



Analiza pracy składowiska odpadów z punktu widzenia inżynierii bioreaktorowej

Katarzyna Kaczorek, Stanisław Ledakowicz

Katedra Inżynierii Bioprocusowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

Landfill as bioreactor

Summary

In this paper, landfill is described as bioreactor. Firstly, the bioprocesses taking part within the landfill together with their mathematical descriptions are presented. Secondly, the investigations on various landfill operational procedures are shown. The method which enables the studies on landfill behaviour is also described. Three basic concepts for a landfill design operation are explained: dry landfill, bioreactor landfill and final storage quality landfill. The advantages of landfill operating as bioreactor are stressed.

Key words:

landfill, bioreactor, waste, biodegradation, mathematical models.

1. Wprowadzenie

Podstawową metodą zagospodarowania odpadów jest, jak dotychczas, ich składowanie. Jest to najstarsza, a jednocześnie najbardziej uniwersalna forma ich usuwania i unieszkodliwiania. Zgodnie z ustawą O odpadach (ustawa z 27 kwietnia 2001 r. O odpadach, Dz.U., 2001, 62, 628 z 20 czerwca 2001 r.) „*Odpady, których nie udało się poddać odzyskowi, powinny być tak unieszkodliwiane, aby składowane były wyłącznie te odpady, których unieszkodliwienie w inny sposób było niemożliwe z przyczyn technologicznych lub nieuzasadnione z przyczyn ekologicznych lub ekonomicznych*”. W praktyce doprowadzi to do zmniejszenia ilości odpadów trafiających

Adres do korespondencji

Katarzyna Kaczorek,
Katedra Inżynierii
Bioprocusowej,
Wydział Inżynierii
Procesowej i Ochrony
Środowiska,
Politechnika Łódzka,
ul. Wólczańska 213,
93-005 Łódź.

biotechnologia

2 (69) 69–87 2005

na składowisko, ale nie zlikwiduje istnienia składowisk – nadal pozostaną pewne grupy odpadów, które będą musiały być składowane.

Sposób projektowania, budowania i eksploatacji składowisk zmienia się w ostatnim czasie. Obecnie przyjmuje się, że składowisko jest obiektem inżynierskim, służącym do składowania odpadów stałych w sposób minimalizujący zagrożenie i zanieczyszczenie środowiska. W składowisku zachodzą procesy biologiczne, chemiczne i fizyczne, które powodują degradację odpadów, prowadząc do powstawania zanieczyszczonych odcieków i gazu wysypiskowego. W związku z tym projektowanie i budowa składowiska wymagają uwzględnienia elementów konstrukcyjnych, które umożliwiają kontrolę powstających odcieków i gazu składowiskowego.

Zastosowanie barier, takich jak geomembrany HDPE do uszczelniania dna składowisk i ostatecznych przykryć wierzchnich, eliminuje możliwość dostawania się do składowisk wody deszczowej, która jest konieczna do przebiegu procesów biodegradacji. W konsekwencji, odpady szczelnie zamknięte w nowoczesnych składowiskach pozostają praktycznie niezmienione przez długie lata – prawdopodobnie dłużej niż czas życia ich zabezpieczeń [1].

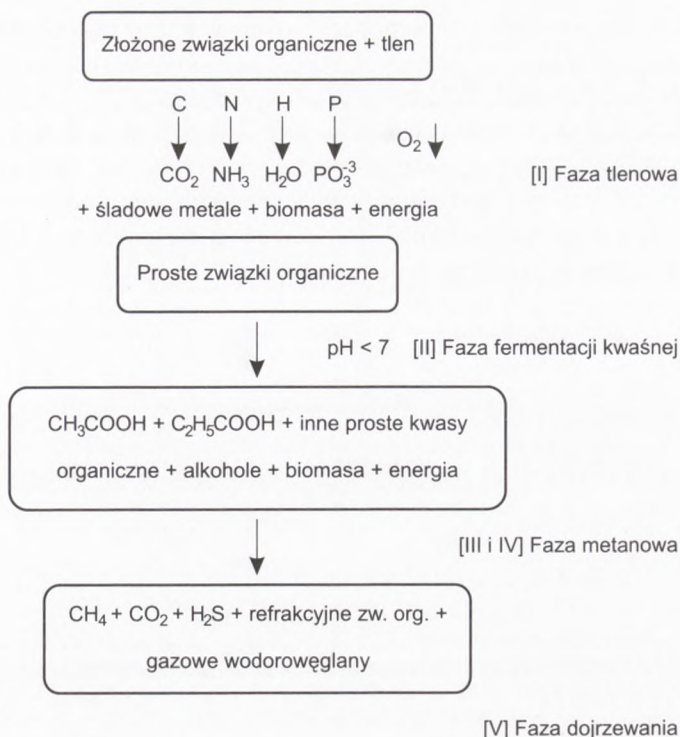
Stabilizacja odpadów może być przyspieszona, tak aby przebiegła w czasie krótszym niż szczelność barier, o ile składowisko zostało zaprojektowane i jest eksploatowane jako bioreaktor. Wiele placówek naukowo-badawczych w różnych stronach świata pracuje nad poznaniem zjawisk zachodzących podczas składowania odpadów oraz opracowaniem metod pozwalających na maksymalne przyspieszenie stabilizacji składowisk.

W artykule tym przedstawione zostaną procesy biochemiczne zachodzące w składowiskach wraz ze spotykanymi w literaturze modelami matematycznymi służącymi do ich opisu. Następnie zaprezentowana zostanie metoda badawcza służąca do badań procesów wysypiskowych – eksperymentalna symulacja pracy składowisk w lizymetrach. Ponadto przedstawiona zostanie koncepcja składowiska eksploatowanego jako bioreaktor oraz jeden z najważniejszych sposobów przyspieszenia przebiegu procesów wysypiskowych – recyrkulacja odcieków.

2. Procesy biochemiczne zachodzące w składowiskach

Rozkład odpadów w składowisku zachodzi etapami – przyjęto dla nich określenie „faza”. W każdej z tych faz obserwowane są charakterystyczne dla nich zmiany liczebności populacji określonych grup bakterii oraz tworzenie i utylizacja pewnych produktów metabolicznych. Składowiska są wyjątkowo heterogenicznymi mikrośrodkami. Różne obszary składowiska (nawet znajdujące się blisko siebie) mogą znajdować się w innych fazach procesów rozkładu [2].

Obecna wiedza na temat reakcji, które zachodzą wewnątrz składowiska, pochodzi z obserwacji ich głównych produktów końcowych, takich jak metan, dwutlenek



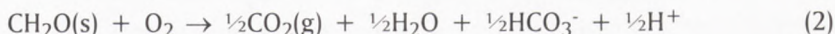
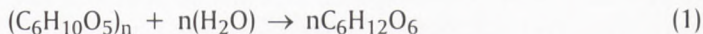
Rys. 1. Schemat procesów rozkładu zachodzących w składowisku (na podstawie [3]).

węgla i lotne kwasy organiczne [3]. Na rysunku 1 przedstawiono substraty i główne produkty przejściowe, które pojawiają się w trakcie procesów wysypiskowych.

W literaturze spotyka się dwa alternatywne podziały faz składowiska (tab. 1). Celem przedstawienia sekwencji procesów zachodzących w składowanych odpadach zostanie wykorzystany podział spotykany w polskiej literaturze [4,5].

2.1. Faza I – tlenowa

Pierwszy etap rozkładu trwa zazwyczaj do jednego tygodnia. W tym czasie tlen zawarty w odpadach i porach ciał stałych jest zużywany w procesach hydrolizy [równania (1) i (2)]. Powstaje dwutlenek węgla, który zaczyna dominować w składzie biogazu.



