



ESCOLA UNIVERSITÀRIA POLITÈCNICA
DEL MEDI AMBIENT



Departament d'Enginyeria Química
UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

ESTUDI DE LES EMISSIONS I LA BIOFILTRACIÓ DELS GASOS EMESOS EN EL PROCÉS DE COMPOSTATGE DE DIFERENTS RESIDUS ORGÀNICS

Estel·la Pagans Miró

MEMÒRIA DE TESI

2007

ANTONI SÁNCHEZ FERRER i XAVIER FONT SEGURA, professors agregats del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Autònoma de Barcelona,

CERTIFIQUEM:

Que l'Enginyera Agrònoma Estel·la Pagans Miró ha realitzat sota la nostra direcció el treball amb títol "**Estudi de les emissions i la biofiltració dels gasos emesos en processos de compostatge de diferents residus orgànics**", presentat en aquesta memòria, la qual constitueix la seva Tesi per optar al Grau de Doctora per la Universitat Autònoma de Barcelona.

I perquè en prengueu coneixement i consti als efectes oportuns, presentem a l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de la Universitat Autònoma de Barcelona l'esmentada Tesi, signant el present certificat a:

Bellaterra, juny de 2007

Dr. Antoni Sánchez Ferrer

Dr. Xavier Font Segura

Al meu germà



El millor per a la tristesa és aprendre alguna cosa.

És l'únic que no falla mai.

Pots envellir i sentir tota la teva anatomia tremolosa;

Pots romandre durant hores a la nit escoltant el desordre de les teves venes;

Pots trobar a faltar el teu únic amor;

Pots veure el món al teu voltant devastat per boigs perversos;

...

Llavors només hi ha una cosa possible: aprendre.

Aprendre per què es mou el món i el que fa que es mogui.

És l'únic que la intel·ligència no pot esgotar, ni alienar,

que mai no la torturarà, que mai no li inspirarà por ni desconfiança

i que mai no somiarà en lamentar,

de la que mai no es penedirà.

Terence White, *The Once and Future King*, Putnam's Sons, Nova York.

SUMARI

Presentació	1
1. INTRODUCCIÓ	5
1.1. Emissions gasoses derivades del procés de compostatge	10
1.2. Biofiltració d'amoniac i compostos orgànics volàtils	20
1.3. Mecanismes involucrats en el procés de biofiltració	24
2. OBJECTIUS	31
3. MATERIALS I MÈTODES	33
3.1. Planta pilot de compostatge i biofiltració	33
3.1.1. Muntatge experimental	33
3.1.1.1. Planta pilot de compostatge	36
3.1.1.2. Planta pilot de biofiltració	39
3.1.1.3. Adquisició de dades	44
3.1.2. Mètode d'anàlisi de les emissions gasoses	45
3.1.2.1. Amoníac	45
3.1.2.2. Compostos Orgànics Volàtils	46
3.2. Amoniòmetre	50
3.2.1. Muntatge experimental	50
3.2.2. Mètode d'anàlisi	54
3.2.2.1. Condicionament de les mostres	56
3.2.2.2. Procediment d'anàlisi	60
3.2.3. Anàlisi de dades i càlculs	64
3.2.3.1. Experiments d'adsorció	65
3.2.3.2. Experiments d'absorció	65
3.2.3.3. Experiments de degradació biològica	66
3.2.4. Resum dels assaigs realitzats amb l'amoniòmetre	68

4. ARTICLES PUBLICATS	71
4.1. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependency on process temperature (<i>Article I</i>)	71
4.2. Biofiltration for ammonia removal from composting exhaust gases (<i>Article II</i>)	83
4.3. Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes. Abatement by biofiltration (<i>Article III</i>)	91
4.4. Adsorption, absorption and biological degradation of ammonia in different biofilter organic media (<i>Article IV</i>)	101
 5. DISCUSSIÓ GENERAL	 115
5.1. Emissions gasoses derivades del compostatge de diferents residus orgànics	116
5.1.1. Implicacions de les emissions gasoses derivades del compostatge	116
5.1.2. Possibles vies de minimització de les emissions gasoses	118
5.1.3. Caracterització i gestió de les emissions en les plantes de compostatge	125
5.2. Biofiltració d'emissions gasoses derivades del compostatge de diferents residus orgànics	130
5.2.1. Biofiltració d'amoniac mitjançant suports orgànics de rebliment	130
5.2.2. Biofiltració de COVs originats en processos de compostatge	137
5.2.3. Biofiltració simultània d'amoniac i COVs en plantes de compostatge	141
5.2.4. Caracterització i monitoratge dels biofiltres en plantes de compostatge	144
 6. CONCLUSIONS	 149
 GLOSSARI D'ABREVIATURES	 153
BIBLIOGRAFIA	155

Presentació

La present tesi doctoral, que es presenta com a compendi de publicacions, inclou els següents articles publicats a revistes científiques d'impacte:

Article I Pagans E, Barrena R, Font X, Sánchez A. 2006. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependency on process temperature. Chemosphere 62, 1534-1542.

Article II Pagans E, Font X, Sánchez A. 2005. Biofiltration for ammonia removal from composting exhaust gases. Chemical Engineering Journal 113, 105-110.

Article III Pagans E, Font X, Sánchez A. 2006. Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes. Abatement by biofiltration. Journal of Hazardous Materials 131, 179-186.

Article IV Pagans E, Font X, Sánchez A. 2007. Adsorption, absorption and biological degradation of ammonia in different biofilter organic media. Biotechnology and Bioengineering 97, 515-525.

L'eix temàtic de la tesi és la problemàtica que actualment existeix a les plantes de tractament de residus en relació a les emissions de compostos contaminants i olorosos a l'atmosfera. Concretament, la tesi se centra a estudiar les emissions d'amoniac i de compostos orgànics volàtils (COVs) derivades del procés de

compostatge de diferents residus orgànics així com la influència d'alguns paràmetres del procés sobre aquestes emissions, a la vegada que avalua la viabilitat de la biofiltració com a tecnologia per al seu tractament. D'aquesta manera pretén aprofundir en el comportament i els límits operacionals dels biofiltres quan tracten gasos reals procedents de processos de compostatge, és a dir, mesclades gasoses complexes de contaminants amb diverses interaccions i diferents vies de degradació al biofiltre. Conjuntament, també pretén definir el comportament dels medis orgànics de reblliment, i per tant els mecanismes de biofiltració, quan aquests operen sota condicions poc estables, com poden ser elevades concentracions d'amoniac o la variació de les càrregues contaminants, situacions molt habituals en els gasos a tractar de les plantes de compostatge.

Així, a l'*Article I* s'estudien les emissions d'amoniac derivades del procés de compostatge de diversos residus orgànics amb diferent contingut en nitrogen (fracció orgànica de residus municipals (FORM), fangs de depuradora d'aigües residuals digerits anaeròbiamment i sense digerir, residus carnis i residus de pèl). Al mateix temps, es pretén avaluar la influència d'alguns paràmetres del procés de compostatge sobre les emissions amoniacals, en especial la temperatura, exposant finalment una possible estratègia a seguir per minimitzar-les.

Les emissions amoniacals també s'estudien a l'*Article II*. Tot i així, l'article se centra més profundament a analitzar l'eficiència d'un biofiltre amb compost com a medi de reblliment per eliminar les emissions d'amoniac també derivades del compostatge de diferents residus orgànics (FORM amb diferents proporcions d'estructurant, fangs d'estacions depuradores d'aigües residuals digerits i residus carnis). Paral·lelament, s'analitzen les implicacions dels resultats obtinguts en l'operativa dels biofiltres que tracten els gasos de sortida de les plantes de compostatge.

A l'*Article III* es presenta un estudi complet en relació a les emissions de COVs generats durant el procés de compostatge de diferents residus orgànics (FORM amb

diferents proporcions d'estructurant, fangs d'estacions depuradores d'aigües residuals digerits i sense digerir, i residus carnis) i la seva posterior biofiltració emprant el mateix biofiltre amb compost com a medi de rebliment. Conjuntament, aquest article mostra alguns dels possibles paràmetres que influencien la volatilització de COVs durant el procés de compostatge i les implicacions de tractar aquests compostos mitjançant la biofiltració.

Finalment, a l'*Article IV* es porta a terme el disseny i la construcció d'un aparell que permet caracteritzar un suport orgànic en relació a la biofiltració d'amoníac en termes de degradació biològica, capacitat d'adsorció i capacitat d'absorció d'amoníac, i s'analitzen cinc materials orgànics de rebliment diferents (compost, fibra de coco, escorça, residus vegetals i torba) obtinguts de biofiltres operatius en instal·lacions de tractament de residus. L'article també comenta les conseqüències del comportament dels medis orgànics analitzats en la recerca sobre la biofiltració d'amoníac.

En referència a l'estructuració de la tesi, després de presentar els articles anteriorment comentats, al Capítol 5 s'exposa una discussió general dels resultats obtinguts. D'aquesta manera es pretén discutir més profundament els aspectes més rellevants de la tesi. Aquest capítol té la finalitat de donar una visió global de la tesi i plantejar els resultats des d'un punt de vista diferent del presentat als articles, distingint els aspectes derivats de les emissions gasoses procedents dels processos de compostatge dels derivats de la biofiltració d'aquestes emissions. També s'exposen i es discuteixen alguns temes que no han estat inclosos als articles però que han estat objecte de la recerca realitzada i es defineixen possibles noves línies d'investigació. Conjuntament, es comenten les implicacions dels resultats obtinguts en relació a l'operativa de les instal·lacions de tractament de residus i el funcionament dels biofiltres, i se suggereixen algunes pràctiques per millorar la gestió de les emissions en plantes de compostatge, el control i el monitoratge dels biofiltres a escala industrial.

Els treballs presentats en aquesta tesi doctoral es van iniciar amb l'objectiu de completar una línia d'investigació en compostatge creada l'any 2002 a l'Escola Universitària Politècnica del Medi Ambient i que actualment està establerta al Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Autònoma de Barcelona. A la vegada, el treball s'integra en el projecte de recerca: "Estudio integral del compostaje de fangos de origen industrial. Acondicionamiento de la mezcla inicial, evaluación de la co-compostabilidad y tratamiento de los gases", finançat pel Ministerio de Ciencia y Tecnología (REN 2003-00823).

1. INTRODUCCIÓ

En la societat actual, la valorització de la gran quantitat de residus orgànics urbans i industrials que es generen es justifica tant per motius ambientals (pèrdua d'un recurs que pot provocar un impacte ambiental, necessitat d'aconseguir matèria orgànica estabilitzada per als nostres sòls, etc.), com legals (Llei 15/2003 de modificació de la Llei 6/1993 reguladora dels residus, Directiva 99/31/CE d'abocament de residus, futura Directiva de Bioresidus, etc.) i econòmics (cost de gestió dels residus, cànon sobre disposició i incineració de residus, etc.).

Així, en els darrers anys, s'ha tendit a prioritzar aquelles vies de gestió de residus que aposten pel reciclatge i la valorització material o energètica dels mateixos davant de la seva disposició final, de manera que aquesta última alternativa només sigui aplicable al rebuig d'instal·lacions de residus o a residus que hagin estat tractats i aprofitats al màxim.

En aquest sentit són d'especial interès aquelles tecnologies de valorització robustes i adaptables a diferents tipus de residus, econòmicament viables i que provoquin un impacte ambiental assumible. Una de les alternatives sostenibles per al reciclatge de la matèria orgànica continguda als residus que compleix els requisits anteriors és el compostatge.

El compostatge es pot definir com un procés de descomposició biològica i estabilització de materials orgànics en unes condicions que permeten el desenvolupament de temperatures termòfiles per obtenir un producte final estable i

higienitzat, denominat compost, que pot ser aplicat al sòl de forma beneficiosa [Haug, 1993].

Els processos de compostatge, tanmateix, estan sovint relacionats amb la generació de males olors degut, eminentment, a les emissions de compostos nitrogenats, principalment amoníac, de compostos sulfurosos, i de compostos orgànics volàtils (COVs), un grup molt ampli de compostos orgànics que inclouen, entre d'altres, àcids grassos volàtils, compostos aromàtics, terpens, aldehids, cetones, alquens, èsters i alcohols. Aquestes emissions habitualment estan associades tant al sistema de compostatge adoptat, com al tipus i característiques dels residus que es tracten, a les condicions del procés i a les operacions concretes de les instal·lacions (recepció dels residus, volteig i aeració del material, etc.).

Actualment, la generació de males olors és un dels impactes ambientals i socials més importants a tenir en compte en els processos de compostatge, ja que és un dels principals motius d'inquietud i rebuig per part dels ciutadans envers les instal·lacions de tractament de residus, cosa que afecta la seva localització i el seu funcionament. En aquest context, és interessant destacar que el Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya ha presentat un esborrany d'Avantprojecte de Llei contra la Contaminació Odorífera on es regula el procediment per abordar la contaminació odorífera que es pot produir a escala territorial. Actualment aquest esborrany és l'única referència amb criteris clars relacionats amb la qualitat de l'aire en termes d'olors a Espanya, on es defineixen valors objectiu d'immissió d'olor a assolir per diferents activitats, entre elles les relacionades amb la gestió de residus, mitjançant l'ús de la millor tecnologia disponible i l'aplicació de bones pràctiques de gestió o bé amb la implantació de mesures correctores.

A la vegada, les olors són un factor considerat en el sistema de prevenció i control que regula la llei 3/1998, de 27 de febrer, de la intervenció integral de l'Administració Ambiental que s'inspira en els criteris definidors de la Directiva europea 96/61/CE, de 24 de setembre de 1996, relativa a la prevenció i el control integrats de la

contaminació, anomenada Directiva IPPC. Aquesta Directiva sotmet a les activitats amb un elevat potencial de contaminació a una sèrie d'obligacions fonamentals, com per exemple l'aplicació de totes les mesures adequades de lluita contra la contaminació i, en particular, el recurs de les millors tècniques disponibles.

Per altra banda, a la Directiva europea 2001/81/CE de 23 d'octubre de 2001 sobre límits nacionals d'emissions de determinats contaminants atmosfèrics, s'estableixen els límits màxims d'emissió totals dels gasos SO₂, NO_x, COVs i NH₃ que caldrà que compleixin els Estats Membres a partir de l'any 2010. Segons la citada Directiva, els Estats Membres hauran d'elaborar programes per la reducció dels quatre contaminants amb l'objectiu de poder complir, com a mínim, els límits anuals d'emissió establerts a l'Annex 1, en concret per a Espanya 662 kt de COVs i 353 kt NH₃.

D'aquesta manera es posa de manifest la necessitat de millorar l'operativa de treball de les plantes per reduir les emissions de gasos i olors i assolir un tractament efectiu d'aquestes.

La selecció de les tecnologies aplicables per tractar un efluent gasós està condicionada per les característiques generals dels gasos emesos. En relació a aquest aspecte, les emissions derivades dels processos de compostatge són una mescla força complexa i variable de contaminants, que generalment es presenten en concentracions baixes i cabals elevats i un alt potencial olorós. La temperatura dels fluxos gasosos sol ser lleugerament més alta que l'ambiental, la pressió semblant a l'atmosfèrica i el nivell d'humitat elevat.

La majoria de les tècniques fisicoquímiques de tractament de gasos (oxidació, absorció i adsorció) proporcionen rendiments de depuració acceptables. Tot i així, aquestes tecnologies sovint impliquen elevats costos d'instal·lació i operació, i generalment els contaminants no són eliminats, sinó transferits des de la fase gasosa a una altra fase (líquida o sòlida) que posteriorment caldrà tractar o dipositar de forma

definitiva, amb la qual cosa es tracta de tecnologies de transferència de la contaminació.

En canvi, mitjançant un tractament biològic com és la biofiltració, on es produeix una oxidació biològica dels contaminants, es poden assolir rendiments d'eliminació d'olors elevats amb uns costos d'instal·lació i operació considerablement menors. Alhora, aquesta tecnologia és versàtil davant de múltiples combinacions de gasos biodegradables i no origina residus contaminats o de difícil eliminació. En aquest sentit, la biofiltració s'ha implementat en la majoria de plantes de compostatge europees, i es presenta com una alternativa simple, econòmica i eficient a l'hora de reduir les emissions oloroses originades en processos de tractament de residus.

Un biofiltre és un bioreactor empaquetat a través del qual es fa passar l'aire contaminat. El tractament es basa en la capacitat que tenen els microorganismes que colonitzen el material de rebliment per utilitzar els contaminants, que han estat prèviament adsorbits i/o absorbits en el medi de rebliment, com a font de carboni i energia descomposant-los principalment en CO₂, H₂O i sals diverses.

Així, en els processos de biofiltració es donen simultàniament fenòmens d'absorció, adsorció i biodegradació dels contaminants. El tractament de biofiltració pot iniciar-se per la transferència dels contaminants del flux gasós a la fase aquosa del material de rebliment, o per l'adsorció d'aquests al material orgànic i posterior desadsorció i dissolució a la fase aquosa, o per la directa adsorció al *biofilm*. Mitjançant aquestes fases els contaminants queden disponibles per ser degradats pels microorganismes.

Els microorganismes solen créixer en una biopel·lícula (*biofilm*) sobre la superfície del medi i el seu desenvolupament depèn de les condicions d'humiditat (òptima entorn al 50-70%), temperatura (generalment en el rang mesòfil) i pH (pròxim a la neutralitat) del medi, així com una presència suficient de nutrients i oxigen. Amb un control adequat d'aquests factors, que tenen una influència directa sobre les condicions

d'operació dels biofiltres, es poden assolir elevats nivells d'eficàcia de depuració durant llargs períodes de temps [Chen *et al.*, 2005].

L'eficàcia dels biofiltres també rau en les propietats i característiques dels medis de rebliment, doncs aquests són un factor clau d'operació dels processos de biofiltració. Els medis emprats es poden classificar en orgànics (compost, torba, sòl, restes vegetals triturades, fangs de depuració d'aigües residuals, etc.) i inorgànics (carbó actiu, diversos tipus de plàstics, perlita, etc.), o mesclades d'ambdós tipus de materials. En tots els casos, però, les característiques fonamentals que han de complir aquests medis són un contingut de nutrients adequat, una elevada capacitat de retenció d'aigua, un pH proper a la neutralitat, una porositat i àrea superficial elevades, una baixa densitat aparent, amb propietats mecàniques estables i ser fàcilment colonitzables pels microorganismes.

En el cas de les plantes de compostatge s'utilitzen habitualment materials orgànics, especialment compost d'origen divers, degut a l'elevada disponibilitat, al seu baix cost i a les propietats que presenten (gran quantitat i diversitat de microorganismes i nutrients inicials, bona capacitat de retenció d'aigua, pH neutre, adequat contingut en matèria orgànica, etc.). Aquests medis, però, sovint comporten pèrdues de càrrega i compactacions elevades, motiu pel qual són mesclats amb agents estructurants.

A la bibliografia es poden trobar algunes referències en relació als diferents contaminants que s'emeten durant un procés de compostatge i al seu tractament mitjançant la biofiltració, així com treballs respecte els principals fenòmens implicats en un procés de biofiltració. Tot seguit s'exposa una breu revisió bibliogràfica que pretén presentar els aspectes més destacats en relació a aquests temes i ubicar l'estat actual de la recerca.

1.1. EMISSIONS GASOSES DERIVADES DEL PROCÉS DE COMPOSTATGE

Durant el procés de compostatge s'emet una àmplia varietat de gasos, com poden ser diòxid de carboni, amoníac, òxids de nitrogen, metà, sulfur d'hidrogen i compostos orgànics volàtils (COVs). Tant l'amoniac, el sulfur d'hidrogen i alguns COVs provoquen olors desagradables.

S'anomena olor a una mescla de gasos (generalment es tracta de mescles molt complexes i diluïdes) que, estant presents en l'atmosfera, produeixen una percepció olfactiva. Aquesta percepció pot ser desagradable encara que no assoleixi nivells de toxicitat.

Les tècniques actualment contemplades per a l'anàlisi de les olors es poden dividir en dos grups: les tècniques sensorials o mètodes olfactomètrics, que utilitzen l'olfacte humà i mesuren els efectes de l'olor tal i com es perceben per l'observador afectat, i les tècniques analítiques, que caracteritzen les olors en funció de la composició química de la mostra intentant, a més, quantificar els compostos presents. Pel què fa a les unitats per quantificar la concentració dels gasos poden ser volumètriques, com ppm_v o ppb_v o màssiques, com g·m⁻³ o mg·m⁻³.

Els mètodes olfactomètrics permeten conèixer l'efecte sensorial i per tant l'impacte que percebrà l'entorn proper exposat, per exemple, a les emissions oloroses derivades de plantes de compostatge o també per avaluar l'efectivitat d'un equip de control d'olors, com pot ser un biofiltre. Aquest fet és important ja que, en moltes ocasions, l'element que es troba en menor proporció pot ser el principal causant d'olors molestes. A la vegada, en mescles gasoses es produeixen fenòmens de sinergisme (potenciació) o d'antagonisme (emascarament) d'olors. Actualment, el mètode olfactomètric de referència adoptat per tots els països europeus és el descrit a la normativa EN 13725, *Air quality-Determination of odour concentration by dynamic*

olfactometry, on s'han definit conceptes com uo_E^1 (unitat d'olor europea) i MORE² (Massa d'Olor de Referència Europea).

A la Taula 1.1 es presenten els principals compostos causants d'olors en plantes de tractament de residus classificats en diferents grups conjuntament amb el seu llindar de detecció.

L'amoníac és sovint el principal compost gasós nitrogenat que s'emet durant el procés de compostatge, generant problemes d'olor en les àrees de recepció dels residus i en les zones de descomposició. No obstant, malgrat les elevades concentracions d'amoníac que es poden arribar a assolir en els gasos de sortida de les plantes de compostatge, l'amoníac té un llindar de detecció (Taula 1.1) i de reconeixement d'olor (34 ppm_v, Busca i Pistarino, 2003) elevat i es dilueix ràpidament cap a concentracions que no permeten la seva detecció als voltants de les plantes de compostatge [Haug, 1993]. D'aquesta manera és possible que altres compostos, com són els sulfurosos o les amines, contribueixen més significativament a provocar impactes per olors.

La vida mitjana de l'amoníac a l'atmosfera oscil·la entre 3 i 6 dies i no es trasllada més enllà d'un centenar de quilòmetres des del seu lloc d'emissió, així és considerat un contaminant a escala regional. Gran part es diposita en forma de partícules en llocs pròxims a la font d'emissió, mentre que la resta pot reaccionar a l'atmosfera formant compostos i aerosols amoniacals que es poden traslladar a distàncies superiors i finalment ser dipositats sobre el sòl o l'aigua mitjançant precipitacions. D'aquesta manera pot contribuir a l'eutrofització de les aigües superficials i l'acidificació dels sòls.

¹ uo_E : quantitat de substàncies odoríferes que, quan s'evaporen en 1m³ d'un gas neutre en condicions normals, provoquen una resposta fisiològica d'un panel equivalent a la que provoca 1 Massa d'Olor de Referència Europea (MORE) evaporada en 1m³ d'un gas neutre en condicions normals.

² MORE: valor de referència acceptat per a la uo_E , corresponent a una massa definida d'un material de referència certificat. 1 MORE és equivalent a 123 µg n-butanol (CAS 71-36-3) que, evaporat en 1 m³ de gas neutre, dóna lloc a una concentració de 0,040 µmol/mol de n-butanol.

Taula 1.1. Grups de compostos més comuns en plantes de tractament de residus [Haug, 1993] i el seu llindar de detecció en ppb_v [Nagata, 1980].

Classe	Compost	Fórmula	Caràcter	Llindar de detecció* (ppb _v)
Sulfurosos	Sulfur d'hidrogen	H ₂ S	Ous podrits	0.41
	Sulfur de dimetil	(CH ₃) ₂ S	All	3.0
	Disulfur de dimetil	(CH ₃) ₂ S ₂	Putrefacció	2.2
	Metil mercaptà	CH ₃ SH	Col podrida, all	0.07
	Etil mercaptà	C ₂ H ₅ SH	Col podrida	0.0087
	Propil mercaptà	C ₃ H ₇ SH	Desagradable	0.013
	Butil mercaptà	C ₄ H ₉ SH	Desagradable	0.0028
Nitrogenats	Amoníac	NH ₃	Fort, picant	1500
	Metilamina	CH ₃ NH ₂	Peix	35
	Dimetilamina	(CH ₃) ₂ NH	Peix	33
	Trimetilamina	(CH ₃) ₃ N	Peix, amoniacal	0.032
	Etilamina	C ₂ H ₅ NH ₂	Amoniactal	46
	Dietilamina	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂		48
	Cadaverina	NH ₂ (CH ₂) ₅ NH ₂	Carn en descomposició	
	Indol	C ₈ H ₆ NH	Fecal, nauseabund	0.3
Escatol	C ₉ H ₈ NH	Fecal, nauseabund	0.0056	
Àcids	Acètic	CH ₃ COOH	Vinagre	6
	Butíric	C ₃ H ₇ COOH	Ranci	0.19
	Valèric	C ₄ H ₉ COOH	Sudorós	0.037
Aldehids i cetones	Formaldehid	CCHO	Agre	500
	Acetaldehid	CH ₃ CHO	Fruita, poma	1.5
	Butiraldehid	C ₃ H ₇ CHO	Ranci, sudorós	0.67
	Acetona	CH ₃ COCH ₃	Fruita, dolç	42000
	Butanona	C ₂ H ₅ COCH ₃	Poma verda	440
Terpens	Limonè			1700
	α-pinè			0.41

*És equivalent a 1 ouE/m³

En els processos de compostatge, l'amoníac apareix en la degradació aeròbia i anaeròbia de les proteïnes i aminoàcids [Haug, 1993]. A l'inici del procés les proteïnes passen a pèptids, aminoàcids i amoníac i, progressivament, la barreja es va alcalinitzant. L'amoníac està en equilibri amb l'ió amoni i amb l'hidròxid amònic, depenent de les condicions d'humitat, temperatura i pH. Aquests factors, juntament amb el contingut de nitrogen inicial de la mescla a compostar, són els principals paràmetres que afecten les emissions d'amoníac en un procés de compostatge, de manera que tant les elevades temperatures com els pH elevats promouen la volatilització d'amoníac. Segons Beck-Friis *et al.* (2001), la presència inicial d'àcids grassos en el procés de compostatge de fracció orgànica de residus municipals (FORM) provoca que el substrat tingui un pH baix i redueix les emissions inicials d'amoníac. Tot i així, quan la fase termòfila comença els àcids grassos són degradats, augmentant el pH i les emissions amoniacals.

En aquesta fase del procés compostatge les pèrdues d'amoníac també són afavorides pels voltejos [Soliva, 2001]. Aquest fet es deu a que al proporcionar una major aeració s'afavoreix l'activitat de certs microorganismes com els amonificadors, promovent la producció d'amoníac o la transformació de proteïnes i aminoàcids. A la vegada, al augmentar el cabal s'està exercint un pur efecte d'arrossegament (*stripping*) de l'amoníac contingut en la massa en compostatge.

Els substrats amb relacions de C/N baixes també poden donar lloc a una considerable formació d'amoníac provocant un empobriment de la qualitat del compost final com a fertilitzant orgànic. Aquest seria el cas de substrats com fangs, residus de la indústria del peix i de la carn, fems, gespa, etc. En canvi, la presència de molècules carbonades fàcilment degradables a l'inici del procés faciliten la retenció del nitrogen amoniacal a través de la síntesi microbiana de proteïnes i en la fase de maduració, l'existència de molècules de cel·lulosa i lignines, condueix a la formació de molècules estables enriquides amb nitrogen degut a la integració del nitrogen amoniacal [Soliva, 2001]. Hansen *et al.* (1989) observaren que compostant gallinassa les emissions d'amoníac es podien reduir un 32% al canviar la relació C/N de 15:1 a 20:1. En

general es considera que un valor adequat de relació C/N a l'inici del procés de compostatge es situa entre 25 i 30, ja que aquest implica l'existència d'un balanç adient entre els elements energètics i de constitució pels microorganismes.

En qualsevol cas, però, les emissions d'amoníac no depenen directament dels continguts totals de carboni i nitrogen, sinó que cal considerar el grau de disponibilitat d'aquests elements pels microorganismes, com per exemple, la mida de partícula i la fracció fàcilment biodegradable de la font de carboni [Liang *et al.*, 2006]. En aquest sentit, Komilis (2006) ha quantificat la producció acumulada de diòxid de carboni durant el compostatge de diferents residus sòlids (paper, fulles, restes de menjar, branques, etc.) fins que s'esgotava la matèria orgànica biodegradable. D'aquesta manera l'autor ha determinat directament el contingut inicial de carboni biodegradable present en els residus estudiats. Posteriorment, comprova com per la majoria de residus (especialment per les fulles i les branques), l'anàlisi químic del C orgànic total inicial sobreestima o és substancialment superior als valors de carboni biodegradable determinats durant el procés de compostatge. Així, s'aprecia com la relació C/N biodegradable inicial dels residus, és a dir la relació realment biodegradable o compostable, és significativament menor a la relació C/N determinada a partir del C orgànic total. Aquest estudi posa de manifest la importància de la mesura del C biodegradable a l'hora d'aportar un material complementari a una mescla a compostar. En el cas contrari, es pot caure en l'error d'estar utilitzant un material amb un elevat contingut de carboni de difícil degradació (amb elevat contingut de cel·luloses i lignines) sense augmentar realment la relació C/N de la mescla ni aconseguir la reducció de les emissions d'amoníac durant el procés.

Liang *et al.* (2006) també han desenvolupat un model matemàtic sobre la dinàmica del nitrogen en un procés de compostatge de fems i han estudiat la influència de l'aplicació de fonts de carboni i additius químics sobre la volatilització d'amoníac, detectant que el subministrament de carboni fàcilment disponible a la mescla a compostar redueix significativament la volatilització de l'amoníac. Per últim, Komilis i

Ham (2006) han presentat un estudi on quantifiquen les emissions de CO₂ i NH₃ procedents del compostatge de la fracció biodegradable de residus sòlids urbans (RSU) juntament amb un model matemàtic per predir-les, on les emissions d'amoníac són funció del contingut de nitrogen inicial del residu.

