέσσερις κυψελίδες (A,B,Γ,Δ) αποτελούν τα δείγματα αναφοράς και σε αυτές διοχετεύεται ειδικό θρεπτικό διάλυμα.(10ml/ κυψελίδα). Στις επόμενες γραμμές τοποθετούνται τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν παραπάνω. (10ml /κυψελίδα)

4.Μεταφορά των νεογνών στις κυψελίδες δοκιμής:

Αφού τοποθετηθεί το δισκίο επώασης στην φωτιζόμενη πλάκα μεταφέρεται με μικροσιφόνια 20 (κολυμπώντας ενεργά) νεογνά στις κυψελίδες αποθήκευσης. Στην συνέχεια τοποθετούνται οι κυψελίδες στη φωτιζόμενη πλάκα και μεταφέρονται 5 νεογνα σε κάθε μία κυψελίδα της ίδιας γραμμής με την κυψελίδα αποθήκευσης.

(**κατά την τοποθέτηση των νεογνών θα πρέπει να προσεχθεί η τοποθέτηση εντός του υγρού και όχι απλά πάνω στην επιφάνεια με αποτέλεσμα να πεθάνουν και να έχουμε αλλοίωση των τιμών θνησιμότητας.)

5.Επώαση των νεογνών εντός των κυψελίδων και σημείωση των αποτελεσμάτων:

Αφού τοποθετηθεί ένα φύλλο Parafilm για την κάλυψη των κυψελίδων αφήνονται τα νεογνά για επώαση στους 20° C στο σκοτάδι. Μετά από ένα εικοσιτετράωρο τοποθετούνται οι κυψελίδες στη φωτεινή πλάκα και μετράται ο αριθμός των νεκρών και ακινητοποιημένων οργανισμών στις κυψελίδες. (Εργαστηριακές Σημειώσεις Επικίνδυνων Αποβλήτων 2005)

5.9 Μέθοδος Εκχύλισης [DIN19730(NH₄NO₃-extraction)]










Αυτή η μέθοδος πρόκειται για μέθοδο εκχύλισης ιχνοστοιχείων από χώμα με χρήση διαλύματος νιτρικού αμμωνίου.

5.9.1 Σκοπός μεθόδου

Η μέθοδος εκχύλισης αυτή έχει σκοπό να προσδιορίσει την ποιότητα του χώματος ή του στερεού δείγματος που πρόκειται να εξεταστεί

5.9.2 Υλικά και συσκευές

Για αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά και όργανα:

-  Μπουκάλια από πλαστικό με ονομαστικό όγκο 500ml
-  Μπουκάλια όγκου 50ml
-  Αναδευτήρας
-  Φίλτρανση υπό πίεση
-  Συσκευή φυγοκέντρισης
-  Ηλεκτρικό αγωγιμόμετρο
-  pH-μετρο
-  Απιονισμένο νερό
-  Διάλυμα νιτρικού αμμωνίου(NH₄NO₃)

5.9.3 Αναλυτική Διαδικασία μεθόδου

Για την μέθοδο εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε δείγμα που προέρχεται από τον αντιδραστήρα αποδόμησης στερεών αποβλήτων και έγινε επεξεργασία ,ώστε να γίνει ξηρό δείγμα. Για αυτή τη μέθοδο ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- ✚ Αρχικά ξεπλύθηκαν τα μπουκάλια και τα δοχεία φύλαξης αφού τοποθετήθηκαν σε νιτρικό αμμώνιο(1M) για 24hr
- ✚ Στη συνέχεια ζυγίστηκαν τα δείγματα με αναλυτικό ζυγό για μεγαλύτερη ακρίβεια
- ✚ Γεμίστηκε το ένα μπουκάλι με 100ml νιτρικό αμμώνιο και 29,9912g από το πρώτο δείγμα και το άλλο μπουκάλι με 100ml νιτρικό αμμώνιο και 30,7710g από το δεύτερο δείγμα. Οι ποσότητες είναι αυτές ώστε να έχουμε αναλογία υγρού στερεού 2.5:1
- ✚ Τα μπουκάλια τοποθετούνται για ανάδευση για 2 hr
- ✚ Μετά από την 2-ωρη ανάδευση το δείγμα φυγοκεντρείται για 20min σε 3500 στροφές
- ✚ Στη συνέχεια το δείγμα φιλτράρεται υπό πίεση με αέρα. Το φίλτρο είναι GN Metrical Grid 0,45μm. Μετά το φιλτράρισμα έχουμε πετύχει το διαχωρισμό υγρού και στερεού. Έπειτα γίνεται μέτρηση pH
- ✚ Το δείγμα που παίρνεται είναι υγρό και τοποθετείται στο ψυγείο όπου φυλάσσεται σύμφωνα με το ISO 5667-3.

Μετά το πέρας της διαδικασίας για την δεύτερη μέθοδο εκχύλισης έγινε προσδιορισμός Cl^- , SO_4^{2-} , ολικό άζωτο, ολικός φώσφορος, NO_3^- , NH_4^+ και βαρέων μετάλλων (Cr^{+6} , Ni, Zn, Pb, Cd) .

Στη μέθοδο αυτή έγιναν ίδιες μετρήσεις και για το τυφλό δείγμα. Το τυφλό δείγμα ήταν διάλυμα νιτρικού αμμωνίου συγκέντρωσης 1M. Για τις διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για τις μετρήσεις τις έγινε περιγραφή παραπάνω.

5.10 Μέθοδος Εκχύλισης pH-stat







5.10.1 Σκοπός μεθόδου

Η μέθοδος εκχύλισης αυτή έχει σκοπό τον έλεγχο της επίδρασης του pH στην εκχυλισσιμότητα ανόργανων συστατικών από ένα υλικό

5.10.2 Υλικά και συσκευές

Για αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά και όργανα:

- ✚ Μπουκάλια από πλαστικό με ονομαστικό όγκο 500ml
- ✚ Μπουκάλια όγκου 50ml
- ✚ Αναδευτήρας
- ✚ Φίλτραυση υπό πίεση

-  Συσκευή φυγοκέντρισης
-  Ηλεκτρικό αγωγιμόμετρο
-  pH-μετρο
-  Απιονισμένο νερό
-  Διάλυμα νιτρικού οξέως 1M
-  Διάλυμα NaOH

5.10.3 Προετοιμασία δείγματος

Το υλικό πρέπει να έχει μέγεθος <1mm .Σε περίπτωση που δεν έχει το δείγμα κοσκινίζεται. Το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε έχει μέγεθος μικρότερο από 1mm






5.10.4 Αναλυτική Διαδικασία μεθόδου

Για την μέθοδο εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε δείγμα από τον αντιδραστήρα αποδόμησης στερεών αποβλήτων. Η ξηρή μάζα για τη μέθοδο πρέπει να έχει τιμές 15, 30 ή 60 g, εδώ επιλέχθηκε να έχει τιμή 15 g. Για να υπολογιστεί ο όγκος του υγρού πρέπει να επιτευχθεί λόγος υγρού-στερεού (L/S)=10+/-0,2 lt και δίνεται από τον τύπο:

$$V=10 \cdot M_d \quad (5.3)$$

Στο δικό μας πείραμα ο όγκος ήταν 150ml.Το εύρος τιμών του pH ήταν 4-12. Η μέγιστη διαφορά 2 διαδοχικών τιμών δεν πρέπει να υπερβαίνει την 1,5 μονάδα. Η διαδικασία της εκχύλισης περιλαμβάνει τρεις χρονικές περιόδους. Η πρώτη χρονική περίοδος είναι η αρχή του πειράματος (από το t_0 - t_0+4hr). Η δεύτερη είναι από $t_0+4hr-t_0+44hr$ και η τρίτη είναι από $t_0+44hr-t_0+48 hr$. Ο συνολικός χρόνος εκχύλισης είναι 48 hr.Η μέτρηση του pH γίνεται μετά το τέλος της κάθε περιόδου.

Η ακριβής διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι :

-  Αρχικά καθαρίστηκαν τα μπουκάλια και τα δοχεία φύλαξης τοποθετώντας τα σε νιτρικά αμμώνιο(1M) για 24hr και έπειτα ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τη συσκευή φίλτρανσης.
-  Ζυγίστηκαν τα 6 δείγματα με αναλυτικό ζυγό
-  Προστέθηκαν 50ml απιονισμένου νερού σε κάθε μπουκάλι και το ζυγισμένο δείγμα
-  Αναδεύτηκαν τα δείγματα για μισή ώρα
-  Μετρήθηκε η τιμή του pH για κάθε δείγμα και ρυθμίστηκε η τιμή προσθέτοντας νιτρικό οξύ και καυστικό νάτριο

- ✚ Στη συνέχεια γίνεται ανάδευση για 1.5 ώρα και μετρήθηκε ξανά η τιμή του pH κάθε διαλύματος
- ✚ Έπειτα προστέθηκαν 50ml απιονισμένου νερού και διορθώθηκε η τιμή του pH προσθέτοντας νιτρικό οξύ και καυστικό νάτριο
- ✚ Αναδεύτηκαν τα μπουκάλια μέχρι το συνολικό διάστημα της ανάδευσης να είναι 44 ώρες
- ✚ Έπειτα μετρήθηκε η τιμή του pH
- ✚ Προστέθηκαν 50ml απιονισμένου νερού και διορθώθηκε η τιμή του pH προσθέτοντας νιτρικό οξύ και καυστικό νάτριο
- ✚ Αναδεύτηκαν τα μπουκάλια μέχρι το συνολικό διάστημα της ανάδευσης να είναι 44 ώρες
- ✚ Μετρήθηκε η τιμή του pH για όλα τα δείγματα
- ✚ Τέλος διηθήθηκαν υπό πίεση με φίλτρο GN Metrical Grid 0,45μm
- ✚ Το δείγμα που πάρθηκε είναι υγρό και τοποθετείται σε μπουκάλια 50ml στο ψυγείο όπου φυλάσσεται σύμφωνα με το ISO 5667-3.

Σημείωση 1: Για κάποια υλικά, μπορεί να εμφανιστούν αέρια (πχ CO_2 , H_2). Γι' αυτό το λόγο πρέπει να προσεχθεί το άνοιγμα των μπουκαλιών για την εκτόνωση της πίεσης (συνήθως με τη μορφή αέριας αιθάλης).

Σημείωση 2: Για υψηλές τιμές pH (>9) η παρουσία CO_2 μπορεί να επηρεάσει τη διαδικασία της εκχύλισης.

Σημείωση 3: Η τιμή του pH τη χρονική στιγμή $t_0+44\text{hr}$ χρησιμοποιείται για τον έλεγχο σε ότι έχει παρατηρηθεί με τη διόρθωση του pH.

Σημείωση 4: Το pH τη χρονική στιγμή $t_0+48\text{hr}$ μετριέται απευθείας στο μπουκάλι, γιατί η φίλτρανση μπορεί να αλλάξει την τιμή του pH. Η απόκλιση μεταξύ των τιμών του pH τις χρονικές στιγμές $t_0+44\text{hr}$ και $t_0+48\text{hr}$ δεν πρέπει να ξεπερνάει τις 0.3 μονάδες.

Όπως και στη μέθοδο εκχύλισης με νιτρικό αμμώνιο έχουμε τυφλό δείγμα. Στη διαδικασία του τυφλού δείγματος έχουμε 3 διαφορετικά τυφλά διαλύματα πραγματοποιώντας την ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε παραπάνω, χωρίς στερεό δείγμα και με την προσθήκη :

- ✚ Των μέγιστων ποσοτήτων οξέος και βάσης που προστέθηκαν στο πείραμα (2,84ml NaOH 0,5165M και 1,1ml HNO_3 0.5M σε τρεις δόσεις)
- ✚ Οξύ για pH=4 (50μl HNO_3)
- ✚ Βάση για pH=12 (750μl NaOH)

Τα εκχυλίσματα των τυφλών διαλυμάτων πρέπει πληρούν την απαίτηση ,ότι η συγκέντρωση κάθε στοιχείου που θα αναλυθεί πρέπει να είναι λιγότερη από 10% των τιμών των συγκεντρώσεων των εκχυλισμάτων.

Σημείωση 5: Το πείραμα έχει στόχο την επίτευξη ισορροπίας .Σε περίπτωση αφαίρεσης των αποτελεσμάτων των τυφλών δειγμάτων έχουμε λάθος τιμή για την συγκέντρωση ισορροπίας.

Μετά το πέρας της διαδικασίας για την τρίτη μέθοδο εκχύλισης και τη διαδικασία των τυφλών δειγμάτων έγινε προσδιορισμός Cl^- , SO_4^{2-} , ολικό άζωτο, ολικός φώσφορος, NO_3^- , NH_4^+ , βαρέα μέταλλα (Cr^{+6} , Ni, Zn, Pb, Cd).Οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για τις μετρήσεις έχουν περιγραφεί παραπάνω. Ο Πίνακας 5-3 περιέχει τα βασικά χαρακτηριστικά των τριών τεστ εκχύλισης

Πίνακας 5- 3: Γενικά Χαρακτηριστικά των τριών τεστ εκχύλισης

	Διάλυμα	Διάρκεια	Λόγος υγρού - στερεού(L:S)	Μηχανισμός	pH
DEV S4	Απιονισμένο Νερό	24h	10:1	Συνεχής περιστροφή	Μη ρυθμισμένο
NH_4NO_3- Extraction	Διάλυμα νιτρικού αμμωνίου 1M	2h	2,5:1	Συνεχής οριζόντια δόνηση	Μη ρυθμισμένο
pH-stat	Απιονισμένο νερό/NaOH/ HNO_3	48h	10:1	Συνεχής Κυκλική δόνηση	Ρυθμισμένο

6 Πειραματικά Αποτελέσματα

6.1 Υπολογισμός Μοριακού τύπου

Για να υπολογιστεί ο μοριακός τύπος χρησιμοποιήθηκαν στοιχεία από τον Πίνακα

2-7, τον Πίνακα 2-4, τον Πίνακα 5-1 και τον Πίνακα 6-1.