Możliwa jest dalsza dyfuzja tlenu poprzez górne warstwy uszczelniające, ale jest on szybko zużywany w górnych warstwach odpadów i nie wpływa znacząco na przebieg procesów w całej masie odpadów [6].

Wraz z wyczerpaniem tlenu cząsteczkowego rozpoczyna się redukcja utlenionych form azotu i siarki (wyróżniana przez część autorów jako faza przejściowa – [7]), prowadząca do spadku potencjału redox. Przykładowe reakcje przedstawiają równania od (3) do (5). Na końcu tej fazy pojawiają się mierzalne stężenia zanieczyszczeń organicznych w odciekach.

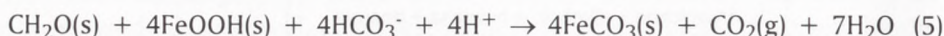
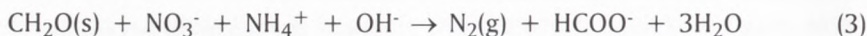


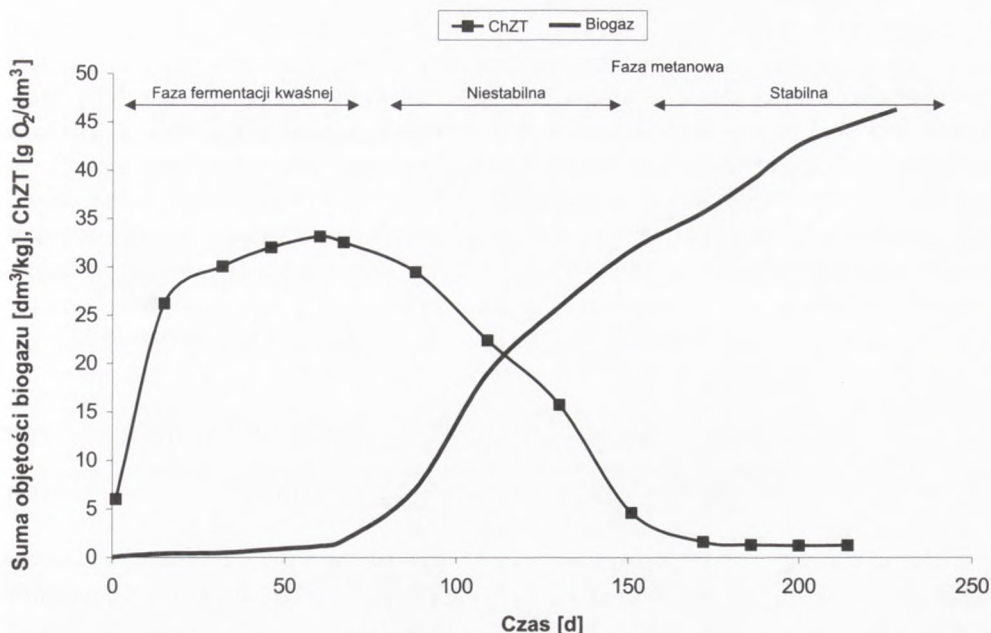
Tabela 1

Fazy składowiska

Na podstawie [1]	Na podstawie [4]
faza wstępna	faza tlenowa
faza przejściowa	faza kwaśna
faza produkcji kwasów	faza metanowa niestabilna
faza produkcji metanu	faza metanowa stabilna
faza dojrzewania	faza końcowa

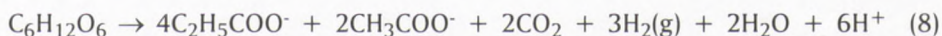
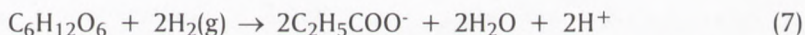
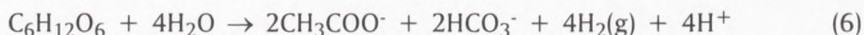
2.2. Faza II – fermentacji kwaśnej

Środowisko w złożu odpadów zaczyna być ubogie w tlen i bakterie fakultatywne przechodzą na metabolizm związany z fermentacją beztlenową. Głównymi składnikami odpadów, które mogą ulec biodegradacji są celulozy i hemicelulozy (stanowiące 90% potencjału metanogenego – [8]). Występują one w ilości od 45 do 60% suchej masy odpadów [9]. W mikroflorze składowiska wyodrębniono wiele bakterii celulolitycznych – z rodzajów *Bacillus*, *Paenibacillus*, *Cellulomonas*, *Microbacterium*, *Lactobacillus*, *Cytophagaceae*, *Enterobacteriaceae*, *Enterococcus* [10]. Różnorodne populacje bakterii hydrolitycznych hydrolizują powyższe polisacharydy oraz występujące w mniejszych ilościach białka i tłuszcze do odpowiednio rozpuszczalnych cukrów, aminokwasów, długocząłkowanych kwasów karboksylowych i glicerolu. Te produkty hydrolizy są następnie rozkładane dalej do krótkocząłkowanych kwasów karboksylowych, dwutlenku węgla, wodoru, octanu i alkoholi [11] – równania od (6) do (8). W efekcie produkcji kwasów maleje odczyn składowiska, co powoduje uwalnianie metali [12]. W fazie tej obserwuje się intensywny wzrost bakterii octowych oraz



Rys. 2. Zmiany produkcji biogazu i ChZT odcieków w czasie eksperymentalnej symulacji pracy składowiska.

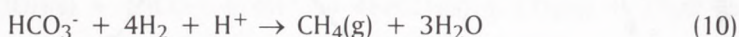
gwałtowne wykorzystywanie substratów i związków biogenych [7]. Obserwowany jest też gwałtowny wzrost obciążenia odcieków organicznymi związkami węgla, co wyraża się wzrostem ChZT (rys. 2).



2.3. Faza III – metanowa niestabilna

W fazie metanowej niestabilnej odczyn odpadów zaczyna być stabilizowany w związku z wykorzystywaniem przez bakterie kwasów jako źródła węgla [13]. Innym czynnikiem buforującym odczyn środowiska jest uwalnianie jonów metali (w wyniku reakcji kwasów z metalicznymi i nieorganicznymi odpadami), które to jony rozcieńczają jony wodorowe. Zmienne buforowanie jonów wapnia w niskich pH wraz z ciągłym buforowaniem sodu i potasu w neutralnym pH, umożliwia bakteriom osiągnięcie homeostazy oraz neutralizuje obecność lotnych kwasów tłuszczowych (substratu) [7].

Osiągnięcie neutralnego pH pozwala składowisku na przejście do zasadniczej fazy rozkładu, która charakteryzuje się najbardziej złożonymi interakcjami między drobnoustrojami. Bakterie octowe (redukujące protony) przekształcają dalej krótkołańcuchowe kwasy karboksylowe do octanów, wodorowęglanów i wodoru [przykładowo dla kwasu propionowego reakcja opisana równaniem (9)]. Reakcje te mogą przebiegać tylko, wówczas gdy wodór cząsteczkowy jest usuwany ze środowiska [równanie (10)], ponieważ utlenianie zredukowanych związków organicznych przez bakterie octowe jest niekorzystne z termodynamicznego punktu widzenia [14-16]. Dlatego też bakterie produkujące kwasy zazwyczaj żyją w symbiozie mutualnej z bakteriami metanowymi. Tworzą one kłaczkki, pelletki lub inne agregaty zapewniające im bliski kontakt z partnerem symbiotycznym.