A la Taula 1.2 s'han resumit algunes dades trobades a la bibliografia en relació a les taxes d'emissió d'amoníac que es poden assolir durant el procés de compostatge de diferents residus orgànics.

Degut a les diferents maneres d'expressar els resultats, a la diversitat de residus, a l'heterogeneïtat de les seves característiques, i a l'evolució de cada procés de compostatge en particular, resulta difícil concretar un rang d'emissions d'amoníac. A la vegada cal considerar els dies que dura el procés de compostatge si les emissions es calculen com a un valor acumulat, cal tenir en compte si les dades s'han obtingut a escala laboratori (i per tant amb una durada de la fase termòfila menor i menys emissions d'amoníac) o si, com en el cas de Tchobanoglous (1994), es determinen a partir d'una reacció de descomposició teòrica que, per exemple, no té en compte l'efecte biofiltrant del propi material en compostatge que preveu l'alliberament de l'amoníac a l'atmosfera. Tot i així, a la Taula 1.2 sí que queda palesa la importància d'aquestes emissions com a responsables d'elevades pèrdues de nitrogen en el procés de compostatge.

Taula 1.2. Taxes d'emissió d'amoníac durant el compostatge de diferents residus orgànics.

Residu compostat	Emissions	Unitats	Comentaris	Referència
Residus orgànics	227 0.152	mg NH ₃ ·m ⁻³ g NH ₃ kg ⁻¹ residu	70% residus vegetals + 20% residus de cuina + 10% paper no reciclat	Smet <i>et al.</i> , 1999
Residus sòlids urbans (RSU)	0.018-1.5	g NH ₃ kg ⁻¹ RSU	-	Clemens i Cuhls, 2003
	4.7	g NH ₃ kg ⁻¹ RSU	Factor d'emissió estimat a partir de la reacció de descomposició aeròbia de C ₆₀ H _{94,3} O _{37,8} N	Tchobanoglous, 1994
Fracció orgànica de residus municipals (FORM)	24-33	%N, el 98% del qual com NH ₃	Correspon a pèrdues de 2.12 g NH ₃ ·kg ⁻¹ residu	Beck-Friis <i>et al.</i> , 2001
	50-70	%N	Correspon a pèrdues de 9.8 g N·kg ⁻¹ residu	Eklind i Kirchmann, 2000
Fangs de depuradora	>50	%N inicial en forma de NH ₃	-	Writter i López-Real, 1987
	>1000	ppm _v	En els gasos de sortida de plantes de compostatge	Haug, 1993
Fems	25-252	g t ⁻¹ fem·d ⁻¹ durant l'estiu	Correspon a pèrdues de 0.42-4.28 g NH ₃ ·kg ⁻¹ fem durant l'estiu	Parkinson <i>et al.</i> , 2004
	1-10	g t ⁻¹ fem·d ⁻¹ durant la tardor	Correspon a pèrdues de 0.017-0.17 g NH ₃ ·kg ⁻¹ fem durant la tardor	
	12-25	%N inicial, el 60-99% del qual en forma de NH ₃	Estudi de la influència de l'aplicació de fonts de carboni i additius químics sobre la volatilització d'amoníac.	Liang <i>et al.</i> , 2006

En relació als COVs, són un ampli grup de compostos orgànics d'origen antropogènic i biogènic amb una pressió de vapor relativament elevada. Són compostos que estan presents a l'atmosfera en forma gasosa però sota condicions normals de pressió i temperatura romanen en estat líquid o sòlid. Per definició, es denomina compost orgànic volàtil aquell amb una pressió de vapor a 20°C inferior a 101.3 kPa i superior a 0.13 kPa.

Industrialment tenen molta importància, ja que la seva producció anual és molt alta. Indústries com la del petroli o els plàstics es basen en aquestes substàncies. S'usen com a dissolvents, en pintures i vernissos, en el tractament de productes de fusteria i en el de molts altres productes de consum. Engloba una àmplia varietat d'hidrocarbonats (tals com alcohols, aldehids, fenols, etc.). En especial el tetraclorur de carboni i el tricloretà (també altres com diclorobenzè, xilè, metilcloroform, halons, compostos del brom i halogenats en general, etc.) produeixen olors desagradables, destrueixen les molècules d'ozó i contribueixen a l'aparició del *smog* fotoquímic. Formen part també de la química estratosfèrica generant radicals i altres espècies contaminants com CO o NO₂.

La perillositat per als humans es basa principalment en la seva inhalació. D'entre els efectes que poden produir destaca el càncer, i com a efectes d'intoxicacions agudes es poden destacar algunes alteracions del sistema nerviós central i una important reactivitat dèrmica. Per aquesta raó, l'emissió de COVs per part d'algunes activitats està regulada a Europa mitjançant la Directiva 1999/13/CE.

Les unitats emprades a l'hora d'expressar els resultats obtinguts en el mostreig d'una mescla de COVs són mg C·m⁻³. Aquestes unitats fan referència a un gas patró (emprat per determinar la recta de resposta de l'equip d'anàlisi dels COVs) o a un gas de referència que pot o no coincidir amb el gas patró.

En relació a les plantes de tractament de residus, alguns dels compostos orgànics volàtils més freqüents són els àcids grassos volàtils (com l'acètic, el valèric, el butíric i

el propiònic), els compostos aromàtics (que es solen produir durant la degradació aeròbica de la lignina) i els terpens. Aquests últims són responsables de les olors en les plantes de compostatge que utilitzen serradures o encenalls de fusta, essent les substàncies més comunes el limonè i el α -pinè [Sironi i Botta, 2001]. A la Taula 1.3 es presenten els COVs que segons Van Durme *et al.* (1992) es poden trobar en els gasos de sortida d'una planta de compostatge de fangs i les concentracions que poden arribar a assolir.

Taula 1.3. COVs presents en els gasos de sortida d'una planta de compostatge de fangs digerits [Van Durme *et al.*, 1992].

Compost	Concentració ($\mu\text{g C}\cdot\text{m}^{-3}$)	Compost	Concentració ($\mu\text{g C}\cdot\text{m}^{-3}$)
acetona	60	clorur de metil	16
acetaldehid	25	butanona	974
àcid acètic	2574	nonà	19
benzè	104	octà	15
disulfid de carboni	224	pentà	884
clorobenzè	9	fenol	13
ciclohexà	327	n-propanol	64
ciclohexanona	13	piridina	47
ciclopentà	442	estirè	26
diclorobezè	9	toluè	488
2-etoxietanol	9	1,1,2-tricloretà	27
etilbenzè	16	xilè	29
triclorofluormetà	1493	dimetil sulfur	1360-2667
heptà	39	dimetil disulfur	860-1311
heptanona	46	limonè	45-2667
metanol	153	α -pinè	78-333
metil acetat	144		

Segons Homans i Fischer (1992), una incompleta descomposició aeròbica en una pila de compostatge provoca emissions d'alcohols, cetones, èsters i àcids orgànics. Eitzer (1995) realitzà mesures de COVs en vuit plantes de compostatge de RSU als Estats

Units, i mostrà que els hidrocarburs aromàtics, especialment el toluè i l'etilbenzè, eren els compostos que es trobaven en majors concentracions juntament amb els cloro-fluoro-carbons i el α -limonè. Aquest mateix autor mesurà majors concentracions de COVs en les zones de recepció del residu ($99 \text{ mg C}\cdot\text{m}^{-3}$) i de trituració d'aquest ($68 \text{ mg C}\cdot\text{m}^{-3}$), i també en les àrees on s'iniciava el procés de compostatge ($69 \text{ mg C}\cdot\text{m}^{-3}$). Observà una disminució en la concentració de COVs des de les regions amb el material més fresc ($104 \text{ mg C}\cdot\text{m}^{-3}$) fins al parcialment compostat ($32 \text{ mg C}\cdot\text{m}^{-3}$) i fins el compost madur ($9 \text{ mg C}\cdot\text{m}^{-3}$).

Per altra banda, Kim *et al.* (1995) observaren que en plantes de compostatge de RSU la volatilització era la responsable de l'alliberament de més del 70% de dos compostos clorats mentre que la biodegradació ho era de l'alliberament de més del 85% de dos alquilbenzens. Tolvanen *et al.* (1998) identificaren 110 COVs en piles de compost de FORM, només tres d'ells eren clorats i el α -limonè fou el compost que assolí les majors concentracions després d'una setmana d'haver construït la pila. Komilis *et al.* (2004) identificaren i quantificaren els COVs produïts durant el compostatge de tres residus orgànics municipals (restes de menjar, residus vegetals i mescla de residus de paper) i la barreja d'aquests. Observaren que tots els substrats inicialment emetien elevades quantitats de COVs antropogènics (com els alquilbenzens), mentre que durant la descomposició microbiològica els COVs dominants eren biogènics com ara els àcids, terpens, cetones i alcohols. També observaren una disminució en les emissions de COVs a mesura que avançava el procés de compostatge.

Rosenfeld i Suffet (2004) investigaren la relació entre la producció d'alguns COVs i la seva concentració relativa amb la generació de males olors durant un procés de compostatge de fracció vegetal, i detectaren l'àcid butíric i el valèric com a principals responsables de les males olors durant el primer i setè dia de procés respectivament. Pierucci *et al.* (2005) observaren que els compostos amb més presència en els gasos generats durant el compostatge de RSU eren els terpens, alguns benzens, els alcans, els compostos halogenats i els èsters, amb una reducció dràstica de les emissions de

COVs des del primer fins l'últim dia del procés de compostatge. Finalment, Rajamäki *et al.* (2005) indiquen que tant l'anàlisi de COVs com l'ús d'un nas electrònic són aptes per indicar si un procés de compostatge de FORM es desenvolupa sota condicions limitants d'oxigen.

Totes aquestes referències posen de manifest la gran varietat i heterogeneïtat en la composició dels COVs volatilitzats en els processos de compostatge, tanmateix, els estudis coincideixen a identificar els terpens com a un dels grups de compostos predominants, segurament per la presència de fusta com a material estructurant. A la vegada observen una evolució de les emissions similar, detectant elevades concentracions a l'inici del procés amb tendència a disminuir durant les últimes etapes d'aquest. Finalment, també es fa palès que el tipus de residu condiciona les emissions de COVs.

1.2. BIOFILTRACIÓ D'AMONIAC I COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS

Respecte a l'eliminació d'amoníac, a la bibliografia es troben nombroses referències que consideren que els biofiltres són sistemes adequats per tractar aquest tipus d'emissions, amb eficàcies entorn al 95-98%, per a una àmplia varietat de materials de rebliment [Busca i Pistarino, 2003].

Per exemple, Liang *et al.* (2000) estudien durant 8 mesos la biofiltració d'amoníac emprant compost amb carbó actiu com a medi de rebliment i obtenen eficàcies d'eliminació (EE) al voltant del 95% per a concentracions d'entrada entre 20 i 500 ppm_v. Smet *et al.* (2000) estudien la biofiltració d'elevades concentracions d'amoníac (>70 mg NH₃·m⁻³) emprant compost i obtenen elevades capacitats d'eliminació (fins a 350 g NH₃·m⁻³·d⁻¹) sense observar efectes tòxics deguts a l'amoníac per concentracions superiors als 550 mg NH₃·m⁻³. Per altra banda, Chen *et al.* (2004) mostren la resposta de dos biofiltres amb diferents materials de rebliment que tracten amoníac (30-110 mg NH₃·m⁻³) sota condicions variables (variacions en el flux d'aire,

en les concentracions d'amoníac aplicades, en el contingut d'aigua del medi, sota condicions de càrregues constants i variables, etc.) demostrant una ràpida aclimatació dels biofiltres (d'hores a pocs dies) quan canvien les condicions d'operació d'aquests.

De la mateixa manera, en relació a la biofiltració d'emissions gasoses originades en processos de compostatge de diferents residus, els treballs que fan referència a l'eliminació d'amoníac també mostren resultats força positius. Park *et al.* (2002) estudien l'eficàcia d'un biofiltre de compost fresc per eliminar l'amoníac procedent d'un procés de compostatge de fems. Observen la influència del cabal d'aire subministrat i de dues alçades de medi de rebliment per a dos tipus de compost. Per un cabal d'aire de $30 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ assoleixen una EE acumulada del 80.5% (temps de retenció, TR=56.5 s) i del 99.9% (TR=113 s), i per un cabal de $50 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ assoleixen una EE acumulada del 82.5% (TR=33.9 s) i del 97.4% (TR=67.8 s). Tot i que en moments puntuals té lloc una alliberació d'amoníac per part del biofiltre, conclouen que el compost fresc és altament eficaç a l'hora d'eliminar l'amoníac generat en un procés de compostatge. També observen com el contingut d'humitat del medi de rebliment augmenta a mesura que s'absorbeix la humitat dels gasos de sortida del procés, mentre que el pH disminueix a causa de la degradació dels compostos nitrogenats.

Hong *et al.* (2002) estudien diferents materials (encenalls de fusta, compost de fems i arena) i barreges d'aquests per emprar-los com a medis de rebliment observant la influència de l'alçada del biofiltre per eliminar emissions gasoses d'un procés de compostatge de gallinassa. Els resultats indiquen que les majors reduccions d'amoníac sempre s'obtenen en biofiltres que contenen compost. A la vegada, la biofiltració d'amoníac varia segons el medi de rebliment emprat i l'alçada d'aquest. S'obté una EE del 100% quan s'utilitza la barreja en pes del 50% d'encenalls de fusta i 50% de compost amb una alçada d'entre 40 i 60 cm. Posteriorment, aquests mateixos autors [Hong i Park, 2004; Hong i Park, 2005] segueixen estudiant l'eliminació de l'amoníac a escala pilot procedent del compostatge de fems mitjançant

biofiltres amb altres medis de rebliment (fracció vegetal, compost, closques de coco, etc).

Park *et al.* (2001) construeixen un biofiltre (amb un volum de 12 m^3) amb rebliment ceràmic inoculat a escala industrial (amb un cabal de $150 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) per tal de determinar el seu potencial a l'hora d'eliminar les emissions oloroses de plantes de compostatge. Les concentracions d'amoniac a l'entrada oscil·len entre 8 i 90 ppm, i el TR és de 7.2 s. Observen que l'aclimatació dels microorganismes és lenta, però s'assoleix una EE superior al 95% després d'un mes d'operació sense ser necessari subministrar nutrients al medi. Els autors conclouen que aquest tipus de biofiltre, tot i variar les condicions d'operació com el clima o el contingut d'humitat dels materials que es composten, és eficient i més econòmic que altres tecnologies fisicoquímiques de tractament per d'eliminar les emissions oloroses procedents de plantes de compostatge.

Chung *et al.* (2003) desenvolupen un nou sistema pilot de biofiltració per al control de les emissions gasoses procedents d'una planta de compostatge de residus municipals. El biofiltre està format per dues seccions amb materials de rebliment diferents. La primera consta d'encenalls de fusta inoculats amb llots activats i cultius especialitzats en degradar compostos sulfurosos i amoniac, mentre que la segona està formada per una barreja de materials inorgànics. Aquests medis es caracteritzen per combinar materials amb propietats hidròfiles i materials hidròfobs. Com a resultats extreuen que, després de 15 dies d'aclimatació, per a un TR de 24 s s'obté una EE d'amoniac constant del 96%, i que al canviar el TR a 16 s, l'EE augmenta fins el 98%, fins i tot sota condicions d'entrada de contaminants inestables. A la vegada, també analitzen altres compostos com H_2S , aldehids, alcohols i altres COVs obtenint una eliminació completa de tots els compostos excepte en el cas del n-pentà.

Altres referències se centren en l'estudi de biofiltres per eliminar amoniac procedent d'instal·lacions amb sistemes intensius d'engreix de porcs o gallines. En la majoria de

treballs s'assoleixen reduccions importants d'olor i d'amoníac entre el 55% i el 82% [Classen *et al.*, 2000; Janni i Nicolai, 1999; Nicolai i Janni, 2001].

Per altra banda, no es troben gaires referències sobre experiències on es biofiltrin COVs generats en processos de compostatge. Generalment, l'estudi de la biofiltració de COVs es realitza emprant un compost conegut o una barreja sintètica de COVs determinats, que no coincideix amb els COVs presents en els gasos de sortida d'un procés de compostatge. Segons Deshusses i Johnson (1997), la majoria dels biofiltres que eliminen COVs assoleixen capacitats d'eliminació (CE) màximes inferiors a $1200 \text{ g C}\cdot\text{m}^{-3}\text{biofiltre}\cdot\text{d}^{-1}$. Aizpuru *et al.* (2001), observen una CE crítica³ de $1200 \text{ g COVs}\cdot\text{m}^{-3}\text{biofiltre}\cdot\text{d}^{-1}$ i una CE màxima de $1800 \text{ g C}\cdot\text{m}^{-3} \text{ biofiltre}\cdot\text{d}^{-1}$ biofiltrant una mescla complexa de COVs (formada per alcohols, cetones, èsters i compostos aromàtics i clorats) emprant perlita com a medi de rebliment. Tot i així, cal tenir en compte que aquestes mescles no contemplen ni l'heterogeneïtat de compostos ni les variacions d'aquests que tenen lloc en el temps durant un procés de compostatge, fets que poden provocar variacions en les capacitats d'eliminació dels compostos i eficàcies dels biofiltres. En aquest sentit, s'han detectat fenòmens d'inhibició quan es dona la biofiltració simultània de diferents COVs [Ikemoto *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2002; Mohseni i Allen, 2000].

En referència a la biofiltració de COVs originats en processos de compostatge, Van Durme *et al.* (1992) analitzen les emissions de COVs d'una planta de compostatge de fangs frescos i la seva eliminació en un biofiltre amb compost madur com a medi de rebliment. Els resultats obtinguts mostren que les velocitats de l'aire a l'interior del

³ La CE d'un biofiltre només pot ser igual o menor a la càrrega subministrada. Sota condicions de baixes càrregues, la CE generalment és igual a la càrrega aplicada i el sistema treballa amb EE del 100%. A mesura que augmenten les càrregues aplicades s'assoleix un punt on la càrrega excedeix la capacitat d'eliminació, provocant EE menors al 100%. Aquest punt s'anomena càrrega crítica o capacitat d'eliminació crítica. A la vegada, si la càrrega subministrada continua augmentant es pot assolir la capacitat d'eliminació màxima del biofiltre.

biofiltre ($0.21 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) són excessives com per eliminar les olors produïdes. Per altra banda, Sironi i Botta (2001) realitzen un estudi en cinc plantes de compostatge per conèixer les eficàcies d'eliminació de COVs mitjançant diferents sistemes de tractament, principalment *scrubbers* i biofiltres, demostrant que la majoria de biofiltres analitzats són capaços d'eliminar tots els COVs i els conseqüents problemes de males olors, fins i tot per TR curts de 35 s. Finalment Pierucci *at al.* (2005) han establert una primera aproximació entre les concentracions de compostos orgànics volàtils abans i després de ser biofiltrats correlacionant-los amb unitats d'olor en una planta pilot de compostatge de residus municipals, indicant que existeix una bona correlació, especialment per als terpens. El mateix estudi mostra diferents eficàcies d'eliminació del biofiltre en funció del contaminant tractat, manifestant-se de nou que, si les emissions de COVs en processos de compostatge són variables en el temps tant pel que fa a composició i concentració, provocaran fluctuacions en les eficàcies d'eliminació per part del biofiltre al llarg del procés de compostatge.

1.3. MECANISMES INVOLUCRATS EN EL PROCÉS DE BIOFILTRACIÓ

En un biofiltre les partícules sòlides del medi de rebliment estan envoltades d'un *biofilm* humit de manera que la biofiltració engloba simultàniament tant mecanismes d'absorció, d'adsorció i de biodegradació dels contaminants. El coneixement sobre aquests mecanismes permet millorar la modelització i el disseny dels biofiltres.

El mecanisme de biofiltració pot iniciar-se per la transferència dels contaminants del flux gasós a la fase aquosa del material de rebliment. La dissolució dels contaminants gasosos en la fase aquosa del *biofilm* està regida per un equilibri termodinàmic, el qual es descriu per la llei de Henry. Segons la llei de Henry, en la zona d'equilibri, la concentració dels contaminants dissolts en la fase aquosa és proporcional a la concentració d'aquests en la fase gas. El factor que determina aquesta proporcionalitat rep el nom de constant de Henry. Aquesta llei es pot definir de manera adimensional com el coeficient de partició aire/aigua purs, referint-se al

quocient entre les concentracions a l'equilibri d'un determinat compost en l'aire i l'aigua respectivament [Kühne *et al.*, 2005] tal i com indica l'equació 1.1.

$$K_H = \frac{C_i}{C_L} \quad (1.1)$$

On:

K_H : constant de Henry (adimensional)

C_i : concentració a l'equilibri del contaminant en la fase gasosa (massa/volum aire)

C_L : concentració a l'equilibri del contaminant en la fase aquosa (massa/volum aigua)

Sheridan *et al.* (2002) indiquen que la primera etapa de la biofiltració d'amoníac és, degut a la seva elevada constant de Henry (expressada en aquest cas com el coeficient de partició aigua/aire), l'absorció al medi de reblliment en forma d'ió amoni. Posteriorment, aquest és degradat per l'activitat dels microorganismes a nitrats i nitrats produint H^+ , els quals redueixen el pH del sistema i conseqüentment augmenten la capacitat del biofiltre per absorbir més amoníac. La constant de Henry de l'amoníac, en condicions estàndards (298.15 K) i expressada de manera adimensional com indica l'equació 1.1, varia entre 245 i 1900 segons la referència bibliogràfica consultada [Sander, 2006].

En la majoria de models de biofiltració descrits a la bibliografia [Barton *et al.*, 1998; Devinny *et al.*, 1999] les constants de la llei de Henry emprades es refereixen a la dels compostos estudiats quan aquests es dissolen amb aigua pura. Així doncs, tot i que els *biofilms* poden arribar a assolir elevades densitats de biomassa al centre del biofiltre (100 g en pes $\text{sec}\cdot\text{l}^{-1}$) a més de contenir altres compostos com sals inorgàniques, aquests s'equiparen amb l'aigua pura. Diversos autors [Barton *et al.*, 1998; Davison *et al.*, 2000] ja han descrit que els valors de les constants de Henry determinades en dissolucions que contenen biomassa poden diferir molt de les de l'aigua pura. Altres estudis han mostrat que la solubilitat de molts compostos hidrofòbics augmenta significativament quan aquests són dissolts en medis amb

baixes concentracions de matèria orgànica dissolta afectant, per tant, el seu valor de K_H [Ömür *et al.*, 2005].

En el procés de biofiltració, com que les concentracions presents a l'aire són generalment molt inferiors a les trobades en l'aigua, per un volum donat de biofiltre és molt més probable trobar una major concentració de contaminant en la fase aquosa que en la gasosa. Això provoca una retenció del contaminant mentre l'aire es mou a través del biofiltre i conseqüentment contribueix a l'eficàcia del biofiltre. Generalment l'aire només roman durant uns minuts dins del biofiltre, si el contaminant no fos retingut durant més temps la biodegradació no seria possible. Aquest fenomen de retenció té lloc juntament amb l'adsorció del contaminant pel medi de reblliment.

L'adsorció varia segons l'afinitat del contaminant amb el medi, la matèria orgànica, i fins i tot té lloc en diferents taxes en diferents parts d'un mateix medi. Existeixen dos models àmpliament utilitzats per descriure els equilibris dels processos d'adsorció. El model de Freundlich (equació 1.2) descriu l'equilibri sobre superfícies heterogènies, no assumeix l'adsorció monocapa (adsorció d'una capa de molècules) i assumeix que la quantitat de contaminants retingut depèn de la concentració d'aquest en l'aire.

$$C_s = K_F \cdot C_i^n \quad (1.2)$$

On:

C_s : concentració de contaminant adsorbit (massa/unitat de pes adsorbent)

K_F : constant d'adsorció de Freundlich, representa l'afinitat de l'adsorbent per un adsorbat determinat

C_i : concentració a l'equilibri del contaminant en la fase gasosa (massa/volum aire)

n : paràmetre empíric característic del sistema

Aquest model assumeix que la capacitat d'adsorció és il·limitada en el rang en el qual la relació és aplicable: augmentant la concentració en la fase gasosa sempre augmentarà la quantitat de contaminant adsorbit. Altres models assumeixen que

l'adsorció esdevé en posicions específiques i cada lloc pot ser ocupat només per una molècula de contaminant.

El model de Langmuir (equació 1.3) suposa un equilibri químic entre la concentració de contaminant en l'aire i l'adsorbida en una sola capa de molècules amb un nombre de llocs limitats:

$$C_s = \frac{C_{sm} \cdot K_L \cdot C_i}{1 + K_L \cdot C_i} \quad (1.3)$$

On:

C_{sm} : màxima capacitat d'adsorció, és a dir, màxima concentració de contaminant adsorbit quan tots els llocs són ocupats (massa/unitat de pes adsorbent)

K_L : constant d'adsorció de Langmuir

A concentracions d'adsorbat elevades, el nombre de molècules adsorbides augmenta ràpidament fins al punt que l'adsorció es veu obstaculitzada pel poc espai lliure que queda a la superfície de l'adsorbent, aleshores s'assoleix la capacitat màxima d'adsorció. En aquesta situació, la capa d'adsorció està completa i no s'admeten més molècules d'adsorbat, i a partir d'aquí la quantitat adsorbida serà constant i independent de la concentració.

En molts casos la capacitat d'adsorció dels medis biofiltrants és funció de la concentració de contaminant en l'aire. D'aquesta manera, un augment en la concentració de la fase gasosa provoca una major adsorció del contaminant, mentre que la disminució de la concentració condueix a un alliberament del contaminant. Així, el medi biofiltrant actua com a amortidor dels canvis de concentració en períodes transitoris o d'elevades càrregues. A la bibliografia es troben alguns treballs on s'exposen aquests fenòmens estudiant les isoterms d'adsorció de diversos contaminants (sulfur d'hidrogen, toluè, amoníac, etc.) en suports orgànics i inorgànics [Barona *et al.*, 2005; Busca i Pistarino, 2003; Helminen *et al.*, 2000; McNevin i Barford, 1998], així com també s'avalua la influència del pH, la mida de les partícules

o la porositat del medi sobre els processos d'adsorció [Delhoménie *et al.*, 2002; Gauden *et al.*, 2006; McNevin i Barford, 2001].

Pel que fa a la biodegradació dels contaminants, les cinètiques són sovint modelitzades emprant l'equació de Monod (equació 1.4).

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot C_L}{K_S + C_L} \quad (1.4)$$

On:

μ : taxa de creixement dels microorganismes (s^{-1})

μ_{max} : taxa màxima de creixement dels microorganismes (s^{-1})

C_L : concentració del contaminant en la fase aquosa ($mol \cdot l^{-1}$)

K_S : constant de saturació (concentració de substrat a la qual la taxa de creixement és igual a la meitat de la màxima) ($mol \cdot l^{-1}$)

Quan les concentracions són elevades respecte la constant de saturació, la velocitat de creixement dels microorganismes i per tant de degradació dels contaminants és pròxima a la màxima i no varia amb la concentració (cinètica d'ordre zero). Quan les concentracions són inferiors al valor de la constant de saturació, la velocitat de degradació és aproximadament proporcional a la concentració del contaminant (cinètica de primer ordre). D'aquesta manera, és possible que es donin cinètiques d'ordre zero a les zones pròximes a l'entrada del biofiltre, on les concentracions són elevades, però de primer ordre a les zones més allunyades on les concentracions són menors. Gracian *et al.* (2002), emprant un biofiltre amb llots granulats com a medi de reblliment, determinen que per càrregues inferiors a $576 \text{ g NH}_3 \cdot m^{-3} \text{medi} \cdot d^{-1}$ (concentracions $<110 \text{ mg} \cdot m^{-3}$) l'eliminació de l'amoníac semblava seguir una cinètica de primer ordre.

Per altra banda, cal tenir en compte que les cinètiques que tenen lloc en els processos de biofiltració comprenen interaccions biològiques molt complexes i que encara no han estat correctament definides [Streese *et al.*, 2005]. Els estudis més

recents obtenen bons resultats utilitzant models en base a cinètiques de Monod i incloent fenòmens d'inhibició per substrat o de limitació d'oxigen [Baquerizo *et al.*, 2005; Deshusses *et al.*, 1995; Zarook *et al.*, 1997].

En relació a estudis de cinètiques d'eliminació d'amoniac, a la Taula 1.4 es presenta un recull de velocitats de degradació d'amoniac determinades en biofiltres per a diferents condicions experimentals.

Es pot observar que els valors de les velocitats de degradació d'amoniac són força variables. De manera generalitzada es pot dir que les màximes velocitats oscil·len entre 0.2 i 17 g N·kg⁻¹medi sec·d⁻¹ i que aquestes depenen del material biofiltrant estudiat, del rang de concentracions d'amoniac, de l'aportació d'inòcul, etc. Tot i així, en la majoria d'aquests estudis no es comprova si les velocitats de degradació determinades són únicament degudes a fenòmens biològics. És a dir, si el sistema ha assolit un estat estacionari on els fenòmens d'adsorció i absorció, que com ja s'ha comentat anteriorment juguen un paper molt destacable en l'eliminació de l'amoniac, són menyspreables. Aquest fet pot implicar una sobreestimació de les velocitats de degradació en algunes referències de la Taula 1.4 a la vegada que pot ser un motiu de la dispersió observada entre els valors referenciats.

Taula 1.4. Velocitats de degradació d'amoníac en biofiltres en diferents condicions experimentals.