Πίνακας 6- 1: Στοιχειακή Ανάλυση Στερεών Αστικών Αποβλήτων από Μουζουρά Χανίων (Μύρκου ,2006)

	ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ			
	ΖΥΜΩΣΙΜΑ	ΧΑΡΤΙ	ΠΛΑΣΤΙΚΑ	ΔΞΥΛ
N%	2,30	0,58	0,71	1,81
C%	42,86	38,41	77,22	52,23
H%	5,75	5,17	8,56	5,94
C/N	18,60			

Αρχικά υπολογίστηκε το ξηρό βάρος από τον τύπο:

$$\text{ξηρό βάρος} = \% \text{σύνθεση} * (1 - \% \text{υγρασία}) \quad (6.1)$$

και καταλήξαμε στον παρακάτω Πίνακα:

Πίνακας 6- 2: Ξηρό βάρος των συστατικών

Συστατικό	%σύνθεση(w/w)	%υγρασία	Ξηρό βάρος
Οργανικά	30	69,17	9,249
Χαρτί	17,7	15,71	14,91933
Πλαστικά	12,5	1,63	12,29625
ΔΞΥΛ	2,2	9,46	1,99188
Σύνολο	62,4	95,97	38,45646

Στη συνέχεια υπολογίστηκαν τα kg C,O,H,N,S και τέφρα για κάθε κατηγορία από τον παρακάτω τύπο:

$$\text{kg στοιχείου (χωρίς νερό)} = \text{ξηρό βάρος} * \% \text{ποσοστό στοιχείου} \quad (6.2)$$

και τα αποτελέσματα περιέχονται στον Πίνακα 6-3:

Πίνακας 6- 3: kg C, H, O, N, S, Τέφρα

Συστατικό	C	H	O	N	S	Τέφρα
Οργανικά	3,9641214	0,5318175	3,51462	0,212727	0,036996	0,240474
Χαρτί	5,730514653	0,771329361	6,5645052	0,086532	0,029839	0,820563
Πλαστικά	9,49516425	1,052559	2,8281375	0,087303	0	1,229625
ΔΞΥΛ	1,040358924	0,118317672	0,56370204	0,036053	0,004581	0,115031
Σύνολο	20,23015923	2,474023533	13,4709647	0,422616	0,071416	2,405693

Έπειτα υπολογίστηκε το περιεχόμενο υγρασίας που δίνεται από τον τύπο:

$$\text{περιεχόμενου υγρασίας} = \% \text{ σύνθεση} - \text{kg στοιχείων (χωρίς νερό)} \quad (6.3)$$

οπότε η περιεχόμενη υγρασία είναι $62,4 - 39,12 = 23,28$

Με βάση την περιεχόμενη υγρασία υπολογίστηκαν τα kg κάθε στοιχείου με το νερό. Το νερό έχει μοριακό τύπο H₂O, άρα τα kg των στοιχείων που θα αλλάξουν είναι του υδρογόνου(H) και του οξυγόνου(O) και έχουμε τον Πίνακα 6-4:

Πίνακας 6- 4: kg κάθε στοιχείου με νερό και χωρίς νερό

Στοιχείο	kg(χωρίς νερό)	kg(με νερό)
C	20,23	20,23
H	2,5	5,086666667
O	13,5	34,19333333
N	0,42	0,42
S	0,07	0,07
Τέφρα	2,4	2,4
Σύνολο	39,12	62,4

Στη συνέχεια τα moles κάθε στοιχείου, βρίσκονται από τον παρακάτω τύπο:

$$n = \frac{m}{AB} \quad (6.4)$$

όπου: n= τα moles του στοιχείου
m=η μάζα του στοιχείου
AB= ατομικό βάρος στοιχείου

Ο Πίνακας 6-5 έχει τα αποτελέσματα για τα moles κάθε στοιχείου:

Πίνακας 6- 5: moles των στοιχείων με νερό και χωρίς νερό

Στοιχείο	Ατομικό Βάρος	N(χωρίς νερό)	n(με νερό)
C	12,01	1,684429642	1,68442964
H	1,01	2,475247525	5,03630363
O	16	0,84375	2,13708333
N	14	0,03	0,03
S	32,07	0,002182725	0,00218273

Και τέλος για να βρεθεί ο τελικός μοριακός τύπος διαιρούνται τα moles του στοιχείου που έχει την μικρότερη τιμή με τα moles κάθε στοιχείου και έχουμε τον Πίνακα

6-6 και τον Πίνακα 6-7:

Πίνακας 6- 6

με S	χωρίς νερό	με νερό
C	771,7094088	771,7094088
H	1134,016973	2307,346535
O	386,5580357	979,0894643
N	13,74428571	13,74428571
S	1	1

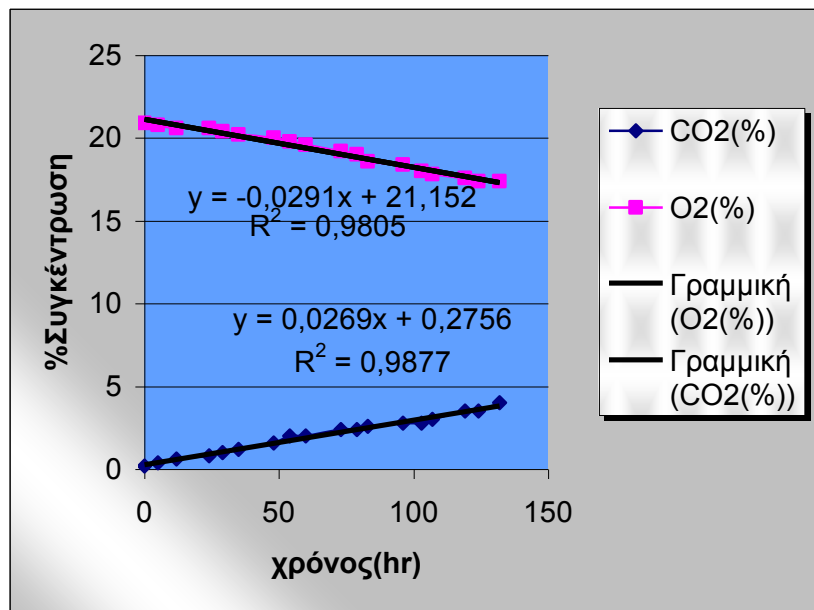
Πίνακας 6- 7

χωρίς S	χωρίς νερό	με νερό
C	56,14765473	56,14765473
H	82,50825083	167,8767877
O	28,125	71,23611111
N	1	1

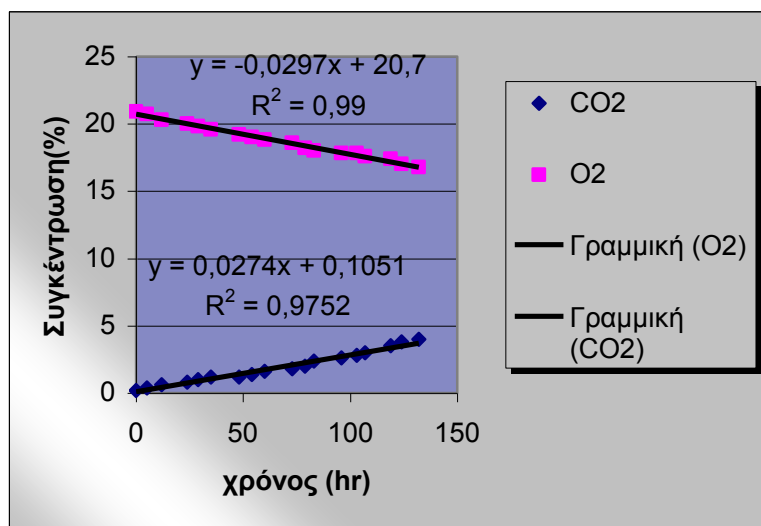
Επιλέχθηκε ο μοριακός τύπος χωρίς νερό και χωρίς θείο. Η επιλογή του συγκεκριμένου μοριακού τύπου χωρίς θείο, διότι τα ποσοστά του θείου στην στοιχειακή ανάλυση είναι πολύ μικρά. Οπότε ο μοριακός τύπος που επιλέχθηκε είναι $C_{56}H_{82}O_{28}N$.

6.2 Τεστ Αναπνοής

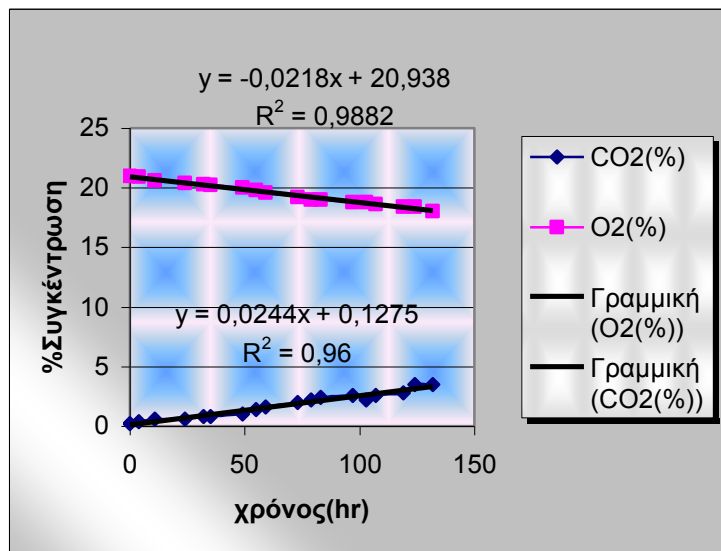
Στα τεστ αναπνοής που έγιναν μετρήθηκε η κατανάλωση του οξυγόνου(O_2) και η αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων απεικονίζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν:



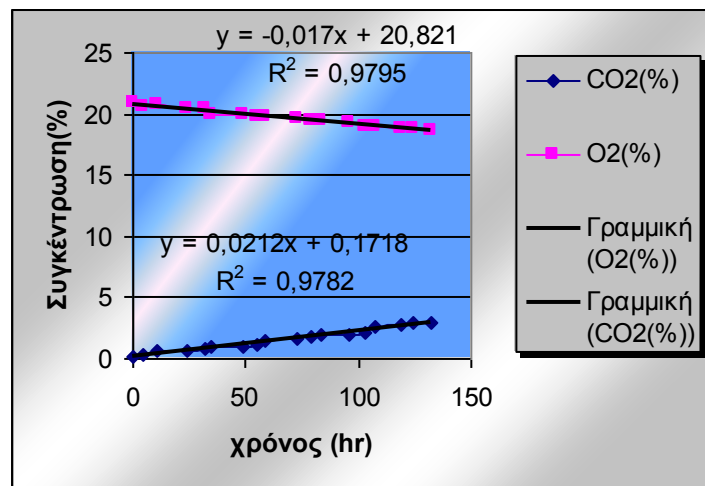
Διάγραμμα 6-1: Τεστ Αναπνοής Απρίλιος 2005



Διάγραμμα 6-2: Τεστ Αναπνοής Αύγουστος 2005



Διάγραμμα 6-3: Τεστ Αναπνοής Νοέμβριος 2005



Διάγραμμα 6-4: Τεστ Αναπνοής Φεβρουάριος 2006

Οι συνθήκες που επικρατούσαν κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των τεστ αναπνοής ακολουθούν στον Πίνακα 6-8:

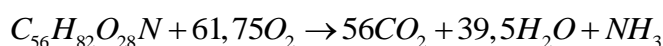
Πίνακας 6- 8: Επικρατούσες συνθήκες κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των τεστ αναπνοής

	$T_{air}(^{\circ}C)$	$P_{air}(kpa)$	$Q_{air}(l/min)$	RPM	$T_{out}(^{\circ}C)$	$T_{in}(^{\circ}C)$	Υγρασία(%)
Απρίλιος	17	100,5	15	15	22	20	42
Αύγουστος	24	100,8	20	25	27,2	25	45
Νοέμβριος	19	100,5	30	25	22	19	44
Φεβρουάριος	16	100,2	20	35	19	17,6	42

Από τα διαγράμματα που αφορούν κάθε εποχιακό τεστ αναπνοής υπολογίζεται ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου. Αυτός ο ρυθμός κατανάλωσης

υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας. Με βάση το ρυθμό αυτό υπολογίζεται και ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης (k_b). Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης υπολογίζεται από τον τύπο 3-13. Στον τύπο έχουμε $\rho_{O_2}=1330 \text{ mg/L}$, $\theta_a=0,25 \text{ cm}^3 \text{ air} / \text{cm}^3 \text{ of waste}$, $\rho_k=0.68 \text{ gr/cm}^3$, $C=0,62$,

Το C είναι η αναλογία μάζας υδρογονανθράκων–απαιτούμενου οξυγόνου και υπολογίζεται από την στοιχειομετρία της παρακάτω αντίδρασης οξείδωσης:



$$C = \frac{1234g}{1976g} = 0,62$$

Επίσης υπολογίζεται ο ρυθμός παραγωγής CO_2 από την κλίση της ευθείας κατανάλωσης του CO_2 . Στον Πίνακα 6-9 περιέχονται οι ρυθμοί κατανάλωσης οξυγόνου, οι ρυθμοί βιοαποικοδόμησης και οι ρυθμοί παραγωγής CO_2 .