Jako akceptory wodoru cząsteczkowego mogą również służyć azotany i siarczany. Ze względu na wyższy potencjał redox mają większe powinowactwo do wodoru cząsteczkowego niż dwutlenek węgla. W związku z tym jeśli w składowisku obecne są azotany lub siarczany, bakterie metanowe nie rozwijają się w nim i nie obserwuje się produkcji metanu [13,17,18].

W normalnych warunkach, w tej fazie składowiska, metan jest produkowany z niskocząsteczkowych produktów bakterii produkujących kwasy poprzez redukcję dwutlenku węgla, rozszczepienie octanu lub redukcję grupy metylowej związków C-1, takich jak trimetyloamina czy metanol [19]. Reakcje te zazwyczaj przebiegają z udziałem różnych bakterii metanowych (przykłady reakcji wraz z drobnoustrojami je katalizującymi zostały zebrane w tabeli 2).

W odciekach ze składowisk wyodrębniono bakterie metanowe należące do rodzajów *Methanocorpusculum*, *Methanospirillum*, *Methanogenium*, *Methanosarcina*, *Methanococcus*, *Methanoculeus* [20] oraz *Methanobacterium* i *Methanothrix* [5]. Usuwanie niskocząsteczkowych związków przyspiesza redukcję kwasów, a przez to zwiększa dostępność substratów dla różnych szczepów metanowych.

Niektóre bakterie metanowe mogą uzyskiwać energię z różnych związków (tab. 2). Obserwowany jest gwałtowny wzrost produkcji biogazu, przy jednoczesnym spadku obciążeń odcieków organicznymi związkami węgla (rys. 2).

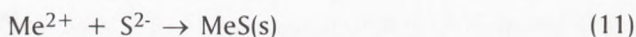
Produkcja metanu może zostać opóźniona lub w ogóle nie mieć miejsca, jeśli nie są zapewnione odpowiednie warunki środowiskowe dla bakterii metanowych. Rozpoczęcie metanogenezy świadczy o równowadze w ekosystemie składowiska. Jeśli aktywność bakterii fermentujących znacząco przewyższa aktywność bakterii octowych i metanowych, kwasy organiczne i wodór akumulują się, odczyn nadmiernie spada i metanogeneza ulega inhibicji [21]. W przypadku braku zmiataczy wodoru cząsteczkowego powstają mleczań, etanol i inne zredukowane produkty bakterii fermentujących, ale nie są one dalej utleniane [2].

Tabela 2

Przykładowe reakcje i mikroorganizmy odpowiedzialne za produkcję metanu

Reakcje	Mikroorganizmy
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	<i>Methanobacterium soebngeni</i> <i>Methanococcus mazei</i>
$4\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{CH}_4 + 5\text{CO}_2$	<i>Methanobacterium propionicum</i> <i>Methanococcus mazei</i>
$2\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$	<i>Methanosarcina methanica</i> <i>Methanobacterium suboxydans</i>
$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$	<i>Methanobacterium omelianskii</i>
$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	<i>Methanobacterium bryanti</i>

Warunki panujące w tej fazie – pH obojętne, bardzo niski potencjał redox, aktywność bakterii siarkowych, sprzyjają immobilizacji metali w złożu odpadów [12]. Jest to istotne również ze względu na populacje metanogenów. Mori i wsp. [22] ustalili, że bakterie metanowe są wrażliwe na wysokie stężenia jonów metali ciężkich (szczep *Methanobacterium thermoautotrophicum* wyizolowany ze składowiska nie mógł wzrastać przy stężeniach metali – 0,5 mM Cd^{2+} i 1 mM Cu^{2+}). Efekt ten nie był widoczny w obecności bakterii z rodzaju *Desulfotomaculum*, które redukują siarczany do siarczków, wiążących jony metali ciężkich [równanie (11)].



2.4. Faza IV – metanowa stabilna

Szybkość produkcji metanu osiąga maksimum, po czym powoli maleje wraz z wykorzystaniem rozpuszczalnych substratów (kwasów karboksylowych). W tej fazie szybkość produkcji biogazu zależy od szybkości hydrolizy celuloz i hemiceluloz. Kwasy karboksylowe są wykorzystywane równie szybko, jak są produkowane [6] (stały poziom obciążenia organicznymi związkami węgla widoczny jest na rysunku 2). Następuje powolna humifikacja związków organicznych zawartych w odpadach. Związki humusowe wiążą metale ciężkie [12].

2.5. Faza V – dojrzewania

Faza dojrzewania rozpoczyna się z chwilą gdy związki organiczne zawarte w odpadach zostaną zdegradowane. Wówczas szybkość dyfuzji tlenu do składowiska może stać się większa niż szybkość jego zużywania przez drobnoustroje. Stąd za-

kłada się, że ustabilizowane składowisko może z czasem stać się ekosystemem tlenowym [6].

Poprzednie cztery fazy zostały dobrze poznane w badaniach zarówno w skali laboratoryjnej, jak i w trakcie obserwacji składowisk. Natomiast brak jest obecnie danych doświadczalnych dotyczących procesów, które zachodzą w fazie dojrzewania i mogą trwać setki lub nawet tysiące lat [6]. Część badaczy spodziewa się, że ustabilizowane składowisko będzie inertne – bezpieczne dla środowiska [2]. Istnieją jednak podejrzenia, że wraz ze wzrostem potencjału redox może nastąpić uwalnianie metali zimmobilizowanych w złożu odpadów [12].

3. Opis matematyczny kinetyki procesów wysypiskowych

Składowisko odpadów, jako heterogeniczny i niejednorodny, trójfazowy reaktor, w którym zachodzą skomplikowane reakcje biochemiczne, jest układem bardzo trudnym do zamodelowania. Zazwyczaj stosuje się opis bardzo uproszczony i dotyczący tylko części procesów.

Spotykane w literaturze modele można podzielić na trzy, podstawowe grupy:

- 1) symulujące produkcję metanu [23-26];
- 2) hydrologiczne [27-29];
- 3) uwzględniające dystrybucję substancji organicznej między odpadami, odciekami i biogazem [30-36].

Modele hydrologiczne zostaną pominięte w niniejszym przeglądzie.

Większość prób matematycznego opisu koncentrowała się na ustaleniu potencjału metanogenego składowiska. Pierwsze metody mające służyć prognozowaniu produkcji biogazu, które pojawiły się we wczesnych latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia, uwzględniały kinetykę zerowego lub pierwszego rzędu [37]. Parametry kinetyczne uzyskiwane w efekcie dopasowania danych doświadczalnych do tego typu modeli są charakterystyczne dla danego miejsca i niezbędne jest wykonywanie pomiarów biogazu na konkretnym składowisku w celu ustalenia stałych szybkości reakcji [26].