Condicions experimentals	Velocitat de degradació NH ₃	Unitats	Observacions	Referència
Biofiltre de compost nitrificant	0.52	mg NH ₃ ·kg ⁻¹ MS·d ⁻¹	-	Liberty i Taraba, 1998
Biofiltres de materials orgànics inoculats amb llots	8.30-16.7	g N·kg ⁻¹ MS·d ⁻¹	Màxima velocitat K _s : 21-235 ppm _v	Kim <i>et al.</i> , 2000
Biofiltres de material inorgànics inoculats amb llots	5.00-6.30	g N·kg ⁻¹ MS·d ⁻¹		
Biofiltre de torba inoculat amb microorganismes nitrificants	11.4	g N·kg ⁻¹ MS·d ⁻¹	Màxima velocitat K _s : 226 ppm _v	Yani <i>et al.</i> , 1998
Biofiltre-percolador de torba	0.24-1.92	g N-NH ₄ ·kg ⁻¹ MS·d ⁻¹	-	McNevin <i>et al.</i> , 1999
Biofiltres amb mesclures de materials orgànics	0.93-1.79	g N·kg ⁻¹ MS·d ⁻¹	Màximes velocitats K _s : 2.69-11.74 ppm _v	Choi <i>et al.</i> , 2003
Comparació de diferents materials inorgànics de rebliment	0.29-1.50	g N·kg ⁻¹ MS·d ⁻¹	-	Hirai <i>et al.</i> , 2001
Biofiltre d'esponges de poliuretà amb zeolita i carbó activat	8.47	g N·kg ⁻¹ MS·d ⁻¹	Màxima velocitat K _s : 50.36 ppm _v	Kim <i>et al.</i> , 2002
Biofiltre de compost de fracció vegetal	5.18-6.91	g NH ₃ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	Emissions d'una granja de gallines	Kastner <i>et al.</i> , 2004

MS: matèria seca de material de rebliment
K_s: constant de saturació

2. OBJECTIUS

L'objectiu fonamental de la tesi que es presenta és l'estudi de les emissions gasoses derivades de processos de compostatge de diferents residus orgànics i l'avaluació de la viabilitat de la biofiltració com a tecnologia per al seu tractament. A la vegada, també es pretén aprofundir en l'estudi dels fenòmens fisicoquímics i biològics de la biofiltració d'amoniac emprant suports orgànics.

Per arribar a assolir aquests objectius generals ha estat necessari complir els següents objectius parcials i imperatius metodològics:

- Disseny i construcció d'un biofiltre a escala laboratori emprant compost com a material de rebliment en una planta pilot de compostatge de residus orgànics.
- Dur a terme el procés de compostatge de diversos residus orgànics amb característiques prou diferents com per permetre una variabilitat en les emissions generades i ser prou representatius dels residus que actualment es tracten en les plantes de compostatge.
- Estudi i seguiment de les emissions d'amoniac i de compostos orgànics volàtils (COVs) considerats com els principals gasos emesos durant el procés de compostatge de diferents residus orgànics.
- Estudi i seguiment de l'eficàcia del biofiltre i les seves variables d'operació en base al tractament de l'amoniac i dels COVs derivats del compostatge.

Objectius

- Disseny i construcció d'un aparell que permet caracteritzar el comportament d'un suport orgànic en la biofiltració d'amoníac en termes de degradació biològica, capacitat d'adsorció i capacitat d'absorció d'amoníac.

3. MATERIALS I MÈTODES

3.1. PLANTA PILOT DE COMPOSTATGE I BIOFILTRACIÓ

3.1.1. MUNTATGE EXPERIMENTAL

El muntatge experimental utilitzat per realitzar el experiments es mostra a la Figura 3.1 i a la Figura 3.2.



Figura 3.1. Imatge del muntatge del laboratori.

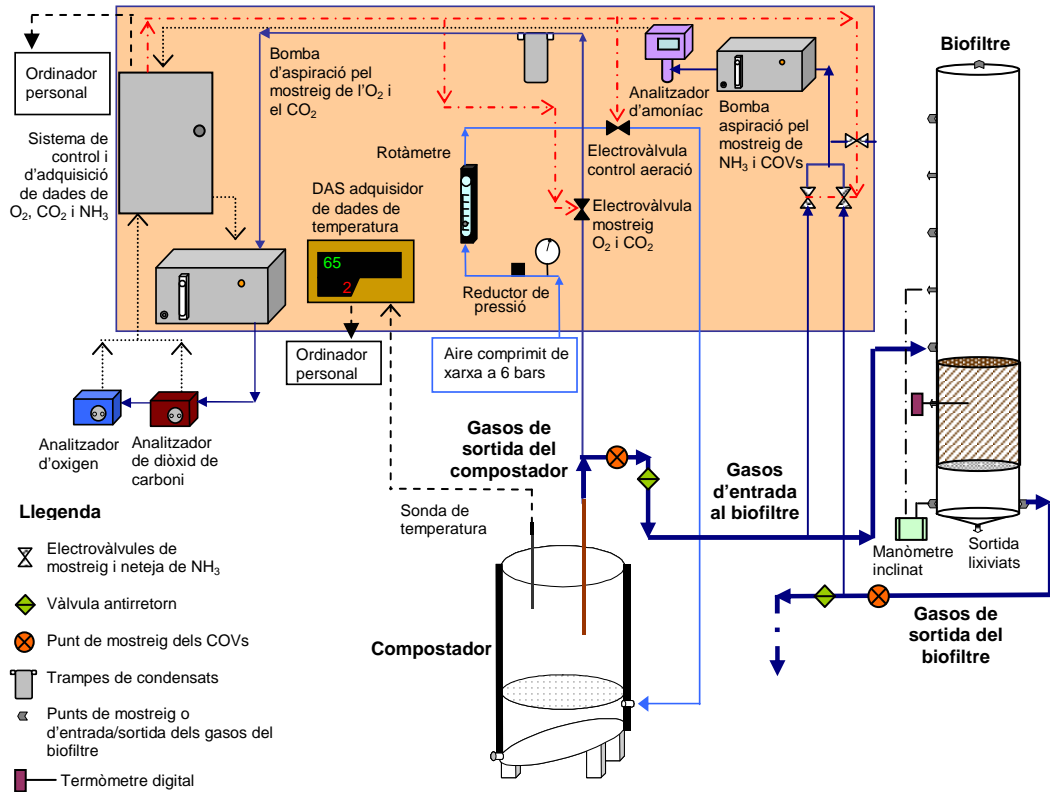


Figura 3.2. Esquema del muntatge experimental de la planta pilot de compostatge i biofiltració.

El muntatge experimental és una planta pilot que permet portar a terme assaigs de compostatge i biofiltració amb seguiment i control temporitzat de la temperatura i de les emissions gasoses derivades del procés de compostatge, i de la biofiltració de l'amoniac i dels compostos orgànics volàtils (COVs) en diferents punts del biofiltre.

La planta pilot està formada per un compostador de 40 l de capacitat (40 cm d'alçada i 40 cm de diàmetre) i un biofiltre de 1.2 m d'alçada i 20 cm de diàmetre (37.7 l). El muntatge també disposa de sondes de temperatura connectades a un adquirent de dades, d'analitzadors d'oxigen, diòxid de carboni i amoniac connectats a un sistema de control i d'adquisició de dades i de dues bombes d'aspiració de gasos.

Durant el desenvolupament dels experiments es realitza el seguiment de la temperatura del material que s'està compostant en continu i es temporitzen els mostreigs de l'oxigen i del diòxid de carboni aspirats de l'interior del compostador. L'aeració del procés de compostatge es controla en base a la concentració d'oxigen del material mitjançant el sistema de control i d'adquisició de dades. Al mateix temps, les emissions gasoses procedents del compostador són recollides i enviades al sistema de biofiltració.

El sistema de biofiltració consta d'un biofiltre i d'una bomba d'aspiració de gasos. Al llarg de l'alçada del biofiltre s'hi disposen 10 punts de mostreig que permeten mesurar els paràmetres fixats per l'usuari i portar a terme experiments amb diferents alçades de medi de rebliment. El biofiltre també disposa d'una cambra de recollida de lixiviats i es poden realitzar mesures manuals de temperatura i pèrdua de càrrega del material de rebliment.

La biofiltració de les emissions gasoses procedents del procés de compostatge es dona principalment quan els gasos són aspirats des del compostador fins a la sortida del biofiltre, és a dir, són forçats a entrar i travessar tot el medi de rebliment de manera descendent mitjançant una bomba d'aspiració col·locada a la sortida del biofiltre. L'amoníac i els COVs presents en aquestes emissions són analitzats abans i després de ser biofiltrats, però poden ser determinats en qualsevol punt de la planta pilot. Els mostreigs d'amoníac són temporitzats automàticament mitjançant el sistema de control i d'adquisició de dades mentre que els COVs es mostregen manualment i s'analitzen per cromatografia de gasos.

Tot seguit s'expliquen amb més detalls els diferents components de la planta pilot de compostatge i biofiltració.

3.1.1.1. PLANTA PILOT DE COMPOSTATGE

Reactor

El tanc compostador és un reactor cilíndric de metacrilat de 40 l de capacitat, amb 40 cm d'alçada i 40 cm de diàmetre. A la part inferior s'hi disposa l'entrada d'aire i una cambra amb base inclinada que permet recollir i extreure els lixivats. La part superior d'aquesta cambra és una base foradada que sosté el material a compostar, assegura una bona distribució de l'aire i facilita la lixiviació del material. La tapa del reactor disposa de dos orificis, un per introduir la sonda de temperatura i l'altre per la sortida dels gasos. Tot el tanc està recobert per material aïllant (espuma aïllant *Cemiflex*) que afavoreix l'aïllament tèrmic. A la Figura 3.3 es mostra un esquema del reactor i a la Figura 3.4 dos imatges del tanc en funcionament.

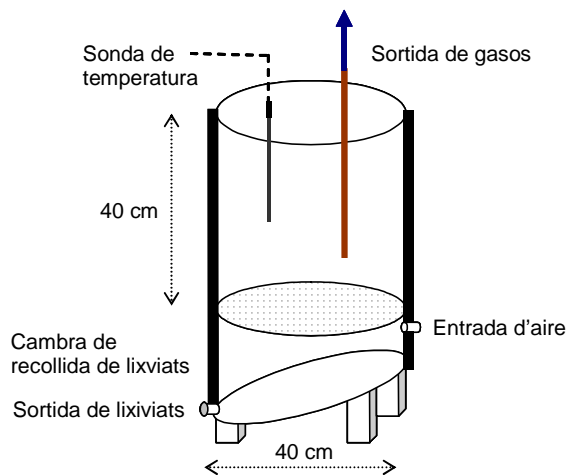


Figura 3.3. Esquema del tanc compostador.

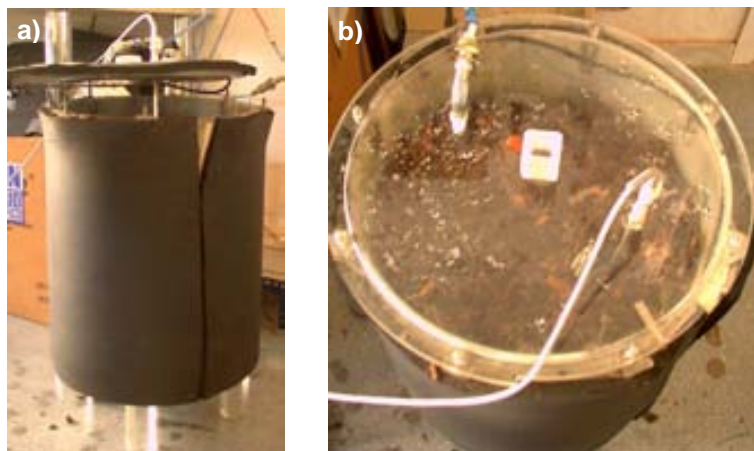


Figura 3.4. Imatges del compostador en funcionament: **a)** vista general del reactor; **b)** detall de la part superior on s'aprecien els orificis per la sonda de temperatura i la sortida dels gasos.

Subministrament d'aire

L'aire que se subministra al reactor prové de la xarxa d'aire. La pressió de l'aire es redueix de 6 a 1.5 bars a través d'un manoreductor i el cabal és regulat mitjançant un rotàmetre (Sensotran, model MR3A) de rang 0 - 5 l·min⁻¹. El subministrament d'aire al tanc es realitza en funció de les necessitats d'oxigen de la massa que s'està compostant i mantenint el contingut d'oxigen per sobre el 10%. També s'aporta aire al reactor a través de les aspiracions requerides pels mostreigs de l'amoníac.

Mesures de temperatura

Les mesures de temperatura del material dins del compostador es realitzen en continu mitjançant una sonda Pt100 (Desin, mod. SR-NOH) de 500 mm de longitud inserida a l'interior del material i connectada a l'adquisidor de dades DAS-8000 (Desin).

Mostreig de gasos: O₂ i CO₂

El mostreig de l'oxigen i el diòxid de carboni es realitza mitjançant un tub perforat inserit a l'interior del material. Aquest està connectat a una bomba d'aspiració de

gasos (Sensotran, mod. GCYA/BA) que recull l'aire de sortida del compostador i l'envia als analitzadors de gasos. Els analitzadors emprats han estat un sensor d'oxigen (Sensotran, mod. Sensox 6C) i un sensor de diòxid de carboni (Sensotran, mod. IR) (Figura 3.5). Aquests analitzadors, al mateix temps, envien el senyal (4 - 20 mA) al sistema de control i d'adquisició de dades.

Prèviament a la bomba, el muntatge inclou una trampa d'aigua (SMS mod. EAF400 - FO4) i un sistema de condensació en serpenti (Sensotran, SER15D) per eliminar la humitat que arrossega l'aire aspirat i evitar així malmetre els analitzadors d'oxigen i diòxid de carboni. La temporització del mostreig de gasos es realitza mitjançant el sistema de control i d'adquisició de dades. En general, l'interval de temps entre cada mostreig és de 15 a 30 minuts.



Figura 3.5. Imatges de l'analitzador de CO₂ (a) i de O₂ (b) utilitzats.

Control de l'aeració

El sistema de control i d'adquisició de dades disposa de controladors que permeten activar les sortides digitals assignades en funció de la consigna introduïda i del senyal de l'entrada analògica assignada. El control de l'aeració dins del tanc es realitza de manera proporcional a la concentració d'oxigen del procés de compostatge, és a dir, l'electrovàlvula que permet el pas del cabal d'aire s'obre un temps proporcional a la diferència entre la mesura d'oxigen del tanc i la consigna introduïda. La consigna adoptada és del 10% i el cabal d'aire aportat al compostador de 5 l·min⁻¹.

3.1.1.2. PLANTA PILOT DE BIOFILTRACIÓ

Biofiltre

El biofiltre és un tub cilíndric de metacrilat de 1.2 m d'alçada, 0.2 m de diàmetre i 3 mm de gruix (Figura 3.6 i Figura 3.7). El material biofiltrant és sostingut mitjançant una placa de metacrilat perforada i ubicada a 15 cm de la base del biofiltre, aquesta assegura una distribució homogènia del flux gasós i facilita la lixiviació del rebliment. La part inferior del biofiltre és lleugerament cònica per assegurar una adequada recollida dels lixiviats. L'estanquitat del reactor s'aconsegueix a través de diverses juntes tòriques a la base i a la part superior que permeten obrir i tancar el reactor quan sigui necessari.

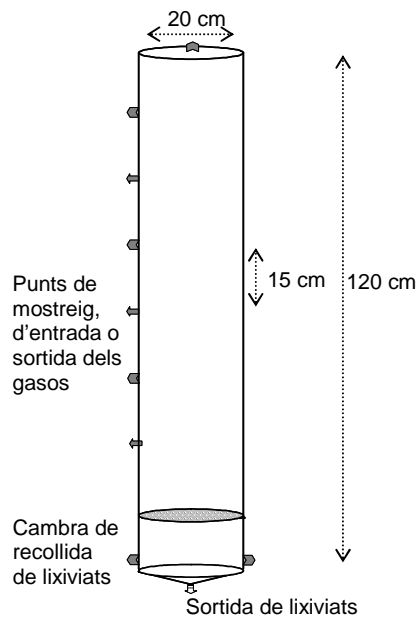


Figura 3.6. Esquema del biofiltre.

El biofiltre disposa de 10 obertures amb diferents funcions:

- una a la base per a la recollida de lixiviats,
- dues oposades i a 5 cm de la base del biofiltre: una per a la sortida del flux gasós, una per a la mesura de la pèrdua de càrrega,
- sis separades cada 15 cm des de la base del rebliment: tres per a realitzar mostreigs del flux gasós a diferents alçades, dues de diàmetre major per a mostrejar el material de rebliment i la temperatura a diferents alçades, una per a la mesura de la pèrdua de càrrega,
- una a la part superior del biofiltre per a l'entrada del flux gasós.

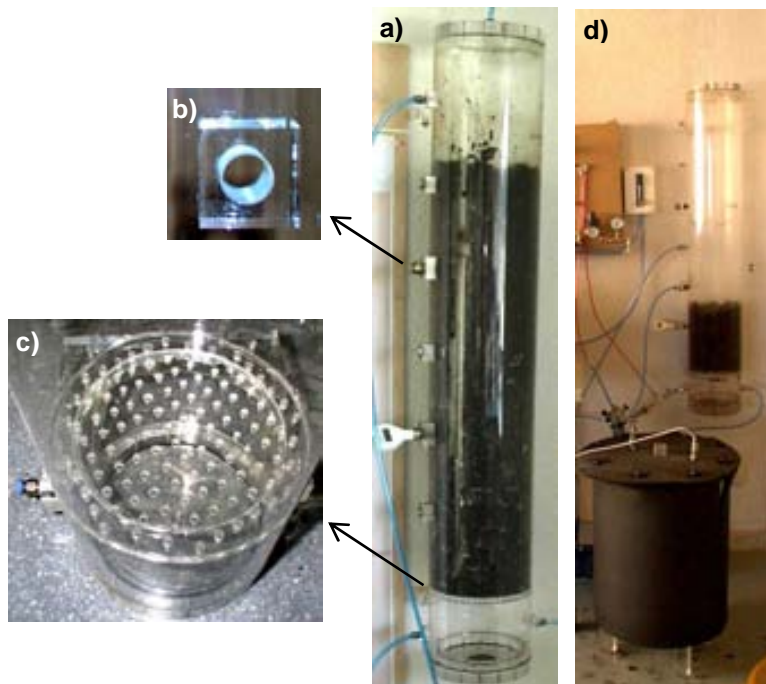


Figura 3.7. Imatges del sistema de biofiltració: **a)** vista general del biofiltre amb una alçada de rebliment de 80 cm i el termòmetre digital al segon orifici; **b)** detall d'un orifici per realitzar els mostreigs; **c)** detall de la placa perforada que sosté el material de rebliment; **d)** compostador i biofiltre en funcionament on l'alçada del rebliment és de 23 cm.

Biofiltració de les emissions procedents del compostador

El subministrament de les emissions gasoses al biofiltre originades durant el procés de compostatge es realitza mitjançant dues vies.

La primera és mitjançant una bomba d'aspiració de gasos (Sensotran, mod. GCYA/BA) ubicada a la sortida del biofiltre que aspira un cabal de $5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. La bomba aspira l'aire procedent del compostador cap a l'interior del biofiltre forçant-lo a travessar tot el medi de rebliment de manera descendent. Aquesta bomba és l'emprada per realitzar els mostreigs d'amoníac i COVs.

La segona via és a través de l'aportació d'aire al compostador ($5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$) mitjançant l'actuació del controlador segons les necessitats d'oxigen del residu que s'està compostant. Aquest flux gasós, després de travessar tota la matriu sòlida del residu, és recollit i dirigit al biofiltre. Aquesta procediment però, pràcticament no s'ha utilitzat durant els processos de compostatge estudiats. Això és degut a que els cicles de mostreig d'amoníac i COVs (emprant la primera via) aporten una quantitat suficient d'aire a la massa en compostatge com perquè el contingut d'oxigen adquireixi valors habitualment per sobre el 10% (consigna introduïda perquè actuï el controlador).

Mesures de temperatura

Les mesures de temperatura es realitzen diàriament mitjançant un termòmetre digital (Hanna, mod. *Checktemp*) introduït a 15 cm de la base del material de rebliment.

Mesures de pèrdua de càrrega

La determinació de la pèrdua de càrrega s'efectua a través de la mesura setmanal de la diferència de pressió entre la part superior i inferior del biofiltre mitjançant un manòmetre inclinat (Figura 3.8). A la Figura 3.9 es mostra un esquema d'un manòmetre inclinat per al càlcul de la diferència de pressió entre dos punts quan aquestes diferències són petites.



Figura 3.8. Manòmetre inclinat utilitzat en els experiments per determinar la pèrdua de càrrega del biofiltre.

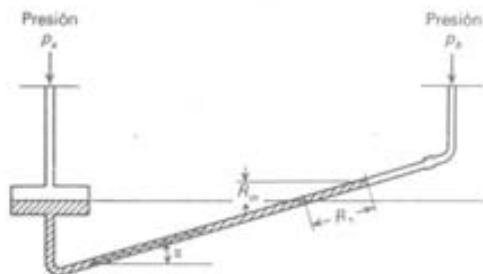


Figura 3.9. Esquema pel càlcul de la diferència de pressió entre dos punts mitjançant un manòmetre inclinat [McCabe *et al.*, 1999].

Mostreig de gasos: NH_3 i COVs

Les anàlisis de l'amoniac i els COVs es realitzen en dos punts de la planta pilot:

- A la sortida del compostador, és a dir, a l'entrada del biofiltre
- A la sortida del biofiltre.

Ambdós punts són mostrejats en el moment que la bomba d'aspiració de gasos ubicada a la sortida del biofiltre aspira el flux gasós procedent del compostador i el força a travessar el biofiltre. El sistema d'electrovàlvules instal·lat i connectat al sistema de control i d'adquisició de dades que activa les sortides digitals, permet mostrear l'amoniac i els COVs als punts desitjats de la planta pilot durant els períodes de temps fixats.

Amoníac

S'ha emprat un analitzador d'amoníac electroquímic model TX-FN (Bionics Instrument Co.) per mostrejar les emissions d'amoníac, amb un rang de mesura de 0 a 1000 ppm_v NH₃ (apartat 3.1.2). L'analitzador, un cop rebut el flux gasós aspirat per la bomba, envia el senyal (4 - 20 mA) al sistema de control i d'adquisició de dades.

La temporització dels mostreigs de gasos es realitza mitjançant el sistema de control i d'adquisició de dades. L'interval de temps entre cada mostreig, incloent l'anàlisi de l'amoníac a l'entrada i a la sortida del biofiltre, és de 30 minuts. A l'hora d'expressar els resultats de les emissions d'amoníac a l'entrada i sortida del biofiltre aquests corresponen a la mitjana de les concentracions d'amoníac obtingudes durant tres hores de procés. Es considera que durant aquest període es manté un estat pseudoestacionari en un procés de compostatge, ja que l'experiment és molt més llarg. Per tant, cada valor de concentració d'amoníac presentat en els experiments de compostatge i biofiltració correspon a la mitjana de 6 mostreigs consecutius. Amb aquests cicles de mostreig s'aporta una quantitat important d'oxigen al material que s'està compostant, provocant que el valor d'oxigen habitualment estigui per sobre de la consigna introduïda i que el controlador del procés de compostatge pràcticament no actuï.

Compostos orgànics volàtils

La quantificació de les emissions de COVs s'efectua sobre el conjunt de COVs expressat com a mg C_{total}·m⁻³, sense identificar ni quantificar cada compost per separat. L'anàlisi es realitza mitjançant cromatografia de gasos (apartat 3.1.2).

La presa de mostra consisteix en la recollida del flux gasós, prèviament aspirat per la bomba, mitjançant xeringues de 250 µl de capacitat i en l'anàlisi immediata de les mostres al cromatògraf. A la Figura 3.10 es mostra el punt de mostreig corresponent a la sortida del compostador. Es realitzen tres mostreigs per a cada punt, expressant els resultats de les emissions de COVs com la mitjana d'aquestes tres repeticions. La periodicitat dels mostreigs és diària.



Figura 3.10. Punt de mostreig pels COVs (àrea encerclada) a la sortida del compostador.

3.1.1.3. ADQUISICIÓ DE DADES

Adquisició i registre de les dades de temperatura

La sonda de temperatura del compostador està connectada a un adquirent de dades (Desin, DAS-8000) amb 8 entrades analògiques i 8 sortides digitals (Figura 3.11). L'enregistrament de la temperatura als intervals de temps desitjats és possible mitjançant un ordinador personal amb el software adequat (Desin, Proasis Das-Win 2.1).



Figura 3.11. DAS-8000, adquirent de dades.

Adquisició i registre de les emissions gasoses de O₂, CO₂ i NH₃

Els analitzadors d'oxigen, diòxid de carboni i amoníac estan connectats a un sistema de control i d'adquisició de dades dissenyat exclusivament per satisfer les necessitats de la planta pilot de compostatge. Aquest sistema disposa de 16 entrades analògiques i 16 sortides digitals (Figura 3.12).



Figura 3.12. Sistema de control i adquisició de dades de O_2 , CO_2 i NH_3 .

Les dades són adquirides mitjançant una targeta PCL812PG i enregistrades en un ordinador personal mitjançant el software adequat als intervals de temps fixats. El programa permet la visualització en continu i a temps real de les dades i genera llistats i gràfics que faciliten el seguiment de l'evolució dels paràmetres al llarg dels experiments.

3.1.2. MÈTODE D'ANÀLISI DE LES EMISSIONS GASOSES

3.1.2.1. AMONIAC

S'ha utilitzat un analitzador d'amoniac electroquímic model TX-FN (Bionics Instrument Co.) (Figura 3.13). Les mesures s'obtenen per detecció electroquímica mitjançant un electròlit líquid. Les especificacions tècniques de l'analitzador es resumeixen a la Taula 3.1.



Figura 3.13. Imatge de l'analitzador de NH_3 electroquímic emprat.

Taula 3.1. Especificacions tècniques de l'analitzador d'amoníac electroquímic TX-FN.

Precisió	
Rang de mesura	0...1000 ppm _v
Precisió	± 10% de l'escala
Temps de resposta t ₉₀	30 s
Condicions d'operació	
Rang de temperatura	-10...+45°C
Rang d'humitat	20...95% HR
Sortides	
Sortida analògica	4...20 mA
General	
Subministrament d'energia	24 V
Consum d'energia	1 W
Vida útil sensor	4...5 anys
Reemplaçament electròlit	cada 6 mesos

Aquest equip basa el seu funcionament en la mesura d'un corrent que s'estableix entre un elèctrode de treball i un contraelèctrode. Freqüentment també s'utilitza un elèctrode de referència per estabilitzar la lectura. Les concentracions d'amoníac es mesuren mitjançant la reacció electroquímica que té lloc entre l'amoníac i l'elèctrode de treball. Aquestes concentracions es controlen a través d'un orifici per on entra el volum d'amoníac que s'ha analitzat. D'aquesta manera, el corrent que es forma és funció de la concentració d'amoníac dissolt en l'electròlit. En aquest analitzador, com en la majoria d'analitzadors de gasos tòxics, els electrons consumits provenen d'una font de corrent extern.

Amb aquest mètode de detecció es pot analitzar O₂, H₂, CO i un ampli rang de gasos tòxics (NH₃, H₂S, SO₂, NO, NO₂, HCN,) essent, actualment, un sistema segur i molt pràctic. A la vegada, el fet de no ser un sensor d'alarmes és operatiu en continu sota condicions d'elevades concentracions d'amoníac.

3.1.2.2. COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS

Mètode d'anàlisi

L'anàlisi dels COVs s'ha realitzat per cromatografia de gasos (CG) emprant un detector d'ionització de flama (FID). La quantificació dels COVs es porta a terme

sobre el conjunt de COVs presents en les emissions gasoses i s'expressa com a $\text{mg C}_{\text{totals}} \cdot \text{m}^{-3}$, sense identificar ni quantificar cada compost per separat.

El cromatògraf i les condicions de l'anàlisi s'especifiquen a continuació:

- Cromatògraf: AutoSystem XL gas Chromatograph Perkin-Elmer instruments
- Columna: HP-INNOWAX (*Agilent Technologies*) de 30 metres de longitud, 0.25 mm de diàmetre intern i 0.25 μm d'espessor
- Condicions de l'anàlisi:
 - Gas portador: He 24.6 psi amb split 1:13
 - Detector: detector de ionització de flama (FID)
 - Temperatura de l'injector: 200°C
 - Temperatura del detector: 250°C
 - Rampa de temperatura del forn durant l'anàlisi:
 - Manteniment a 50°C durant 3 minuts
 - Rampa de 45°C/minut fins a 200°C
 - Manteniment a 200°C durant 6 minuts
 - Temps de l'anàlisi: 11.3 minuts
 - Volum d'injecció: 250 μl

Calibratge del mètode

El calibratge del mètode per l'anàlisi de COVs per CG es realitza mitjançant un gas patró, és a dir, un gas de concentració coneguda que s'utilitza per determinar la recta de resposta del mètode. El gas patró utilitzat ha estat n-hexà [Spigno *et al.*, 2003]. El procediment seguit a l'hora de calibrar el mètode és el següent:

1. Calcular els volums líquids d'hexà necessaris perquè, un cop introduïts i evaporats, en aquest cas, en un volum de 8.1 l d'aire net proporcionin el rang de concentració expressat en $\text{mg C} \cdot \text{m}^{-3}$ necessaris per calibrar el mètode. Per calcular aquest volum de gas patró s'utilitza la fórmula següent:

$$V_{gas\ patró} = X \cdot \left(\frac{PM_{gas\ patró} \cdot V_{aire}}{PM_{carboni} \cdot N \cdot p} \right) \quad (3.1)$$

On:

$V_{gas\ patró}$: volum de gas patró (μl)

X : concentració de gas patró en $\text{mg C}\cdot\text{m}^{-3}$ necessari per calibrar el mètode

$PM_{gas\ patró}$: pes molecular de l'hexà (mg)

$PM_{carboni}$: pes molecular del carboni (mg)

N : número d'àtoms de carboni que conté una molècula d'hexà

V_{aire} : volum d'aire on s'introduirà el gas patró líquid (m^3)

p : densitat de l'hexà ($\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)

A la Taula 3.2 es mostren els volums d'hexà líquid injectats en volums de 8.1 l d'aire net per obtenir un rang de concentració comprès entre 10 i 4000 $\text{mg C}\cdot\text{m}^{-3}$. Aquest rang s'escull perquè integra els valors de concentracions que habitualment es poden trobar en plantes de compostatge [Van Durme *et al.*, 1992].

Taula 3.2. Volums d'hexà injectats en un volum de 8.1 l d'aire net per obtenir un rang de concentració entre 10 i 4000 $\text{mg C}\cdot\text{m}^{-3}$.