Πίνακας 6- 9: Ρυθμός κατανάλωσης O_2 και ρυθμός βιοαποικοδόμησης

Εποχή Διεξαγωγής του τεστ	$k_o(\%/hr)$	$k_b(mg/kg\text{-}day)$	$k_{CO_2}(\%/hr)$
Άνοιξη	0,0291	2,12	0,0269
Καλοκαίρι	0,0297	2,16	0,0274
Φθινόπωρο	0,0218	1,59	0,0244
Χειμώνας	0,017	1,24	0,021

Ο μεγαλύτερος ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου παρατηρείται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, με αμέσως επόμενο κατά τη διάρκεια της άνοιξης. Την περίοδο του χειμώνα η τιμή του ρυθμού κατανάλωσης του οξυγόνου είναι η μικρότερη. Το ίδιο συμβαίνει και με το ρυθμό βιοαποικοδόμησης. Η θερμοκρασία έχει άμεση σχέση με το ρυθμό βιοαποικοδόμησης και κατανάλωσης του οξυγόνου. Το καλοκαίρι και την άνοιξη επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες. Από τον Πίνακα 6-8 παρατηρείται ότι η μέση θερμοκρασία τον Απρίλιο είναι $20^{\circ}C$ και $25^{\circ}C$. Οι θερμοκρασίες αυτές ευνοούν τη δράση των αερόβιων μικροοργανισμών. Οι βέλτιστες συνθήκες δράσης των αερόβιων μικροοργανισμών περιλαμβάνουν θερμοκρασίες από $20-35^{\circ}C$ και επίπεδα με αρκετή υγρασία. Επίσης από τον Πίνακα 6-8 παρατηρείται ότι τα επίπεδα υγρασίας είναι σταθερά. Κατά την καλοκαιρινή περίοδο υπάρχει αρκετό οργανικό υλικό για κατανάλωση από τους μικροοργανισμούς.

6.3 Υγρασία

Καθοριστικό χαρακτηριστικό για την καταλληλότητα των αστικών στερεών αποβλήτων για καύση και παραγωγή ατμού και ηλεκτρικής ενέργειας είναι η

υγρασία. Επίσης είναι σημαντικό χαρακτηριστικό για την κομποστοποίηση και για την συμπεριφορά των αστικών στερεών αποβλήτων σε αναερόβιες συνθήκες. Η υγρασία του δείγματος κυμαίνεται κοντά στο 40%. Σύμφωνα με τον The sobanoglou, 1993 η υγρασία των αστικών στερεών αποβλήτων που βρίσκονται σε αερόβιο αντιδραστήρα κυμαίνεται από 15-40% με τυπική τιμή το 25%. Συγκρίνοντας την τιμή που υπολογίστηκε με την τιμή υγρασίας από φρέσκα απορρίμματα της ίδιας περιοχής παρατηρείται ότι είναι στα ίδια επίπεδα. Η τιμή είναι 36,86% (Μύρκου, 2006)

6.4 Τέφρα

Η τέφρα αποτελεί το υπόλειμμα της ανοιχτής καύσης, ή τα υλικά στα Αστικά Στερεά Απορρίμματα που δεν καίγονται. Υπολογίζεται από τον τύπο 6.1. Τα αποτελέσματα ακολουθούν στον Πίνακα 6-10:

Πίνακας 6- 10: Αποτελέσματα προσδιορισμού % τέφρα

	Τέφρα(%)
Δείγμα1	76,26
Δείγμα 2	70,55
Μέση τιμή	73,405
Τυπική Απόκλιση	2,85

6.5 Πτητική ύλη

Η πτητική ύλη είναι το % κατά βάρος των αστικών στερεών αποβλήτων που μετατρέπεται σε αέρια όταν η θερμοκρασία αυξηθεί και φτάσει τους 950⁰ C. Η θερμοκρασία αυτή είναι πολύ υψηλή. Η πτητική ύλη υπολογίζεται από τον τύπο 5-2. Τα αποτελέσματα που αφορούν την πτητική ύλη ακολουθούν στον Πίνακα 6-11:

Πίνακας 6- 11: Αποτελέσματα προσδιορισμού πτητικής ύλης

	Πτητική ύλη(%)
Δείγμα1	44,11
Δείγμα 2	44,09
Μέση τιμή	44,1
Τυπική Απόκλιση	0,014

6.6 Στοιχειακή ανάλυση

Με βάση την στοιχειακή ανάλυση προσδιορίστηκε η % ποσότητα κάθε στοιχείου του δείγματος που είναι προς ανάλυση. Στα πλαίσια της ανάλυσης που

έγινε στον στοιχειακό αναλυτή του εργαστηρίου, προσδιορίστηκε το ποσοστό του άνθρακα (C), του υδρογόνου (H) και του αζώτου (N). Τα αποτελέσματα ακολουθούν στον Πίνακα 6-12:

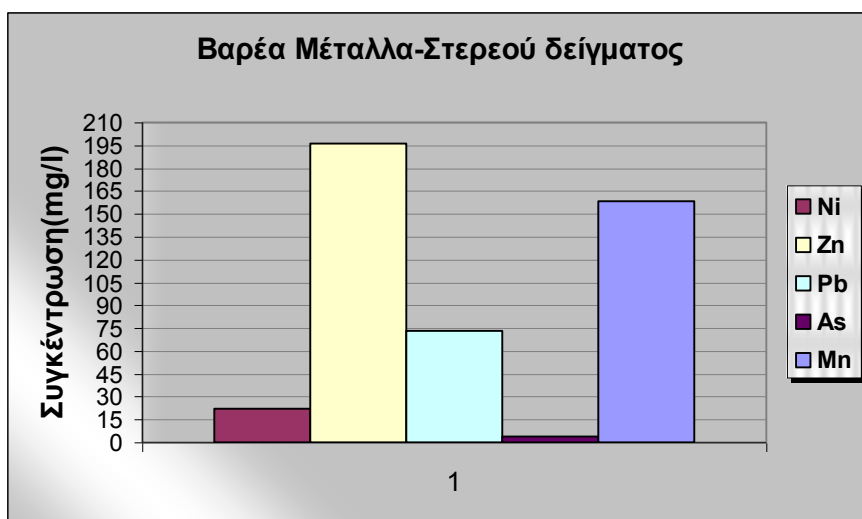
Πίνακας 6- 12: Αποτελέσματα Στοιχειακής Ανάλυσης

Στοιχειακή ανάλυση	
	δείγμα
C(%)	16
N(%)	1
H(%)	1,5

Από την στοιχειακή ανάλυση υπολογίστηκε ο λόγος C/N, ο οποίος είναι **16/1**. Ο άνθρακας και το άζωτο είναι απαραίτητα συστατικά για τους μικροοργανισμούς που καταναλώνουν το οργανικό υλικό. Ο άνθρακας είναι για τους μικροοργανισμούς πηγή ενέργειας, ενώ το άζωτο το χρησιμοποιούν οι μικροοργανισμοί για την παραγωγή πρωτεϊνών. Ο λόγος C/N είναι καθοριστικής σημασίας στη διαδικασία της λιπασματοποίησης. Βέλτιστος λόγος για τη διαδικασία της λιπασματοποίησης είναι 20/1 έως 30/1. Τιμές του λόγου αυτού μικρότερες από 15/1 και μεγαλύτερες από 30/1 μειώνουν την απόδοση της διαδικασίας της λιπασματοποίησης αφού οδηγούν σε απώλεια N αποτρέποντας τόσο τον πολλαπλασιασμό όσο και την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

6.8 Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων στερεού ξηρού δείγματος

Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους και βλαβερούς ρύπους του περιβάλλοντος επειδή δεν αποδομούνται με φυσικές διεργασίες, με αποτέλεσμα να παραμένουν για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον και να συσσωρεύονται. Στα αστικά στερεά απορρίμματα δεν αναμένονται υψηλές ποσότητες επικίνδυνων υλικών. Επειδή τα αποτελέσματα προέρχονται από δυο δείγματα παίρνουμε το μέσο όρο. Στο Διάγραμμα 6-5 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων:



Διάγραμμα 6-5: Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων στερεού δείγματος

Από το Διάγραμμα 6-5, παρατηρείται ότι η τιμή του ψευδαργύρου (Zn) είναι 196 mg/l. Η τιμή του μολύβδου (Pb) είναι 73 mg/l, ενώ το νικέλιο (Ni) έχει χαμηλότερη τιμή και είναι 22 mg/l. Το αρσενικό έχει την χαμηλότερη τιμή και είναι 2,5 mg/l, ενώ το μαγγάνιο (Mn) έχει τιμή 158 mg/l. Παρακάτω ακολουθούν ο Πίνακας 6-13, ο Πίνακας 6-14 και ο Πίνακας 6-15:

Πίνακας 6- 13: Περιεκτικότητα Μετάλλων σε κομπόστ της Μινενσότας (Mano,2003)

Βαρέα Μέταλλα	Μέση Τιμή(mg/l)
As	8,9
Cr ⁺⁶	71
Mn	820
Ni	59,7
Pb	3920
Zn	724,1
Cd	8,3

Πίνακας 6- 14: Limit Values for good Solid quality(Mano,2003)

Βαρέα Μέταλλα	Όριο (mg/l)
Pb	40
Cd	0,5
Cr ⁺⁶	30

Πίνακας 6- 15: Metal Method Detection limits for Optima 3000 DVICP

Βαρέα Μέταλλα	MDL(mg/l)
Ni	0,03
Pb	0,007
Zn	0,002

Από τον Πίνακα 6-13 παρατηρείται ότι οι τιμές των βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν είναι χαμηλότερες από όλες τις τιμές του Πίνακα 6-13. Η τιμή του Pb κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με τιμές από άλλες έρευνες όπως 21,4mg/l σε αστικά στερεά απόβλητα στην περιφέρεια των Χανίων (Ντζαμίλης, Χάβας, 2004). Επίσης παρατηρήθηκε ότι ξεπερνάει τις τιμές του Πίνακα 6-14 και του Πίνακα 6-15. Η τιμή του As είναι χαμηλή, γιατί οφείλεται κυρίως σε γεωργικά απόβλητα που δεν περιέχονται στον αντιδραστήρα. Τα προϊόντα καθαρισμού, όπως και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας είναι κατηγορίες απορριμμάτων που εμπεριέχουν επικίνδυνες ουσίες.

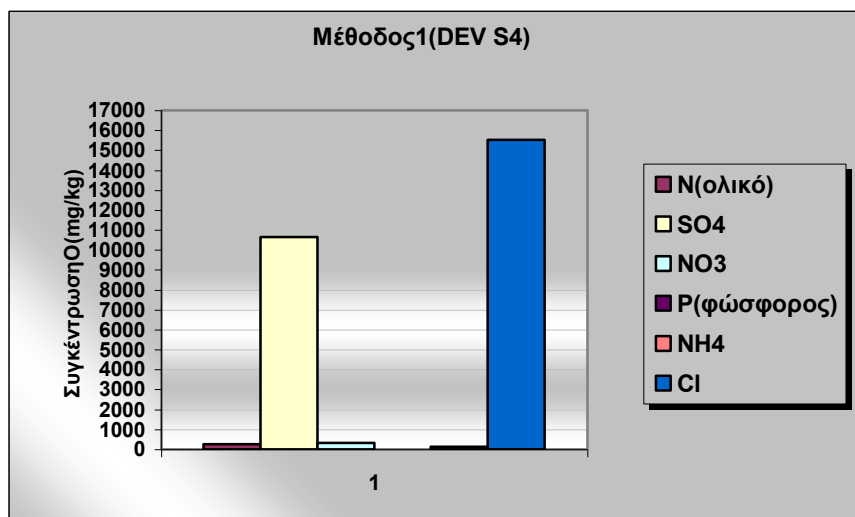
6.9 Μέθοδος Εκχύλισης(DEV S4)

6.9.1 Προσδιορισμός Cl^- , SO_4^{2-} , ολικό άζωτο, ολικός φώσφορος, NO_3^- , NH_4^+

Η μονάδα μέτρησης των συγκεντρώσεων των μετρήσεων που έγιναν στα εκχυλίσματα για τον προσδιορισμό Cl^- , SO_4^{2-} , ολικού αζώτου, ολικού φωσφόρου, NO_3^- , NH_4^+ είναι mg/l. Για την μετατροπή των τιμών αυτών σε mg/kg χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος:

$$mg / kg = \frac{[συγκέντρωση] * [αραίωση]}{Αρχική μάζα} \quad (6.5)$$

Επειδή τα δείγματα ήταν δυο υπολογίστηκε ο μέσος όρος των μετρήσεων Στο Διάγραμμα 6-6 που ακολουθεί φαίνονται οι μετρήσεις που έγιναν:



Διάγραμμα 6- 6:μετρήσεις μεθόδου DEV S4

Παρατηρείται ότι η τιμή των NO_3^- (307,4mg/kg) είναι μεγαλύτερη από την τιμή των NH_4^+ (124mg/kg) και του ολικού αζώτου (254,11mg/kg). Η διεργασία της νιτροποίησης είναι η διαδικασία στην οποία οφείλεται αυτή η διαφορά. Το οργανικό άζωτο είναι βασικό συστατικό των αποβλήτων, το οποίο μετατρέπεται σε αμμωνία μέσω της βακτηριακής αποσύνθεσης. Η μικροβιολογική οξείδωση της αμμωνίας και των αμμωνιακών ιόντων επιτυγχάνεται από διαφορετικά είδη χημειο-αυτότροφων βακτηρίων σε δυο στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι η μετατροπή σε νιτρώδη και το δεύτερο σε νιτρικά. Αυτές οι διεργασίες είχαν συμβεί κατά τη 17-μηνη λειτουργία του βιοαντιδραστήρα. Η τιμή των NH_4^+ είναι ίδια με μέτρηση που έγινε σε εκχυλίσματα απορριμμάτων προερχόμενα από XYTA με 20 χρόνια λειτουργίας (V.Francois et al,2006). Ενώ η τιμή των NO_3^- είναι μεγαλύτερη από τις μετρήσεις σε εκχυλίσματα απορριμμάτων προερχόμενα από XYTA με 20 χρόνια λειτουργίας (V.Francois et al,2006). Οι διάφορες μορφές του αζώτου δεν είναι τοξικές για τον άνθρωπο και το περιβάλλον και έτσι δεν έχουμε τιμές Ευρωπαϊκών ορίων σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/EC.