Najprostszym z nich jest model bazujący na założeniu, że degradacja substancji organicznej zawartej w odpadach jest reakcją pierwszorzędową względem substratu [równanie (12)], zaś wydajność produkcji metanu (Y_{CH_4}) z odpadów jest stała [równanie (13)]. Przyjmując warunki początkowe $CH_{4,0} = 0$ i $t_0 = 0$ otrzymuje się równanie (14), wykorzystywane m.in. przez Bidlingmeiera i wsp. [25].

$$\frac{dS}{dt} = -kS \quad (12)$$

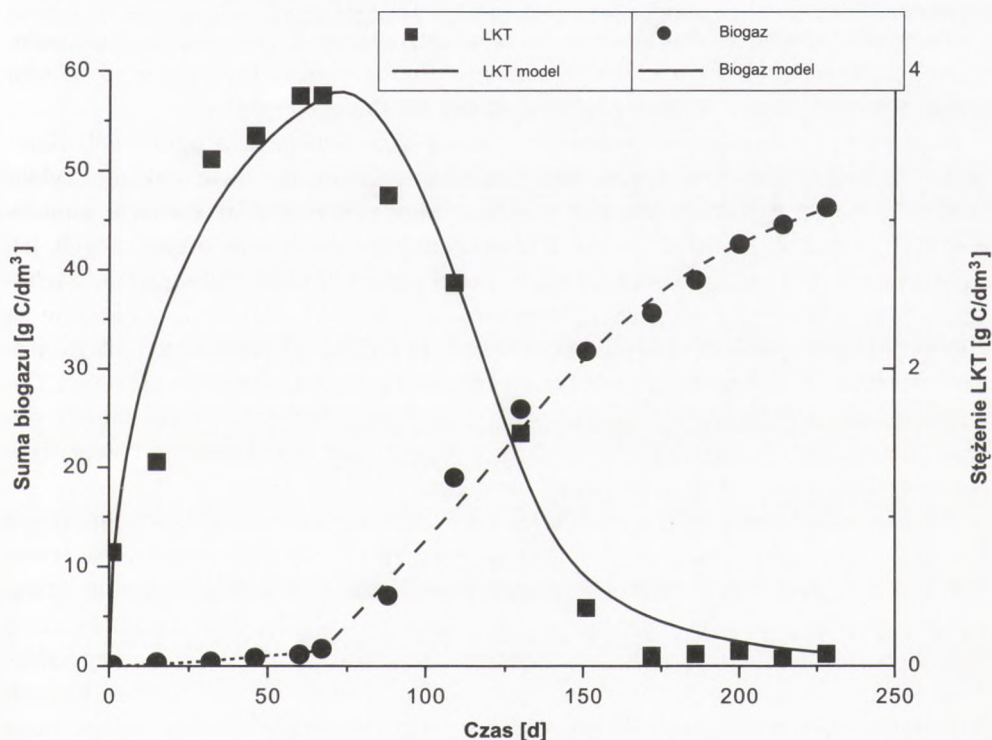
$$Y_{CH_4} = \frac{CH_4 - CH_{4,0}}{S_0 - S} \quad (13)$$

$$CH_4 = Y_{CH_4} S_0 \{1 - \exp(-kt)\} \quad (14)$$

Natomiast Lay i wsp. [23] wykorzystywali zmodyfikowane równanie Gompertza [równanie (15)], które uwzględnia czas trwania lag fazy w produkcji metanu λ (czyli w praktyce czas trwania fazy tlenowej i fermentacji kwaśnej, w których produkcja metanu jest znikomą).

$$CH_4 = Y_{CH_4} S_0 \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R}{Y_M S_0} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (15)$$

Wśród modeli uwzględniających rozdział substancji zawartych w odpadach pomiędzy odpadami, odciekami i biogazem istnieje duża różnorodność. Większość z nich opisuje przebieg procesów zachodzących w składowisku jako reakcje enzymatyczne z udziałem drobnoustrojów [30-35]. Na rysunku 3 przedstawiono dopasowanie do danych doświadczalnych modelu należącego do tej grupy (model zaproponowany w rozprawie doktorskiej [38]).



Rys. 3. Porównanie dopasowania modelu kinetycznego do danych doświadczalnych w lizymetrze laboratoryjnym [38].

Jeden z najprostszych modeli uwzględniających udział drobnoustrojów w przebiegu procesów biochemicznych zachodzących w składowisku zaproponowali Viéitez i wsp. [31]. W ich ujęciu zhydrolizowana substancja organiczna (SOM) [reakcja pierwszorzędowa – równanie (12)] jest następnie wykorzystywana do wzrostu drobnoustrojów [limitowanego substratem – równanie (16)] i produkcji przez nie metanu, jako produktu związanego ze wzrostem [równanie (17)].

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\mu_{\max} \cdot \text{SOM}}{K_s + \text{SOM}} X \quad (16)$$

$$\frac{d\text{CH}_4}{dt} = b \cdot \alpha \frac{\mu_{\max} \cdot \text{SOM}}{K_s + \text{SOM}} [X_0 + Y_x (\text{SOM}_0 - \text{SOM})] \quad (17)$$

Vavilin i wsp. [34] oprócz reakcji biochemicznych zachodzących w złożu odpadów uwzględnili również ruch cieczy w złożu wywołany recyrkulacją odcieków – proponując jednowymiarowy model dyspersyjny o zmiennych rozłożonych. Przyjęto, że szybkość przemian związków organicznych jest limitowana szybkością hydrolizy substancji organicznej zawartej w odpadach i produkcją metanu z lotnych kwasów organicznych. W celu uproszczenia modelu potraktowano hydrolizę substancji organicznej z odpadów i produkcję kwasów organicznych jako jeden etap, natomiast powstawanie metanu z lotnych kwasów tłuszczowych jako drugi etap. W obu etapach uwzględniono inhibicję lotnymi kwasami tłuszczowymi.

Najbardziej pełny opis matematyczny pracy składowiska zaproponowali Haarstrick i wsp. [32]. Materia organiczna została podzielona na dwie frakcje: szybko i wolno ulegające hydrolizie (rozkład obu frakcji jest opisywany jako reakcje pseudopierwszego rzędu). Zarówno szybkość tworzenia lotnych kwasów organicznych, jak i metanu, są opisane jako reakcje limitowane i inhibitowane substratem, zachodzące przy udziale dwóch grup drobnoustrojów, których wzrost i zamieranie są uwzględnione w modelu. Uwzględniony jest w nim również wpływ czynników środowiskowych – temperatury i odczynu na przebieg procesów biochemicznych. Dodatkowo uwzględniony jest międzyfazowy ruch masy dwutlenku węgla między cieczą i gazem oraz efekty cieplne reakcji. Model ten został doświadczalnie zweryfikowany w skali laboratoryjnej (objętość lizymetru 1,2 dm³; [39]).

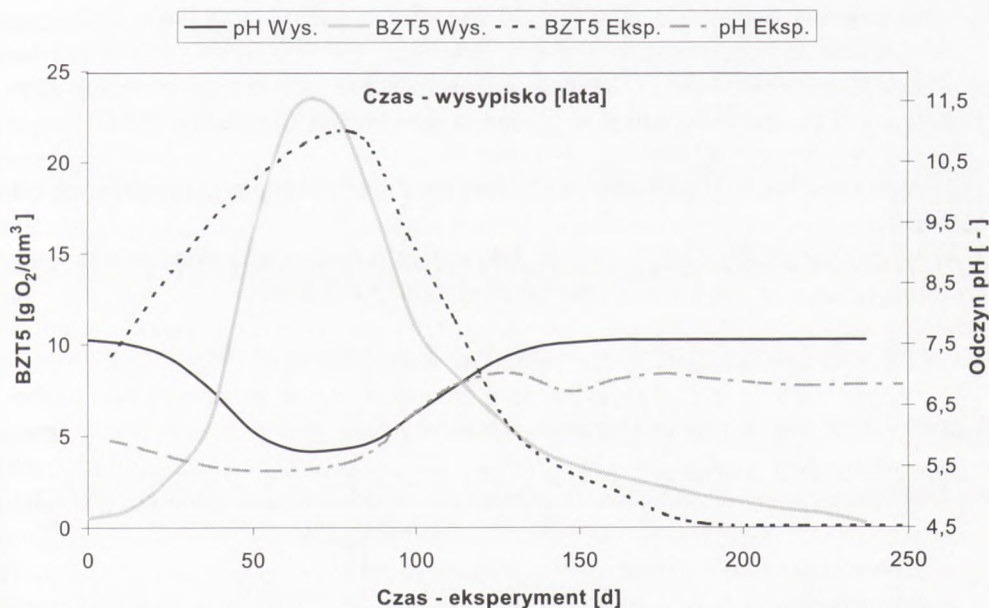
Można jednak spotkać też modele, w których przebieg reakcji biochemicznych jest uproszczony do reakcji pseudopierwszego rzędu, za to uwzględniane są transport cieczy i gazu oraz dystrybucja poszczególnych związków między fazami stałą, ciekłą i gazową [33] albo niejednorodność składowiska [36]. Autorzy upraszczają opis procesów biochemicznych, argumentując, że w warunkach rzeczywistego składowiska uzyskanie pewnych wartości stałych kinetycznych reakcji biochemicznych jest niemożliwe, a na szybkość procesów i osiągnięte efekty większy wpływ mają czynniki abiotyczne przez nich uwzględnione.