μl d'hexà líquid injectat	$\text{mg C}\cdot\text{m}^{-3}$ obtinguts
0.2	13.71
0.4	27.41
0.7	47.97
1.0	68.53
1.5	102.7
8.0	548.2
15	1027
30	2055
60	4111

- Injectar, mitjançant un xeringa apta per a líquids, els volums líquids d'hexà calculats a l'interior d'una bossa Tedlar[®] plena d'aire net, equipada amb *septum* i de 8.1 l de capacitat.
- Esperar 5 minuts perquè l'hexà introduït s'evapori totalment.

4. Extreure una mostra de 250 μl de l'interior de la bossa Tedlar[®] mitjançant una xeringa apta per mostrejar gasos i immediatament analitzar-la al cromatògraf. Extreure tres mostres per a cada volum de líquid injectat, és a dir, per a cada concentració.
5. Omplir la bossa Tedlar[®] només amb aire net i extreure'n una mostra de 250 μl de l'interior i analitzar-la al cromatògraf. Així es pretén realitzar un blanc per determinar els $\text{mg C}\cdot\text{m}^{-3}$ presents inicialment en l'aire net de dins la bossa.
6. Repetir un total de 3 vegades els passos del 2 al 5.
7. A partir de l'anàlisi al cromatògraf, integrar i sumar les àrees dels pics obtinguts en cada cromatograma fent el promig de totes les repeticions.
8. Extreure el valor de l'àrea obtinguda en la mostra del blanc del sumatori de les àrees per a cada concentració. S'obté així el valor de l'àrea d'integració corresponent a cada concentració d'hexà expressada en $\text{mg C}\cdot\text{m}^{-3}$.
9. Construir la recta de calibratge relacionant les concentracions d'hexà expressades en $\text{mg C}\cdot\text{m}^{-3}$ amb les seves àrees d'integració corresponents. A la Figura 3.14 es mostra un exemple d'una de les rectes de calibratge construïdes.

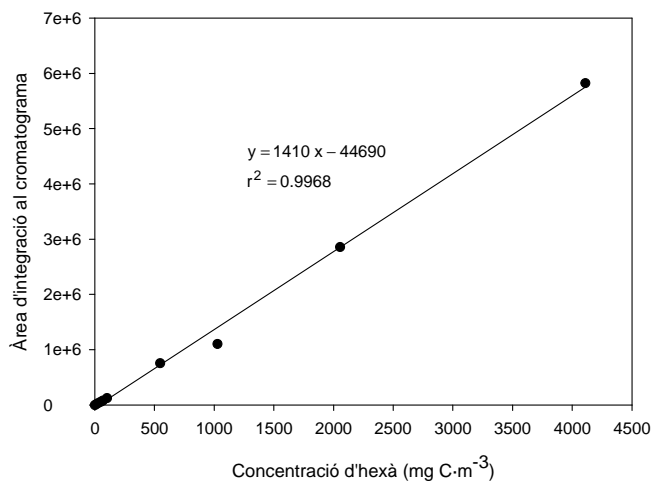


Figura 3.14. Recta de calibratge per l'anàlisi dels COVs per CG emprant hexà com a gas patró.

D'aquesta manera, a partir de l'anàlisi al cromatògraf d'una mostra gasosa s'obtenen un conjunt de pics el sumatori de les àrees dels quals es poden relacionar, mitjançant la recta patró obtinguda, amb la concentració expressada en $\text{mg C}\cdot\text{m}^{-3}$ del conjunt de compostos orgànics volàtils present en aquesta mostra. Si es pretenen analitzar diverses mostres periòdicament, és necessari repetir el calibratge de manera freqüent.

3.2. AMONIÒMETRE

3.2.1. MUNTATGE EXPERIMENTAL

A la Figura 3.15 es mostra un esquema del muntatge experimental de l'amoniòmetre i a la Figura 3.16 una imatge general del sistema.

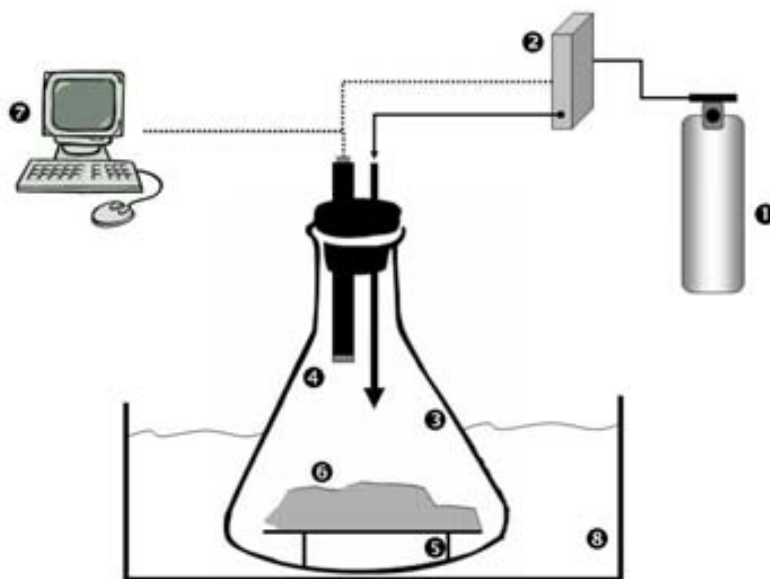


Figura 3.15. Esquema del muntatge experimental de l'amoniòmetre. 1) Ampolla d'amoniac 2) Mesurador / controlador digital de cabal màssic d'amoniac 3) Matrau de 500 ml 4) Sensor d'amoniac 5) Malla de suport perforada 6) Mostra de material 7) Ordenador personal 8) Bany amb termòstat.



Figura 3.16. Imatge de l'amoniòmetre al laboratori.

El muntatge experimental és un aparell anomenat amoniòmetre que permet caracteritzar el potencial o l'estat actual d'un material biofiltrant per ser emprat com a medi de rebliment per eliminar amoníac, tant pel que fa als fenòmens de degradació biològica d'amoníac com els de capacitat d'absorció i adsorció d'amoníac.

La base de funcionament de l'amoniòmetre és la d'una respirometria estàtica, però essent, en aquest cas, una tècnica que mesura els canvis de concentració d'amoníac en un espai d'aire dins d'un recipient tancat hermèticament i que conté una mostra de medi biofiltrant amb una humitat, volum i pes coneguts, en unes condicions de temperatura determinades.

El muntatge està format pels següents elements:

1. Mesurador/controlador digital de cabal màssic d'amoníac gas, model F-201C-RAA-11-E (Bronkhorst HI-TEC) amb les característiques especificades a la Taula 3.3.

Taula 3.3. Especificacions tècniques del mesurador/controlador màssic.

Precisió	
Rang de mesura	0.2-10 ml·min ⁻¹
Precisió	± 0.5% de la lectura
Condicions d'operació	
Pressió màxima de treball	64 bar
Pressió d'entrada	1 bar
Pressió de sortida	0-0.5 bar
Rang de temperatura	-10-70°C
Amb vàlvula de control normalment tancada	
Senyals	
Entrada	RS485 Flowbus
Sortida	RS485 Flowbus
Alimentació	
Subministrament d'energia	24 V
Font de subministrament	Bronkhorst HI-TEC

Aquest aparell permet mesurar i controlar tant el cabal com la massa d'amoníac introduïda en cada anàlisi.

2. Bombona d'amoníac gas (Carburos Metálicos) de puresa 99.9% i 50 l de capacitat amb un reductor de pressió.
3. Matrau erlenmeyer de 500 ml de capacitat, amb una malla perforada que sosté la mostra a analitzar. El matrau es manté tancat hermèticament mitjançant un tap de *septum* equipat amb el sensor d'amoníac i una entrada d'amoníac a través d'un tub de poliamida.
4. Sensor d'amoníac capacitiu AMT101 (Vaisala) que consta d'un equip detector AMT101 i d'un sensor capacitiu anomenat Ammonicap. Les especificacions tècniques de l'analitzador es resumeixen a la Taula 3.4.

El sensor *Ammonicap* és un sensor capacitiu que posseeix un polímer altament específic i sensible a l'amoníac. L'absorció d'amoníac canvia la permisivitat del material capacitiu i per tant, el valor de la capacitància varia. El cicle de mesura consisteix en l'absorció d'amoníac i aigua al film polimèric a baixa temperatura durant uns segons. Seguidament es calenta el sensor per elevar la seva temperatura, aquesta es manté i es produeix la desabsorció dels gasos. Es

refreda el sensor de nou fins la seva temperatura inicial. Els parells de valors capacitança/temperatura es mesuren durant els processos de calentament i refredament. Degut a la baixa difusió de l'amoníac, l'absorció d'aquest produeix una histèresi durant el cicle de mesura. Aquesta histèresi és proporcional a la quantitat d'amoníac present.

Taula 3.4. Especificacions tècniques de l'analitzador d'amoníac capacitiu AMT101.

Precisió	
Rang de mesura	0...1000 ppm _v
Precisió a 20°C	± (10 ppm _v + 20% de la lectura)
Temps de resposta t ₅₀ (0 → 1000 ppm _v)	< 90 s
Condicions d'operació	
Rang de temperatura	-40...+60°C
Rang d'humitat	0...100% HR sense condensació
Sortides	
Sortida analògica	4...20 mA o 0...20 mA
Sortides visuals	3 visors d'alarma lluminosos
Operació, nivell baix i nivell alt NH ₃	Verd, groc i vermell
General	
Subministrament d'energia	24 V
Consum d'energia	< 7.5 W

5. Bany de PVC amb un termòstat.
6. Ordenador personal equipat amb:
 - a. Software adequat per al control del mesurador/controlador màssic basat en Labview (FLOWDDE i FLOWVIEW),
 - b. Targeta PCL812PG i software adequat per adquirir i enregistrar la concentració d'amoníac en la fase gas en ppm_v als intervals de temps fixats. Ambdós programes ofereixen la visualització en continu i a temps real de les dades i generen llistats i gràfics que permeten el seguiment de l'evolució dels paràmetres durant els assaigs.
7. Accessoris del muntatge:
 - Vàlvula de bola HOKE d'acer inoxidable per obrir i/o tancar el pas de l'amoníac al sistema.
 - Filtre HOKE d'acer inoxidable per evitar que entrin elements no desitjats dins del mesurador màssic.

- Vàlvula antiretorn HOKE d'acer inoxidable per evitar que el flux d'amoníac retorni a l'interior del mesurador màssic.
- Tub de poliamida.

3.2.2. MÈTODE D'ANÀLISI

El procediment general de l'anàlisi es basa en aportar de manera descendent i discontinua un flux controlat d'amoníac pur mitjançant el mesurador/controlador digital a l'interior del matrau prèviament tarat on, dins un volum d'aire net s'hi disposa una quantitat de mostra de material biofiltrant condicionada. El condicionament de la mostra varia en funció del fenomen que es pretén estudiar (veure apartat 3.2.2.1).

Seguidament, es mesura i registra la disminució d'amoníac apreciada a la fase gas del sistema, en ppm_v, mitjançant el sensor d'amoníac. El registre es realitza a intervals de 15 segons durant un període aproximat de 10 hores per als experiments d'adsorció i absorció i de 24 hores per als experiments de degradació biològica. El procediment d'anàlisi d'aquestes mesures varia en funció del fenomen que es pretén estudiar (veure apartat 3.2.2.2).

L'assaig es porta a terme a l'interior d'un bany amb termòstat a una temperatura controlada de 25°C. Aquesta és una temperatura de compromís entre la temperatura representativa de treball dels sistemes de biofiltració en plantes de compostatge i la que no produeix condensació de vapor d'aigua a l'interior del sistema.

Un cop finalitzat el registre de dades, es procedeix al càlcul del volum d'aire disponible al matrau de la manera següent:

1. Fer una marca amb un retolador de vidre el coll del matrau fins al nivell on arriba el tap de *septum* amb el sensor d'amoníac.
2. Retirar el tap i pesar el matrau (W_f).

3. Omplir el matrau amb aigua destil·lada i Tween[®]20 en una concentració equivalent a 3 gotes per litre d'aigua. L'addició de Tween[®]20 pretén evitar la formació de bombolles i espuma. Deixar reposar la mostra durant aproximadament 2 hores i colpejar de tant en tant, amb una peça de goma per tal de forçar la sortida de l'aire que queda retingut al material. Acabar d'omplir el matrau enrasant fins a la marca realitzada anteriorment al coll i pesar (W_{tw}).
4. Assumint que la densitat de la solució aquosa del Tween[®]20 és de $1\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, el volum d'aire disponible per als microorganismes es calcula com:

$$V_{aire} = (W_{tw} - W_f) \cdot \frac{1\text{ml}}{1\text{g}} \quad (3.2)$$

On:

V_{aire} : volum d'aire disponible per als microorganismes (ml)

W_{tw} : pes del matrau ple d'aigua amb Tween[®]20 (g)

W_f : pes final després de l'assaig (g)

5. Calcular el pes total de la mostra sobre el que es realitza l'assaig com:

$$W_m = W_0 - W_t \quad (3.3)$$

On:

W_m : pes total de la mostra (g)

W_0 : pes inicial del matrau amb la mostra (g)

W_t : tara del matrau (g)

Seguint aquesta metodologia s'han realitzat experiments de:

- Adsorció d'amoníac
- Absorció d'amoníac
- Combinació adsorció/absorció d'amoníac
- Degradació biològica d'amoníac

Aquests experiments s'han portat a terme utilitzant cinc materials orgànics de reblliment diferents i que habitualment s'utilitzen en biofiltres de plantes de compostatge. Els materials biofiltrants estudiats són el compost, la fibra de coco, l'escorça, la poda i la torba, tots ells procedents de biofiltres industrials operatius en plantes de tractament de residus.

La preparació prèvia als assaigs de les mostres de material biofiltrant, és a dir el condicionament d'aquestes, així com el procediment concret de l'anàlisi varien en funció del fenomen que es pretén estudiar (adsorció, absorció, combinació adsorció/absorció o degradació biològica d'amoniac). Tot seguit es descriu el condicionament i el procediment concret per a cada anàlisi.

3.2.2.1. CONDICIONAMENT DE LES MOSTRES

A la Taula 3.5 es mostra un resum del condicionament previ a la realització dels assaigs i la finalitat d'aquest depenent del fenomen fisicoquímic o biològic d'eliminació d'amoniac que es pretenia estudiar.

Taula 3.5. Condicionaments previs de les mostres a la realització dels assaigs i finalitat d'aquests.

Fenomen estudiat:	Condicionament de la mostra	Finalitat del condicionament
ADSORCIÓ	1) Assecat a 105°C fins a pes constant	1) Assegurar que el material té un 0% d'humitat i es comporti com un adsorbent d'amoniac. Esterilitzar el material
ABSORCIÓ	1) Esterilització 2) Addició d'aigua desionitzada fins a la humitat equivalent a la màxima capacitat de saturació del material (%MCS)	1) Evitar l'eliminació d'amoniac per fenòmens de degradació biològica 2) Assegurar que la porositat del material resta plena d'aigua i evitar així l'adsorció directe de l'amoniac a la superfície del material per tal que es comporti predominantment com un absorbent d'amoniac
COMBINACIÓ ADSORCIÓ/ ABSORCIÓ	1) Esterilització 2) Addició d'aigua desionitzada fins assolir diferents rangs d'humitat (%H): 0% <%H<%MCS	1) Evitar l'eliminació d'amoniac per fenòmens de degradació biològica 2) Abastar un rang d'humitat ampli per estudiar en cada cas si el comportament predominant és el d'un adsorbidor o absorbidor d'amoniac
DEGRADACIÓ BIOLÒGICA	1) Assolir un contingut d'humitat òptim per a l'activitat dels microorganismes (50-70%)	1) Evitar problemes d'inhibició de l'activitat microbiana degut a l'excés/manca d'humitat

Procediment d'esterilització

L'esterilització del medi biofiltrant es porta a terme mitjançant l'aplicació d'azida sòdica (Scharlau), un inhibidor de la respiració, al 10% en pes de la mostra. L'aplicació compren els següent apartats:

1. Pesar una quantitat d'azida sòdica igual al 10% en pes de la mostra que es pretén inocular.
2. Dissoldre l'azida pesada amb una quantitat suficient d'aigua com per humitejar tot el material a inocular i sense que aquest presenti un excés d'humitat.
3. Introduir la solució d'azida a l'interior d'un envàs amb un aplicador en esprai i inocular la mostra procurant que la solució entri en contacte amb tot el material barrejant contínuament la mescla.
4. Deixar reposar el material inoculat en un recipient hermètic durant 24 hores.

Per conèixer la concentració d'azida necessària per garantir l'esterilització del material biofiltrant, s'han realitzat prèviament diferents aplicacions de dosis d'azida en diversos composts seguides de la determinació de l'índex respiromètric (IR) del material (Taula 3.6). L'IR permet determinar el nivell d'activitat biològica d'un material mitjançant la mesura de la velocitat de consum d'oxigen dels microorganismes presents en una mostra en unes condicions d'assaig determinades [Barrena, 2006].

Taula 3.6. Influència de la dosi d'azida aplicada a diferents compost sobre l'IR del material.

Material	Dosi d'azida (% en pes)	Temps de repòs (h)	IR (mg O ₂ ·g ⁻¹ MO·h ⁻¹)
Compost 1	0	0	1.37
	0.02	0	0.80
	0.2	0	0.46
Compost 2	0	0	1.09
	2	0	0.34
Compost 3	0	0	1.14
	20	0	0.34
	10	24	0.11
Compost biofiltre	0	0	0.59
	10	48	0.10
Compost sec i humitejat	0	0	0.13

MO: matèria orgànica

Segons els resultats de la Taula 3.6, es comprova com l'aplicació d'azida disminueix clarament els IR dels materials. A la vegada, per concentracions d'azida entre 0.2 i 2% en pes l'augment de la dosi provoca una major reducció de l'IR, mentre que no es detecten diferències en l'IR al aplicar una dosi del 2% o del 20%. Al mateix temps, tots els assaigs amb el compost 1 i 2 obtenen IR excessius per considerar el material com esterilitzat.

És possible que la incubació de les mostres amb oxigen per determinar l'IR just després de l'aplicació de l'azida provoqui la reactivació de l'activitat dels microorganismes. Així, s'opta per deixar un temps de repòs entre l'aplicació de l'azida i la mesura de l'IR, durant aquest període es manté el compost inoculat amb azida en un recipient hermètic. S'observa com d'aquesta manera l'IR experimenta un descens significatiu, que és semblant tant si el període de repòs és de 24 com de 48 hores.

Per comprovar si aquests IR ($0.10 - 0.11 \text{ mg O}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{MO} \cdot \text{h}^{-1}$) es poden considerar com a correctes en termes d'esterilització del material, es realitza un blanc de la respirometria amb aigua desionitzada per detectar possibles errors en la lectura del consum d'oxigen. Els errors es poden donar per fluctuacions en la temperatura dels banys d'aigua, fluctuacions en el voltatge, per absorció de l'oxigen en l'aigua i per altres factors no atribuïbles a l'estabilitat del compost. Es comprova que la pendent del blanc (entre -0.01 i -0.02), és superior a la detectada en les anàlisis amb un 10% d'azida (entre -0.001 i -0.006). Una altra comprovació de la correcta esterilització del material s'efectua determinant l'IR d'un compost assecat a 105°C durant 24 hores, per tant sense cap tipus d'activitat biològica, i posteriorment humitejat. Tal com indica la Taula 3.6, s'obté un IR semblant a l'aconseguit amb una dosi d'azida del 10% seguida d'un període de repòs.

Per tant, s'opta per aplicar una dosi d'azida del 10% en pes i deixar reposar la mostra durant 24 hores. A la vegada, per a cada assaig d'absorció i combinació adsorció/absorció realitzat s'ha comprovat, mitjançant la mesura de l'índex respiromètric, que l'esterilització del material era efectiva.

Procediment d'addició d'aigua desionitzada:

L'addició d'aigua desionitzada als medis de rebliment comprèn les fases següents:

1. Dipositar una mostra representativa de material (200 g) sobre una malla perforada.
2. Aportar aigua desionitzada mitjançant un aplicador en esprai.
3. Procurar que l'aigua entri en contacte amb tot el material de manera homogènia fins assolir el rang d'humitat desitjat. En el cas dels experiments d'adsorció, aquest ha de ser equivalent a l'obtingut quan el material assoleix la seva màxima capacitat de saturació, és a dir, quan la porositat del material resta plena d'aigua i aquesta drena lliurement per sota de la malla de suport perforada.

3.2.2.2. PROCEDIMENT D'ANÀLISI

Experiments d'adsorció, d'absorció i combinació adsorció – absorció

S'introdueixen entre 10 i 20 g de mostra condicionada a l'interior del matrau. Seguidament s'aporta una quantitat de massa d'amoníac gas coneguda mitjançant el mesurador/controlador digital. Amb el sensor d'amoníac es procedeix al monitoratge de la disminució d'amoníac en la fase gas del sistema fins assolir-se pràcticament una situació d'equilibri entre la fase gas i la fase sòlida de la mostra, és a dir, fins que la concentració d'amoníac en la fase gas sembli romandre constant. Durant un mateix assaig, es porten a terme discontinuament diverses aportacions d'amoníac per tal d'obtenir diferents situacions d'equilibri entre ambdues fases. A la Figura 3.17 es mostra un assaig d'absorció emprant poda com a material biofiltrant on s'han realitzat 15 aportacions d'amoníac.

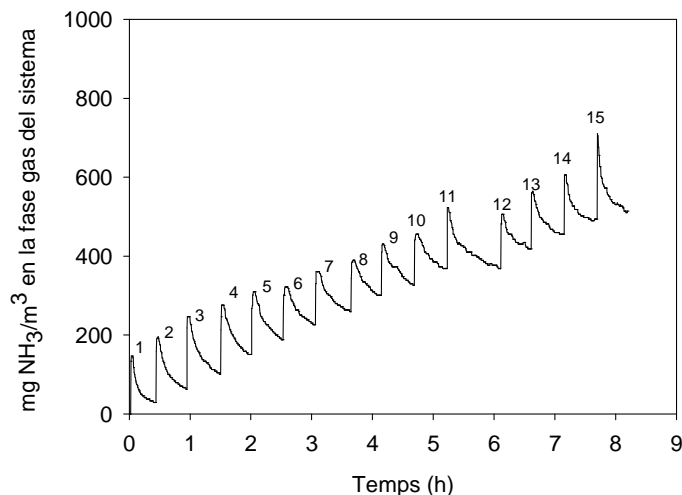


Figura 3.17. Disminució de la concentració d'amoníac en la fase gas del sistema en funció del temps per 15 aportacions discontinües d'amoníac en un assaig d'absorció amb poda.

Per evitar situacions d'incertesa on no s'hagin assolit les condicions completes d'equilibri, s'ajusta la corba de disminució d'amoníac respecte el temps de cada aportació segons l'equació 3.4, que permet estimar el valor de la concentració d'amoníac en la fase gas a l'equilibri.

$$f = \frac{a \cdot t^d}{b + t^d} \quad (3.4)$$

On:

f: concentració d'amoníac en la fase gas del sistema

a: concentració d'amoníac en la fase gas del sistema a l'equilibri

t: temps d'assaig

b: paràmetre d'ajust

d: paràmetre d'ajust

A la Figura 3.18 es mostra l'ajust obtingut en el cas de l'aportació número 11 del citat assaig d'absorció (Figura 3.17) amb poda com a material biofiltrant.

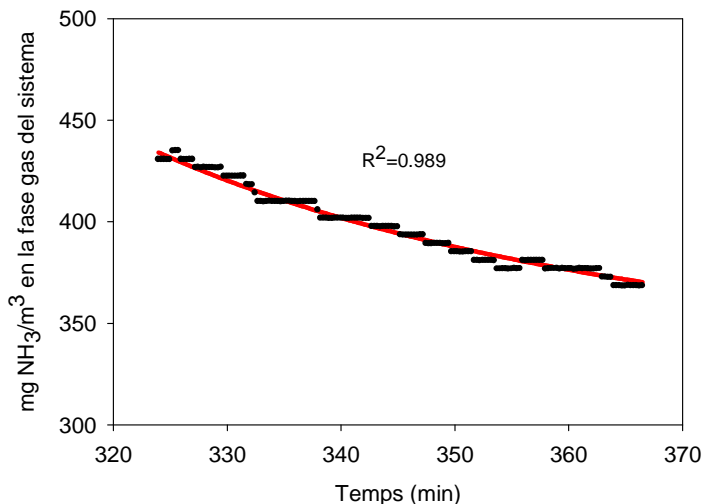


Figura 3.18. Disminució de la concentració d'amoniac en la fase gas del sistema en funció del temps per a una aportació d'amoniac en l'assaig d'absorció amb poda com a material biofiltrant. Corba d'ajust obtinguda per determinar la concentració d'amoniac en la fase gas a l'equilibri.

D'aquesta manera, per a cada situació d'equilibri es coneix la massa d'amoniac aportada (gràcies al mesurador/controlador digital utilitzat) i la concentració estimada d'amoniac en la fase gas, dades que permeten calcular la quantitat d'amoniac a l'equilibri absorbida o adsorbida en la fase sòlida.

Representant gràficament la concentració d'amoniac retinguda en la fase sòlida del material envers la concentració d'amoniac en la fase gas en cada situació d'equilibri, s'obtenen les equacions que descriuen els equilibris dels processos d'adsorció, absorció o combinació adsorció/absorció depenent de l'assaig realitzat (veure apartats 3.2.3.1 i 3.2.3.2).

Experiments de degradació biològica

S'introdueixen entre 10 i 20 g de mostra condicionada a l'interior del matrau. Seguidament, s'aporta una quantitat d'amoníac gas mitjançant el mesurador/controlador digital i es procedeix al monitoratge de la disminució d'amoníac en la fase gas del sistema fins assolir-se pràcticament una situació d'equilibri entre la fase gas i la mostra sòlida, és a dir, fins que la concentració d'amoníac en la fase gas sembli romandre constant. A partir d'aquest moment, on els fenòmens fisicoquímics d'eliminació d'amoníac ja no són significatius, es considera que la disminució de la concentració d'amoníac en la fase gas observada es deu predominantment al consum d'amoníac per part de la població microbiana present a la mostra.

De la mateixa manera que en els experiments d'adsorció, absorció i combinació adsorció/absorció, s'ajusta la corba de disminució d'amoníac respecte el temps segons l'equació 3.4 que permet estimar el valor de la concentració d'amoníac en la fase gas a l'equilibri i així determinar el temps a partir del qual es pot començar a mesurar l'activitat biològica. La representació gràfica de la disminució d'amoníac en funció del temps a partir d'aquest punt, permet calcular la velocitat de consum d'amoníac mitjançant la pendent d'un segment lineal del gràfic (veure apartat 3.2.3.3).

Les concentracions d'amoníac a l'equilibri a les quals s'ha determinat la velocitat de consum s'han escollit en funció de les condicions d'operació habituals dels biofiltres d'on han estat mostrejats els materials estudiats. En el cas de la poda i la torba, addicionalment, s'han determinat velocitats de degradació per a diferents concentracions d'amoníac lliure al material (veure apartat 3.2.3.3), considerat com a principal responsable de la inhibició de l'activitat nitrificant [Baquerizo *et al.*, 2005; Villaverde *et al.*, 1997].

Paral·lelament a cada assaig de degradació biològica, per tal de comprovar que la mesura de consum d'amoníac resulta de l'activitat biològica del material sense interferències dels mecanismes fisicoquímics, es porten a terme experiments blancs

seguint la metodologia dels assaigs de biodegradació però amb material esterilitzat amb azida sòdica al 10% en pes. Tal i com indica la Figura 3.19 en el cas concret del compost, en tots els experiments blancs realitzats s'ha observat com la concentració d'amoníac en la fase gas es mantenia constant una vegada assolida la situació d'equilibri fisicoquímic. Contràriament, en el cas dels assaigs de biodegradació, s'apreciava una disminució d'amoníac que era resultat exclusiu, per tant, de l'activitat microbiana.

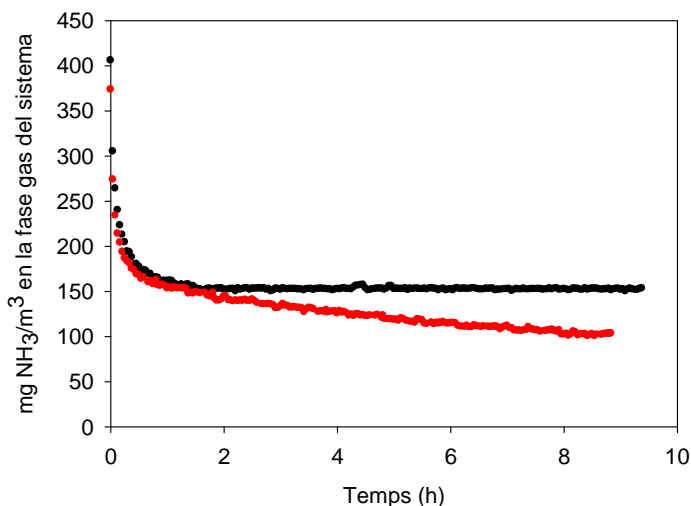


Figura 3.19. Disminució de la concentració d'amoníac en la fase gas del sistema en funció del temps per a una mostra esterilitzada de compost (cercles negres) i una mostra del mateix material no esterilitzada (cercles vermells).

3.2.3. ANÀLISI DE DADES I CÀLCULS

Els ajusts i els paràmetres d'equilibri dels models presentats s'han obtingut mitjançant el software SigmaPlot versió 8.0 per Windows (SPSS Inc. 2002).