Η τιμή των SO_4^{2-} (10644,7mg/kg) είναι αρκετά υψηλή και μάλιστα σε σύγκριση με την τιμή του Ευρωπαϊκού ορίου σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/EC. Η τιμή του ορίου είναι 1000mg/kg. Η υψηλή τιμή των SO_4^{2-} πρέπει να οφείλεται στην χημική οξείδωση, οπότε έχουμε παραγωγήθειικών ιόντων. Η τιμή που μετρήθηκε κυμαίνεται στα ίδια πλαίσια με τιμές των τεστ εκχύλισης με την ίδια μέθοδο (M.Chrysochoou et al,2003) σε απόβλητα XYTA. Επίσης η τιμή έχει την ίδια

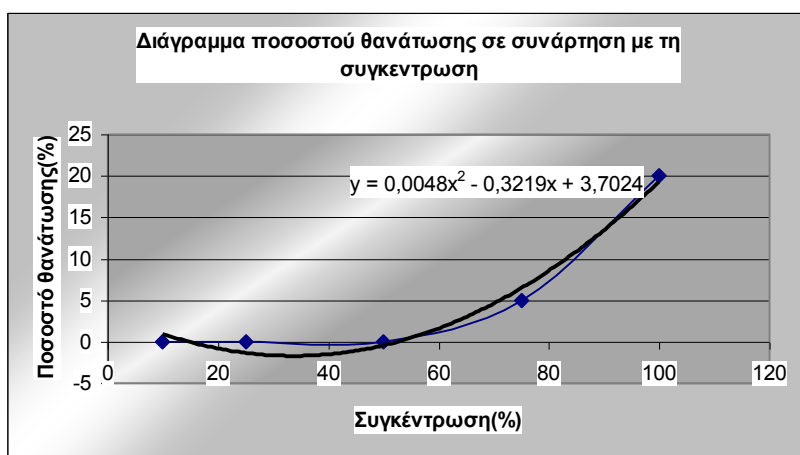
τάξη μεγέθους με τα SO_4^{-2} (1000mg/l) που μετρήθηκαν σε εκχυλίσματα απορριμμάτων από XYTA που λειτουργεί 8 χρόνια (V.Francois et al,2006).

Η τιμή του ολικού φωσφόρου(14,45 mg/kg) είναι πάρα πολύ χαμηλή. Ο ολικός φώσφορος μετατρέπεται σε άλλες μορφές φωσφόρου μέσω της βιολογικής επεξεργασίας. Οι άλλες μορφές είναι ορθοφωσφορικά, πολυφωσφορικά και οργανικές ενώσεις φωσφόρου. Η επικρατούσα μορφή συνήθως είναι τα ορθοφωσφορικά.

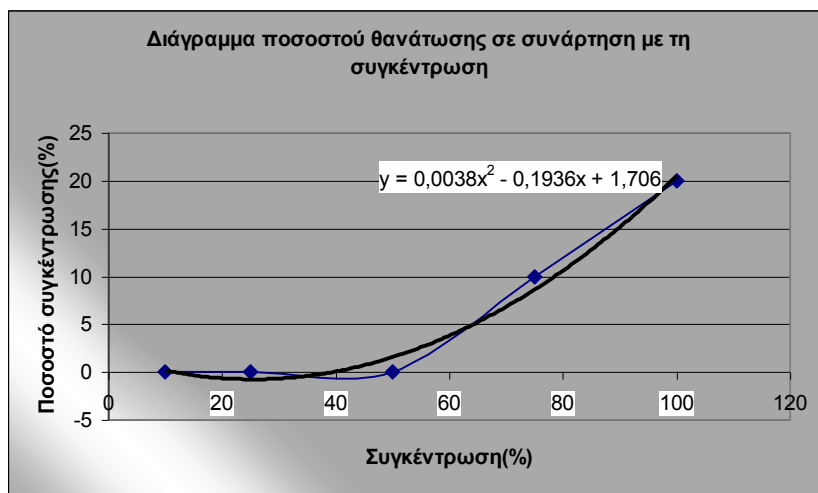
Η τιμή των Cl^- (15509,23mg/kg) είναι σε πολύ υψηλά επίπεδα. Η τιμή του ευρωπαϊκού ορίου(2003/33/EC) για λόγο υγρού-στερεού 10 είναι 15000mg/kg για επικίνδυνα απόβλητα. Άρα η τιμή είναι ελάχιστα πάνω από το όριο.

6.9.2 Προσδιορισμός Τοξικότητας

Από τα αποτελέσματα των τεστ τοξικότητας υπολογίζεται ο μέσος όρος των νεκρών μικροοργανισμών. Ο μέσος όρος των νεκρών μικροοργανισμών υπολογίζεται με τον παρακάτω τρόπο: διαιρώντας το άθροισμα των νεκρών μικροοργανισμών από κάθε αραίωση με το 20 επειδή έχουμε 4 κυψελίδες με 5 μικροοργανισμούς στην κάθε μια. Το ποσοστό των νεκρών είναι ο μέσος όρος επί 100% .Στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα του ποσοστού θανάτωσης σε συνάρτηση της %συγκέντρωσης.



Διάγραμμα 6- 7: Τεστ τοξικότητας για το πρώτο δείγμα



Διάγραμμα 6- 8: Τεστ τοξικότητας για το δεύτερο δείγμα

Από την εξίσωση $y=0,0048x^2-0,3219x+3,7024$ του πρώτου διαγράμματος που αφορά το πρώτο δείγμα, και βάζοντας όπου y το 50 έχουμε $x_1 = -70,2458$ και $x_2 = 137,3083$. Η αρνητική τιμή δε γίνεται δεκτή και αυτό γιατί η τιμή αυτή αναφέρεται σε συγκέντρωση, οπότε η τιμή είναι 137,3%. Άρα η συγκέντρωση που μπορεί να προκαλέσει θάνατο στο 50 % (LD_{50}) των οργανισμών είναι 137,3%. Από την τιμή αυτή βγαίνει το συμπέρασμα ότι για το συγκεκριμένο εκχύλισμα για να προκληθεί ο θάνατος στο 50% των μικροοργανισμών πρέπει το διάλυμα να είναι πιο πυκνό.

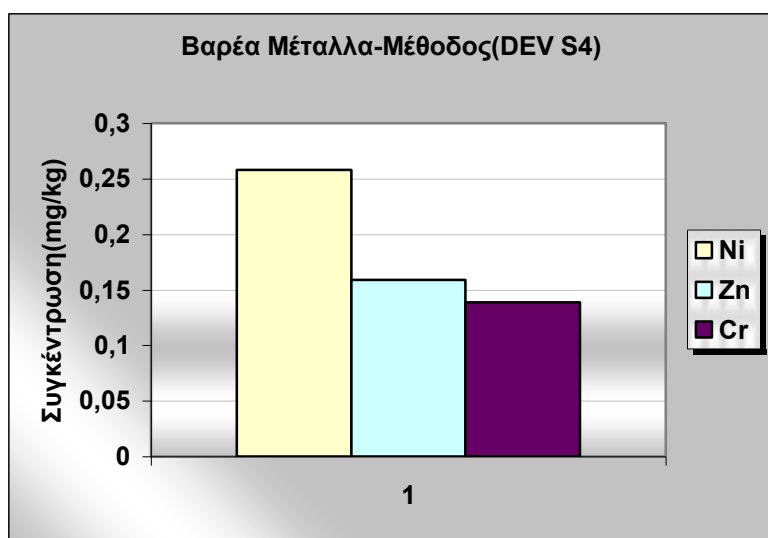
Ο υπολογισμός του κατώτερου ορίου της συγκέντρωσης των στραγγισμάτων που προκαλεί αρνητική επιρροή στον εξεταζόμενο πληθυσμό γίνεται μέσω της γραφικής παράστασης. Το κατώτερο όριο (TLV) είναι το σημείο που αρχίζει η καμπύλη να αποκλίνει. Η τιμή αυτή προσεγγιστικά από τη γραφική είναι περίπου 0,53 με 0,54. Άρα η συγκέντρωση είναι 53 ή 54 %.

Από την εξίσωση $y=0,0038x^2+0,1936x+1,706$ του δεύτερου διαγράμματος που αφορά το δεύτερο δείγμα και ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία για τον υπολογισμό του LC_{50} έχουμε $x_1 = -90,1025$ και $x_2 = 141,0499$. Η αρνητική τιμή είναι μη αποδεκτή, άρα η τιμή της συγκέντρωσης είναι 141,0499 %. Άρα η συγκέντρωση που μπορεί να προκαλέσει θάνατο στο 50 % των οργανισμών είναι 141,05%. Το κατώτερο όριο (TLV) προσεγγιστικά από τη γραφική είναι περίπου 0,52. Οπότε η συγκέντρωση είναι 52%.

Από τη διεξαγωγή των τεστ τοξικότητας βγαίνει το συμπέρασμα ότι το εκχύλισμα μας δεν είναι τοξικό. Τα αποτελέσματα είναι ενδεικτικά για το συγκεκριμένο τύπο μικροοργανισμών και το συγκεκριμένο εκχύλισμα και δεν μπορούν να γενικευτούν.

6.9.3 Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων

Οι μετρήσεις του Cd είναι μικρότερες από 0,01 mg/l και του Pb είναι μικρότερες από 0,1 mg/l. Οπότε είναι μη ανιχνεύσιμες και δεν θα περιέχονται στο Διάγραμμα 6-9.



Διάγραμμα 6- 9: Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων μεθόδου DEV S4

Το κάδμιο(Cd) είναι αυτό με τη χαμηλότερη συγκέντρωση, δεν ανιχνεύθηκε κάτω από τιμή ορίου 0,01mg/l διότι η κύρια πηγή καδμίου είναι τα πλαστικά και τα απόβλητά μας δεν περιέχουν μεγάλη ποσότητα πλαστικών. Ο μόλυβδος (Pb) έχει επίσης χαμηλή τιμή. Αλλά η τιμή του ορίου κάτω από την οποία βρίσκεται είναι 0,1mg/l. Σε υψηλότερα επίπεδα είναι οι τιμές του ψευδαργύρου (Zn) (0,16mg/kg) και χρωμίου (Cr^{+6}) (0,13mg/kg). Το νικέλιο (Ni) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή η οποία είναι 0,26mg/kg. Οι τιμές των Ευρωπαϊκών ορίων σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/EC για εκχυλίσματα απορριμμάτων XYTA βρίσκονται στον Πίνακα 6-16:

Πίνακας 6- 16: ευρωπαϊκά όρια βαρέων μετάλλων σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/EC για απορρίμματα

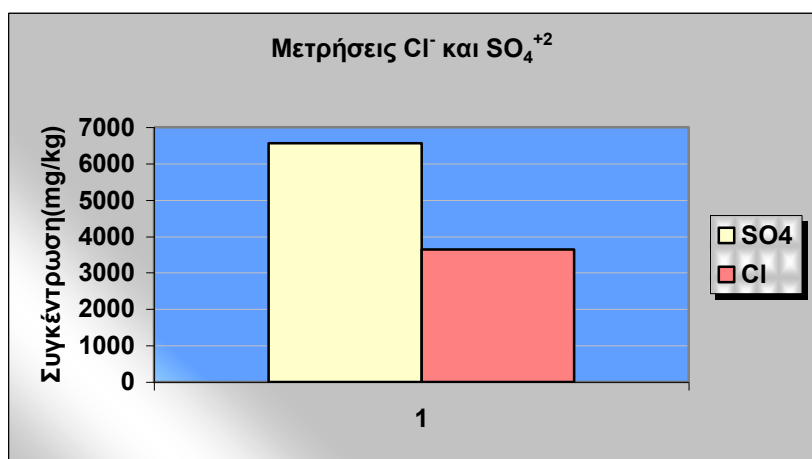
Στοιχείο	Λόγος Υγρού-στερεού =2	Λόγος Υγρού-στερεού=10
	Συγκέντρωση (mg/kg)	Συγκέντρωση (mg/kg)
Cd	0,03	0,04
Cr⁺⁶	0,2	0,5
Ni	0,2	0,4
Pb	0,2	0,5
Zn	2	4

Παρατηρείται από τον Πίνακα 6-16 ότι οι μετρήσεις των εκχυλισμάτων είναι μικρότερες από τις τιμές των ευρωπαϊκών ορίων. Οι χαμηλές τιμές των βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν οφείλονται στην ακινητοποίηση των μετάλλων και στη δεσμευτική ισχύ των στερεών. Η σταθεροποίηση των αποβλήτων είναι η κύρια αιτία της ακινητοποίησης των μετάλλων. Επίσης η τιμή του pH που κυμαίνεται στο 7,6 εξηγεί τις χαμηλές τιμές των μετρήσεων. Αυτή η τιμή pH δεν ευνοεί την απελευθέρωση των μετάλλων κατά τη διαδικασία της εκχύλισης. Σε αυτή τη μέθοδο εκχύλισης τη μεγαλύτερη κινητικότητα και απελευθέρωση στην υγρή φάση, παρουσιάζει το Ni.