3.1. Symulacja składowisk odpadów w warunkach laboratoryjnych

Wpływ sposobu eksploatacji składowiska na przebieg procesów w nim zachodzących jest przedmiotem badań naukowych od lat siedemdziesiątych ubiegłego stulecia. Wykorzystywanie w tym celu wydzielonych części składowiska lub lizymetrów o bardzo dużej objętości jest uznawane przez część naukowców za zbyt czasochłonne, kosztowne i niełatwe do kontrolowania [40]. Badania prowadzone w lizymetrach pozwalają na sporządzanie bilansów masy poprzez pomiar składu i ilości powstającego biogazu, badanie składu odcieków oraz ustalenie wpływu różnych parametrów operacyjnych lub sposobu prowadzenia procesu wysypiskowego na jego przebieg [40].

Zdaniem Kyleforsa i wsp. [41] lizymetry laboratoryjne mogą być wykorzystywane do ustalenia najwyższych, możliwych stężeń zanieczyszczeń organicznych w odciekach (zależnych głównie od procesów mikrobiologicznych) oraz prognozowania trendów zmian składu i ilości odcieków związanych z procesami zachodzącymi wewnątrz odpadów. Przykładowe porównanie zmian składu i odczynu odcieków z rzeczywistych składowisk a wynikami w skali laboratoryjnej zostało przedstawione na rysunku 4.

Podstawy wiedzy o procesach biochemicznych zachodzących w składowiskach zostały uzyskane dzięki badaniom w skali laboratoryjnej [1], jednak wartości parametrów kinetycznych uzyskane w skali laboratoryjnej nie mogą być bezpośrednio



Rys. 4. Zmiany pH i BZT₅ w rzeczywistych składowiskach i w lizymetrach laboratoryjnych [50].

wykorzystane do projektowania oczyszczalni odcieków, czy instalacji do wykorzystania gazu wysypiskowego, ze względu na to, że w lizymetrach nie jest możliwe uzyskanie tak niejednorodnego rozkładu odpadów, jaki ma miejsce na składowisku [42]. W warunkach rzeczywistego składowiska oprócz procesów biochemicznych duże znaczenie mają zjawiska hydrogeologiczne – przykładowo w trakcie recyrkulacji odcieków mogą nastąpić niebezpieczne zmiany w układzie złoża odpadów, grożące zwałami [43].

Youcai i wsp. [42] twierdzą, że wykorzystanie lizymetrów w skali laboratoryjnej do zgrubnej symulacji procesów zachodzących w składowisku jest miarodajne, gdy używane są także odpowiednio duże reaktory – zawierające kilkaset kilogramów odpadów. Natomiast dokładne wartości parametrów (takich jak skład odcieków, ilość biogazu) dla rzeczywistego obiektu powinny być mierzone na składowisku.

Niemniej jednak w różnych ośrodkach naukowo-badawczych na całym świecie były prowadzone badania z wykorzystaniem różnych procedur doświadczalnych i różnej wielkości lizymetrów – od 2 do 300 dm³. W ostatnich latach w lizymetrach przebadano następujące aspekty procesów zachodzących podczas składowania odpadów:

- populacja mikrobiologiczna w składowisku [23];
- wspólne składowanie odpadów innych niż niebezpieczne, osadów ściekowych i morskich [44];
- recyrkulacja odcieków [23,44-50];
- toksyczność odcieków wobec bakterii metanowych [45];
- dodawanie związków biogenych i buforujących do recykulowanych odcieków [51],
- dodawanie osadów ściekowych [52,53] lub ich recyrkulacja [54];
- składowanie popiołów po spalaniu [55,56];
- składowanie odpadów po biologiczno-mechanicznej obróbce wstępnej lub kompostowaniu i porównanie emisji w stosunku do surowych odpadów [48,51];
- napowietrzanie składowiska [46,48];
- zastosowanie zużytych wykładzin jako składnika warstw przykrywających odpady [57];
- wpływ recyrkulacji na roślinność porastającą powierzchnię składowiska i procesy zachodzące w warstwie przykrywającej składowiska [58];
- matematyczne modelowanie produkcji biogazu [59] oraz biorozkładu odpadów [30] z uwzględnieniem ruchu odcieków w złożu [34,60];
- wpływ dodatku metali ciężkich do złoża odpadów na procesy w nim zachodzące i możliwość ich immobilizacji w złożu [49];
- możliwość degradacji polichlorowanych związków organicznych i innych trudno biodegradowalnych związków organicznych w składowisku odpadów [61,63];
- stosowanie warstw odpadów ustabilizowanych [55];
- pakowanie w beły składowanych odpadów [64];
- wykorzystywanie złoża odpadów jako komory denitryfikacji – zawracanie odcieków poddanych uprzednio procesowi nityfikacji [65,66];

- recyrkulacja odcieków pomiędzy reaktorami znajdującymi się w różnych fazach – kwaśnej i metanowej [31,49,60];
- zawracanie odcieków wraz z osadem nadmiernym z komory beztlenowej ich oczyszczania [67];
- rozdzielanie faz i napowietrzanie [46];
- ozonowanie i recyrkulacja odcieków [68,69].

3.2. Recyrkulacja odcieków

Spośród wszystkich czynników wpływających na przebieg procesów wysypiskowych największe znaczenie ma recyrkulacja odcieków.

Woda jest niezbędna w przebiegu wszelkich procesów biologicznych. W składowisku woda jest potrzebna do transportu substratu z odpadów do mikroorganizmów oraz odprowadzania produktów z najbliższego ich otoczenia. Przy czym istotna jest nie tylko sama jej obecność (odpowiednia wilgotność odpadów), ale też przepływ wody. Bez ruchu wody toksyczne produkty mogłyby akumulować się wokół drobnoustrojów. Dodatkowo woda jest niezbędna w transporcie związków biogenych i ciepła [70].

Recyrkulacja odcieków może być wykorzystana do zapewnienia zarówno optymalnej wilgotności jak i odpowiedniego transportu wody w złożu odpadów, a przez to do optymalizacji procesów zachodzących w składowiskach. Wiązą się z nią jednak konkretne zagrożenia. Wieloletnie badania prowadzone nad tym zagadnieniem pozwoliły na wypracowanie procedur zapewniających przewagę zalet recyrkulacji nad jej wadami [1].

Dzięki recyrkulacji możliwe jest przyspieszenie osiadania odpadów [41,54,71], co pozwala na osiągnięcie ich objętości zbliżonej do ostatecznej i położenia ostatecznego przykrycia wierzchniego bez ryzyka, że zostanie ono z czasem uszkodzone z powodu zmian geologicznych w złożu [72]. Recyrkulacja może również prowadzić do zwiększenia gęstości nasypowej odpadów w złożu, a przez to złożenia większej ich ilości (lepszego wykorzystania powierzchni składowiska [41,72]). Jednak nadmierne zagęszczenie złoża odpadów uniemożliwia w nim ruch cieczy [1]. Proponowane jest mniejsze zagęszczanie mechaniczne odpadów na rzecz zagęszczania dzięki recyrkulacji [1].