3.2.3.1. EXPERIMENTS D'ADSORCIÓ

En el cas dels experiments d'adsorció, la representació gràfica de les situacions d'equilibri entre les concentracions d'amoníac a la fase gas i a la sòlida s'han ajustat a les isoterms descrites pels models de Langmuir (equació 3.5) i Freundlich (equació 3.6), ja que aquests són els models més utilitzats per descriure els fenòmens d'adsorció en processos de biofiltració (veure apartat 1.3).

$$C_s = \frac{C_{sm} \cdot K_L \cdot C_i}{1 + K_L \cdot C_i} \quad (3.5)$$

On:

C_s : concentració d'amoníac adsorbit al sòlid ($\text{mg NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ medi sec)

C_{sm} : capacitat màxima d'adsorció ($\text{mg NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ medi sec)

C_i : concentració d'amoníac en la fase gas ($\text{mg NH}_3 \cdot \text{m}^{-3}$)

K_L : constant d'adsorció de Langmuir ($\text{m}^3 \cdot \text{mg}^{-1} \text{NH}_3$)

$$C_s = K_F \cdot C_i^n \quad (3.6)$$

On:

K_F : constant empírica de Freundlich ($[(\text{mg NH}_3)^{1-n} (\text{m}^3)^n] \cdot \text{g}^{-1}$ medi sec)

n : exponent de la isoterma de Freundlich (adimensional)

3.2.3.2. EXPERIMENTS D'ABSORCIÓ

En el cas dels experiments d'absorció, a conseqüència de la relació pràcticament lineal observada a l'equilibri entre la concentració d'amoníac en la fase gas i la fase sòlida (predominantment aquosa degut a que el material està saturat d'aigua), s'han ajustat les dades obtingudes a la llei de Henry (equació 3.7). D'aquesta manera, s'ha determinat la constant de partició, o constant de proporcionalitat de Henry, per a cada material estudiat.

$$K_H = \frac{C_i}{C_L} \quad (3.7)$$

On:

K_H : constant de la llei de Henry (adimensional)

C_L : concentració d'amoniac en la fase aquosa ($\text{mg NH}_3 \cdot \text{m}^{-3}$ aigua)

3.2.3.3. EXPERIMENTS DE DEGRADACIÓ BIOLÒGICA

Determinació de la velocitat de consum d'amoniac

Mitjançant la representació gràfica de la disminució d'amoniac en la fase gas en funció del temps obtinguda després d'assolir-se l'equilibri fisicoquímic, se selecciona un segment lineal (que abasti com a mínim una reducció de la concentració d'amoniac entre 25 i 50 ppm_v) per calcular-ne el pendent (Figura 3.1).

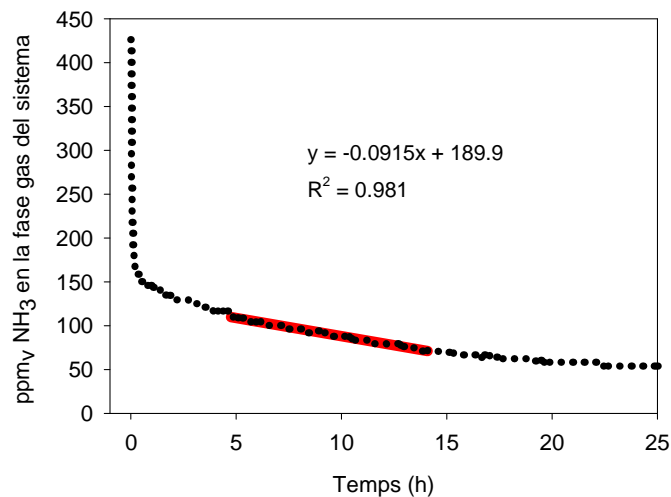


Figura 3.20. Disminució de la concentració d'amoniac en la fase gas en funció del temps i determinació de la pendent a partir de l'equilibri fisicoquímic en un assaig de biodegradació d'amoniac amb poda com a material biofiltrant.

La velocitat de biodegradació d'amoníac (VBA) es calcula a partir de l'equació 3.8 i s'expressa en mil·ligrams d'amoníac consumits per quilogram de medi biofiltrant i dia.

$$VBA = \frac{V \cdot P \cdot 17 \cdot s \cdot 24}{R \cdot T \cdot W_m \cdot 10^6} \quad (3.8)$$

On:

VBA: velocitat de biodegradació d'amoníac (mg NH₃·Kg⁻¹medi·d⁻¹)

V: volum d'aire al matrau (ml)

P: pressió atmosfèrica (atm)

17: pes molecular de l'amoníac (g)

s: pendent del canvi de concentració d'amoníac en funció del temps (ppm_v·h⁻¹)

24: factor de conversió de dies a hores

R: constant dels gasos ideals (0.08206 l·atm·mol⁻¹·K⁻¹)

T: temperatura (K)

W_m: massa de medi biofiltrant (g)

10⁶: factor de conversió de ppm_v a valor absolut

Determinació de la concentració d'amoníac lliure al medi

En el cas de la poda i la torba s'han determinat les VBA a diferents concentracions d'amoníac lliure al medi per tal de definir les condicions d'inhibició de l'activitat nitrificant per aquest compost.

Els experiments s'han portat a terme amb els materials a elevats continguts d'humitat. D'aquesta manera s'ha considerat que, com a situació més desfavorable, l'amoníac subministrat resta disponible principalment a la fase aquosa del medi, estimant així la concentració d'amoníac en aquesta fase mitjançant la constant de partició obtinguda a la màxima capacitat de saturació de cada material (veure apartat 3.2.3.2). Al mateix temps, per calcular la concentració d'amoníac lliure al medi s'ha tingut en compte la relació d'equilibri entre l'amoníac i l'amoni a un pH i temperatura determinats, tal i com indica l'equació 3.9 i 3.10 [Weckhuysen *et al.*, 1994].

$$[NH_3] = \frac{17}{14} \cdot \frac{[N-NH_4^+] \cdot 10^{pH}}{\frac{K_b}{K_w} + 10^{pH}} \quad (3.9)$$

$$\frac{K_b}{K_w} = e^{\left(\frac{6344}{273+T}\right)} \quad (3.10)$$

On:

$[NH_3]$: concentració d'amoníac lliure al medi ($\text{mg NH}_3 \cdot \text{l}^{-1}$)

17 i 14: pesos moleculars de l'amoníac i del nitrogen respectivament (g)

$[N-NH_4^+]$: concentració de nitrogen amoniacal al medi considerant la constant de proporcionalitat de la llei de Henry del material analitzat ($\text{mg N-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$)

pH : pH del medi

K_b i K_w : constant d'ionització de l'amoníac i de l'aigua respectivament

T : temperatura (298K)

3.2.4. RESUM DELS ASSAIGS REALITZATS AMB L'AMONIÒMETRE

A la Taula 3.7 es mostra un resum dels fenòmens estudiats mitjançant l'amoníòmetre i la metodologia empleada en cada cas. Per a cada assaig s'han realitzat diverses repeticions observant-se un error inferior al 10% per a cada paràmetre determinat.

Taula 3.7. Taula resum dels fenòmens estudiats i experiments realitzats emprant l'amoniòmetre.

Fenomen estudiat	Material biofiltrant	Condicionament mostra (apartat 3.2.2.1)	Procediment d'anàlisi (apartat 3.2.2.2)	Càlculs / ajust (apartat 3.2.3)
ADSORCIÓ	Compost	Assecat a 105°C fins a pes constant	Aportació reiterativa i discontinua de diferents quantitats conegudes d'amoniac gas Monitoratge de la caiguda d'amoniac en la fase gas per cada aportació fins assolir la situació d'equilibri entre la concentració d'amoniac en la fase gas i la sòlida	Langmuir Freundlich
ABSORCIÓ	Fibra de coco Escorça	Esterilització i addició d'aigua desionitzada fins a la màxima capacitat de saturació del material		Llei de Henry
COMBINACIÓ ADSORCIÓ/ ABSORCIÓ	Poda Torba	Esterilització i addició d'aigua desionitzada fins assolir diferents rangs d'humitat		-
DEGRADACIÓ BIOLÒGICA A una concentració de substrat determinada A diferents concentracions de substrat	Compost Fibra de coco Escorça Poda Torba Poda Torba	Assolir un contingut d'humitat òptim per l'activitat dels microorganismes	Aportació d'amoniac gas i monitoratge de la caiguda d'amoniac en la fase gas fins assolir la situació d'equilibri fisicoquímic Mesura de la velocitat lineal de disminució d'amoniac en la fase gas	Velocitat de biodegradació d'amoniac (VBA)

4. ARTICLES PUBLICATS

4.1. *Article I*

Pagans E, Barrena R, Font X, Sánchez A. 2006. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependency on process temperature. Chemosphere 62, 1534-1542.



ELSEVIER

Chemosphere 62 (2006) 1534–1542

CHEMOSPHERE

www.elsevier.com/locate/chemosphere

Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependency on process temperature

Estela Pagans, Raquel Barrena, Xavier Font, Antoni Sánchez *

Escola Universitària Politècnica del Medi Ambient, Universitat Autònoma de Barcelona, Rbla Pompeu Fabra 1, 08100 Mollet del Vallès (Barcelona), Spain

Received 18 February 2005; received in revised form 20 June 2005; accepted 23 June 2005
Available online 8 August 2005

Abstract

Ammonia emissions were quantified for the laboratory-scale composting of three typical organic wastes with medium nitrogen content: organic fraction of municipal solid wastes, raw sludge and anaerobically digested sludge; and the composting of two wastes with high nitrogen content: animal by-products from slaughterhouses and partially hydrolysed hair from the leather industry. All the wastes were mixed with the proper amount of bulking agent. Ammonia emitted in the composting of the five wastes investigated revealed a strong dependence on temperature, with a distinct pattern found in ammonia emissions for each waste in the thermophilic first stage of composting (exponential increase of ammonia emitted when increasing temperature) than that of the mesophilic final stage (linear increase of ammonia emissions when increasing temperature). As composting needs high temperatures to ensure the sanitisation of compost and ammonia emissions are one of the main environmental impacts associated to composting and responsible for obtaining compost with a low agronomical quality, it is proposed that sanitisation is conducted after the first stage in large-scale composting facilities by a proper temperature control.

Capsule: Ammonia emission pattern and correlation with process temperature are presented for the composting process of different organic wastes.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Ammonia emissions; Composting; Organic wastes; Process temperature; Sanitisation

1. Introduction

In recent years, composting has been presented as an environmental friendly and sustainable alternative to manage and recycle organic solid wastes, with the aim of obtaining a quality organic product, known as compost, to be used as organic amendment in agriculture.

Composting presents, however, some associated environmental impacts, being the generation of polluted or odorous gaseous emissions one of the major concerns in developed countries (Haug, 1993).

Ammonia is one of the main compounds responsible for generation of offensive odours and atmospheric pollution when composting organic wastes with high nitrogen content. Although the detection and recognition thresholds for ammonia are relatively high (17 ppmv and 37 ppmv respectively, Busca and Pistorino, 2003) ammonia gas is the main compound found in exhaust gases from composting, except for carbon dioxide

* Corresponding author. Tel.: +34 93 5796784; fax: +34 93 5796785.

E-mail address: asanchez@eupma.uab.es (A. Sánchez).

(Beck-Friis et al., 2001), in concentrations well over the threshold limit (Elwell et al., 2002; Hong and Park, 2004). Ammonia gas can cause adverse effects on vegetation and can be converted to N_2O , a powerful greenhouse gas (Krupa, 2003).

Ammonia emissions from several sources such as livestock production (Dore et al., 2004; Scholtens et al., 2004), manure application to soil (Webb, 2001), fertilizer utilization (Sommer et al., 2004) and other industrial sources (Sutton et al., 2000) have been extensively studied. Additionally, ammonia abatement by means of different techniques based on adsorption, absorption and biological processes is also well documented in literature, being biofiltration one of the options more widely reported (Liang et al., 2000; Sheridan et al., 2002).

However, except for animal manures, there is a lack of knowledge about the ammonia emissions from composting, especially when organic wastes of different biochemical composition are considered. A few studies conducted on the ammonia emissions derived from the composting process have concluded that temperature, pH, and initial ammonium content are the most important parameters affecting the amount of nitrogen emitted as ammonia, since high temperature and pH favour ammonia volatilization by displacing NH_4^+/NH_3 equilibrium to ammonia. Simultaneously, it is widely reported that high temperature inhibit the nitrification process (Grunditz and Dalhammar, 2001), and thereby, the possibility for ammonia volatilization is high. Thus, Beck-Friis et al. (2001) observed that ammonia emissions started when thermophilic temperatures ($>45^\circ C$) and high pH (about 9) coexist in the compost environment, resulting in a total loss of nitrogen within 24–33% of the initial nitrogen content. Similarly, Cronje et al. (2002) determined that the nitrogen losses for organic mixtures with an initial pH < 6.2 were below 4% of the initial nitrogen content. Nevertheless, it must be emphasized that pH control is in practice very difficult during a composting process, whereas temperature control can be conducted once the sanitisation requirements are fulfilled (US Environmental Protection Agency, 1995; European Commission, 2001). In other works, the strategy of using an intermittent aeration are tested and proved to be effective in decreasing the ammonia emissions (Elwell et al., 2002), however, this causes an oxygen limitation in the aerobic process and a loss of biological activity.

The objectives of this work are: (i) to determine the ammonia emissions in the composting process of three typically composted wastes: organic fraction of municipal solid wastes, dewatered raw sludge and anaerobically digested sludge and two organic wastes selected because of its extremely high nitrogen content: animal by-products from slaughterhouses and hydrolysed hair from the leather production industry, (ii) to correlate

the ammonia emissions with the process temperature, especially the distinction between the mesophilic and thermophilic temperature ranges, which are of crucial interest in the sanitisation of the final compost, (iii) to establish a qualitative pattern of temperature control in the composting process in order to minimise the ammonia emissions and therefore, to reduce the environmental impact associated and to improve the agronomical quality of compost.

2. Materials and methods

2.1. Composted wastes

Five organic wastes were used in the composting experiments: source-separated organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) obtained from the composting plant of Jorba (Barcelona, Spain); dewatered raw sludge (RS) a mixture of primary and activated sludge from the urban wastewater treatment plant of La Garriga (Barcelona, Spain); dewatered anaerobically digested sludge (ADS) from the urban wastewater treatment plant of La Llagosta (Barcelona, Spain); animal by-products (AP) consisting of slaughterhouse wastes composed of rejected pieces of rabbit and chicken (mainly viscera, feather and other organs) obtained from the composting plant of Jorba (Barcelona, Spain); and partially hydrolysed hair (HH) from a factory specialized in leather production from cow skins in Igualada (Barcelona, Spain). Table 1 presents the main initial characteristics of the composted mixtures. OFMSW and AP were composted as they were obtained, since its initial characteristics were appropriate for composting (Table 1). In the case of wastewater sludge (RS and ADS) wood chips from a local carpentry were used as inert bulking agent in a volumetric ratio 1:1 (bulking agent:sludge), which was previously found as optimal for sludge composting (Gea et al., 2003). The main function of bulking agent was to provide an adequate porosity to sludge, and it was not substantially degraded under laboratory composting conditions. HH was mixed with RS (1:1 weight ratio) to act as inoculum in the composting process since in previous experiments with HH alone (data not shown) there was no composting activity probably due to the strong chemical treatment applied to cow skins to remove and hydrolyse hair. This mixture HH:RS were then mixed with wood chips in a volumetric ratio 1:1.

2.2. Composting experiments

All wastes were composted in a 30-l laboratory reactor. A scheme of the composting reactor is shown in Fig. 1. Air was supplied to the reactor by a suction-type blower (air flow 51 min^{-1}) to maintain the oxygen

Table 1
Initial characteristics of the different waste mixtures composted

Parameter	OFMSW	RS	ADS	AP	HH
Moisture (%)	46.7	61.8	62.4	55.0	55.4
Dry matter (%)	53.3	38.2	37.6	45.0	44.6
Organic matter (% dry basis)	67.3	57.7	52.5	69.1	60.1
N-Kjeldhal (% dry basis)	2.2	2.5	2.6	4.3	6.1
N – NH ₄ ⁺ (% dry basis)	0.21	0.47	0.66	0.54	0.30
C/N ratio	17	13	11	8.8	5.4
PH	6.1	7.1	7.6	8.0	8.2
Electrical conductivity (mS cm ⁻¹)	3.0	1.8	2.1	5.6	3.4
Respiration index (mg O ₂ g ⁻¹ organic matter h ⁻¹)	3.82	6.68	3.74	4.74	3.22

OFMSW: Organic fraction of municipal solid waste; RS: Raw sludge; ADS: Anaerobically digested sludge; AP: Animal by-products; HH: Hydrolysed hair.

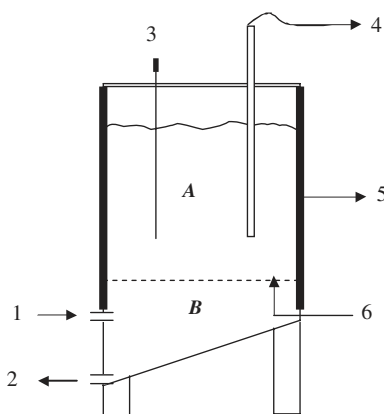


Fig. 1. Scheme of the composting reactor. 1—Air inlet, 2—Leachates outlet, 3—Temperature probe, 4—Air pump to oxygen and ammonia sensors, 5—Thermal insulation, 6—Perforated plate, A—Composting volume, B—Leachates collection and air supply.

content in the composting material over 10%. Oxygen content in the composting material was measured with an oxygen sensor (Sensox, Sensotran, Spain). Ammonia concentrations of the exhaust gas from the composting reactor were measured online by an electrochemical gas sensor (Bionics Instrument Co, Tokyo, Japan). Temperatures of the composting materials were monitored during the composting period using a Pt-100 sensor located at the centre of the composter since the variability of temperature values at different positions of the composter was within the range of 5–10% (Gea et al., 2004). All the values were displayed and recorded with a personal computer every 30 min. Moisture content was initially adjusted and maintained between 40% and 60% during all the experiments (adding tap water when necessary), since it is considered optimal for composting (Haug, 1993).

Two replications for each waste were conducted. Results presented in this paper correspond to one replication. Differences of ammonia emissions and temperature profiles between composting replications were in the range of 10–20%. Composting experiments were finished when either composting temperature was near ambient temperature (<30 °C) or ammonia emissions were low (<50 mg NH₃ m⁻³).

2.3. Analytical methods

Moisture content, dry matter content, organic matter content, N-Kjeldhal, carbon content, C/N ratio, pH and electrical conductivity were determined according to the standard procedures (US Department of Agriculture and US Composting Council, 2001). The composter material was manually homogenized prior to sampling and a representative portion of the material (1 l) was used as a sample for analytical determinations.

Respiration index was determined using a static respirometer based on the model previously described by Iannotti et al. (1993) and following the modifications and recommendations given by the US Department of Agriculture and US Composting Council (2001). Values of respiration index are expressed as mg of oxygen consumed g⁻¹ organic matter h⁻¹ and are presented as an average of three replicates.

3. Results and discussion

3.1. Composting experiments

Five organic wastes were composted at laboratory-scale under controlled conditions. The wastes were selected according to the following criterion: a first group of wastes consisting of OFMSW, RS and ADS as the most commonly processed wastes in composting plants, with a medium-to-low nitrogen content from 2% to 3% and a C/N ratio from 10 to 20 (Table 1); and a second

group of wastes composed of AP and HH selected by their high nitrogen content (4–7%) and a low C/N ratio (5–10), for which composting appears as a sustainable and environmentally friendly management technology, since nowadays these wastes are being landfilled or incinerated.

Temperature profiles for the five wastes composted are presented in Figs. 2A–6A. In the case of OFMSW, RS and ADS the thermophilic range (initial stage) of temperatures was quickly achieved and maintained for 3–5 days (Figs. 2A–4A, respectively). This period was followed by a mesophilic maturation phase (final stage), which corresponded to a typical composting temperature profile at laboratory-scale. In the case of AP and HH, the thermophilic phase was longer (Figs. 5A and 6A). This was probably due to the combination of organic compounds found in these wastes, in which organic matter is mainly composed of easily degradable and energetic compounds such as protein and fats, and large amounts of organic nitrogen are available.

In any case, it is clear that the characteristics of the wastes composted and the temperature profiles obtained indicate that composting is a suitable technology to treat these wastes and to recycle them into stabilised and san-

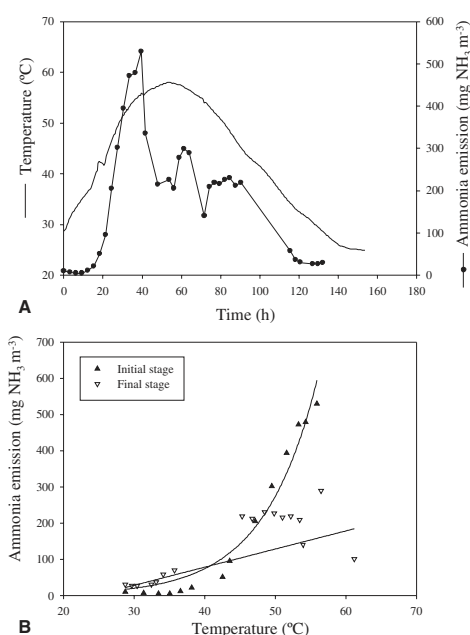


Fig. 2. Evolution of ammonia emissions and temperature in the composting of organic fraction of municipal solid waste. (A) Evolution during composting time. (B) Correlation ammonia emissions vs. temperature.

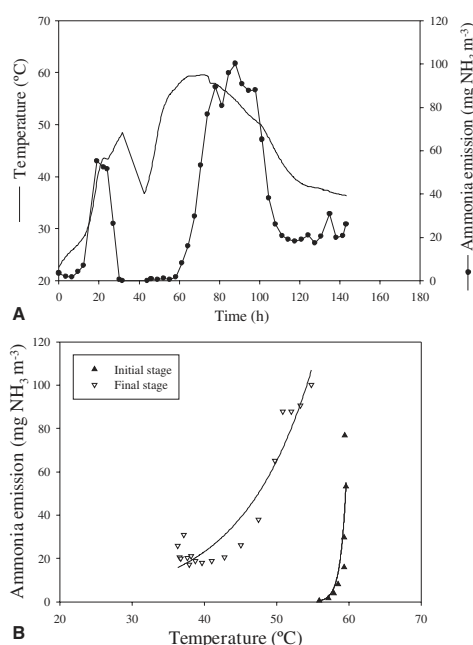


Fig. 3. Evolution of ammonia emissions and temperature in the composting of raw sludge. (A) Evolution during composting time. (B) Correlation ammonia emissions vs. temperature.

itised compost. It is particularly interesting the fact that the initial respiration indices for the wastes considered were in the range of active materials and indicated a high aerobic biological activity (California Compost Quality Council, 2001). On the other hand, it should be pointed out that although sanitisation requirements were not fulfilled at laboratory-scale (US Environmental Protection Agency, 1995; European Commission, 2001), it is likely that a complete sanitisation may be easily achieved at full-scale (Haug, 1993).

3.2. Ammonia emissions

Ammonia emissions were quantified in the composting of the five wastes studied. Results are shown in Figs. 2A–6A. In all cases, a peak in the ammonia emissions was observed in coincidence with the thermophilic stage. In fact, ammonia emissions have been proposed in some works as an indicator of the biological activity of composting materials with high nitrogen content (Liao et al., 1995). Among the first group of wastes, OFMSW and ADS showed similar concentrations of ammonia in exhaust gases, with maximum values within 500–700 mg NH₃ m⁻³, which are in accordance with other

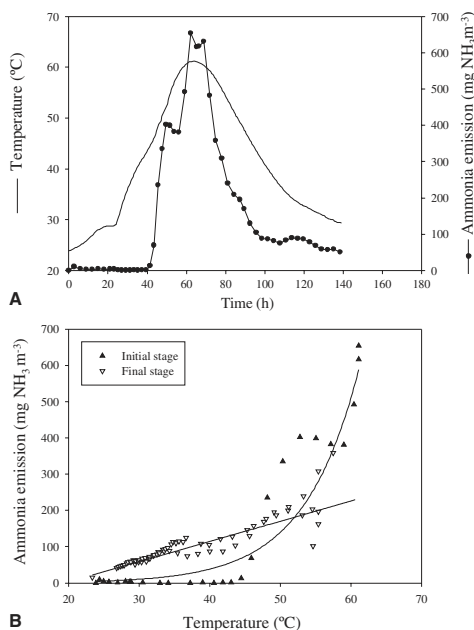


Fig. 4. Evolution of ammonia emissions and temperature in the composting of anaerobically digested sludge. (A) Evolution during composting time. (B) Correlation ammonia emissions vs. temperature.

works performed with wastes with similar nitrogen content such as household waste (Beck-Friis et al., 2001) and dairy manure (Hong et al., 2002). On the contrary, ammonia emissions of RS were lower when compared to OFMSW or ADS (Fig. 3A) with maximum emissions in the range of $100 \text{ mg NH}_3 \text{ m}^{-3}$. The reason for this low ammonia emissions was not clear, since temperature profile and the initial characteristics of RS such as nitrogen content, C/N ratio or pH were similar to that of ADS. A possible explanation may be a high initial content of easily biodegradable nitrogen forms in ADS since it is well known that organic nitrogen compounds can be hydrolysed but not consumed in the anaerobic digestion and that there is an important release of ammonia (Nah et al., 2000; Salminen and Rintala, 2002). Therefore, when composting ADS a high emission of ammonia was measured in the initial high temperature phase but little was lost later because the content of ammonium probably corresponded to little digestible organic N. However, in the case of RS ammonia emission was lower during the initial phase with high temperature and the ammonia emission was relatively higher in later phases possibly due to transformation of digestible organic N to ammonium.

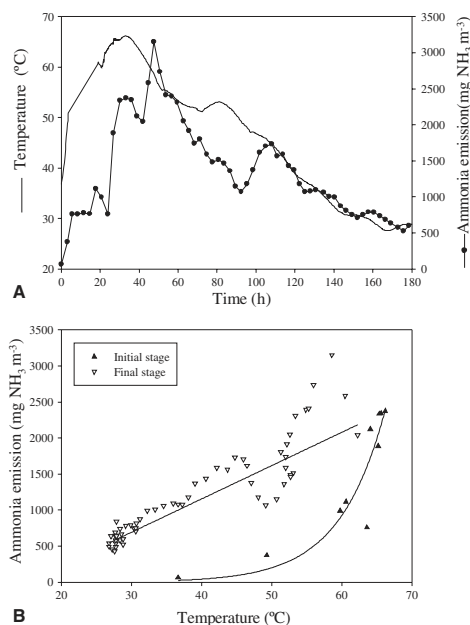


Fig. 5. Evolution of ammonia emissions and temperature in the composting of animal by-products. (A) Evolution during composting time. (B) Correlation ammonia emissions vs. temperature.

The second group included AP and HH, wastes with high nitrogen content, low C/N ratio and a relatively high pH (Table 1). As can be seen in Figs. 5A and 6A, ammonia emissions were very high, especially at the end of the thermophilic stage of the composting process, in which values of $3000\text{--}4000 \text{ mg NH}_3 \text{ m}^{-3}$ were detected. Table 2 summarise the cumulative ammonia emissions found for each waste composted. These results were higher than those found in the composting of other high nitrogen wastes, such as fish wastes with an initial nitrogen content of 9.23% and a C/N ratio of 7 (Liao et al., 1997) and fish-processing sludge with an initial nitrogen content of 9.3% and a C/N ratio of 4 (Nakasaki et al., 2000). However, it must be pointed that, to our acknowledge, this is the first study on the composting of AP and HH. From our results, it seems clear that an imbalance in the initial C/N ratio provoked a release of high amounts of nitrogen as ammonia, as it has been reported previously (Tiquia and Tam, 2000).

3.3. Influence of process temperature on ammonia emissions

Two main factors determine the ammonia emissions in the composting of a given waste: temperature and

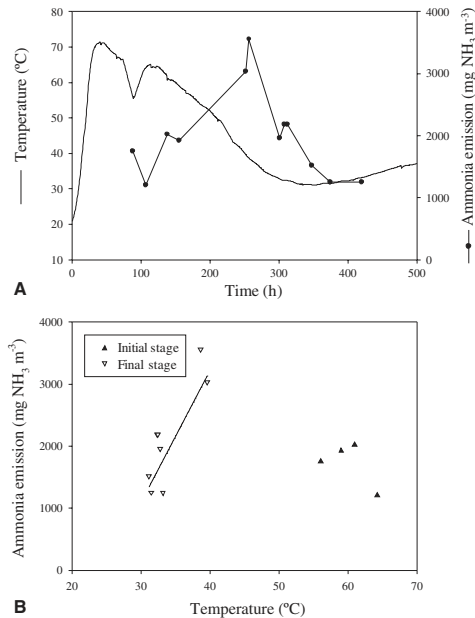


Fig. 6. Evolution of ammonia emissions and temperature in the composting of hydrolysed hair. (A) Evolution during composting time. (B) Correlation ammonia emissions vs. temperature.

pH. High temperature affects ammonia volatilization and at a higher pH, non-volatile ammonium ions are converted to the volatile ammonia form. The control of pH in a composting process is only possible by using acid amendments such as bauxite residues (Qiao and Ho, 1997) or even biodegradable plastics (Nakasaka et al., 2000) or by precipitating ammonia into struvite crystals by addition of Mg and P salts (Jeong and Kim, 2001), however, these methods are usually expensive at full-scale or the amendment materials may be not available. Additionally, in previous experiments (data not shown) we observed that the wastes with an initial slightly alkaline pH maintain this value during all the process. This was the case of RS, ADS, AP and

HH in which pH values were usually in the range of 7.5–8.5. In the case of OFMSW, with a slightly acidic initial pH, the alkaline range of pH was also achieved in few hours (data not shown).