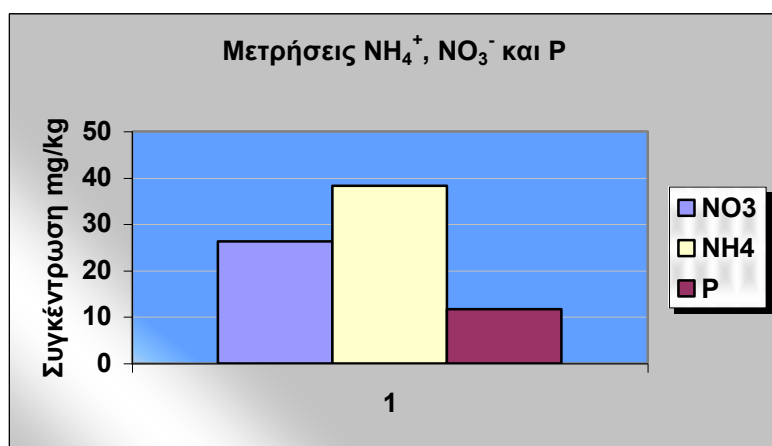
6.10 Μέθοδος Εκχύλισης(NH₄NH₃-extraction)

6.10.1 Προσδιορισμός Cl⁻, SO₄⁻², ολικό άζωτο, ολικός φώσφορος, NO₃⁻, NH₄⁺

Όπως και στην πρώτη μέθοδο ,έτσι και σε αυτή τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν δύο, οπότε υπολογίστηκε ο μέσος όρος των μετρήσεων. Επίσης η μονάδα μέτρησης των αποτελεσμάτων είναι mg/l. Χρησιμοποιώντας τον τύπο 6.5 οι μετρήσεις δίνονται σε mg/kg. Σε αυτή τη μέθοδο πραγματοποιήθηκε και μέτρηση τυφλού διαλύματος για να δούμε αν το 10% της τιμής των εκχυλισμάτων είναι μικρότερη από την τιμή του τυφλού. Στο Διάγραμμα 6-10 ακολουθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων Cl⁻, SO₄⁻². Και στο Διάγραμμα 6-11 βρίσκονται οι μετρήσεις NO₃⁻, NH₄⁺ και ολικού φωσφόρου.



Διάγραμμα 6-10: Μετρήσεις Μεθόδου (NH₄NH₃)



Διάγραμμα 6-11: Μετρήσεις NO₃⁻, NH₄⁺, P μεθόδου NH₄NO₃

Παρατηρείται από το Διάγραμμα 6-11 ότι δεν περιέχεται η τιμή του αζώτου. Η μέτρηση έγινε αλλά ήταν πολύ υψηλή. Σε αυτή τη μέθοδο η συμβολή της παρουσίας του NH₄NH₃ στην συνολική συγκέντρωση του αζώτου στα εκχυλίσματα είναι μεγάλη. Οι διάφορες μορφές του αζώτου αυξάνουν τη συνολική συγκέντρωση αζώτου. Η τιμή των NH₄⁺ (38,3mg/kg) κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα, λόγω της παρουσίας οξυγόνου που οδηγεί στην οξείδωση του αμμωνίου. Τα αμμωνιακά κυμαίνονται στα ίδια πλαίσια με μετρήσεις σε σταθεροποιημένα εκχυλίσματα (V. Francois et al,2006). Η τιμή των NO₃⁻ είναι σε χαμηλά επίπεδα, όπως και στις μετρήσεις σε απορρίμματα XYTA (M.Chrysochoou et al,2003).

Η τιμή των Cl⁻(3632,12mg/kg) όπως και στην προηγούμενη μέθοδο είναι σε υψηλά επίπεδα. και είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτή από τα πειράματα της M.Chrysochou et al, (2003). Τα Cl⁻ ελευθερώνονται σε μεγάλες ποσότητες, εξαιτίας του μηχανισμού ανταλλαγής ιόντων. Αυτό οδηγεί στην απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων ανιόντων και κατιόντων που επηρεάζουν την χημική ισορροπία. Η τιμή

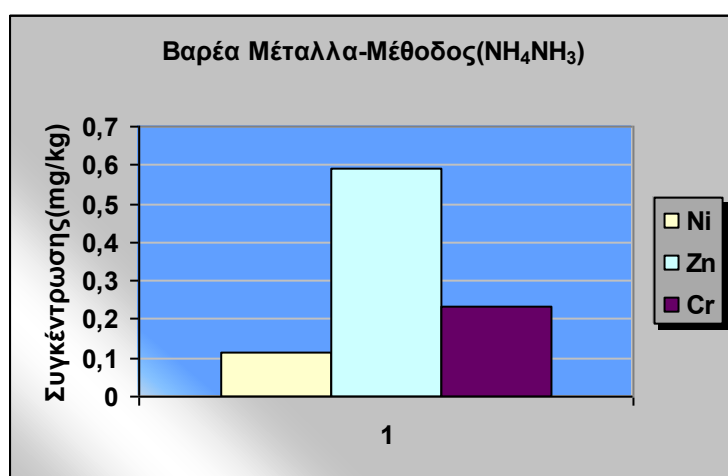
αυτή είναι μικρότερη από την τιμή (10000mg/kg) του Ευρωπαϊκού ορίου σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/EC για Cl⁻ σε εκχυλίσματα για επικίνδυνα απόβλητα και για λόγο υγρού-στερεού 2.

Επίσης η τιμή των SO₄⁻² (6568,6mg/kg) είναι πολύ υψηλή. Σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της M.Chrysochoou et al, (2003) οι μετρήσεις μας κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα. Ενώ σε σύγκριση με την τιμή (10000mg/kg) του Ευρωπαϊκού ορίου σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/EC για SO₄⁻² σε εκχυλίσματα για επικίνδυνα απόβλητα και για λόγο υγρού-στερεού 2 είναι αρκετά μικρότερη. Το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι η κύρια αιτία που έχουμε τόσο υψηλή τιμή SO₄⁻².

Η υψηλή τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής και η τιμή του pH (7,2) βοηθάει στη διάλυση της ουσίας. Το βασικό pH και οι υψηλές τιμές δυναμικού οξειδοαναγωγής διευκολύνουν τη διαδικασία της διάλυσης.

6.10.2 Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων

Και σε αυτή τη μέθοδο οι μετρήσεις του Pb και του Cd είναι μικρότερες από 0,1 και 0,01 mg/l αντίστοιχα. Στο Διάγραμμα 6-12 δεν χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές αυτές γιατί τα μέταλλα δεν είναι ανιχνεύσιμα στα εκχυλίσματά μας.



Διάγραμμα 6- 12: Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων μεθόδου NH₄NO₃

Όπως και στην μέθοδο(DEV S4) παρατηρείται ότι οι τιμές των βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα. Το κάδμιο (Cd) και ο μόλυβδος (Pb) είναι σε μη ανιχνεύσιμα επίπεδα.. Ο ψευδάργυρος (Zn) (0,59mg/kg) σε σύγκριση με την πρώτη μέθοδο εκχύλισης παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή. Το Cr⁺⁶ (0,235mg/kg) παρουσιάζει την αμέσως επόμενη μεγάλη τιμή. Το Ni έχει τιμή

(0,115mg/kg). Οι μετρήσεις των εκχυλισμάτων δεν ξεπερνάνε τα όρια του Πίνακα 6-16 για εκχυλίσματα απορριμμάτων με λόγο υγρού-στερεού 2.

Οι χαμηλές τιμές των βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν οφείλονται στην ακινητοποίηση των μετάλλων και στη δεσμευτική ισχύ των στερεών. Η σταθεροποίηση των αποβλήτων είναι η κύρια αιτία της ακινητοποίησης των μετάλλων. Η τιμή του pH που κυμαίνεται στο 7,2 εξηγεί τις χαμηλές τιμές των μετρήσεων. Τα μέταλλα προσροφούνται στη στερεή μήτρα και απελευθερώνονται μόνο σε τιμές pH κάτω από 4,5. Επίσης απελευθερώνεται στην αλκαλική περιοχή με pH πάνω από 11, εξαιτίας της αντίδρασης με τα ιόντα OH^- . Μεγαλύτερη προσρόφηση έχει ο μόλυβδος, γι' αυτό παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή, ενώ ο ψευδάργυρος παρουσιάζει τη μεγαλύτερη κινητικότητα.

6.11 Μέθοδος Εκχύλισης(pH-stat)

6.11.1 Μετρήσεις pH

Στους Πίνακες 6-17 και 6-18 που ακολουθούν οι μετρήσεις για το pH σε διάφορες χρονικές περιόδους κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος:

Πίνακας 6- 17: Μετρήσεις pH τη χρονική στιγμή to+44h

Δείγματα	Τιμή pH
pH1	6,72
pH2	6
pH3	5,5
pH4	7
pH5	7,98
pH6	7,75

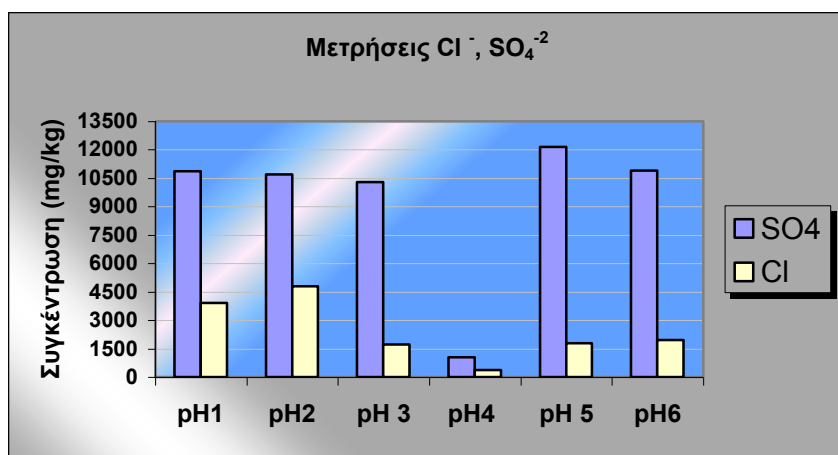
Πίνακας 6- 18: Μετρήσεις pH τη χρονική στιγμή to+48h

Δείγματα	Τιμή pH
pH1	7,0
pH2	6
pH3	5,5
pH4	7
pH5	7,98
pH6	7,75

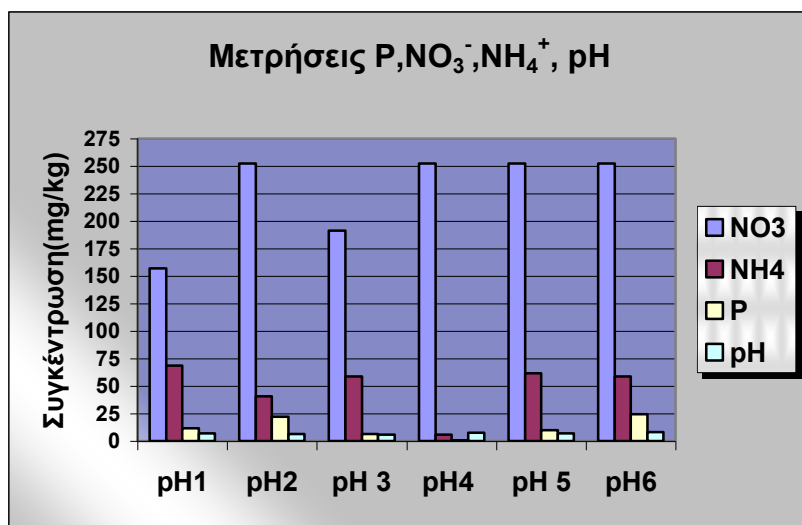
Παρατηρείται ότι η απόκλιση των τιμών του pH τις δυο χρονικές στιγμές δεν ξεπερνάει τις 0,3 μονάδες. Από τις τιμές παρατηρούμε ότι σε όλα τα δείγματα το pH είναι βασικό και σε δυο ελαφρώς όξινο.

6.11.2 Προσδιορισμός Cl^- , SO_4^{2-} , ολικό άζωτο, ολικός φώσφορος, NO_3^- , NH_4^+

Σε αυτή τη μέθοδο εξετάστηκε λεπτομερώς η επίδραση του pH στη διαδικασία της εκχύλισης. Όπως και στις προηγούμενες μεθόδους, έτσι και εδώ μετατράπηκαν τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε mg/kg. Στην pH-stat έγιναν όπως και στη NH_4NH_3 -extraction μετρήσεις τυφλών διαλυμάτων. Τα αποτελέσματα των τυφλών, πρέπει να έχουν τιμή μικρότερη από 10% των τιμών των μετρήσεων των εκχυλισμάτων. Τα αποτελέσματά μας πληρούν την προϋπόθεση αυτή. Στο Διάγραμμα 6-13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων Cl^- , SO_4^{2-} και στο Διάγραμμα 6-12 τα αποτελέσματα των μετρήσεων P, NO_3^- , NH_4^+ .