Recyrkulacja jest również metodą oczyszczania odcieków – *in situ* [72]. Ocieki zostają częściowo odparowane [47] – proces ten jest uzależniony od stosowanej techniki recyrkulacji. Oczyszczanie odcieków wewnątrz składowiska zachodzi dopiero w fazie metanowej – zanieczyszczenia organiczne są wykorzystywane do produkcji biogazu, natomiast metale ciężkie immobilizowane. Natomiast w poprzedzającej ją fazie kwaśnej obciążenia odcieków wzrastają. Procesy hydrolizy i produkcji kwasów karboksylowych powodują szybki wzrost stężenia tych kwasów w odciekach, a przez to spadek ich odczynu. Przy zbyt intensywnej recyrkulacji

[41,47] lub dużym udziale łatwo biodegradowalnych odpadów [45] może to doprowadzić do wysokich stężeń niezdysocjowanych kwasów karboksylowych (niskie pH), które powodują inhibicję metanogenezy [73]. Wiele prac naukowo-badawczych zostało poświęconych rozwiązaniu tego problemu. Buforowanie odcieków poprzez dodawanie roztworów wodorotlenków [51] pozwalało na zwiększenie odczynu, a przez to zmniejszenie udziału niezdysocjowanych kwasów. Stosowanie warstw ustabilizowanych odpadów [55] lub recyrkulacji odcieków między złożami odpadów znajdujących się w różnych fazach [31,49,60] prowadziło do wykorzystania w warstwach materiału ustabilizowanego kwasów tłuszczowych powstających w świeżych odpadach. Ostatnio proponowane jest stosowanie recyrkulacji rzadziej w fazie kwaśnej, a częściej w fazie metanowej składowiska [41]. Problem nadmiernej produkcji kwasów karboksylowych ma mniejsze znaczenie w rzeczywistych składowiskach, niż w trakcie ich symulacji w lizymetrach [40]. Wynika to z niejednorodności odpadów i rzadszej recyrkulacji. Recyrkulacja prowadzi do wzrostu szybkości produkcji biogazu [72], a także jego ilości – w przypadku braku recyrkulacji część węgla zawartego w odpadach jest usuwana wraz z odciekami [47]. Dzięki recyrkulacji zatem zwiększa się zysk energetyczny, który można uzyskać ze spalania biogazu [24].

Przyspieszając przebieg procesów zachodzących w składowanych odpadach recyrkulacja skraca czas ich stabilizacji, co może prowadzić do zmniejszenia kosztów eksploatacyjnych składowiska – skrócenia czasu, w którym niezbędne jest monitorowanie składowiska [55].

Niektórzy autorzy [52,70], na podstawie przeprowadzonych przez siebie badań, wyciągnęli wniosek, że od samego ruchu cieczy w złożu bardziej istotne jest równomierne rozprowadzenie inokulum (np. osadów ściekowych z beztlenowej komory fermentacji) w złożu odpadów. Martin i wsp. [74] twierdzą, że samo równomierne zaszczerpienie złoża odpadów drobnoustrojami w wystarczającym stopniu przyspiesza produkcję biogazu z odpadów i nie jest potrzebna recyrkulacja odcieków.

W praktyce (eksploatacji rzeczywistego składowiska) najistotniejsze jest zastosowanie skutecznego sposobu dystrybucji odcieków w złożu odpadów oraz kontrola zarówno sprawności systemu recyrkulacji, jak i odgazowania składowiska [1].

3.3. Składowisko eksploatowane jako bioreaktor

Obecnie wyróżnia się trzy podstawowe koncepcje eksploatacji składowiska odpadów:

1. *Suche składowisko*: nowoczesne składowisko z ograniczonym dostępem wód. Charakteryzuje się niewielkimi ilościami odcieków i biogazu, produkowanymi przez długi okres. Stabilizacja (degradacja) odpadów trwa bardzo długo i może nie przebiec do końca ze względu na małą wilgotność odpadów. Z reguły tego typu składowiska są kosztowne pod względem inwestycyjnym – wysokie koszty uszczelnień wierzchnich oraz eksploatacyjnym – wymagają monitorowania przez wiele lat. Co

więcej – niosą ze sobą ryzyko ekologiczne w przypadku rozszczelnienia układu – procesy biodegradacji nie osiągają swojego kresu [55].

2. *Składowisko – bioreaktor*: procesy mikrobiologiczne w składowisku są intensyfikowane do tego stopnia, aby transformacja i stabilizacja związków organicznych zawartych w odpadach, a dokładnie ich części łatwo i umiarkowanie podatnych na biodegradację, trwała nie dłużej niż od 5 do 8 lat od chwili zamknięcia składowiska [75].

3. *Składowisko – ostateczny magazyn*: w tego typu składowisku mogą być składowane tylko odpady przygotowane w taki sposób, aby zawierały jak najmniej substancji organicznych, a możliwość wymywania substancji nieorganicznych była również zminimalizowana. W tym celu konieczna jest segregacja odpadów i ich wstępna utylizacja. Zakłada się, że monitorowanie tego typu składowiska będzie krótkotrwałe, a koszty unieszkodliwiania odcieków i biogazu minimalne. Istotne jest, aby redukcja wymienionych kosztów pokrywała koszty wstępnego unieszkodliwiania odpadów [55].

Przewaga składowiska eksploatowanego jako bioreaktor w stosunku do innych koncepcji opiera się na czterech filarach:

– *wzrost wydajności przekształcenia substancji organicznej zawartej w odpadach w energię* [1] – realizuje się poprzez wzrost szybkości produkcji biogazu oraz poprawę jego jakości, co zwiększa ilość energii, którą można odzyskać z biogazu [75];

– *magazynowanie lub unieszkodliwianie odcieków* [1] – zapewniana jest biochemiczna transformacja zarówno związków organicznych, jak i nieorganicznych, zawartych w odciekach [75] oraz zmniejszana ilość odcieków, które trzeba oczyszczać metodami *ex situ* [47];

– *odzyskiwanie przestrzeni* [1] – przyspieszenie stabilizacji odpadów prowadzi do ich osiadania, a przez to umożliwia dołożenie kolejnej porcji odpadów [41]. Istnieje też możliwość wydobycia ustabilizowanych odpadów w celu zastosowania ich jako kompostu i ponowne wykorzystanie przestrzeni [75];

– *technologia przyjazna dla środowiska* [1] – poprzez zatrzymywanie odcieków w masie odpadów oraz kontrolę emisji biogazu zapewniają minimalny wpływ na wody podziemne, powierzchniowe i otoczenie składowiska oraz zmniejszają emisję gazów cieplarnianych do atmosfery [75]. Dodatkowo poprzez ustabilizowanie odpadów minimalizują długofalowe ryzyko dla środowiska naturalnego [1].