On the contrary, temperature in the composting process can be easily measured on-line and controlled by changing the aeration regime or the turning frequency (Haug, 1993). In Figs. 2B–6B, the ammonia emissions observed in the composting of each waste studied are presented vs. process temperature. Although there were some dispersion in experimental data, it can be observed that during the first thermophilic stage of composting an exponential fit could be positively correlated between temperature and ammonia emissions (significant at 0.05 probability level), whereas the trend during the final stage of composting (mainly mesophilic) was linear (significant at 0.05 probability level). The correlation coefficients for each waste and stage are presented in Table 3. The exponential growth used to describe the ammonia emissions of the initial mixtures is supported by the fact that the biological activity of the initial mixtures is very high as it is shown by the respiration index values (Table 1). This demonstrates that the material is fully active from the very first moment of the composting process causing a rapid increase of temperature to reach thermophilic values. These results were not observed in RS composting, in which an exponential fit was also suitable for the final stage (although the slope was significantly lower than that of initial stage), and could not be confirmed for the first stage of HH composting, because of a lack of experimental data in this period. Although the effect of compost temperature on ammonia emissions is not clearly understood (Beck-Friis et al., 2001) a possible explanation for the ammonia emissions pattern is that at the initial stage of composting, degradation of large amounts of easily biodegradable organic compounds with high nitrogen content provoke a release of ammonia gas which is exponentially dependent on temperature as it is expected for free soluble ammonia. On the contrary, at the final stage of composting, nitrogen is bound to complex organic molecules and involved in humification processes (Paredes et al., 2002; Baddi et al., 2004), which prevents ammonia release and volatilization. Moreover, as temperature is an excellent indicator of

Table 2

Cumulative ammonia emissions for the different waste mixtures composted (referred to initial weights of waste, dry matter, organic matter and nitrogen)

Organic waste	OFMSW	RS	ADS	AP	HH
Ammonia emitted (g NH ₃ kg ⁻¹ waste)	0.17	0.04	0.23	2.39	10.3
Ammonia emitted (g NH ₃ kg ⁻¹ dry matter)	0.32	0.10	0.60	5.30	20.7
Ammonia emitted (g NH ₃ kg ⁻¹ organic matter)	0.47	0.17	1.16	7.67	34.4
Ammonia emitted (g NH ₃ kg ⁻¹ N)	1.4	0.40	2.3	14.1	33.8

OFMSW: Organic fraction of municipal solid waste; RS: Raw sludge; ADS: Anaerobically digested sludge; AP: Animal by-products; HH: Hydrolysed hair.

Table 3
Correlations found between ammonia emissions and temperature for the different waste mixtures composted

Organic waste	Correlation ammonia emissions vs. temperature ^a	
	First stage (thermophilic)	Final stage (mesophilic)
OFMSW	NH_3 emitted = $0.40 \exp(0.13T)$ ($R^2 = 0.96$)	NH_3 emitted = $-122 + 5.0T$ ($R^2 = 0.94$)
RS	NH_3 emitted = $1.12E-31 \exp(1.26T)$ ($R^2 = 0.89$)	NH_3 emitted = $0.37 \exp(0.10T)$ ($R^2 = 0.92$)
ADS	NH_3 emitted = $0.22 \exp(0.13T)$ ($R^2 = 0.89$)	NH_3 emitted = $-108 + 5.6T$ ($R^2 = 0.80$)
AP	NH_3 emitted = $0.10 \exp(0.15T)$ ($R^2 = 0.85$)	NH_3 emitted = $-694 + 46T$ ($R^2 = 0.82$)
HH	Not determined	NH_3 emitted = $-5270 + 212T$ ($R^2 = 0.85$)

OFMSW: Organic fraction of municipal solid waste; RS: Raw sludge; ADS: Anaerobically digested sludge; AP: Animal by-products; HH: Hydrolysed hair.

^a Temperature in °C and ammonia emissions in mg $\text{NH}_3 \text{ m}^{-3}$.

the biological activity of the composting process (Haug, 1993), the fact that ammonia emissions were exponentially correlated with temperature can be related to an exponential microbial growth in the first stage of composting, which provoked a significant generation of metabolic heat. In relation to this, it should be pointed that although several studies on microbial communities in composting have been carried out and the evolution of specific microorganisms have been presented using several techniques (Herrmann and Shann, 1997; Gamo and Shoji, 1999; Tiquia et al., 2002; Ishii and Takii, 2003; Tang et al., 2004), it is evident that a reliable measure of the total active biomass in a composting process is still lacking. A high percentage of non-culturable microorganisms and the complexity of applying some advanced microbiological techniques to a composting environment are the main difficulties found in monitoring composting biological profiles. In this context, indirect parameters related to biological activity such as oxygen uptake rate (Gea et al., 2004) or ammonia emissions presented in this work can be useful in the monitoring of the global activity of the composting process.

3.4. Implications on compost sanitisation

The control of temperature in the composting process has one restriction: the sanitisation of compost. Time-temperature conditions for pathogen inactivation prior to compost application to soil are required by international environmental agencies (US Environmental Protection Agency, 1995; European Commission, 2001), however, the moment of sanitisation is not specified in these international rules. On the other hand, methods for minimizing ammonia evolution in exhaust gas, and thus for maximizing ammonia retention in the compost, would be favourable from the standpoint of preserving the fertilizer element and to avoid atmospheric pollution and odour nuisance. From the results obtained in this study a temperature control at full-scale should be based on maintaining a relatively low temperature during the first stage of the process (50–55 °C)

where ammonia emissions are low and to fulfil the sanitisation requirements at the final stage of composting after the maximum activity has been achieved. The objective of this control would be to minimise ammonia losses during the composting process to improve the quality of the compost and to reduce treatment costs.

4. Conclusions

A quantitative study on the ammonia emissions produced in the composting of five organic wastes was carried out. The main conclusions are:

- (1) Ammonia emissions exhibited a similar relationship with temperature profile for each waste. However, the total amount of ammonia emitted was as expected directly related to the C/N ratio of the waste.
- (2) Ammonia emissions pattern in the composting of the five wastes investigated strongly depended on process temperature. However, the trend observed in the thermophilic initial stage of composting showed an exponential increase when process temperature increases, whereas a linear correlation was found for ammonia emissions and temperature in the final mesophilic stage of the composting process.
- (3) Sanitisation of the compost is required prior to application and it is achieved by maintained high temperature during a period of time. In large-scale composting operations, sanitisation should be conducted after the initial thermophilic stage. This would reduce ammonia emissions, environmental impact of the composting process and the cost of exhaust gases treatment.
- (4) Optimal temperatures for the composting process in relation to the reduction of ammonia emissions should be investigated for each waste in order to obtain compost with the maximum nitrogen content.

- (5) Temperature appears to be the most suitable parameter to control ammonia emissions when composting of organic wastes. However, the effect of pH on ammonia emissions and the combination of temperature–pH effects should be the aim of future studies on composting organic wastes.

Acknowledgement

Financial support was provided by the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (Project REN2003-00823).

References

- Baddi, G.A., Hafidi, M., Cegarra, J., Albuquerque, J.A., González, J., Gilard, V., Revel, J.C., 2004. Characterization of fulvic acids by elemental and spectroscopic (FTIR and ^{13}C -NMR) analyses during composting of olive mill wastes plus straw. *Bioresource Technology* 93, 285–290.
- Beck-Friis, B., Smars, S., Jönsson, H., Kirchmann, H., 2001. Gaseous emissions of carbon dioxide, ammonia and nitrous oxide from organic household waste in a compost reactor under different temperature regimes. *Journal of Agricultural Engineering Research* 78, 423–430.
- Busca, G., Pitarino, C., 2003. Abatement of ammonia and amines from waste gases: a summary. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 16, 157–163.
- California Compost Quality Council, 2001. CCQC-Compost Maturity Index. Available from: <<http://www.ccqc.org/Documents/MatIndex.pdf>>.
- Cronje, A.L., Barker, A.J., Guy, S., Turner, C., Williams, A.G., 2002. Ammonia emissions and pathogen inactivation during composting. In: Michel, F.C., Rynk, R.F., Hoitink, H.A.J. (Eds.), *Proceedings of the 2002 International Symposium Composting and Compost Utilization*. JG Press, Emmaus, pp. 845–856.
- Dore, C.J., Jones, B.M.R., Scholtens, R., Huis in't Veld, J.W.H., Burgess, L.R., Phillips, V.R., 2004. Measuring ammonia emission rates from livestock buildings and manure stores—Part 2: Comparative demonstrations of three methods on the farm. *Atmospheric Environment* 38, 3017–3024.
- Elwell, D.L., Hong, J.H., Keener, H.M., 2002. Composting hog manure/sawdust mixtures using intermittent and continuous aeration: ammonia emissions. *Compost Science and Utilization* 10, 142–149.
- European Commission, 2001. Working document. Biological treatment of biowaste. 2nd draft. Available from: <http://europa.eu.int/comm/environment/waste/facts_en.htm>.
- Gamo, M., Shoji, T., 1999. A method of profiling microbial communities based on a most-probable-number assay that uses BIOLOG plates and multiple sole carbon sources. *Applied and Environmental Microbiology* 65, 4419–4424.
- Gea, M.T., Artola, A., Sánchez, A., 2003. Application of experimental design technique to the optimization of bench-scale composting conditions of municipal raw sludge. *Compost Science and Utilization* 11, 321–329.
- Gea, M.T., Barrera, R., Artola, A., Sánchez, A., 2004. Monitoring the biological activity of the composting process: oxygen uptake rate (OUR), respirometric index (RI) and respiratory quotient (RQ). *Biotechnology and Bioengineering* 88, 520–527.
- Grunditz, C., Dalhammar, G., 2001. Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*. *Water Research* 35, 433–440.
- Haug, R.T., 1993. *The Practical Handbook of Compost Engineering*. Lewis Publishers, Boca Raton.
- Herrmann, R.F., Shann, J.F., 1997. Microbial community changes during the composting of municipal solid waste. *Microbial Ecology* 33, 78–85.
- Hong, J.H., Park, K.J., Choi, W.C., 2002. Biofiltration for ammonia removal from dairy manure composting. In: Michel, F.C., Rynk, R.F., Hoitink, H.A.J. (Eds.), *Proceedings of the 2002 International Symposium Composting and Compost Utilization*. JG Press, Emmaus, pp. 857–868.
- Hong, J.H., Park, K.J., 2004. Wood chip biofilter performance of ammonia gas from composting manure. *Compost Science and Utilization* 12, 25–30.
- Iannotti, D.A., Pang, T., Toth, B.L., Elwell, D.L., Keener, H.M., Hoitink, H.A.J., 1993. A quantitative respirometric method for monitoring compost stability. *Compost Science and Utilization* 1, 52–65.
- Ishii, K., Takii, S., 2003. Comparison of microbial communities in four different composting processes as evaluated by denaturing gradient gel electrophoresis analysis. *Journal of Applied Microbiology* 95, 109–119.
- Jeong, Y.K., Kim, J.S., 2001. A new method for conservation of nitrogen in aerobic composting processes. *Bioresource Technology* 79, 129–133.
- Krupa, S.V., 2003. Effects of atmospheric ammonia (NH_3) on terrestrial vegetation: a review. *Environmental Pollution* 124, 179–221.
- Liang, Y., Quan, X., Chen, J., Chung, J.S., Sung, J.Y., Chen, S., Xue, D., Zhao, Y., 2000. Long-term results of ammonia removal and transformation by biofiltration. *Journal of Hazardous Materials* 80, 259–269.
- Liao, P.H., Jones, L., Lau, A.K., Walkemeyer, S., Egan, B., Holbek, N., 1997. Composting of fish wastes in a full-scale invessel system. *Bioresource Technology* 59, 163–168.
- Liao, P.H., May, A.C., Chieng, S.T., 1995. Monitoring process efficiency of a full-scale in vessel system for composting fisheries wastes. *Bioresource Technology* 54, 159–163.
- Nah, I.W., Kang, Y.W., Hwang, K.Y., Song, W.K., 2000. Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Water Research* 34, 2362–2368.
- Nakasaki, K., Ohtaki, A., Takano, H., 2000. Biodegradable plastic reduces ammonia emission during composting. *Polymer Degradation and Stability* 70, 185–188.
- Paredes, C., Bernal, M.P., Cegarra, J., Roig, A., 2002. Biodegradation of olive mill wastewater sludge by its co-composting with agricultural wastes. *Bioresource Technology* 85, 1–8.
- Qiao, L., Ho, G., 1997. The effects of clay amendment on composting of digested sludge. *Water Research* 31, 1056–1064.
- Salminen, E.A., Rintala, J.A., 2002. Semi-continuous anaerobic digestion of solid poultry slaughterhouse waste: effect of

- hydraulic retention time and loading. *Water Research* 36, 3175–3182.
- Scholtens, R., Dore, C.J., Jones, B.M.R., Lee, D.S., Phillips, V.R., 2004. Measuring ammonia emission rates from livestock buildings and manure stores—Part 1: development and validation of external tracer ratio, internal tracer ratio and passive flux sampling methods. *Atmospheric Environment* 38, 3003–3015.
- Sheridan, T., Curran, T., Dodd, V., Colligan, J., 2002. Biofiltration of odour and ammonia from a pig unit—a pilot-scale study. *Biosystems Engineering* 82, 441–453.
- Sommer, S.G., Schjoerring, J.K., Denmead, O.T., 2004. Ammonia emission from mineral fertilizers and fertilized crops. *Advances in Agronomy* 82, 557–622.
- Sutton, M.A., Dragosits, U., Tang, Y.S., Fowler, D., 2000. Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK. *Atmospheric Environment* 34, 855–869.
- Tang, J.C., Kanamori, T., Inoue, Y., Yasuta, T., Yoshida, S., Katayama, A., 2004. Changes in the microbial community structure during thermophilic composting of manure as detected by the quinone profile method. *Process Biochemistry* 39, 1999–2006.
- Tiquia, S.M., Tam, N.F.Y., 2000. Fate of nitrogen during composting of chicken litter. *Environmental Pollution* 110, 535–541.
- Tiquia, S.M., Wan, J.H.C., Tam, N.F.Y., 2002. Microbial population dynamics and enzyme activities during composting. *Compost Science and Utilization* 10, 150–161.
- US Department of Agriculture and US Composting Council, 2001. Test methods for the examination of composting and compost. Edaphos International, Houston.
- US Environmental Protection Agency, 1995. A Guide to the Biosolids Risk Assessments for the EPA Part 503 Rule. Available from: <<http://www.epa.gov/owm/mtb/biosolids/503rule/>>.
- Webb, J., 2001. Estimating the potential for ammonia emissions from livestock excreta and manures. *Environmental Pollution* 111, 395–406.

4.2. Article II

Pagans E, Font X, Sánchez A. 2005. Biofiltration for ammonia removal from composting exhaust gases. *Chemical Engineering Journal* 113, 105-110.

Biofiltration for ammonia removal from composting exhaust gases

Estel·la Pagans, Xavier Font, Antoni Sánchez*

*Escola Universitària Politècnica del Medi Ambient, Universitat Autònoma de Barcelona,
Rbla Pompeu Fabra 1, 08100 Mollet del Vallès, Barcelona, Spain*

Received 11 November 2004; received in revised form 27 January 2005; accepted 1 March 2005

Abstract

A study was conducted to investigate the utilization of mature compost as a biofilter media for the removal of ammonia from the exhaust gases of the composting process. Source-selected organic fraction of municipal solid wastes, digested wastewater sludge and animal by-products were composted in a pilot-scale reactor and the exhaust gas was treated in a biofilter. Due to the high ammonia adsorption and absorption capacity of the compost media, no delay or start-up phase was observed and high removal efficiencies were achieved from the beginning of the experiments. A global ammonia removal efficiency of 95.9% was obtained in the biofilter for a loading rate range of 846–67,100 mg NH₃ m⁻³ biofilter h⁻¹. However, an important reduction of ammonia removal was observed when the waste gas contained high NH₃ concentration (more than 2000 mg NH₃ m⁻³), which corresponded with the case of animal by-products composting.
© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Ammonia removal; Biofiltration; Compost media; Composting; Organic solid wastes

1. Introduction

At present, solid waste management is becoming a global problem in developed countries. Composting is an environmentally friendly technology to treat and recycle organic wastes. Composting is not only used for the organic fraction of municipal solid wastes, but is also applied to residuals coming from industrial activities. Municipal or industrial wastewater sludge [1] and animal by-products [2] are examples of organic solid wastes susceptible to composting.

At present, odor emissions and atmospheric pollution are the most common problems associated with composting of organic wastes in large-scale facilities. Composting installations present numerous odor sources, including the reception and handling of materials, active composting, stock piling, etc. Exhaust gases from composting are usually characterized by high flow rates and low pollutant concentrations. Ammonia has received much attention as it can be easily identified

from other composting odors, often represents the main nitrogen gas emitted during composting and it can be released in large amounts. Degradation of protein, urea or uric acid produces ammonium [3]. In this process, pH, temperature and moisture content determine the NH₃/NH₄⁺ balance and hence the ammonia emission. Nitrogen losses from composting material normally imply a poor agronomical quality of the final compost and environmental pollution problems, such as odor nuisance and acid rain [4]. Ammonia emissions in a composting process of organic fraction of municipal solid wastes varies between 18 and 150 g NH₃ Mg⁻¹ waste [5], while ammonia concentrations up to 700 mg NH₃ m⁻³ have been reported in exhaust gases from sludge composting [6].

Among the available technologies for gas treatment, biofiltration is an odor reduction technique that can be adapted to reduce emissions from composting processes [7]. It is considered a suitable technology in terms of waste recycling, emissions reduction, and low construction and operating costs [8]. In a biofilter, a contaminated/odorous gas stream passes through a biologically enriched layer of a filter material such as soil, wood chips, compost or mixed materials, followed by

* Corresponding author. Tel.: +34 93 579 67 84; fax: +34 93 579 67 85.
E-mail address: asanchez@cupma.uab.es (A. Sánchez).

biodegradation of the absorbed/adsorbed pollutant. The by-products of microbial oxidation are primarily water, carbon dioxide, mineral salts, some volatile organic compounds and microbial biomass [9].

Several important variables affect the performance of a biofilter. Microbial activity is affected by moisture content, pH, nutrient limitation, temperature and microbiology of the biofilter medium. Compost-based media have been used extensively in recent years because they have complex microbial communities capable of degrading several pollutants, and they have good water retention properties and a suitable organic matter content. Mature compost media are inexpensive and readily available; therefore their use in biofilters is a good option in composting facilities. Additional nutrients are not usually required for biofilters based on compost because it has significant amounts of organic nitrogen and other micronutrients. At the same time, the high ammonia content in most composting gases supplies enough nitrogen for biofilters used on composting plants [6]. Compost can be mixed with bulking agents to avoid high pressure drop, clogging and flow channeling and to increase its durability [9,10].

Biofilters permit a high removal of ammonia, usually around 95–98% on a wide variety of support materials, either organic or inorganic [11]. Liang et al. investigated the long-term ammonia removal using a compost biofilter and achieving removal efficiencies above 95% with loads ranging from 0.33 to 16.25 mg NH₃ kg media⁻¹ h⁻¹ and empty bed retention time (EBRT) ranging from 31.8 to 78 s [10]. Other studies on biofiltration of exhaust gases in composting facilities indicate reductions of 98% for an average loading rate of 10,180 mg NH₃ m⁻³ biofilter h⁻¹ and an EBRT of 16 s [12,13]. There is, however, a lack of knowledge about the operational limits of biofiltration when treating odorous waste gases containing high ammonia concentrations [14], such as some of the composted materials in Spain.

This work studies the efficiency of a compost biofilter for the removal of ammonia from the exhaust gases of the composting process of source-selected organic fraction of municipal solid wastes (OFMSW), digested wastewater sludge (DS) and animal by-products (AP).

2. Materials and methods

2.1. Organic wastes composted

OFMSW was obtained from the municipal composting plant of Jorba (Barcelona, Spain), DS was obtained from the urban wastewater treatment plant of La Llagosta (Barcelona, Spain), and AP, consisting of rejected parts of chicken and rabbit (viscera, carcasses, feathers, etc.), were obtained from the municipal composting plant of Jorba (Barcelona, Spain). All wastes were manually mixed with bulking agents (chopped pruning waste) to ensure an optimal porosity and moisture content. In the case of OFMSW two volumetric ratios of bulking agent:waste (5:1, 1:1) were tested.

2.2. Experimental set-up

OFMSW, DS and AP were composted in a thermally insulated 30 dm³ laboratory reactor. Air was supplied to the reactor intermittently by a suction-type blower (Sensotran, Spain, model GCYA/BA) to control the content of oxygen (Sensotran, Spain, model Sensox 6C) in the composting material to ensure aerobic conditions (oxygen concentration above 10%). The blower extracted the air (5 dm³ min⁻¹) through the compost mass and discharged the exhaust gas to a pilot-scale biofilter filled with mature compost as a biofilter medium. Down-flow direction was selected to improve moisture control. Since temperature of off-gases from the composting reactor was below 35 °C, it was not necessary to cool down the gas entering the biofilter and it operated within a mesophilic temperature range throughout the whole experimental period. A scheme of the composting and biofiltration system is shown in Fig. 1.

The biofilter was constructed with circular methacrylate pipe, and its dimensions were: height 1.2 m and diameter 0.2 m. The media depth was 0.23 m, resulting in a total bed volume of 7.2 dm³, a volumetric loading rate of 0.69 dm³ dm⁻³ media min⁻¹ and a gas retention time of 86 s. Initial properties of the mature compost used as the biofilter media are shown in Table 1.

Two runs were conducted for each waste composted, and each run lasted about 1 week. Experiments were carried out

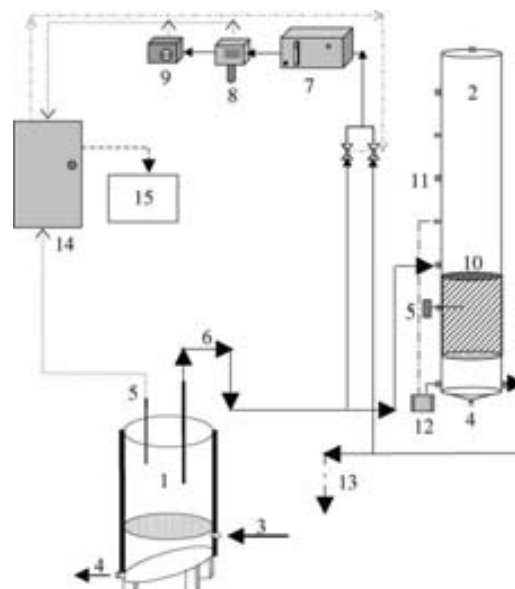


Fig. 1. Scheme of the pilot-scale composting and biofiltration system. (1) Composter; (2) biofilter; (3) air inlet; (4) leachates outlet; (5) temperature probe; (6) exhaust gas from composting reactor and inlet biofilter gas; (7) suction-type blower; (8) ammonia sensor; (9) oxygen sensor; (10) compost media; (11) sampling ports; (12) manometer; (13) outlet biofilter gas; (14) data logger and control system; (15) personal computer.

Table 1
Properties of biofilter media before and after the biofiltration period

Parameter	Initial	Final
Moisture content (% wb)	40.40	60.80
Organic matter content (% db)	59.69	48.57
pH	8.70	8.98
Electrical conductivity (mS cm ⁻¹)	3.33	3.95
Organic-N (% db)	3.46	3.28
NH ₄ ⁺ -N (% db)	0.33	0.93
C/N	8.72	6.40
Respirometric index (mg O ₂ g OM ⁻¹ h ⁻¹)	1.03	1.82

wb: wet basis; db: dry basis.

continuously for about 2 months. This paper only presents the results of the most significant tests, one for each waste. Differences of ammonia emissions, temperature profiles and ammonia biofiltration among replicate composting experiments were in the range of 10–20%.

2.3. Analytical methods

Ammonia concentrations of the exhaust gas from the composting reactor and the biofiltration process were measured online by an electrochemical gas sensor (Bionics Instrument Co., Tokyo, Japan). Temperatures of the composting materials were monitored during the composting period with a Pt100 probe (Desin, Spain, Model SR-NOH). All the values were displayed and recorded with a personal computer every 30 min using a commercial data logger (Desin, Spain, DAS-8000). Values of elimination capacity and removal efficiency are presented as an average of six values obtained during a period of 3 h.

Periodic measures of the temperature and pressure drop across the media were carried out manually using a digital thermometer (Hanna, mod. Checktemp) and a U-type water manometer.

Physico-chemical properties of the biofilter compost media were analyzed before and after the biofiltration process for determining moisture content (MC) on a wet basis, organic matter content (OM), respirometric index (RI), organic nitrogen and NH₄⁺-N content, carbon/nitrogen ratio (C/N), pH and electrical conductivity. These parameters were analyzed according to accepted methods [15].

3. Results and discussion

Properties of the compost material before and after 2 months of biofilter operation are shown in Table 1. The MC increased from initial value of 40.4% to final value of 60.8% due to the absorption of moisture from the exhaust gas. It is reported that exhaust gases from composting are usually water-saturated [6]. The value of pH and electrical conductivity did not change significantly. While some authors [16] have reported that compost biofiltration of ammonia resulted in the acidification of the support material, it was found by others [14] that about 50% of the ammonia was nitrified and

the other 50% remained in the filter medium as ammonium. In our case, the NH₄⁺-N concentration increased as the compost media absorbed ammonia and the organic nitrogen slightly decreased. Similar results were obtained by Liang et al. [10]. The biofilter media's C/N ratio decreased as the effluent gas from composting reactor was biofiltered. Biological activity (measured as RI) increased throughout the biofiltration process demonstrating the growth of an active biomass during the experiments. The increase in the RI value can be due to either a reactivation of biological activity of the compost media itself or to the formation of new active biological colonies resulting from the biofiltration process.

The biofilter operated in the mesophilic range (temperature between 15 and 26 °C). Although temperature in the biofilter was affected by ambient temperature, the values were in the optimum range reported for ammonia removal within 15 and 35 °C [6].

The pressure drop exhibited an increase of 17 mm water due to the gradual clogging and compaction of the compost particles. This fact was more evident when the loading rate and the moisture content of the packing material increased. However, the value of the pressure drop did not increase to a critical value during the whole period of the experiment and no channeling phenomena were observed.

Temperature profiles of the compost reactor for each experiment are presented in Figs. 2–5. Temperature is routinely used as an indicator of the biological activity of the composting process. Optimum decomposition takes place in the range of 45–55 °C and pathogen inactivation in the compost is favorable over 55 °C. The temperature of the three wastes reached the thermophilic range, which corresponds to a peak of degradation of fresh organic matter, within 1–2 days. The maximum temperatures achieved for OFMSW (5:1), OFMSW (1:1), DS and AP were 52.0, 58.0, 61.2 and 66.2 °C, respectively.

Figs. 2–5 also show the variation of ammonia concentration in the inlet and outlet gas stream of the biofilter and the resulting removal efficiencies for the four com-

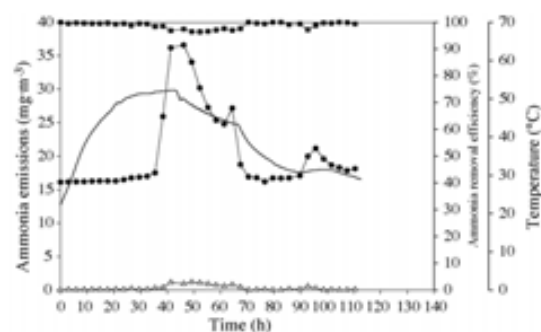


Fig. 2. Ammonia emissions in inlet (circles) and outlet (triangles) gas streams of biofilter, average removal efficiency (squares) and temperature (solid line) of composting process of source-selected organic fraction of municipal solid wastes (5:1).

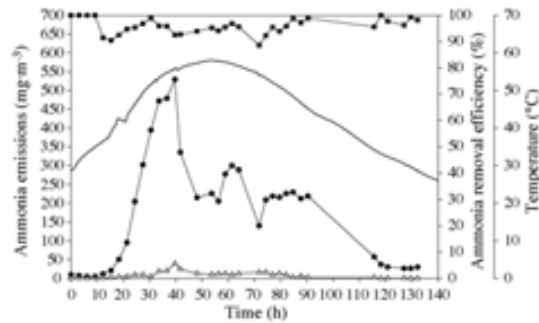


Fig. 3. Ammonia emissions in inlet (circles) and outlet (triangles) gas streams of biofilter, average removal efficiency (squares) and temperature (solid line) of composting process of source-selected organic fraction of municipal solid wastes (1:1).

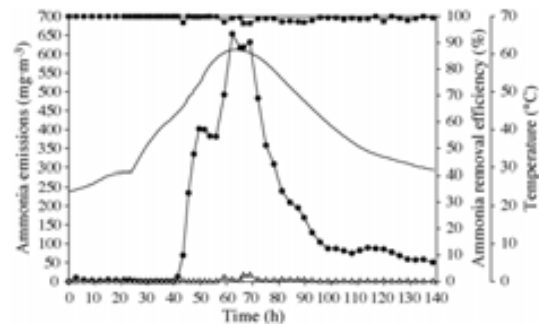


Fig. 4. Ammonia emissions in inlet (circles) and outlet (triangles) gas streams of biofilter, average removal efficiency (squares) and temperature (solid line) of composting process of digested wastewater sludge.

posted wastes. The ammonia inlet concentration ranges from 16 to 36 $\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-3}$ for OFMSW (5:1), from 5 to 530 $\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-3}$ for OFMSW (1:1), from 10 to 650 $\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-3}$ for DS, and from 60 to 3150 $\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-3}$ for AP. The highest ammonia emissions were observed during

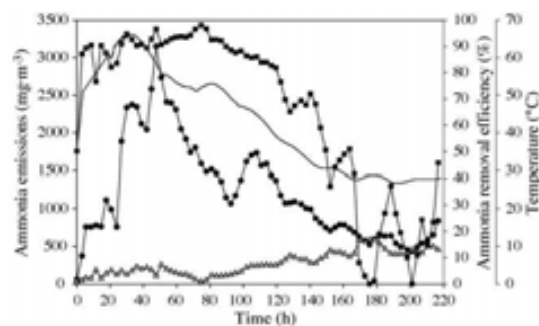


Fig. 5. Ammonia emissions in inlet (circles) and outlet (triangles) gas streams of biofilter, average removal efficiency (squares) and temperature (solid line) of composting process of animal by-products.

composting of AP due to their high initial nitrogen content (4.3% in comparison to those found in OFMSW and DS, which were 2.2 and 2.6%, respectively), especially proteins that are easily biodegradable. The low ammonia losses obtained during composting of OFMSW (5:1) could be related to the high C/N ratio of the mixture, which is one of the main factors controlling NH_4^+ availability of the raw composting material [17].

The exhaust gas from the biofilter ranges from 0 to 1 $\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-3}$ for OFMSW (5:1), from 0 to 39 $\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-3}$ for OFMSW (1:1), from 0 to 17 $\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-3}$ for DS, and from 30 to 590 $\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-3}$ for AP. The comparison of cumulative ammonia emissions before and after biofiltration for the four composted wastes is shown in Table 2.