Διάγραμμα 6-13: Μετρήσεις Cl^- , SO_4^{2-} μεθόδου pH-stat



Διάγραμμα 6-14: Μετρήσεις P, NO_3^- , NH_4^+ μεθόδου pH-stat

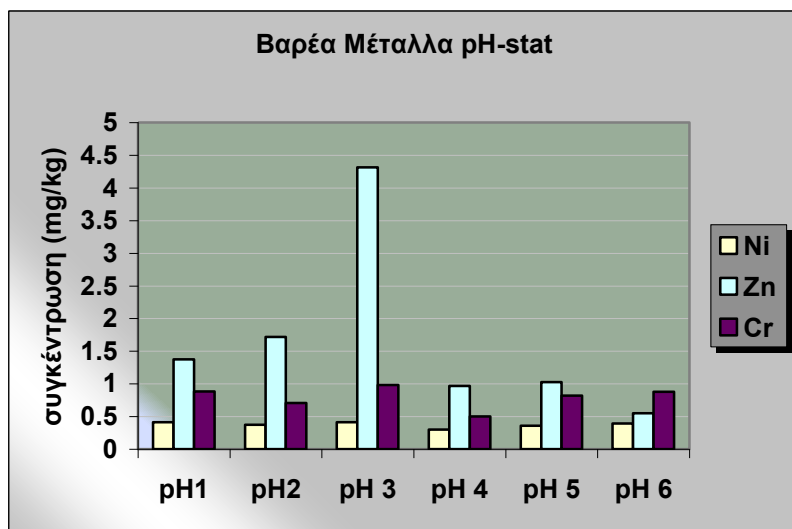
Παρατηρείται ότι στο Διάγραμμα 6-11 δεν περιλαμβάνεται η τιμή του αζώτου. Η μέτρηση έγινε αλλά ήταν πολύ υψηλή. Η προσθήκη του νιτρικού οξέος για τη ρύθμιση του pH συμβάλει στην συνολική συγκέντρωση του αζώτου στα εκχυλίσματα. Οι τιμές των NO_3^- είναι στα ίδια χαμηλά επίπεδα με τις μετρήσεις των εκχυλισμάτων από απορρίμματα XYTA (M.Chrysochoou et al, 2003). Στα ίδια πλαίσια με τα αποτελέσματα της M.Chrysochoou et al, (2003) είναι και τα NH_4^+ .

Τα Cl^- ελευθερώνεται σε μεγάλες ποσότητες σε όλα τα διαλύματα. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του μηχανισμού ανταλλαγής ιόντων. Αυτό οδηγεί στην απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων ανιόντων και κατιόντων που επηρεάζουν την χημική ισορροπία. Οι τιμές για τα Cl^- είναι κάτω από την τιμή (15000mg/kg) του Ευρωπαϊκού ορίου σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/EC για Cl^- σε εκχυλίσματα για επικίνδυνα απόβλητα και για λόγο υγρού-στερεού 10.

Επίσης η τιμή των SO_4^{2-} είναι πολύ υψηλή. Σε σύγκριση με τα αποτελέσματα οι μετρήσεις μας κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με τις μετρήσεις της M.Chrysochoou et al (2003). Όπως και οι τιμές των Cl^- έτσι και οι τιμές των SO_4^{2-} είναι κάτω από την τιμή (20000mg/kg) του Ευρωπαϊκού ορίου σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/EC για SO_4^{2-} σε εκχυλίσματα για επικίνδυνα απόβλητα και για λόγο υγρού-στερεού 10. Το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι η κύρια αιτία που έχουμε τόσο υψηλή τιμή SO_4^{2-} σε όλα τα διαλύματα. Η υψηλή τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε αυτό αυξάνει την ικανότητα διαλυτοποίησης της ουσίας στην υγρή φάση, οπότε ανιχνεύεται σε μεγάλα επίπεδα στο εκχύλισμα..

6.11.3 Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων

Και σε αυτή τη μέθοδο οι μετρήσεις Cd και Pb είναι μικρότερες από 0,01 και 0,1 mg/l αντίστοιχα. Τα μέταλλα αυτά δεν περιέχονται στο Διάγραμμα 6-14.

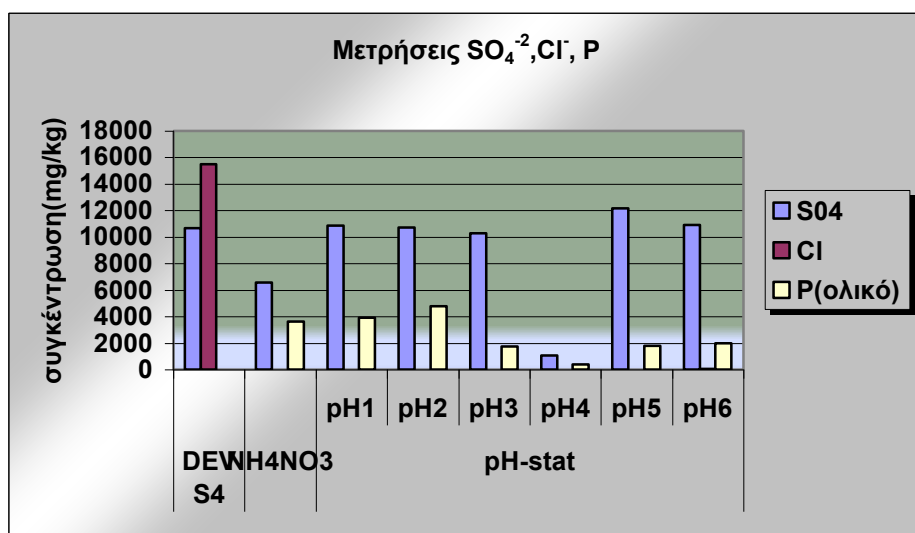


Διάγραμμα 6- 15: Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων μεθόδου pH-stat

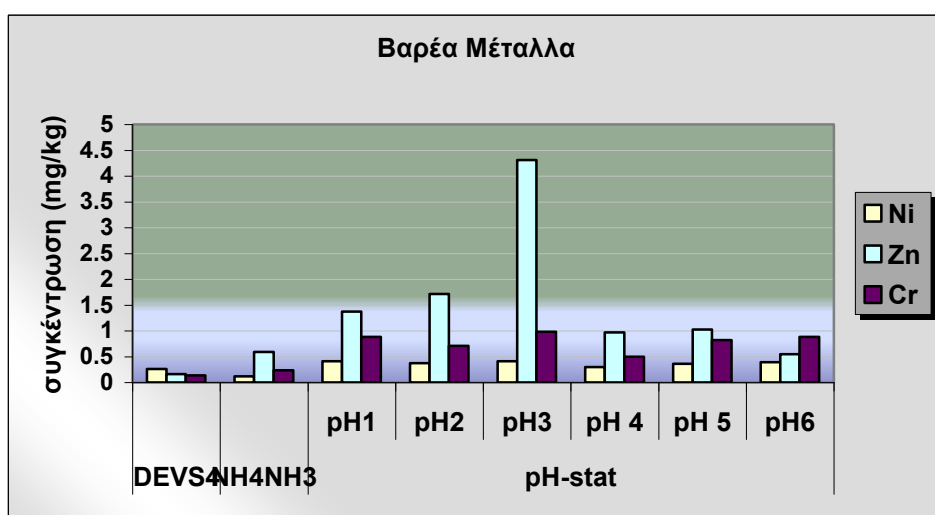
Παρατηρείται ότι οι τιμές των βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα. Όπως και στις άλλες δυο μεθόδους οι τιμές του Pb και του Cd είναι μη ανιχνεύσιμες. Η τιμές του νικελίου(Ni) και του χρωμίου(Cr^{+6}) κυμαίνονται σε μέτρια επίπεδα. Ο ψευδάργυρος (Zn) έχει την υψηλότερη τιμή. Οι τιμές των βαρέων μετάλλων είναι κάτω από τα όρια του Πίνακα 6-16. Οι χαμηλές τιμές των βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν οφείλονται στην ακινητοποίηση των μετάλλων και στη δεσμευτική ισχύ των στερεών. Η διαδικασία της σταθεροποίησης των αποβλήτων είναι η κύρια αιτία της ακινητοποίησης των μετάλλων. Τα μέταλλα απορροφούνται στη στερεή μήτρα και απελευθερώνονται μόνο σε τιμές pH κάτω από 4,5. Επίσης απελευθερώνεται στην αλκαλική περιοχή με pH πάνω από 11, εξαιτίας της αντίδρασης με τα ιόντα OH^- . Σε κανένα από τα δείγματά μας δεν έχουμε τιμή pH κάτω από 4,5. Ο ψευδάργυρος παρουσιάζει τη μεγαλύτερη κινητικότητα, γι' αυτό παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή.

6.12 Σύγκριση Μεθόδων Εκχύλισης

Στα Διαγράμματα 6-16 και 6-17 που ακολουθούν έχουμε συγκεντρωτικά αποτελέσματα και των τριών μεθόδων.



Διάγραμμα 6-16 : Μετρήσεις SO_4^{2-} , Cl^- , P για όλες τις μεθόδους εκχύλισης



Διάγραμμα 6-17: Μετρήσεις βαρέων μετάλλων για όλες τις μεθόδους

Παρατηρώντας τα διαγράμματα, βγαίνουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Το αμμώνιο(NH_4^+) παρουσιάζεται σε όλες τις μεθόδους, σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από ότι τα νιτρικά, λόγω της οξείδωσής τους.
- Τα νιτρικά (NO_3^-) εμφανίζονται σε όλες τις μεθόδους αλλά σε χαμηλές συγκεντρώσεις.
- Το άζωτο (ολικό) μπόρεσε να μετρηθεί μόνο στη μέθοδο(DEV S4), ενώ στις άλλες δυο μεθόδους δεν μπόρεσε να προσδιοριστεί σωστά. Ο προσδιορισμός του αζώτου δεν έγινε με επιτυχία, εξαιτίας του γεγονότος ότι τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στις δυο αυτές μεθόδους συμβάλουν στην συνολική συγκέντρωση.

- ✚ Τα Cl^- ελευθερώνονται σε μεγάλες ποσότητες στη μέθοδο DEV S4 και στη μέθοδο NH_4NH_3 -extraction, εξαιτίας της ανταλλαγής των ιόντων. Οι μικρότερες ποσότητες Cl^- από ότι στις δυο αυτές μεθόδους έχουμε στην pH-stat μέθοδο.
- ✚ Τα θειϊκά (SO_4^{2-}) εμφανίζουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στη μέθοδο pH-stat, εξαιτίας της μεγάλης τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής που παίζει σημαντικό ρόλο στη διάλυση των SO_4^{2-} . Επίσης μεγάλη συγκέντρωση παρουσιάζει και η μέθοδος DEV S4, έτσι συμπεραίνουμε ότι σε αυτές τις δύο μεθόδους έχουμε αύξηση της κινητικότητας των SO_4^{2-} .
- ✚ Τα βαρέα μέταλλα παρουσιάζουν χαμηλές συγκεντρώσεις σε όλες τις μεθόδους λόγω της δέσμευσης τους στην στερεή φάση και της απελευθέρωσής τους σε pH κάτω από 4 και πάνω από 11.
- ✚ Οι μετρήσεις του καδμίου και του μολύβδου παρουσιάστηκαν κάτω από 0,01mg/l και 0,1mg/l αντίστοιχα. Ο ψευδάργυρος εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε όλες τις μεθόδους και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι είναι το περισσότερο κινητικό μέταλλο από τα άλλα. Επίσης στις αναλύσεις που έγιναν στο ξηρό δείγμα για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων παρουσίαζε τη μεγαλύτερη τιμή. Ο μόλυβδος σε αντίθεση παρουσιάζει μικρότερη συγκέντρωση, οπότε προσροφάται στην στερεή φάση. Η κινητικότητα του χρωμίου εξαρτάται άμεσα από την τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής.

7 Συμπεράσματα-Προτάσεις

7.1 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας έγινε έλεγχος των αερίων εκπομπών αντιδραστήρα αποδόμησης αστικών στερεών αποβλήτων μέσω της διεξαγωγής τεστ αναπνοής. Τα τεστ αναπνοής έγιναν ανά εποχή κατά την 17-μηνη λειτουργία του αντιδραστήρα. Στη συνέχεια έγινε ανάλυση της σταθεροποιημένης στερεής μάζας του αντιδραστήρα για τον προσδιορισμό της σύνθεσης, των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών και των βαρέων μετάλλων. Μαζί με αυτές τις αναλύσεις για το στερεό δείγμα, πραγματοποιήθηκαν τρία διαφορετικά τεστ εκχύλισης για τον προσδιορισμό της κινητικότητας των στοιχείων που περιέχονται στο στερεό δείγμα. Τα συμπεράσματα, τα οποία μπορούν να εξαχθούν είναι τα παρακάτω:

- ❖ Από τη διεξαγωγή των τεστ αναπνοής συμπεραίνουμε ότι ο μεγαλύτερος ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου συμβαίνει την περίοδο του καλοκαιριού, με αμέσως επόμενο ρυθμό την περίοδο της άνοιξης. Την περίοδο του Χειμώνα έχουμε την μικρότερη τιμή του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου. Επίσης το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και για τους ρυθμούς βιοαποικοδόμησης όπως και για τους ρυθμούς παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα. Οπότε η περίοδος του καλοκαιριού που παρουσιάζει τις μεγαλύτερες θερμοκρασίες ευνοεί τη δράση των αερόβιων βακτηριδίων, με αποτέλεσμα την κατανάλωση οξυγόνου για αποικοδόμηση των αστικών στερεών αποβλήτων
- ❖ Με βάση τα ποσοστά του άνθρακα, αζώτου και υδρογόνου που προέκυψαν από την στοιχειακή ανάλυση και συγκρίνοντάς τα με τα ποσοστά της στοιχειακής ανάλυσης του Πίνακα 5-1 παρατηρείται μείωση του C κατά 69%, του N κατά 25% και του H κατά 76,4%. Γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα απορρίμματά μας έχουν αποικοδομηθεί ικανοποιητικά.
- ❖ Το ποσοστό της υγρασίας κυμαίνονται στο 40%. Το ποσοστό της τέφρας είναι κοντά στο 70%. Και τέλος το ποσοστό της πτητικής ύλης είναι κοντά στο 40%.
- ❖ Το στατιστικά πιο αξιόπιστο τεστ εκχύλισης είναι η μέθοδος DEV S4, εξαιτίας του μεγάλου λόγου υγρού-στερεού και της ισχυρής μηχανικής διαδικασίας. Με αποτέλεσμα να παράγονται ομογενοποιημένα εκχυλίσματα

με χαμηλή τυπική απόκλιση. Σε αυτή τη μέθοδο παρατηρήθηκε από τις μετρήσεις που έγιναν μεγαλύτερη απελευθέρωση.