Przyspieszenie i intensyfikacja procesów zachodzących w składowiskach najczęściej osiągane są poprzez zapewnienie optymalnej wilgotności odpadów [1,75]. Zazwyczaj nie wystarcza sama recyrkulacja odcieków – niezbędne jest dodawanie innych nietoksycznych cieczy lub materiałów półpłynnych [75]. Dodawanie ścieków przemysłowych (np. z przemysłu spożywczego) oprócz zwiększania wilgotności odpadów do wymaganego poziomu ma jeszcze tę zaletę, że jest tanią metodą ich unieszkodliwiania [76]. Przy czym dodawane cieczki muszą mieć skład sprzyjający biodegradacji odpadów [76]. Podstawowym zagadnieniem jest zastosowanie odpowiedniego systemu recyrkulacji odcieków i doprowadzania cieczy innych niż odcieki. Przy wyborze

odpowiedniego systemu oprócz optymalnej ilości cieczy muszą być uwzględnione minimalizacja oddziaływania na środowisko (np. powstawanie aerozoli w przypadku powierzchniowego zraszania składowiska) oraz uregulowania prawne [1]. W praktyce wykorzystywane są zraszanie powierzchniowe za pomocą cystern albo systemem zraszania powierzchniowego [77] studnie pionowe i poziome rowy [1].

Koncepcja składowiska-bioreaktora przeniosła się już z badań w skali laboratoryjnej do zastosowań wielkoskalowych, które cieszą się dużym zainteresowaniem szczególnie w Stanach Zjednoczonych [76]. Bilans ekonomiczny *składowiska-bioreaktora* może być bardziej korzystny niż *suchego składowiska*, ale uzależnione jest to od wielu czynników specyficznych dla rejonu, w którym składowisko się znajduje – np. koszt oczyszczania odcieków, czy gruntu/powierzchni niezbędnej dla zbudowania składowiska [1]. Należy również pamiętać, że *składowisko-bioreaktor* powinno być tylko jednym z elementów zintegrowanej gospodarki odpadami, a nie jedynym jej rozwiązaniem – zastępującym na przykład recykling odpadów [76].

4. Podsumowanie

Badania nad oddziaływaniem składowisk odpadów na środowisko naturalne są prowadzone od lat siedemdziesiątych ubiegłego stulecia. Zastosowanie bioreaktorów symulujących pracę składowiska w skali laboratoryjnej (tzw. lizymetrów) pozwoliło na poznanie podstawowych procesów biochemicznych zachodzących w składowanych odpadach. Ustalono, że procesy te zachodzą w określonej sekwencji (podzielono czas życia składowiska na poszczególne fazy: tlenową, kwaśną, metanową i dojrzwiania) i prowadzą do powstania dwóch strumieni zanieczyszczeń mogących mieć negatywny wpływ na środowisko naturalne – odcieków i gazu wysypiskowego. Zauważono również, że skład i strumień zanieczyszczeń emitowanych do środowiska (z odciekami i biogazem) zależy od bardzo wielu czynników, takich jak skład odpadów, warunki atmosferyczne, czy sposób eksploatacji składowiska.

Popularną stała się koncepcja składowiska jako bioreaktora, w którym procesy zachodzące w składowisku wykorzystywane są do oczyszczania powstających w nim odcieków przy jednoczesnej optymalizacji produkcji biogazu i efektywnym wykorzystaniu powierzchni składowiska. W chwili obecnej oprócz badań naukowych taki sposób eksploatacji składowiska jest wykorzystywany w praktyce, a debaty nad jego miejscem w zintegrowanej gospodarce odpadami toczą się na większości konferencji poświęconych gospodarce odpadami [76].

Obecnie nacisk badawczy położony jest na:

- zbadanie wpływu sposobu eksploatacji składowiska i składu odpadów w nim umieszczanych na przebieg procesów wysypiskowych;
- weryfikację wyników uzyskiwanych w skali laboratoryjnej w rzeczywistych obiektach (składowiskach);
- modelowanie procesów zachodzących w składowisku.

Symbole

- CH_4 – objętość metanu [dm^3];
 k – stała szybkości reakcji [d^{-1}];
 K_S – stała saturacji [$mg \cdot dm^{-3}$];
 R – szybkość produkcji metanu [$dm^3 \cdot d^{-1}$];
 S – masa odpadów [g];
 SOM – stężenie rozpuszczonej substancji organicznej [$mg \cdot dm^{-3}$];
 X – stężenie biomasy [$mg \cdot dm^{-3}$];
 Y_{CH_4} – współczynnik wydajności produkcji metanu z odpadów [$dm^3 \cdot g^{-1}$];
 Y_X – współczynnik wydajności biomasy [$mg(\text{biomasa}) \cdot mg(\text{SOM})^{-1}$];
 λ – czas trwania fazy adaptacyjnej [d];
 α – współczynnik wydajności produktu z biomasy [$mg(\text{metan}) \cdot mg(\text{biomasa})^{-1}$];
 μ_{max} – maksymalna właściwa szybkość wzrostu drobnoustrojów [d^{-1}].

Subskrypty

- 0 – wartość początkowa

Literatura

- Reinhart D. R., McCreanor P. T., Townsend T., (2002), *Waste Manage. Res.*, 20, 172-186.
- Micales J. A., Skog K. E., (1997), *Int. Biodeter. Biodegr.*, 39(2-3), 145-158.
- Wreford K. A., Atwater J. W., Lavkulich L. M., (2000), *Waste Manage. Res.*, 18, 386-392.
- Kozłowska B., (2001), *Ochrona środowiska – wybrane zagadnienia*, Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź.
- Żygadło M., (1998), *Gospodarka odpadami komunalnymi*, Wyd. Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce.
- Kjeldsen P., Barlaz M. A., Rooker A. P., Baun A., Christensen T. H., (2002), *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 32(4), 297-336.
- Reinhart D. R., Al-Yousfi A. B., (1996), *Waste Manage. Res.*, 14, 337-346.
- Bogner J. E., Sweeney R. E., Coleman D., Huitric R., Ririe G. T., (1996), *Waste Manage. Res.*, 14, 367-376.
- Barlaz M. A., Ham R. K., Schaefer D. M., (1989), *J. Environ. Eng-ASCE*, 115(6), 1088-1102.
- Pourcher A.-M., Sutra L., Hebe I., Moguedet G., Bollet C., Simoneau P., Gardan L., (2001), *FEMS Microbiol. Ecol.*, 34, 229-241.
- Chidthaisong A., Conrad R., (2000), *FEMS Microbiol. Ecol.*, 31, 87-94.
- Bozkurt S., Moreno L., Neretnieks I., (2000), *Sci. Total Environ.*, 250, 101-121.
- Barlaz M. A., Schaefer D. M., Ham R. K., (1989a), *Appl. Environ. Microb.*, 35(1), 55-65.
- de Bok F. A. M., Plugge C. M., Stams A. J. M., (2004), *Wat. Res.*, 38, 1368-1375.
- Schink B., Friedrich M., (1994), *FEMS Microbiol. Rev.*, 15, 85-94.
- Hattori S., Luo H., Shoun H., Kamagata Y., (2001), *J. Biosci. Bioeng.*, 91(3), 294-298.
- Visser A., Hulshoff Pol L. W., Lettinga G., (1996), *Wat. Sci. Technol.*, 33(3), 99-110.
- Watson A., Nedwell D. B., (1998), *Atmos Environ.*, 32(19), 3239-3245.
- O'Flaherty V., Colleran E., (1999), *Bioresour. Technol.*, 68, 101-107.
- Huang L.-N., Zhou H., Chen Y.-Q., Luo S., Lan C.-Y., Qu L.-H., (2002), *FEMS Microbiol. Lett.*, 214, 235-240.
- McMahon K., Stroot P. G., Mackie R. I., Raskin L., (2001), *Wat. Res.*, 35(7), 1817-1827.
- Mori K., Hatsu M., Kimura R., Takamizawa K., (2000), *J. Biosci. Bioeng.*, 90(3), 260-265.
- Lay J. J., Li Y. Y., Noike T., (1998), *Wat. Res.*, 32(12), 3673-3679.
- Milke M. W., (1998), *Wat. Sci. Technol.*, 38(2), 201-208.