The highest value of ammonia concentration in the inlet gas stream corresponded with high values of composting temperature, showing an intimate relationship between the composting temperature and the ammonia emissions. Several studies, such as composting of deep litter [18] and composting of poultry manure [3], show that the highest peak of ammonia emission occurs during the temperature increase period. According to Sikora, NH_3 solubility is reduced by 30% when temperature increases from 40 to 55 °C and when pH increases [19], which causes the increase of ammonia in the exhaust gas of the composting process.

Due to the high ammonia adsorption and absorption capacity of the compost media, no start-up period was observed for the removal of ammonia (Figs. 2–4, Table 2). New biofilter material often provides good treatment for the first few days of operation because it acts as an adsorber [20]. Therefore, a global removal efficiency of 98.8% was obtained at a global loading rate of 846 $\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ biofilter h}^{-1}$ (days 0–5 for OFMSW (5:1)), a global removal efficiency of 95.9% was obtained at a global loading rate of 7500 $\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ biofilter h}^{-1}$ (days 0–6 for OFMSW (1:1)) and a global removal efficiency of 99.4% was obtained at a global loading rate of 6670 $\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ biofilter h}^{-1}$ (days 0–6 for DS). Even after increasing the global loading rate to 67,100 $\text{mg NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ biofilter h}^{-1}$ (days 0–4 for AP), the removal efficiency only slightly decreased to a global value of 89.5%. However, for AP from day 4 on, the removal efficiency in the biofilter strongly dropped to an average value of 46.7% (ranging from 90% at the beginning of this period to some values well below 30% at the end of this period). This phenomenon may be explained by two possible causes: (1) the compost biofilter might have reached its maximum ammonia adsorption and absorption capacity i.e., during this period, as adsorption and absorption capacities are probably saturated, ammonia removal may only be possible by biological degradation. However, in this case it would be expected a more sudden rise in the ammonia concentration in the exhaust gas from the biofilter and (2) therefore, it is more probable that microbial activity was inhibited by waste gases containing high ammonia concentrations ($>2000 \text{ mg m}^{-3}$). According to Hartikainen et al., toxification of the biofilter can cause a drop in the removal efficiency for ammonia at a waste gas con-

Table 2

Cumulative ammonia emissions (before and after biofilter), global loading rate, global elimination capacity and the resulting global removal efficiency for the four composted wastes

	Cumulative NH ₃ emissions (mg NH ₃ m ⁻³)		Loading rate (mg NH ₃ m ⁻³ biofilter h ⁻¹)	Elimination capacity (mg NH ₃ m ⁻³ biofilter h ⁻¹)	Removal efficiency (%)
	Before biofilter	After biofilter			
OFMSW (5:1)	773	11.3	846	829	98.8
OFMSW (1:1)	6310	289	7500	7170	95.9
DS	8510	89.2	6670	6580	99.4
AP (days 0–4)	53400	4580	67100	61300	89.5
Days 4–9	36100	15300	37500	21700	46.7

centration level exceeding 45–50 mg NH₃ m⁻³ [21]. On the contrary, Smet et al. reported no toxicity effect of ammonia on the nitrifying activity of the biofilter even at ammonia concentrations up to 550 mg NH₃ m⁻³ [14]. However, a recent study on the modeling of ammonia biofiltration, has reported that high concentrations of free ammonia in the support material can strongly inhibit the biological activity of a biofilter [22]. This fact can explain the observed low elimination capacities at low loading rates (Fig. 6). Nevertheless, a combination of the two causes considered, jointly with other phenomenon such as mass transfer limitation [23], can be responsible for the drop observed in the ammonia removal efficiency.

No significant leachate production in the biofilter was observed in the case of OFMSW or DS, as expected, since no water and nutrients additions were carried out. Only in the case of AP 1.9 dm³ of leachate were collected, which was probably due to the high temperature achieved in the composting process, which favored water evaporation and transport to the biofilter media where it condensed. The characteristics of this leachate were only determined once, resulting in: pH 8.46, electrical conductivity 26.6 mS cm⁻¹ and NH₄⁺-N concentration 8.5 g dm⁻³. Assuming these values, the maximum nitrogen concentration in the leachate would represent 20% of the total ammonia load to the biofilter.

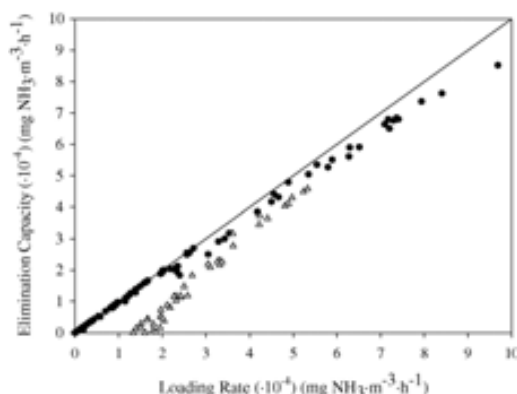


Fig. 6. Average elimination capacity of the compost biofilter for different loading rates during composting of source-selected organic fraction of municipal solid wastes, digested wastewater sludge and animal by-products (days 0–4) (circles) and during composting of animal by-products (days 4–9) (triangles).

The dependence of ammonia removal rate on loading rate is shown in Fig. 6. The maximum ammonia elimination capacity of the biofilter was 85,200 mg NH₃ m⁻³ biofilter h⁻¹ at a loading of 96,800 mg NH₃ m⁻³ biofilter h⁻¹. The critical load was 27,000 mg NH₃ m⁻³ biofilter h⁻¹. From this value there is a drop of the ammonia removal efficiency and the trend line of observation points flattens, relative to the diagonal, which is typical behavior of biofilters when operating above critical load conditions [20]. However, when the system became saturated or biological activity was inhibited (days 4–9 for AP), it was not capable of eliminating influent loads lower than the estimated critical load. This fact should be taken into account in the design of biofilters treating high ammonia loading rates, especially in composting plants, where operational conditions and wastes composted can vary.

4. Conclusions

Several conclusions can be obtained from this study.

- (1) Biofiltration technology using compost as biofilter media can effectively remove most of the ammonia content from the composting process of source-selected organic fraction of municipal solid wastes and digested wastewater sludge, achieving removal efficiencies over 95%.
- (2) The maximum levels of ammonia in exhaust gases corresponded to periods when the highest temperatures were achieved in the composting process, which are usually within the thermophilic range.
- (3) No start-up phase in the biofilter was observed for the removal of ammonia probably due to the high ammonia adsorption and absorption capacity of the compost media.
- (4) In the case of animal by-products, only a partial removal of ammonia was obtained due to the high ammonia emissions. This is an important observation with regard to the biofiltration of composting gases with high ammonia concentrations.
- (5) After achieving a high inlet concentration and cumulative loading of the biofilter, performance declined. The exact cause of the decline was not determined. It could simply be a result of exceedance of the adsorption and absorption capacity of the biofilter, or build-up of by-products that

ultimately inhibited biological activity. This is of special importance in composting plants, where the operational conditions (for instance, bulking agents used, volumetric ratio of bulking agent) or the wastes composted can be variable. Further research is necessary in the field of biological treatment of highly polluted ammonia gas streams to determine the exact conditions for the inhibition of the ammonia biofiltration using complex support materials such as compost and treating real exhaust gases.

- (6) The optimization of the initial composting mixtures is also a key factor in the conservation of nitrogen in compost. This will reduce the quantity of ammonia emissions that require treatment in the biofiltration process.

Acknowledgements

Financial support was provided by the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (Project REN2003-00823).

References

- [1] T. Gea, R. Barrena, A. Artola, A. Sánchez, Monitoring the biological activity of the composting process: oxygen uptake rate (OUR), respirometric index (RI), and respiratory quotient (RQ), *Biotechnol. Bioeng.* 88 (2004) 520–527.
- [2] European Compost Network, Memorandum including the key messages following the ABP workshop in Maastricht, in: ECN (Ed.), *Proceedings of the Animal By-Products Regulation ABP—Impacts and Needs for Composting and Biogas Plants in Europe*, Maastricht, 9–10 October, 2003.
- [3] R.C. Hansen, H.M. Keener, W.A. Dick, C. Marugg, H.A.J. Hoitink, Poultry manure composting. Ammonia capture and aeration control, in: ASAE (Eds.), *Proceedings of the American Society of Agricultural Engineers Meeting*, Paper No. 904062, Ohio, 24–27 June, 1990.
- [4] E. Buijsman, H.F.M. Maas, W.A.H. Asman, Anthropogenic NH_3 emissions in Europe, *Atm. Environ.* 21 (1987) 1009–1022.
- [5] J. Clemens, C. Cuhls, Greenhouse gas emissions from mechanical and biological waste treatment of municipal waste, *Environ. Technol.* 24 (2003) 745–754.
- [6] R.T. Haug, *The Practical Handbook of Compost Engineering*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1993.
- [7] J.H. Hong, K.J. Park, Wood chip biofilter performance of ammonia gas from composting manure, *Compost Sci. Util.* 12 (2004) 25–30.
- [8] M.E. Lang, R.A. Lager, Odor control for municipal sludge composting, *Biocycle* 33 (1992) 76–85.
- [9] R.E. Nicolai, K.A. Janni, Biofilter media mixture ratio of wood chips and compost treating swine odors, *Water Sci. Technol.* 44 (2001) 261–267.
- [10] Y. Liang, X. Quan, J. Chen, J.S. Chung, J.Y. Sung, S. Chen, D. Xue, Y. Zhao, Long-term results of ammonia removal and transformation by biofiltration, *J. Hazard. Mater.* 80 (2000) 259–269.
- [11] G. Busca, C. Pistarino, Abatement of ammonia and amines from waste gases: a summary, *J. Loss Prevent. Proc.* 16 (2003) 157–163.
- [12] W.J. Chung, C.S. Jin, T.J. Lee, E.M. Kwon, S.G. Jeong, J.K. Park, M.M. Galera, Development of a two-step biofiltration system for the control of odorous emission from composting process of food waste, in: IWA (Ed.), *Proceedings of the Second IWA International Workshop and Conference on Odour and Volatile Organic Compounds*, Singapore, 14–17 September, 2003, pp. 14–17.
- [13] K.J. Park, M.H. Choi, J.H. Hong, Control of composting odor using biofiltration, *Compost Sci. Util.* 10 (2002) 356–362.
- [14] E. Smet, H. Van Langenhove, K. Maes, Abatement of high concentrated ammonia loaded waste gases in compost biofilters, *Water Air Soil Pollut.* 119 (2000) 177–190.
- [15] U.S. Department of Agriculture and U.S. Composting Council, *Test Methods for the Examination of Composting and Compost*, Edaphos International, Houston, TX, 2001.
- [16] E. Epstein, *The Science of Composting*, Technomic Publishing Co., Lancaster, PENN, 1997, pp. 431–446.
- [17] J. Peigné, P. Girardin, Environmental impacts of farm-scale composting practices, *Water Air Soil Pollut.* 153 (2004) 45–68.
- [18] S.G. Sommer, P. Dahl, Nutrient and carbon balance during the composting of deep litter, *J. Agric. Eng. Res.* 74 (1999) 145–153.
- [19] L.J. Sikora, MSW compost reduces nitrogen volatilization during dairy manure composting, *Compost Sci. Util.* 7 (1999) 34–41.
- [20] J.S. Devinny, M.A. Deshusses, T.S. Webster, *Biofiltration for Air Pollution Control*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1999.
- [21] T. Hartikainen, J. Ruuskanen, M. Vanhatalo, P. Martikainen, Removal of ammonia from air by a peat biofilter, *Environ. Technol.* 17 (1996) 45–53.
- [22] G. Baquerizo, J.P. Maestre, T. Sakuma, M.A. Deshusses, X. Gamisans, D. Gabriel, J. Lafuente, A detailed model of a biofilter for ammonia removal: model parameters analysis and model validation, in: J.S. Devinny (Ed.), *Proceedings of the 2004 Conference on Biofiltration for Air Pollution Control*, Redondo Beach, 19–22 October, 2004.
- [23] S. Kim, M.A. Deshusses, Modeling H_2S biotrickling filter, in: J.S. Devinny, F.E. Reynolds (Eds.), *Proceedings of the 2002 USC-TRG Conference on Biofiltration*, Newport Beach, 31 October–1 November, 2002.

4.3. Article III

Pagans E, Font X, Sánchez A. 2006. Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes. Abatement by biofiltration. *Journal of Hazardous Materials* 131, 179-186.

Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes: Abatement by biofiltration

Estela Pagans^a, Xavier Font^{b,*}, Antoni Sánchez^b

^a *Escola Universitària Politècnica del Medi Ambient, Universitat Autònoma de Barcelona, Rbla, Pompeu Fabra 1, 08100-Mollet del Vallès, Barcelona, Spain*

^b *Departament d'Enginyeria Química, Escola Tècnica Superior d'Enginyeries, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Cerdanyola del Vallès, Barcelona, Spain*

Received 20 April 2005; received in revised form 12 September 2005; accepted 13 September 2005
Available online 10 October 2005

Abstract

Emission of volatile organic compounds (VOCs) produced during composting of different organic wastes (source-selected organic fraction of municipal solid wastes (OFMSW), raw sludge (RS) and anaerobically digested wastewater sludge (ADS) and animal by-products (AP)) and its subsequent biofiltration have been studied. Composting was performed in a laboratory scale composting plant (30 l) and the exhaust gases generated were treated by means of a compost biofilter. VOCs concentration in the composting exhaust gases for each composting process ranged from 50 to 695 mg C m⁻³ for OFMSW (5:1), from 13 to 190 mg C m⁻³ for OFMSW (1:1), from 200 to 965 mg C m⁻³ for RS, from 43 to 2900 mg C m⁻³ for ADS and from 50 to 465 mg C m⁻³ for AP. VOCs emissions were higher during the beginning of the composting process and were not generally related to the biological activity of the process. These emissions corresponded to an average loading rate applied to the biofilter from 2.56 to 29.7 g C m⁻³ biofilter h⁻¹. VOCs concentration in the exhaust gas from the biofilter ranged from 55 to 295 mg C m⁻³ for OFMSW (5:1), from 12 to 145 mg C m⁻³ for OFMSW (1:1), from 55 to 270 mg C m⁻³ for RS, from 42 to 855 mg C m⁻³ for ADS and from 55 to 315 mg C m⁻³ for AP. Removal efficiencies up to 97% were achieved although they were highly dependent of the composted waste. An important observation was that the compost biofilter emitted VOCs with an estimated concentration of 50 mg C m⁻³.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Biofiltration; Volatile organic compounds; Composting; Compost biofilter; Organic solid wastes

1. Introduction

Denomination of volatile organic compounds (VOCs) refers to organic compounds which vapour pressure is at least 0.01 kPa at 20 °C. VOCs are also characterised by their low water solubility. Processes involving solvents, paints or the use of chemicals are the most significant sources of VOCs, however waste and wastewater treatment facilities are also important VOCs producers. The environmental problem caused by the presence of VOCs in gaseous streams is due to the fact that many of them produce bad odours or are hazardous. For this reason VOCs are being subject to increasingly severe constrains; in Europe, for example, VOCs are controlled through the EU Directive 1999/13/EC [1] on the limitation of emissions of volatile organic compounds.

Composting is a technology widely used for the treatment of solid organic wastes. Composting allows wastes to be disposed of by reducing their size and volume. It is an extended technology for treating household wastes, but it is also applied to residuals coming from industrial activities. Municipal or industrial wastewater excess sludge [2] and animal by-products [3] are examples of organic solid wastes susceptible to be composted.

Composting exhaust gases are characterised by high flow rates and, normally, low pollutant concentration, in which VOCs can be found among the major pollutants. Van Durme et al. [4] identified dimethyl sulphide, dimethyl disulphide, limonene and α -pinene as the most significant odorous VOCs at a wastewater sludge composting facility. According to this work, the latter two compounds were released from wood chips used as a bulking agent. Incomplete or insufficient aeration during composting can produce sulphur compounds of intensive smell, while incomplete aerobic degradation processes also result in the emission of alcohols, ketones, esters and organic acids [5]. Eitzer [6]

* Corresponding author. Tel.: +34 93 5796782; fax: +34 93 5796785.
E-mail address: xavier.font@uab.es (X. Font).

Table 1
Properties of composted wastes (wb: wet basis; db: dry basis)

Parameter	OFMSW (5:1)	OFMSW (1:1)	RS	ADS	AP
Moisture content (% wb)	46.1	46.7	61.8	62.4	55.0
Organic matter content (% db)	51.5	67.3	57.7	52.5	69.1
pH	6.9	6.1	7.1	7.6	8.0
Electrical conductivity (mS cm ⁻¹)	2.7	3.0	1.8	2.1	5.6

measured the highest concentration of almost all VOCs in composting plants at the early stages of the composting process.

Among the available options for the treatment of polluted air, biofiltration is an odour reduction technique that can be adapted to reduce emissions from composting processes [7]. Moreover, biofiltration is a biological technique, and is both economically and environmentally viable. It is considered a suitable technology in terms of waste recycling, filtering effect, and at the same time, reduces costs in construction and operational work [8]. In fact, biofiltration is presently used as one of the newest technologies for odour abatement in composting facilities [9,10].

In a biofilter, a contaminated/odorous gas stream passes through a biologically enriched layer of a filter material followed by a biodegradation of the absorbed/adsorbed pollutants. The by-products of microbial oxidation are primary water, carbon dioxide, mineral salts, some volatile organic compounds and microbial biomass [11]. The performance of a biofilter is not uniform and it is influenced by several important variables. Microbial activity is affected by moisture content, pH, nutrient limitation, temperature and microbiology of the biofilter medium [12].

In recent years, a large number of studies have been conducted on VOC biofiltration with several support materials (compost, pine bark, wood chips, peat, inorganic supports or mixed materials) and some hydrophobic and hydrophilic compounds found in different industries [13–16]. Elimination capacities for benzene, toluene and xylene of 60 g C m⁻³ biofilter h⁻¹ with a removal efficiency of 75% [17] and 18 g C m⁻³ biofilter h⁻¹ with a removal efficiency of 81% [18] have been reported using organic materials and compost, respectively. However, these studies on biofiltration take only in account the presence of a couple or even a single compound, which is not the normal situation in composting plants, where the composted wastes are variable and heterogeneous.

This work studies VOCs emissions generated during the composting of different organic residues such as source-selected organic fraction of municipal solid wastes (OFMSW), raw sludge (RS), anaerobically digested sludge (ADS) and animal by-products (AP). The abatement of the VOCs generated during the waste composting using the biofiltration technology is also presented.

2. Materials and methods

2.1. Organic wastes composted

OFMSW was obtained from the municipal composting plant of Jorba (Barcelona, Spain); ADS was obtained from the urban

wastewater treatment plant of La Llagosta (Barcelona, Spain); RS was obtained from the urban wastewater treatment plant of La Garriga (Barcelona, Spain); and AP, consisting of rejected parts of chicken and rabbit (viscera, carcasses, feathers, etc.), were obtained from the municipal composting plant of Jorba (Barcelona, Spain). All wastes were manually mixed with bulking agents (chopped pruning waste) to ensure an optimal porosity and moisture content. In the case of OFMSW two volumetric ratios of bulking agent:waste (5:1, 1:1) were tested. A volumetric ratio of bulking agent:waste of 1:1 was used for RS and ADS, which was previously found as optimal for sludge composting at laboratory scale [19], and 3:1 for AP, as this is the usual ratio used in the composting plant. The most important parameters of each waste are presented in Table 1.

2.2. Experimental set-up

OFMSW, RS, ADS and AP were composted in this order in a thermally insulated 30 l laboratory reactor. Air was supplied to the reactor intermittently by a suction-type blower (Sensotran, Spain, model GCYA/BA) to control the content of oxygen (Sensotran, Spain, model Sensox 6C) in the composting material to ensure aerobic conditions (oxygen concentration above 10%). The blower extracted the air (5 l min⁻¹) through the compost mass and discharged the exhaust gas to a pilot-scale biofilter filled with mature compost as a biofilter medium (Table 2). Each biofiltration run was performed with the same packing material, as this is the normal operation in a composting plant.

Down-flow direction was selected to improve moisture control in the biofilter and to prevent drying of the material. Since temperature of off-gases from the composting reactor was below 35 °C, it was not necessary to cool down the gas entering the biofilter and thus, it was operated within a mesophilic temperature range throughout the whole experimental period.

Table 2
Properties of biofilter medium before and after the biofiltration period (wb: wet basis; db: dry basis)

Parameter	Initial	Final
Moisture content (% wb)	40.4	60.8
Organic matter content (% db)	59.7	48.6
pH	8.7	9.0
Electrical conductivity (mS cm ⁻¹)	3.3	3.9
Kjeldahl-N (% db)	3.5	3.3
NH ₄ ⁺ -N (% db)	0.3	0.9
C/N	8.7	6.4
Respirometric index (mg O ₂ g OM ⁻¹ h ⁻¹)	1.03	1.82
Pressure drop (mm of water)	nd ^a	17

^a Not detected.

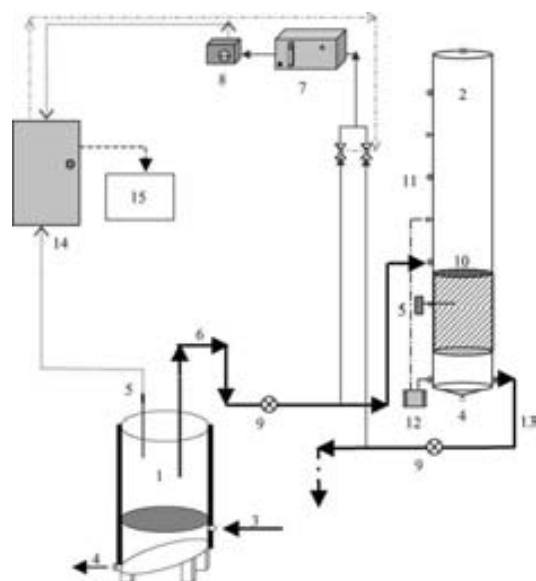


Fig. 1. Scheme of the pilot scale composting and biofiltration system. (1) Composter; (2) biofilter; (3) air inlet; (4) leachates outlet; (5) temperature probe; (6) exhaust gas from composter and inlet biofilter gas; (7) suction-type blower; (8) oxygen sensor; (9) VOCs sampling ports; (10) compost media; (11) biofilter sampling ports; (12) manometer; (13) outlet biofilter gas; (14) data logger and control system; (15) personal computer.

A scheme of the composting and biofiltration system is shown in Fig. 1.

The biofilter was constructed with circular methacrylate pipe, and its dimensions were: height 1.2 m and diameter 0.2 m. The media depth was 0.23 m, resulting in a total bed volume of 7.2 l, a volumetric loading rate of $41.4 \text{ l media}^{-1} \text{ h}^{-1}$ and a gas retention time of 86 s. Initial properties of the mature compost used as biofilter medium are shown in Table 2.

Temperatures of the composting materials were monitored during the composting period with a Pt100 probe (Desin, Spain, model SR-NOH). All values were displayed and recorded with a personal computer every 30 min using a commercial data logger (Desin, Spain, DAS-8000).

Periodic measures of temperature and pressure drop across the medium were carried out manually using a digital thermometer (Hanna, mod. Checktemp) and a U-type water manometer. Moisture of the biofilter media was also periodically measured and maintained over 45% during all the experiments.

Two runs were conducted for each waste composted, and each run lasted about 1 week. Experiments were carried out continuously for about 2 months. Values of parameters presented in this paper are calculated including all the experiments carried out. In Figs. 2–6 only one replication for each waste is shown.

2.3. Analytical methods

The quantification of volatile organic compounds was obtained by direct injection of 250 μl of sample in a gas chro-

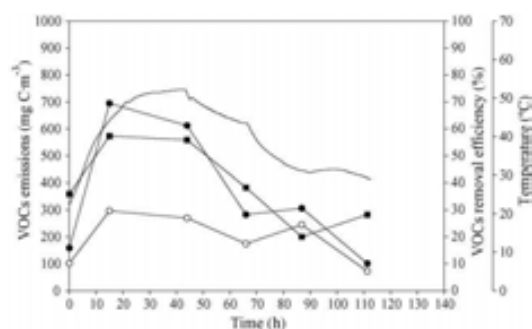


Fig. 2. VOCs emissions in inlet (solid circles) and outlet (circles) gas streams of biofilter, average removal efficiency (squares) and temperature (solid line) of composting process of source-selected organic fraction of municipal solid wastes (5:1).

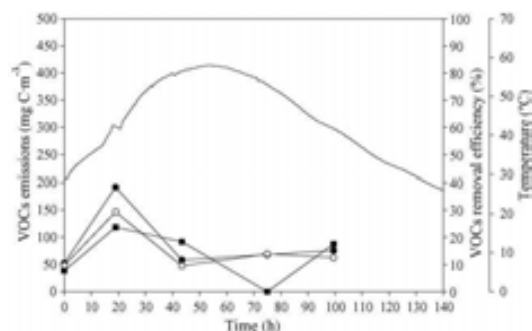


Fig. 3. VOCs emissions in inlet (solid circles) and outlet (circles) gas streams of biofilter, average removal efficiency (squares) and temperature (solid line) of composting process of source-selected organic fraction of municipal solid wastes (1:1).

matograph (Perkin-Elmer Autosystem XL), equipped with a flame ionisation detector (FID) and an HP-Innowax (Agilent Technologies) capillary column ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$, polyethyleneglycol stationary phase). Column temperature was initially 50°C maintained for 2 min, and then increased to

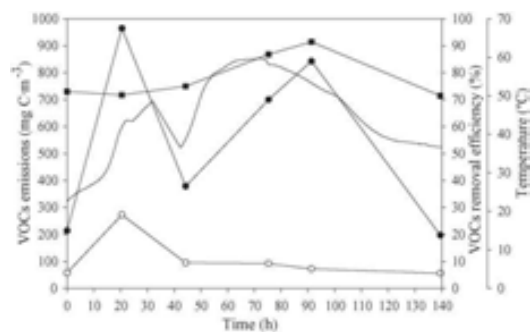


Fig. 4. VOCs emissions in inlet (solid circles) and outlet (circles) gas streams of biofilter, average removal efficiency (squares) and temperature (solid line) of composting process of raw sludge.

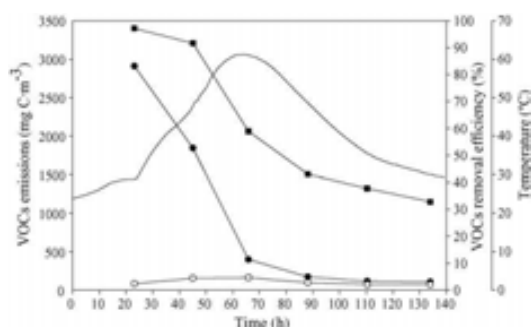


Fig. 5. VOCs emissions in inlet (solid circles) and outlet (circles) gas streams of biofilter, average removal efficiency (squares) and temperature (solid line) of composting process of anaerobically digested wastewater sludge.

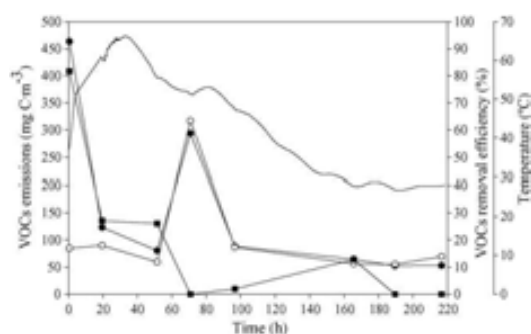


Fig. 6. VOCs emissions in inlet (solid circles) and outlet (circles) gas streams of biofilter, average removal efficiency (squares) and temperature (solid line) of composting process of animal by-products.

200 °C at 45 °C/min, and maintained for 6 min. Injector and detector temperatures were 200 and 250 °C, respectively. Samples were obtained using a syringe and immediately injected into the chromatograph. Sampling points are shown in Fig. 1. Each data point, for both inlet and outlet concentrations, represents the average of three sequential samples collected during a period of 90 min. *N*-hexane (Scharlau, 99.9% purity) was used to quantify the VOCs concentration in mg C m^{-3} [20]. Calibration curve was obtained by injecting different amounts of liquid *n*-hexane in a sealed Tedlar bag of known volume and analysing the gas sample [14]. Quantification of total VOCs concentration

was based on total peak area [20]. A triplicate analysis was performed for each VOC concentration and the associated error to the method was below 10%.

Physico-chemical properties of the biofilter compost media and wastes composted were analysed before and after the biofiltration process for the determination of moisture content (MC), organic matter content (OM), Kjeldahl nitrogen and NH_4^+ -N content, carbon/nitrogen ratio (C/N), pH, electrical conductivity, and biological activity measured as respirometric index (RI), which measures the rate of oxygen consumption of the biomass and is usually conducted to determine compost stability [2]. These parameters were analysed according to accepted methods [21].

3. Results and discussion

3.1. VOCs emitted during composting

Composting experiments were performed for a period of 2 months. Temperature profiles for each composting experiment are presented in Figs. 2–6. Temperature has been used as the most important indicator of the composting process performance. According to Stentiford et al. [22], a maximum temperature of 55–65 °C is necessary to destroy pathogen microorganisms, but temperatures of 45–55 °C must be maintained for maximum biodegradation. Temperature of the four wastes rose rapidly and reached the thermophilic range within 1 and 2 days. The maximum temperature achieved for OFMSW (5:1), OFMSW (1:1), RS, ADS and AP were 52.2, 58.0, 60.0, 61.2 and 66.2 °C, respectively.

VOCs concentration in the composting exhaust gases along each composting process ranged from 50 to 695 mg C m^{-3} for OFMSW (5:1), from 13 to 190 mg C m^{-3} for OFMSW (1:1), from 200 to 965 mg C m^{-3} for RS, from 43 to 2900 mg C m^{-3} for ADS and from 50 to 465 mg C m^{-3} for AP. Average values are shown in Table 3. As it can be observed, VOCs emissions in composting were highly dependent on the waste to be composted. Also, the biofilter loading rate ranged from an average values of 2.56 to 29.7 g C m^{-3} biofilter h^{-1} for OFMSW (1:1) and ADS, respectively.