- ❖ Στη μέθοδο NH_4NH_3 -extraction λόγω της ισχυρής διάλυσης των ιόντων και της παρουσίας του νιτρικού αμμωνίου, επηρεάζεται η συγκέντρωση του αζώτου. Σε αυτή τη μέθοδο παρατηρούνται αυξημένες τιμές Cl^- και SO_4^{-2} .
- ❖ Στην μέθοδο pH-stat επικρατούν ακραίες συνθήκες pH. Επίσης λόγω της προσθήκης οξέος (HNO_3) και βάσεως (NaOH) για τη ρύθμιση του pH, δεν δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα στις μετρήσεις του αζώτου. Και σε αυτή τη μέθοδο παρατηρείται μεγάλη τιμή SO_4^{-2} .
- ❖ Σε όλες τις μεθόδους οι μετρήσεις των βαρέων μετάλλων ήταν χαμηλές. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της τιμής του pH, το οποίο σε όλες τις μεθόδους είχε τιμή από 5-7,8. Οι τιμές αυτές διευκολύνουν την ακινητοποίηση των μετάλλων και την διαδικασία της προσρόφησης στη στερεή φάση. Επίσης οφείλεται στο γεγονός ότι η στερεή μάζα που εξετάζεται είναι σταθεροποιημένη. Η διαδικασία της σταθεροποίησης διευκολύνει την ακινητοποίηση των μετάλλων.
- ❖ Καθοριστικό ρόλο στις διαδικασίες της εκχύλισης είναι ο λόγος υγρού-στερεού. Ο διαφορετικός λόγος υγρού-στερεού προκαλεί διαφορετικές τιμές συγκεντρώσεων, επειδή επηρεάζει τη διαλυτοποίηση και το ρυθμό κινητικότητας.
- ❖ Το δυναμικό οξειδοαναγωγής στα εκχυλίσματα είναι σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη συγκέντρωση των NO_3^{-3} και των SO_4^{-2} . Επίσης επηρεάζει την κινητικότητα του Cr^{+6} .
- ❖ Το Cd παρουσιάζει τη μικρότερη συγκέντρωση σε όλους τις μεθόδους εκχύλισης. Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας των αποβλήτων σε πλαστικά και της μικρότερης κινητικότητας. Το Pb ελευθερώνεται σε μικρές ποσότητες στα εκχυλίσματα, γι' αυτό παρουσιάζει χαμηλές τιμές. Το Zn παρουσιάζει μεγάλη κινητικότητα σε σύγκριση με τα άλλα μέταλλα.
- ❖ Με βάση τα τεστ τοξικότητας, τα εκχυλίσματά μας από την μέθοδο DEV S4 δεν είναι τοξικά για το συγκεκριμένο είδος μικροοργανισμών και για τα συγκεκριμένα εκχυλίσματα

7.2 Προτάσεις

Μετά τα γενικά συμπεράσματα ακολουθούν κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα και μελέτη των συγκεκριμένων διαδικασιών. Οι προτάσεις αναφέρονται παρακάτω:

- ❖ Οι συνθήκες μέσα στον αντιδραστήρα μετά από 17 μήνες λειτουργίας έχουν σταθεροποιηθεί. Παρατηρήθηκε με την ανάλυση του στερεού δείγματος και τη διεξαγωγή των τεστ αναπνοής ικανοποιητικός βαθμός αποικοδόμησης των απορριμμάτων. Οπότε ο βιοαντιδραστήρας-XYTA είναι ένας πολλά υποσχόμενος τρόπος διαχείρισης των αστικών στερεών αποβλήτων.
- ❖ Κατά τη δειγματοληψία του στερεού δείγματος από τον αντιδραστήρα, πήραμε από διαφορετικά σημεία στερεό, ώστε το δείγμα μας να είναι αντιπροσωπευτικό. Θα μπορούσαμε ωστόσο να παίρναμε ακόμα περισσότερο δείγμα.
- ❖ Μαζί με τα τρία τεστ εκχύλισης που πραγματοποιήθηκαν, θα μπορούσαμε να κάνουμε και ένα τέταρτο. Αυτό το τεστ θα μπορούσε να ήταν η μέθοδος Soil Saturation Extract (SSE). Σε αυτό το τεστ ο λόγος υγρού-στερεού ποικίλει, συνήθως είναι 1:1. Χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό και ο χρόνος που διαρκεί η μέθοδος είναι 48h. Το μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ο χαμηλός λόγος υγρού-στερεού.
- ❖ Επειδή το στερεό δείγμα μας προέρχεται από αντιδραστήρα αποδόμησης αστικών στερεών αποβλήτων, μετά τα τεστ εκχύλισης θα μπορούσαμε να προσδιορίσουμε το BOD₅ και το COD.

8 Βιβλιογραφία

8.1 Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Γκέκας Β.Χρ- Πρωιμάκη Σ.Γ.,2000 Φαινόμενα Μεταφοράς Εκδόσεις Τζιόλα Θεσσαλονίκη
2. Γιδαράκος Ε.Λ –Μ Αϊβαλιώτη 2005, Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων , Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη
3. Γιδαράκος Ε.Λ ,2006 Επικίνδυνα Απόβλητα –Διαχείριση –Επεξεργασία- Διάθεση, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη
4. Γιδαράκος Ε.Λ ,2006 Τεχνολογίες Εξυγίανσης Εδαφών και Υπογείων Νερών, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις ,Πολυτεχνείο Κρήτης
5. Καλλίθρακας Ν., 1993 , Φθορισμομετρία Ακτίνων Χ Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης
6. Κοινοτική Οδηγία 1999/31/ΕΚ(“Περί Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων”)
7. Κοινή Υπουργική Απόφαση 19396/1546/ΦΕΚ604Β/18-7-1997,“Μέτρα και Όροι για τη διαχείριση Επικίνδυνων Αποβλήτων”
8. Κοινή Υπουργική Απόφαση 14312/1302/ΦΕΚ723/9-6-2000,“Συμπλήρωση και Εξειδίκευση της υπ αρ113944/1997Κ.Υ.Α”
9. Μακρυπόδης Γ.,2005,Σχεδιασμός και εγκατάσταση εργαστηριακής μονάδας βιολογικής αποδόμησης αποβλήτων, Μεταπτυχιακή διατριβή ,Μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών ,Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική, Πολυτεχνείο Κρήτης
10. Μύκρου Κ.,2006,Εξέλιξη ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών των ΑΣΑ του νομού Χανίων ,Διπλωματική εργασία, Μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών, Πολυτεχνείο Κρήτης
11. Ντζαμίλης Π.-Χάβας Γ., 2004, Ποιοτική και Ποσοτική ανάλυση αστικών στερεών αποβλήτων περιφέρειας Κρήτης, Μεταπτυχιακή διατριβή ,Μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών ,Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης
12. Παναγιωτακόπουλος Δ.Χ.,2002. Βιώσιμη Διαχείριση Αστικών Στερεών Αποβλήτων., Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη
13. Παρασκευάς Π.,1993 Προχωρημένες Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις ,Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος

14. Εργαστηριακές Σημειώσεις,2005 Επεξεργασία και διαχείριση Τοξικών Αποβλήτων, Πολυτεχνείο Κρήτης
15. Σκορδύλης Α.,1993 Τεχνολογίες διάθεσης απορριμμάτων: η υγειονομική ταφή, Εκδόσεις Ίων, Αθήνα

8.2 Διεθνής Βιβλιογραφία

1. “Biological Treatment of Biodegradable Waste”,Working Document European Commision ,DG Enviroment, DG ENV .E.3/LM ,October 2000
2. Borgliin,S.E., Hasen ,T.C.,Oldenburg, C.M Zawislanski P.T.,2004 Comparison of Aerobic and anaerobic Biotreatment of Municipal solidWaste, Technical Paper.j. Air &Wste Manage.Assoc .54:815-822
3. European Commision DG ENV.E3 Project ENV E.3/ETU/2000/0058
4. Christian B., Romanov A., Leaching of Lead and other Elements from Portble Electronics,Part II, 2005
5. Chrysochoou M., Bilitewski B.,Moussiopoulos N.,and Karagianidis A.,2003,Comparison of leaching testw for characterization of waste, Thessaloniki
6. Francois V.,Feuillade G., Skhiri N., Lagier T., Matejka G.,2006, Indicating the parametres of the state of degratation of municipal solid waste,France
7. Lee G.F., Lee A.J., Recent Studies Indicate Minimal Heavy Metal Releases from landfills, May 2005
8. Lyman C. Graig, 1943, Εκχύλιση κατ’αντιρροή –Συσκευή Graig
9. Ligia Tiruta –Barna, Catherine Fantozzi-Merle,Christine de Brauer,Radu Barna,2006, Leaching behaviour of low level organic pollutants contained in cement –based materials:Experimental methology and modellingapproach,France
10. Mano M.,Halbch , Rosen C.J., Utilization of MSW Compost for crop Production, 2003
11. Souhail R.Al –Abed,Philip L. Hageman, Jegadeesan G.,Narain Madhavan,Derrick Allen,2006,Comparative evaluation of short –term leach testw for heavy metal release from mineral processing waste
12. Rachana Malviya,Rubina Chaudhary,2006,Leaching behavior and immobilization of heavy metalw in solified/stabilized products, India

13. Tchobanoglous G., H. Theisen, and S.A. Vigil, 1993, Integrated Solid Waste Management, Mc Graw Hill International, New York
14. U.S. EPA. 1995. Manual: Principles and Practices of Bioventing, Volume I: Bioventing Principles., EPA/540/R-95/534a.
15. U.S. EPA. 1995. Manual: Principles and Practices of Bioventing, Volume II: Bioventing Principles., EPA/540/R-95/534a.
16. U.S. EPA. 1995. Municipal Solid Waste Generation Recycling and disposal in the United States: Facts and Figures for 1998. EPA Publication Bioventing., EPA530-F-00-024.

Παράρτημα Ι

Στο παράρτημα αυτό περιέχονται οι πίνακες των αποτελεσμάτων από τις πειραματικές μετρήσεις .

Πρώτα έχουμε τους πίνακες από τα τεστ αναπνοής

Πίνακας Ι- 1: Μετρήσεις τεστ αναπνοής Άνοιξη 2005

Τεστ Αναπνοής Άνοιξη 2005				
Ημερομηνία διεξαγωγής	ΩΡΑ	Χρόνος (hr)	CO₂(%)	O₂(%)
6/4/2005	9:00	0	0,2	20,9
6/4/2005	2:00	5	0,4	20,8
6/4/2005	21:00	12	0,6	20,6
7/4/2005	9:00	24	0,8	20,6
7/4/2005	13:30	29	1	20,4
7/4/2005	20:00	35	1,2	20,2
8/4/2005	9:00	48	1,6	20
8/4/2005	14:30	54	2	19,8
8/4/2005	20:30	60	2	19,6
9/4/2005	9:30	73	2,4	19,2
9/4/2005	15:30	79	2,4	19
9/4/2005	20:00	83	2,6	18,6
10/4/2005	9:00	96	2,8	18,4
10/4/2005	16:00	103	2,8	18
10/4/2005	20:00	107	3	17,8
11/4/2005	9:00	119	3,5	17,6
11/4/2005	2:00	124	3,5	17,4
11/4/2005	20:00	132	4	17,4

Πίνακας Ι- 2 : Μετρήσεις τεστ αναπνοής Καλοκαίρι 2005

Τεστ αναπνοής Καλοκαίρι 2005				
Ημερομηνία διεξαγωγής	ΩΡΑ	Χρόνος (hr)	CO₂(%)	O₂(%)
8/8/2005	9:00	0	0,2	20,9
8/8/2005	2:00	5	0,4	20,7
8/8/2005	21:00	12	0,6	20,3
9/8/2005	9:00	24	0,8	20
9/8/2005	13:30	29	1	19,8
9/8/2005	20:00	35	1,2	19,6
10/8/2005	9:00	48	1,2	19,2
10/8/2005	14:30	54	1,4	19
10/8/2005	20:30	60	1,6	18,8
11/8/2005	9:30	73	1,8	18,6
11/8/2005	15:30	79	2	18,2
11/8/2005	20:00	83	2,4	18
12/8/2005	9:00	96	2,6	17,8
12/8/2005	16:00	103	2,8	17,8
12/8/2005	20:00	107	3	17,6
13/8/2005	9:00	119	3,5	17,4
13/8/2005	2:00	124	3,8	17
13/8/2005	20:00	132	4	16,8