25. Bidlingmeier W., Scheelhaase T., Maile A., (1999), *Langzeitverhalten von mechanisch-biologisch vorbehandelten Restmüll auf der Deponie*, Fachgebiet Abfallwirtschaft, Universität Gesamthochschule Essen.
26. Meraz R.-L., Vidales A.-M., Dominguez A., (2004), *Fuel*, 83, 73-80.
27. McCreanor P. T., Reinhart D. R., (1996), *Wat. Sci. Technol.*, 34, 463-470.
28. Yalcin F., Demirel G. N., (2002), *Environ. Geol.*, 42, 793-799.
29. Fellner J., Huber R., Döberl G., Brunner P. H., (2003), *Hydraulics of MSW landfills and its implications for water flow modelling*, in: *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium*.
30. Pareek S., Matsui S., Kim S. K., Shimizu Y., (1999), *Wat. Sci. Technol.*, 39(7), 235-242.
31. Vieitez E. R., Mosquera J., Ghosh S., (2000), *Wat. Sci. Technol.*, 41(3), 231-238.
32. Haarstrick A., Hempel D. C., Ostermann L., Ahrens H., Dinkler D., (2001), *Waste Manage Res.*, 19, 320-331.
33. Kjeldsen P., Christensen T. H., (2001), *Waste Manage Res.*, 19, 201-216.
34. Vavilin V. A., Rytov S. V., Lokshina L. Y., Pavlostathis S. G., Barlaz M. A., (2003), *Biotechnol. Bioeng.*, 81(1), 66-73.
35. Vavilin V. A., Rytov S. V., Pavlostathis S. G., Jokela J., Rintala J., (2003), *Wat. Sci. Technol.*, 48(4), 147-154.
36. Zacharof A. I., Butler A. P., (2004), *Waste Manage*, 24, 241-250.
37. Lamborn J. M., Frecker G. B., (2003), *A review of landfill decomposition modelling*, in: *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium*.
38. Kaczorek K., (2004), *Usuwanie zanieczyszczeń z odcieków ze składowisk odpadów stałych na drodze biodegradacji*, praca doktorska, Politechnika Łódzka, Łódź.
39. Mora-Naranjo N., Meima J. A., Haarstrick A., Hempel D. C., (2003), *Experimental investigation and modelling of the effect of environmental conditions on the acetate and methane generation in municipal solid waste*, in: *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium*.
40. Stegmann R., (1997), *Description of laboratory scale method to investigate anaerobic degradation process taking place in solid waste*, in: Eds. Christensen T. H., Cossu R., Stegmann R., *Proceedings of the Sixth International Landfill Symposium*, Cagliari, Italy: CISA, 37-43.
41. Kylefors K., Andreas L., Lagerkvist A., (2003), *Waste Manage*, 23, 45-59.
42. Youcai Z., Luochon W., Renhua H., Dimin X., Guowei G., (2002), *Waste Manage*, 22, 29-35.
43. Koerner R. M., Soong T.-Y., (2000), *Geotext Geomembranes*, 18, 293-309.
44. Chan G. Y. S., Chu L. M., Wong M. H., (2002), *Environ. Pollut.*, 118, 393-399.
45. Wang Y.-S., Odle W. S., Eleazer W. E., Barlaz M. A., (1997), *Waste Manage Res.*, 15, 149-167.
46. O'Keefe D. M., Chynoweth D. P., (2000), *Bioresource Technol.*, 72, 55-66.
47. San I., Onay T. T., (2001), *J. Hazard Mater.*, B87, 259-271.
48. Cossu R., Raga R., Rossetti D., (2003), *Waste Manage*, 23, 37-44.
49. Erses A. S., Onay T. T., (2003), *J. Hazard Mater.*, B99, 159-175.
50. Ledakowicz S., Kaczorek K., (2004), *J. Environ. Sci. Heal.*, A, A39, 4, 859-871.
51. West M. E., Brown K. W., Thomas J. C., (1998), *Waste Manage Res.*, 16(5), 430-436.
52. Bae J. H., Cho K. W., Lee S. J., Bum B. S., Yoon B. H., (1998), *Wat. Sci. Technol.*, 38(2), 159-168.
53. Gülec S. B., Onay T. T., Erdinçler A., (2000), *Wat. Sci. Technol.*, 42(9), 269-276.
54. El-Fadel M., (1999), *Environ. Technol.*, 20, 121-133.
55. Komilis D. P., Ham R. K., Stegmann R., (1999), *Waste Manage Res.*, 17, 20-26.
56. Twardowska I., Szczepanska J., (2002), *Sci. Total Environ.*, 285, 29-51.
57. Pohland F. G., Rachdawong P., (1996), *Wat. Sci. Technol.*, 34(7-8), 429-436.
58. Watzinger A., Reichenauer T. G., Blum W. E. H., Gerzabek M. H., (2003), *Leachate production and gas composition in a revegetated landfill cover under landfill leachate irrigation*, in: *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium*.
59. Pohland F. G., Kim J. C., (1999), *Wat. Sci. Technol.*, 40(8), 203-210.
60. Nopharatana A., Pullammanappallil P. C., Clarke W. P., (2003), *Biochem. Eng. J.*, 13, 21-33.
61. Pohland F. G., Karadagli F., Kim J. C., Battaglia F. P., (1998), *Wat. Sci. Technol.*, 38(2), 169-175.
62. Mersiosky I., Weller M., Ejlertsson J., (2000), *Wat. Res.*, 35(13), 3063-3070.

63. Ejlertsson J., Karlsson A., Lagerkvist A., Hjertberg T., Svensson B. H., (2003), *Adv. Environ. Res.*, 7, 949-960.
64. Robles-Martinez F., Gourdon R., (1999), *Bioresource Technol.*, 69, 15-22.
65. Onay T. T., Pohland F. G., (2001), *Wat. Sci. Technol.*, 44(2-3), 367-372.
66. Price G. A., Barlaz M. A., Hater G. R., (2003), *Waste Manage.*, 23, 675-688.
67. Libânio P. A. C., Costa B. M. P., Cintra I. S., Chernicharo C. A. L., (2003), *Wat. Sci. Technol.*, 48(6), 241-247.
68. Beaman M. S., Lambert S. D., Graham N. J. D., (1998), *Wat. Sci. Technol.*, 20, 121-132.
69. Ledakowicz S., Kaczorek K., (2004), *Waste Manage Res.*, 22, 149-157.
70. Chugh S., Clarke W., Pullammanappallil P., (1998), *Waste Manage Res.*, 16, 564-573.
71. Ozkaya B., Basturk A., Demir A., Debik E., Bilgili M. S., (2002), *Investigation of leachate recirculation effects in Istanbul Odayeri sanitary landfill, Proceedings of ISWA Annual Congress, Istanbul, 8-12.06.2002*, vol. 2, 953-960.
72. Mehta R., Barlaz M. A., Yazdani R., Augenstein D., Bryars M., Sinderson L., (2002), *J. Environ. Eng.*, 128(3), 228-237.
73. Fukuzaki S., Nishio N., Shobayashi M., Nagai S., (1990), *Appl. Environ. Microb.*, 56(3), 719-723.
74. Martin C. D., Johnson K. D., Moshiri G. A., (1999), *Wat. Sci. Technol.*, 40(3), 67-74.
75. Warith M., (2002), *Waste Manage.*, 22, 7-17.
76. Barlaz M. A., Reinhart D., (2004), *Waste Manage.*, 24, 859-860.
77. Wintheiser P., (1998), *Leachate recirculation: a review of operating experience at MSW landfills throughout the United States, Proceedings of SWANA Conference*, 25-26.