Πίνακας Ι- 3 :Μετρήσεις τεστ αναπνοής Φθινόπωρο 2005

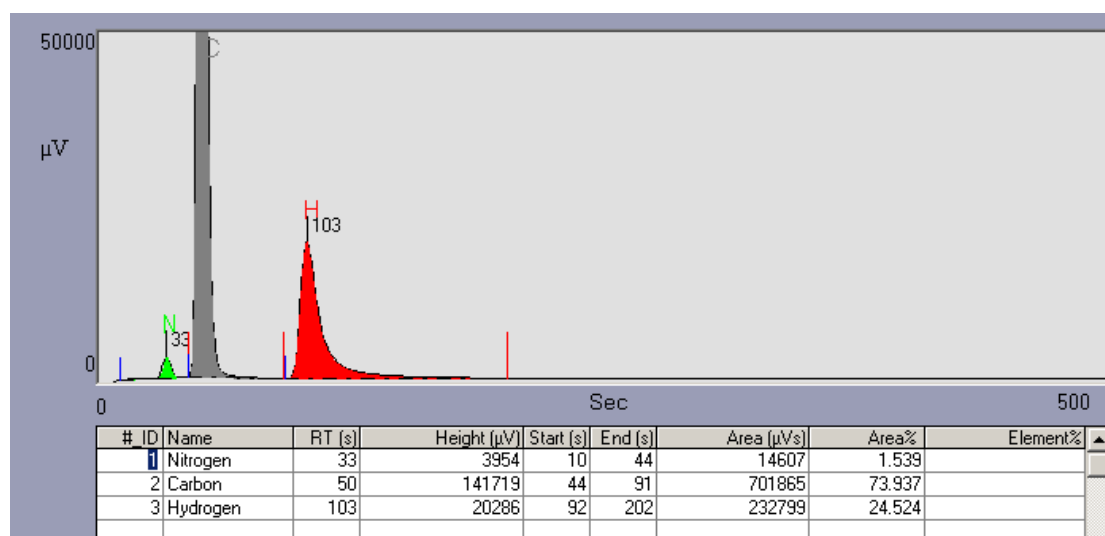
Τεστ αναπνοής Φθινόπωρο 2005				
Ημερομηνία διεξαγωγής	ΩΡΑ	Χρόνος (hr)	CO₂(%)	O₂(%)
18/11/2005	9.00	0	0,2	21
18/11/2005	13.00	4	0,4	20,9
18/11/2005	20.00	11	0,6	20,6
19/11/2005	9.00	24	0,6	20,4
19/11/2005	17.00	32	0,8	20,3
19/11/2005	20:00	35	0,8	20,2
20/11/2005	10.00	49	1	20
20/11/2005	16.00	55	1,4	19,8
20/11/2005	20:00	59	1,6	19,6
21/11/2005	10.00	73	2	19,2
21/11/2005	16:00	79	2,2	19
21/11/2005	20:00	83	2,4	19
22/11/2005	10:00	97	2,6	18,8
22/11/2005	9.00	103	2,2	18,8
22/11/2005	13.00	107	2,6	18,6
23/11/2005	20.00	119	2,8	18,4
23/11/2005	9.00	124	3,5	18,4
23/11/2005	13.00	132	3,5	18

Πίνακας Ι- 4 : Μετρήσεις τεστ αναπνοής Χειμώνα 2006

Τεστ αναπνοής Χειμώνας 2006				
Ημερομηνία Διεξαγωγής	ΩΡΑ	Χρόνος (hr)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)
10/2/2005	9:00	0	0,2	20,9
10/2/2005	2:00	4	0,4	20,6
10/2/2005	21:00	11	0,6	20,8
11/2/2005	9:00	24	0,6	20,4
11/2/2005	13:30	32	0,8	20,5
11/2/2005	20:00	35	1	20
12/2/2005	9:00	49	1	20
12/2/2005	14:30	55	1,2	19,8
12/2/2005	20:30	59	1,4	19,8
13/2/2005	9:30	73	1,6	19,6
13/2/2005	15:30	79	1,8	19,4
13/2/2005	20:00	83	2	19,4
14/2/2005	9:00	96	2	19,2
14/2/2005	16:00	103	2,2	19
14/2/2005	20:00	107	2,6	19
15/2/2005	9:00	119	2,8	18,8
15/2/2005	16:00	124	3	18,8
15/2/2005	20:00	132	3	18,6

Ανάλυση στερεού δείγματος

Στην συνέχεια ακολουθεί η καμπύλη από τον στοιχειακό αναλυτή



Παρακάτω ακολουθεί ο Πίνακας των μετρήσεων για τα βαρέα μέταλλα του ξηρού δείγματος

Πίνακας Ι- 5 : Μετρήσεις Βαρέων μετάλλων στερεού δείγματος

Βαρέα Μέταλλα	C(mg/l)		C(mg/l) μέσος όρος
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	
Mn	124	192	158
Ni	22	22	22
Zn	185	207	196
Pb	48	98	73
As	2	5	3,5

Στη συνέχεια ακολουθούν οι μετρήσεις από τα τεστ εκχύλισης

Μέθοδος DEV S4

Πίνακας Ι- 6 : Μετρήσεις μεθόδου DEV S4

Μέθοδος 1(DEV S4)	C(mg/l)		C(mg/kg)	
	δείγμα 1	δείγμα 2	δείγμα 1	δείγμα 2
Αζωτο(ολικό)	24,2	27	239,35	268,8841
SO₄⁻²	1055	1090	10434,38	10854,95
NO₃⁻	38,4	23,6	379,79	235,0246
P(ολικό)	2,4	0,52	23,73	5,178509
NH₄⁺	14	11	138,4658	109,5454
Cl⁻	1500	1625	14835,62	16182,84
pH	7,6	7,64		

Πίνακας Ι- 7: Μετρήσεις πρώτου τεστ τοξικότητας

Αριθμός Νεκρών οργανισμών					
Στήλη Δείγμα	A	B	Γ	Δ	M.O
Τυφλό (αναφοράς)	0	0	0	0	0
A (100%)	1	0	0	2	1
B 75%)	0	0	1	0	0
Γ 50%)	0	0	0	0	0
Δ (25%)	0	0	0	0	0
E (10%)	0	0	0	0	0

Πίνακας Ι- 8 : Μετρήσεις δεύτερου τεστ τοξικότητας

Αριθμός Νεκρών οργανισμών					
Στήλη Δείγμα	A	B	Γ	Δ	M.O
Τυφλό (αναφοράς)	0	0	0	0	0
A (100%)	1	0	0	2	1
B 75%)	0	1	1	0	0
Γ 50%)	0	0	0	0	0
Δ (25%)	0	0	0	0	0
E (10%)	0	0	0	0	0

Μετά τα αποτελέσματα των μετρήσεων από τα τεστ τοξικότητας, ακολουθούν πίνακες με τα ποσοστά θανάτωσης σε κάθε συγκέντρωση

Πίνακας Ι- 9: Ποσοστό θανάτωσης στο πρώτο τεστ τοξικότητας

Συγκέντρωση	Ποσοστό θανάτωσης (%)
100	20
75	5
50	0
25	0
10	0

Πίνακας Ι- 10 : Ποσοστό θανάτωσης δεύτερου τεστ τοξικότητας

Συγκέντρωση	Ποσοστό θανάτωσης (%)
100	20
75	10
50	0
25	0
10	0

Ακολουθούν στη συνέχεια τα αποτελέσματα των βαρέων μετάλλων από τη μέτρηση των εκχυλισμάτων της πρώτης μεθόδου εκχύλισης

Πίνακας I- 11: Μετρήσεις βαρέων Μετάλλων –μέθοδοςDEVS4

Βαρέα Μέταλλα	δείγμα 1	δείγμα 2	δείγμα 1	δείγμα 2	
Μέθοδος 1(DIN38414)	C(mg/l)		C(mg/kg)		C(mg/kg)μέσο όρο
Pb	<0,1	<0,1	<0,098904	<0,099587	<0,099245429
Cd	<0,01	<0,01	<0,00989	<0,009959	<0,009924543
Ni	0,059	0,046	0,058353	0,458099	0,258226167
Zn	0,18	0,14	0,178027	0,139421	0,158724428
Cr ⁺⁶	0,21	0,09	0,207699	0,209132	0,1389436

Μέθοδος NH₄NO₃-extraction

Ακολουθούν οι μετρήσεις που έγιναν στα εκχυλίσματα της δεύτερης μεθόδου

Πίνακας I- 12 : Μετρήσεις NH₄NO₃-extraction

Μέθοδος 2(NH ₄ NO ₃)	C(mg/l)		C(mg/kg)	
	δείγμα 1	δείγμα 2	δείγμα 1	δείγμα 2
Αζωτο(ολικό)	>15	>15	>50,015	>48,74
SO ₄ ⁻²	2000	1985	6686,28	6450,879
P(ολικό)	4,2	2,85	14,04119	9,261967
NH ₄ ⁺²	20	3	66,8628	9,749439
Cl ⁻	1250	950	4178,925	3087,322
NO ₃ ⁻	6	10	20,05884	32,49813
pH	7,24	7,08		

Πίνακας I- 13 : Μετρήσεις τυφλού δείγματος μεθόδου NH₄NO₃-extraction

Τυφλό	
Μέθοδος 2(NH ₄ NO ₃)	C(mg/l)
Αζωτο(ολικό)	>15
SO ₄ ⁻²	55
P(ολικό)	0,04
NH ₄ ⁺	20
Cl ⁻	1
NO ₃ ⁻	1,5
pH	7,24

Πίνακας I- 14 : Μετρήσεις βαρέων μετάλλων μεθόδου NH₄NO₃-extraction

Βαρέα Μέταλλα	δείγμα 1	δείγμα 2	δείγμα 1	δείγμα 2	
Μέθοδος 2(NH ₄ NO ₃ -extraction)	C(mg/l)		C(mg/kg)		C(mg/kg)μέσο όρο
Pb	<0,1	<0,1	<0,026166	<0,032498	<0,029331838
Cd	<0,01	<0,01	<0,002617	<0,00325	<0,002933184
Ni	0,12	0,11	0,031399	0,038998	0,115
Zn	0,54	0,64	0,141294	0,17549	0,59
Cr ⁺⁶	0,2	0,27	0,052331	0,064996	0,235

Μέθοδος pH-stat

Και τέλος ακολουθούν οι μετρήσεις που έγιναν στα εκχυλίσματα που προέρχονται από την τρίτη μέθοδο:

Πίνακας I- 15: Μετρήσεις μεθόδου pH-stat με συγκέντρωση σε mg/l

Μέθοδος 3 (pH-stat)	C(mg/l)					
	pH 1	pH 2	pH 3	pH4	pH 5	pH6
Αζωτο(ολικό)	>15	>15	>15	15,4	>15	>15
SO ₄ ⁻²	1105	1060	1050	1170	1185	1115
NO ₃ ⁻	16	25	19,5	25	25	25
P(ολικό)	1,2	2,2	0,66	1,1	0,99	2,5
NH ₄ ⁺	7	4	6	3	6	6
Cl ⁻	400	475	175	375	175	200
pH	7	6,4	5,78	7,28	7,18	7,87

Πίνακας I- 16 : Μετρήσεις μεθόδου pH-stat με συγκέντρωση σε mg/kg

Μέθοδος 3(pH-stat)	C(mg/kg)					
	pH 1	pH 2	pH 3	pH4	pH 5	pH6
SO ₄ ⁻²	10853,98	10708,01	10288,13	1046,581	12160,91	10904,43
NO ₃ ⁻	157,1617	252,54	191,0653	252,54	252,54	252,54
P(ολικό)	11,78712	22,22417	6,466826	0,657851	10,15975	24,4494
NH ₄ ⁺	68,75823	40,40758	58,78933	5,980464	61,57425	58,67856
Cl ⁻	3929,042	4798,4	1714,689	373,779	1795,916	1955,952
pH	7	6,4	5,78	7,28	7,18	7,87

Πίνακας I- 17: Μετρήσεις τυφλών δειγμάτων μεθόδου pH-stat

Τυφλό			
Μέθοδος 3(Ph-stat)	C(mg/l)		
	pH(4)	pH(12)	pH(οξύ-βάση)
SO ₄ ⁻²	70	90	75
NO ₃ ⁻	3,3	0,4	35,1
P(ολικό)	0,02	0,04	0,09
NH ₄ ⁺	7	4	7
Cl ⁻	3,9	13	0,2
pH	4,59	12,11	12,12

Πίνακας I- 18: Μετρήσεις βαρέων μετάλλων μεθόδου pH-stat με συγκέντρωση mg/l

Βαρέα Μέταλλα	pH 1	pH 2	pH 3	pH4	pH 5	pH6
Μέθοδος 3(pH-stat)	C(mg/l)	C(mg/l)	C(mg/l)	C(mg/l)	C(mg/l)	C(mg/l)
Pb	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cd	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ni	0,042	0,037	0,042	0,03	0,035	0,04
Zn	0,14	0,17	0,44	0,097	0,1	0,056
Cr ⁺⁶	0,09	0,07	0,1	0,05	0,08	0,09

Πίνακας Ι- 19 : Μετρήσεις βαρέων μετάλλων μεθόδου pH-stat με συγκέντρωση mg/kg

Βαρέα Μέταλλα	pH 1	pH 2	pH 3	pH4	pH 5	pH6
Μέθοδος 3(pH-stat)	C(mg/kg)	C(mg/kg)	C(mg/kg)	C(mg/kg)	C(mg/kg)	C(mg/kg)
Pb	<0,98226	<1,010189	<0,979822	<0,996744	<1,026237	<0,977976
Cd	<0,098226	<0,101019	<0,097982	<0,099674	<0,102624	<0,097798
Ni	0,412549	0,37377	0,411525	0,299023	0,359183	0,39119
Zn	1,375165	1,717322	4,311218	0,966842	1,026237	0,547667
Cr⁺⁶	0,884034	0,707133	0,979822	0,498372	0,82099	0,880178

Παράρτημα II

Στο παράρτημα II έχουμε φωτογραφικό υλικό από τις εργαστηριακές μετρήσεις



Εικόνα II-1: Εργαστηριακός βιοαντιδραστήρας



Εικόνα II-2: Δειγματοληψία στερεού δείγματος



Εικόνα Π- 3: Εσωτερικό αντιδραστήρα



Εικόνα Π-4: Εσωτερικό αντιδραστήρα



Εικόνα II-5: Στερεό δείγμα αμέσως μετά τη δειγματοληψία



Εικόνα II-6: Στερεό δείγμα αμέσως μετά τη δειγματοληψία



Εικόνα II-7: Διαχωρισμός και τεμαχισμός δείγματος



Εικόνα II-8: Ξηρό δείγμα στον ξηραντήρα