As it can be seen in Table 3, there is a significant difference between VOCs concentration emitted by OFMSW (5:1) and OFMSW (1:1) composting. This is of special interest since the only difference between the two composting processes was the

Table 3

VOCs emissions average (before and after biofilter), average and maximum and minimum values (in parenthesis) of loading rate and elimination capacity and removal efficiency range for the five composted wastes

	Average VOCs emissions (mg C m^{-3})		Loading rate (g C m^{-3} biofilter h^{-1})	Elimination capacity (g C m^{-3} biofilter h^{-1})	Removal efficiency (%)
	Before biofilter	After biofilter			
OFMSW (5:1)	237	155	9.83 (2.10–28.8)	3.52 (0–16.5)	0–57
OFMSW (1:1)	61.7	50.7	2.56 (0.55–7.95)	0.61 (0–2.90)	0–60
RS	550	110	22.9 (8.20–40.0)	18.3 (5.84–31.9)	71–91
ADS	716	192	29.7 (1.85–120)	21.7 (0–117)	0–97
AP	150	100	6.25 (2.20–12.0)	2.29 (0–15.7)	0–82

Table 4
VOCs emissions during the composting process

Process stage	Average VOCs concentration (mg C m^{-3})				
	OFMSW (5:1)	OFMSW (1:1)	ADS	RS	AP
Rising to 45 °C	426	122	2910	519	463
Above 45 °C	612	63	804	771	46
Decreasing from 45 °C	229	76	111	197	56

amount of bulking agent used. In both cases the maximum VOCs concentration was achieved in the initial 20 h (Figs. 2 and 3). Since the temperature profile was similar in both processes, the higher emission of VOCs for OFMSW (5:1) can be attributed to the higher content of bulking agent (chopped pruning waste). Some authors [4,10,23,24] have found that terpenes are primarily released from the biodegradable vegetable material used as a bulking agent in composting facilities. Therefore, it can be concluded that a high bulking agent ratio provokes a high VOCs emission.

VOCs emissions are also different when comparing RS and ADS (Table 3). Since in both cases a similar temperature profile was observed (Figs. 4 and 5) and the bulking agent ratio was identical (1:1), sludges can be compared in terms of VOCs emissions. Results obtained indicate high concentration of VOCs emitted during ADS than RS composting (average value of 716 and 550 mg C m^{-3} for ADS and RS, respectively). According to Van Durme [4], VOCs emissions during composting of raw sludge are greater or equal to VOCs emitted during digested sludge composting. However, in our case, higher VOCs concentration was detected for ADS composting. Probably, other factors such as anaerobic digestion efficiency or sludge characteristics may affect VOCs emissions in waste sludge composting. In both cases, the maximum VOCs concentration was achieved in the initial 20 h. However, whereas RS VOCs concentration was maintained around 700 mg C m^{-3} within the initial 90 h, ADS composting VOCs concentration clearly decreased from 3000 to 170 mg C m^{-3} . The causes of these results are not clear, we can either hypothesise that ADS might contain a low amount of VOCs (as the content of organic matter is expected to be low) or that VOCs might be released during the first stage of composting.

Finally, for AP composting (Fig. 6), two peaks of VOCs emission were detected, one at the beginning of the composting process and a second one after 70 h of process time. It should be noted that high temperatures in AP composting were maintained for a longer period and this fact may be the cause of a sustained VOCs emission.

Temperature in a composting process is an indicator of biological activity [25]. For this reason a longer thermophilic period (temperature above 45 °C) implies high biological activity. It is interesting to note that VOCs emitted in the composting of the five wastes investigated do not reveal a dependence on biological activity. According to temperature profile, AP is the waste with the highest activity, followed by RS, OFMSW (1:1), ADS and OFMSW (5:1). However, VOCs concentration emitted during composting of AP were lower than those emitted when compost-

ing OFMSW (5:1), ADS or RS. This is an important result since the dependence of emissions of other gases, such as ammonia, with temperature and biological activity has been shown [26].

For each composted waste the VOCs maximum production was obtained in the first 48 h. The composting process can be divided in three stages: rising to 45 °C, above 45 °C (thermophilic range) and decreasing from 45 °C to ambient temperature. Maximum VOCs emissions were detected in the first or second stage (Table 4), but always during the first 48 h. There was no coincidence between maximum VOCs emission and maximum process temperature, which is the period of maximum activity. These results agree with several studies showing that emission of volatile compounds already starts upon arrival of the fresh biowaste to the composting plant [27]. According to Eitzer [6], most of the volatile organic compounds in aerobic composting plants are emitted at early stages of processing, i.e. in the tipping floors where the wastes are discharged, in the shredder, and in the initial active composting area where the temperature increases to 55 °C. It was also observed a decreasing concentration of almost all VOCs from fresh to partially composted material and to cured compost. Other authors [23] found that VOCs emissions during composting of organic fraction of municipal solid wastes decreased along the thermophilic range of temperatures.

3.2. Biofiltration of composting exhaust gases

Exhaust gases produced during different composting processes were treated using a compost biofilter. Biofiltration media was characterised before and after the whole period. Properties of the compost media after filtering operation are shown in Table 2. The OM decreased as the effluent gas from the composting reactor was biofiltered, while the MC and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ increased because of the absorption of moisture and ammonia present in the exhaust gas. In the case of moisture, biofilter watering was not necessary as it is reported in other works [25], in which the water-saturated composting exhaust gases are biofiltered. The $\text{NH}_4^+\text{-N}$ increase was also observed in similar experiments where biofilter ammonia loading rate ranged from 0.85 to 67.10 $\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ biofilter h}^{-1}$ [28]. The value of pH and electrical conductivity did not change significantly. The biological activity of the compost (measured as RI) slightly increased throughout the biofiltration process probably due to a compost reactivation or to the formation of new active biological colonies. This can provoke a simultaneous degradation of the biofilter organic media as it is observed in the decrease of its organic matter content (Table 2).

During the course of the experiments, the biofilter operated at a temperature range from 15 to 26 °C and the pressure drop exhibited an increase of 17 mm H₂O due to the gradual compaction of the packing material. However, the value of the pressure drop did not increase to a critical value during the whole experimental period and no channelling phenomena were visually observed.

VOCs concentration of the exhaust gas from biofilter ranged from 55 to 295 mg C m⁻³ for OFMSW (5:1), from 12 to 145 mg C m⁻³ for OFMSW (1:1), from 55 to 270 mg C m⁻³ for RS, from 42 to 855 mg C m⁻³ for ADS and from 55 to 315 mg C m⁻³ for AP. Average values are shown in Table 3.

Figs. 2–6 describe VOCs concentration in the inlet (composting exhaust gas) and outlet gas stream of biofilter, as well as the resulting removal efficiencies for the five wastes composted. As it can be observed, higher VOCs reductions were obtained during the initial stages of the composting processes, when VOCs emissions reached its maximum value.

Although removal efficiencies above 90% were reached, there were periods in which lower removal efficiencies were obtained. In relation to removal efficiencies, it can be observed that on one hand, poor removal efficiencies were obtained at the final period of the composting processes, when the lowest VOCs emission concentrations were detected. This inefficiency can be due to the fact that the biofilter emitted VOCs by itself. Nicolai and Janni [11] also observed that some VOCs can be produced as by-products of microbial oxidation in biofilters. It was found that at the end of the whole biofiltration period, the compost biofilter released about 50 mg C m⁻³, as a constant VOCs emission concentration measured during 15 days. This emission level is similar to the VOCs production measured at the final stage of composting processes. This fact must be considered when analysing the performance of VOC biofilters (calculation of operational and design parameters), especially in the case where complex gas samples are treated. On the other hand, during certain periods the biofilter clearly was not able to remove all the VOCs produced during the composting process (i.e. composting AP at 70 h process time, Fig. 6). In this case, low removal efficiencies should be related to the complexity of VOCs mixture emitted and their variability throughout the composting process, affecting their elimination in the biofilter. Removal efficiency reductions were observed by Kim [29] after interchanging the feed VOCs to the biofilter. According to this work, it is commonly observed that microorganisms exposed to a new substrate may require a period of acclimation before they begin vital degradation. This fact is of special interest in the design and operation of compost biofilters for treating exhaust gases in composting plants where different wastes are treated.

The influence of loading rate on elimination capacity and the calculation of the critical loading rate is shown in Fig. 7. The solid line indicates the total elimination of inlet VOCs, whereas experimental data are indicated by symbols. For the calculation of the critical loading rate, experimental points were determined considering the VOCs emissions from biofilter itself and assuming that they were constant with a value of 50 mg C m⁻³. Efficiencies obtained were highly dependent of

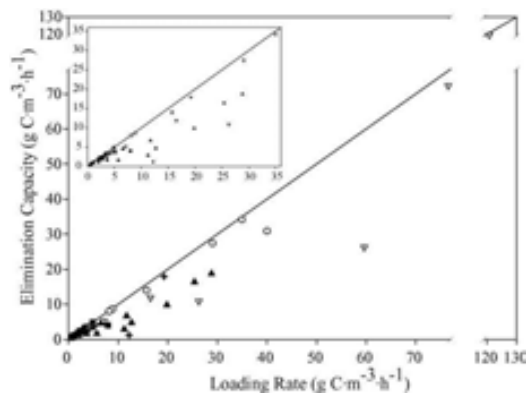


Fig. 7. Average elimination capacity of the compost biofilter for different loading rates of VOCs during composting of source-selected organic fraction of municipal solid wastes 1:1 (solid squares) and 5:1 (solid triangles up), raw sludge (circles), digested wastewater sludge (triangles down) and animal by-products (cross). In-box graphic corresponds to a scale enlargement.

the waste composted and of the type of VOCs emitted during composting. VOCs emitted during OFMSW (1:1) composting were removed with efficiencies above 90% for loading rates up to 5 g C m⁻³ biofilter h⁻¹. However, for OFMSW (5:1) at the same loading rate, only efficiencies up to 80% were obtained, indicating that VOCs emitted were more recalcitrant to degradation. For VOCs emitted during biofiltration of RS, efficiencies above 88% were obtained for loading rates up to 34.0 g C m⁻³ biofilter h⁻¹. However, for ADS exhaust gases biofiltration at loading rates up to 34.0 g C m⁻³ biofilter h⁻¹ efficiencies lower than 80% were obtained. This fact can again indicate that the composition of VOCs mixture obtained during the composting of each organic waste has a dramatic effect on the performance of the biofilter. Finally, efficiencies achieved in the biofiltration of exhaust gases from AP composting were generally lower than 30% except from the first points. It is probable that this low efficiency is due to the low inlet VOCs concentration or a lack of acclimation of microorganisms.

Deshusses et al. [30] observed that most of biofilters reached a maximum elimination capacity below 50 g C m⁻³ biofilter h⁻¹. In a similar study, a maximum elimination capacity of 75 g C m⁻³ biofilter h⁻¹ was determined by Aizpuru [31], treating an artificial complex VOCs mixture. The compost biofilter studied in this work obtained a maximum elimination capacity of 119.5 g C m⁻³ biofilter h⁻¹ at a loading rate of 120.8 g C m⁻³ biofilter h⁻¹ (Fig. 7). However, this value cannot be defined as a real maximum elimination capacity for this biofilter. This is due to the fact that elimination capacity is highly dependent on the biofiltered VOCs, which are related to the composted waste and the composting stage.

More research is needed to determine the effect on the biofiltration process when treating complex and variable VOCs coming from different composting processes. Acclimation of microorganisms to variable air streams (in composition and concentration) should be the objective of future works on this field.

4. Conclusions

A compost biofilter was operated during 2 months treating real gases from a laboratory scale composting plant. The overall conclusions from the obtained data can be summarized as:

- (1) Biofiltration of VOCs from exhaust gases of composting processes can be performed achieving different efficiencies depending on the waste composted. More sustained removal efficiencies were obtained in the composting of RS.
- (2) Significant differences on biofiltration of OFMSW (1:1) and (5:1) were detected. The best results were obtained in the biofiltration of exhaust gases from OFMSW (1:1) composting. This may indicate that the ratio bulking agent:waste affects the VOCs emitted during the composting process and their elimination in the biofilter. The ratio bulking agent:waste should be an important parameter to control VOCs emissions for OFMSW. This parameter will permit to reduce VOCs emissions to be treated in the biofiltration process.
- (3) Compost biofilters are emitters of VOCs themselves. Approximately basal emission of 50 mg C m^{-3} was measured. This fact must be taken into account when calculating the removal efficiency of a biofilter treating complex samples of VOCs, and to evaluate the overall performance of the biofilter.
- (4) The highest concentrations of VOCs in the exhaust gases of composting processes were detected during the first 48 h of process time. VOCs emission during composting is not generally related to the biological activity of the process. The maximum VOCs concentration emission did not coincide with the maximum temperature achieved during composting.
- (5) Future research lines in this field should be focused on the identification and quantification of single VOCs and the differences found in the VOCs profile from different wastes and composting stages.

Acknowledgement

The authors wish to acknowledge the financial support from Ministerio de Ciencia y Tecnología of the Spanish Government (Project REN2003-00823).

References

- [1] Directive 1999/13/CE relative to the reduction of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in some activities and plants, Off. J. Eur. Commun. 85 (1999).
- [2] T. Gea, R. Barrena, A. Artola, A. Sánchez, Monitoring the biological activity of the composting process: oxygen uptake rate (OUR), respirometric index (RI), and respiratory quotient (RQ), *Biotechnol. Bioeng.* 88 (2004) 520–527.
- [3] European Compost Network, Memorandum including the key messages following the ABP workshop in Maastricht, in: ECN (Eds.), Proceedings of the Animal By-Products Regulation ABP—Impacts and Needs for Composting and Biogas Plants in Europe, Maastricht, October 9–10, 2003.
- [4] G.P. Van Durme, B.F. McNamara, C.M. McGinley, Bench-scale removal of odor and volatile organic compounds at a composting facility, *Wat. Environ. Res.* 64 (1992) 19–27.
- [5] W.J. Homas, K. Fischer, A composting plant as an odour source, compost as an odour killer, *Acta Hort.* 302 (1992) 37–44.
- [6] B.D. Eitzer, Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 896–902.
- [7] J.H. Hong, K.J. Park, Wood chip biofilter performance of ammonia gas from composting manure, *Compost. Sci. Util.* 12 (2004) 25–30.
- [8] M.E. Lang, R.A. Lager, Odor control for municipal sludge composting, *Biocycle* 33 (1992) 76–85.
- [9] S. Barrios, R. Fernández, F. Vázquez, X. Font, Composting activity in catalonia, *Biocycle* 45 (2004) 64–66.
- [10] S. Sironi, D. Botta, Biofilter efficiency in odor abatement at composting plants, *Compost. Sci. Util.* 9 (2001) 149–155.
- [11] R.E. Nicolai, K.A. Janni, Biofilter media mixture ratio of wood chips and compost treating swine odors, *Wat. Sci. Technol.* 44 (2001) 261–267.
- [12] J.S. Devinny, M.A. Deshusses, T.S. Webster, *Biofiltration for Air Pollution Control*, Lewis Publication, Boca Raton, FL, 1999.
- [13] R.J. Abumaizer, W. Kocher, E.H. Smith, Biofiltration of BTEX contaminated air streams using compost activated carbon filter media, *J. Hazard. Mater.* 60 (1998) 111–126.
- [14] A. Torkian, R. Dehghanzadeh, M. Hakimjavadi, Biodegradation of aromatic hydrocarbons in a compost biofilter, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003) 795–801.
- [15] A. Aizpuru, L. Malhautier, J.C. Roux, J.L. Fanlo, Biofiltration of a mixture of volatile organic compounds on granular activated carbon, *Biotechnol. Bioeng.* 83 (2003) 479–488.
- [16] I. Ortiz, S. Revah, R. Auria, Effects of packing material on the biofiltration of benzene, toluene and xylene vapours, *Environ. Technol.* 24 (2002) 265–275.
- [17] L. Seed, R.L. Corsi, Biofiltration of benzene, toluene, and *o*-xylene: substrate effects and carbon balancing, in: AWMA (Eds.), Proceedings of the 89th Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association, 96-WP87A.06, Nashville, TN, 1996.
- [18] D. Thomson, L. Sterne, J. Bell, W. Parker, A. Lye, Pilot scale investigation on sustainable BTEX removal with a compost biofilter, in: AWMA (Eds.), Proceedings of the 89th Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association, 96-WP87A.02, Nashville, TN, 1996.
- [19] T. Gea, A. Artola, A. Sánchez, Application of experimental design technique to the optimization of bench scale composting conditions of municipal raw sludge, *Compost. Sci. Util.* 11 (2003) 321–329.
- [20] G. Spigno, C. Pagella, M.D. Fumi, R. Molteni, D. Marco De Faveri, VOCs removal from waste gases: gas-phase bioreactor for abatement of hexane by *Aspergillus niger*, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 739–746.
- [21] U.S. Department of Agriculture and U.S. Composting Council, Test Methods for the Examination of Composting and Compost, Edaphos International, Houston, TX, 2001.
- [22] E.I. Stentford, D.D. Mara, P.L. Taylor, Forced aeration co-composting of domestic refuse and sewage sludge in static piles, in: J.K.R. Gasser (Ed.), *Composting of Agricultural and Other Wastes*, Elsevier Applied Science Publishers, London, 1998, pp. 42–55.
- [23] D.P. Komilis, R.K. Ham, J.K. Park, Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes, *Wat. Res.* 38 (2004) 707–714.
- [24] N. Defoer, I.D. Bo, H. Van Langenhove, J. Dewulf, T. Van Elst, Gas chromatography–mass spectrometry as a tool for estimating odour concentrations of biofilter effluents at aerobic composting and rendering plants, *J. Chromatogr. A* 970 (2002) 259–273.
- [25] R.T. Haug, *The Practical Handbook of Compost Engineering*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1993.
- [26] E. Pagans, X. Font, A. Sánchez, Ammonia emissions from the composting of different organic wastes dependency on process temperature, *Chemosphere* 62 (9) (2006) 1534–1542.

- [27] E. Smet, H. Van Langenhove, I.D. Bo, The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting biowaste, *Atmos. Environ.* 33 (1999) 1295–1303.
- [28] E. Pagans, X. Font, A. Sánchez, Biofiltration for ammonia removal from composting exhaust gases, *Chem. Eng. J.* 113 (2–3) (2005) 105–110.
- [29] D. Kim, Z. Cai, G.A. Sorial, Impact of interchanging VOCs on the performance of trickle-bed air biofilter, in: J.S. Devinny (Ed.), *Proceedings of the 2004 Conference on Biofiltration for Air Pollution Control*, Redondo Beach, CA, October 19–22, 2004, pp. 35–41.
- [30] M.A. Deshusses, C.T. Johnson, G. Leson, Treating high loads of ethyl acetate and toluene in a biofilter, in: AWMA (Eds.), *Proceedings of the 90th Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association*, 97-WA71A.07, Toronto, Canada, June 8–13, 1997.
- [31] A. Aizpuru, L. Malhautier, J.C. Roux, J.L. Fanlo, Biofiltration of a mixture of volatile organic emissions, *J. Waste Manage. Assoc.* 51 (2001) 1662–1670.

4.4. Article IV

Pagans E, Font X, Sánchez A. 2007. Adsorption, absorption and biological degradation of ammonia in different biofilter organic media. *Biotechnology and Bioengineering* 97, 515-525.

Adsorption, Absorption, and Biological Degradation of Ammonia in Different Biofilter Organic Media

Estela Pagans,¹ Xavier Font,² Antoni Sánchez²

¹Fundació Estudis Medi Ambient, Rbla Pompeu Fabra 1, Mollet del Vallès, 08100-Barcelona, Spain

²Composting Research Group, Chemical Engineering Department, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, Cerdanyola, 08193-Barcelona, Spain; telephone: 34-935811019; fax: 34-935812013; e-mail: antoni.sanchez@uab.cat

Received 28 July 2006; accepted 5 October 2006

Published online 6 November 2006 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com). DOI 10.1002/bit.21246

ABSTRACT: A tailor-made apparatus called ammoniometer, which is a batch mode respirometer applied to the study of ammonia biodegradation in biofilter media, has been used to evaluate adsorption, absorption, and biodegradation in five different organic materials (compost, coconut fibre, bark, pruning wastes, and peat) obtained from full-scale biofilters in operation in several waste treatment plants. The results showed that absorption could be represented by a Henry's law linear equation, with values of the Henry coefficient significantly higher (from 1,866 to 15,320) than that of pure water (1,498). Adsorption data were successfully fitted to Langmuir and Freundlich isotherms and maximum adsorption capacity varies from 1.06 to 1.81 mg NH₃/g dry media. Ammonia biodegradation rates for each organic material were also calculated. Biodegradation rates varied from 0.67 to 7.82 mg NH₃/kg media/d depending on the material tested. The data obtained showed important differences in the behaviour of the biofilter organic media, which has important implications in the design and modelling of these systems.

Biotechnol. Bioeng. 2007;97: 515–525.

© 2006 Wiley Periodicals, Inc.

KEYWORDS: absorption; adsorption; ammonia; biodegradation; biofiltration; organic support

Introduction

Air biofiltration is a suitable technology for pollution abatement, particularly for air streams with low contaminant concentration and high flow rates. In a biofilter, a

contaminated/odorous gas stream passes through a biologically enriched layer of a filter material such as soil, wood chips, compost or mixed materials, followed by a biodegradation of the absorbed/adsorbed pollutant. The by-products of microbial oxidation are primarily water, carbon dioxide, mineral salts, some volatile organic compounds, and microbial biomass (Nicolai and Janni, 2001).

Municipal solid waste treatment plants usually treat polluted gaseous emissions by biofiltration. Among them, composting plants present numerous odour sources, including the reception and handling of materials, active composting, stock piling, etc. Gaseous emissions in composting facilities are variable (Eitzer, 1995), being ammonia one of the main compounds responsible for generation of offensive odours and atmospheric pollution when managing organic wastes. Although the detection and recognition thresholds for ammonia are relatively high (17 and 37 ppm_v respectively) (Busca and Pistarino, 2003) ammonia gas is found in waste treatment plants in concentrations well over the threshold limit (Beck-Friis et al., 2001; Elwell et al., 2002; Pagans et al., 2006). Ammonia gas can cause adverse effects on vegetation and can be converted to N₂O, a powerful greenhouse gas (Krupa, 2003).

The quality of the biofilter media has been reported as one of the key factors in the biofilter performance. The most common situation in municipal waste treatment plants is the use of organic materials because of their high availability and low cost (Pagans et al., 2005, 2006). Among the operational advantages of using organic materials it is pointed the presence of complex microbial communities capable of degrading several pollutants, a high water retention capacity and available organic matter and nutrients for

Correspondence to: A. Sánchez

Contract grant sponsor: Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología

Contract grant sponsor: FEDER

Contract grant number: REN2003-00823



microorganisms (Devinny et al., 1999). In fact, there is abundant literature on the high capacity of biofilters packed with organic materials such as compost for ammonia elimination (Liang et al., 2000; Pagans et al., 2005; Park et al., 2002; Smet et al., 2000). However, when biodegradation rates are calculated for organic filter media, it is necessary to consider adsorption and absorption phenomena. These phenomena are believed to play a key role in the performance of biofilters, especially under transient conditions or shock loading, since adsorption and absorption may act as buffer for biological activity (Barona et al., 2005; Mcnevin and Barford, 2001). To our knowledge, only few studies have been focused on the adsorption of some pollutants in compost or peat (Delhoménie et al., 2002; Mcnevin and Barford, 1998), being the adsorption and the combined adsorption-absorption studies very scarce and usually conducted on synthetic or well-defined inorganic materials (Helminen et al., 2000).

Therefore, it is necessary to extend the knowledge in the determination of the biodegradation rate of biofilter materials to know the real biofiltration capacity and to anticipate the behaviour of the biofilter in the case of a flow fluctuation or a change in concentration of pollutants, especially in waste treatment plants (Lang and Lager, 1992; Schlegelmilch et al., 2005). It is also necessary to study the role of adsorption and absorption phenomena in biofilters to improve biofiltration modelling and design.

This work studies the ammonia biodegradation rate (ABR) of five different organic materials (compost, coconut fibre bark, pruning wastes, and peat) obtained from full-scale biofilters. To perform this study, a new specific apparatus, called ammoniometer, and an analytical procedure have been developed. Also, data on adsorption and absorption and combined adsorption-absorption phenomena are provided and discussed.

Materials and Methods

Organic Materials

Experiments were conducted with five different organic materials commonly used in biofiltration units of full-scale municipal waste treatment plants. Table I presents the main

properties of each organic support material. The materials were sampled during the period of May–December of 2005 from different full-scale biofilters that mainly treat ammonia and volatile organic compounds. Compost from sludge was obtained from the municipal composting plant of Jorba (Barcelona, Spain), coconut fibre and peat were obtained from a municipal waste treatment plant located in Barcelona (Spain), bark was obtained from the municipal composting plant of Botarell (Tarragona, Spain), and pruning wastes were obtained from the municipal composting plant of Castelldefels (Barcelona, Spain).

Experimental Set-Up

Experimental data were obtained in a tailor-made apparatus called “ammoniometer”. It is essentially a batch-mode solid static respirometer (Barrena et al., 2005) in which the measure of oxygen has been substituted by ammonia. The apparatus consisted of a sealed flask (500 mL volume) containing the organic support and equipped with an ammonia sensor model AMT100 from Vaisala (Helsinki, Finland) connected to a data logger and a personal computer to register data of ammonia concentration in the headspace of the flask (in ppm_v). Ammonia gas (99.9% purity, Carbueros Metálicos, Barcelona, Spain) was pumped through the organic support in a down-flow mode. A digital mass flowmeter model Bronkhorst Hi-Tec F-201C-RAA-11-E (Ruurlo, The Netherlands) was used to introduce an exact amount of pure ammonia in the flask. The operating range of the mass flowmeter (0.2–10 mL/min) ensured a high precision in ammonia additions. The set-up also included a water bath in order to carry out the experiments at a fixed value of temperature, which was set at 25°C for all the experiments. A scheme of the ammoniometer is presented in Figure 1.

In all the experiments ammonia concentration was recorded every 15 s and the duration of each run was 10 h for adsorption and absorption experiments and 24 h for biodegradation experiments. After the ammonia readings were finished, the total volume of free air space in each sample flask was determined by filling the flask with deionised water with 3 drops/L of Tween[®] 20 (Sharlau, Barcelona, Spain) to avoid the formation of air bubbles.

Table I. Main characteristics of the five organic support materials.

Material	Org. matter (%, db ^a)	Moisture (%)	NH ₄ ⁺ -N (%, db ^a)	Bulk density (g/cm ³)	pH	Elec. conduc. (mS/cm)	Respiration index (mg O ₂ /g om ^b /h)
Compost	47.8	38.1	0.06	0.65	7.1	5.42	1.13
Coconut fibre	98.1	77.6	1.42	0.41	6.8	7.58	2.07
Bark	68.9	59.5	0.10	0.46	6.6	0.74	0.66
Pruning	55.9	54.3	0.01	0.58	7.5	1.52	0.62
Peat	47.0	69.6	0.01	0.45	7.0	0.50	1.44

^adb, dry basis.

^bom, organic matter basis.

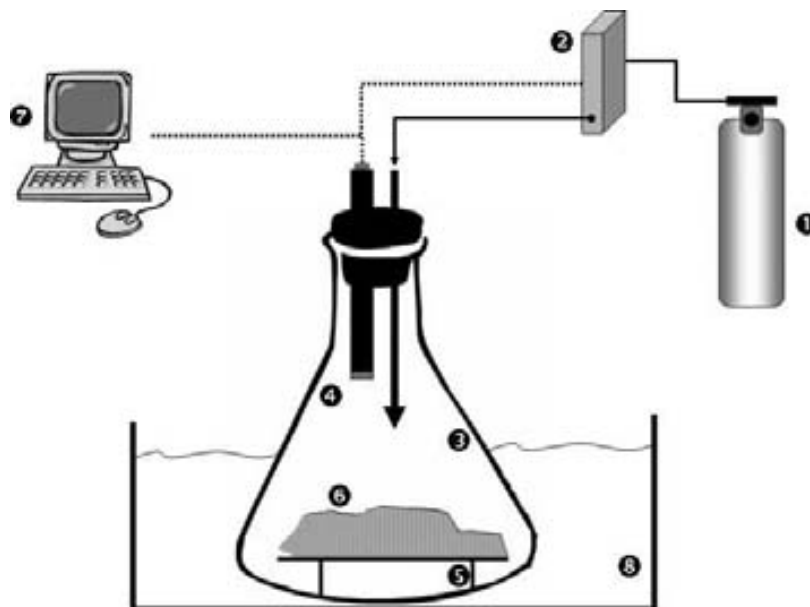


Figure 1. Scheme of the ammoniometer: 1, ammonia tank; 2, mass flowmeter; 3, flask; 4, ammonia sensor; 5, plastic mesh; 6, organic material (sample); 7, personal computer; 8, water thermostatic bath.

Adsorption, Absorption, and Biodegradation Experiments

Sampling Procedure

At least five different points of the full-scale biofilters studied were sampled at different depth. The resulting sample (5 kg) was manually mixed to obtain a homogeneous unique sample for each biofilter.

Adsorption and Absorption Experiments

Previously to these experiments, samples had to be prepared. The organic materials used for adsorption experiments were previously oven-dried at 105°C to constant weight to ensure that the material was completely dry and that adsorption and biodegradation were not present. For absorption experiments, moisture content was adjusted to the field capacity of the material by adding pure water to saturation of the sample. In the combined adsorption-absorption experiments the moisture content was adjusted to the required value. In these experiments, the organic materials samples were previously sterilised using sodium azide (Sharlau) in a 10% (w/w) ratio to remove the interferences of biological activity in the adsorption-absorption measurements. The efficiency of sodium azide to sterilise the organic samples was checked by measuring the respiration

index of the sample. In all cases, no respiration activity was detected for sterilised samples.

Once the sample was prepared, the ammoniometer flask was filled with approximately 10–20 g of each organic material. Afterwards, a known amount of ammonia gas was introduced to the system and the drop of ammonia concentration in the headspace was monitored until the equilibrium was reached (ammonia concentration constant). Several ammonia inputs were introduced for each experiment in order to obtain different equilibrium data of ammonia concentration in the organic media (solid phase) and the flask headspace (gas phase).

Biodegradation Experiments

The biodegradation experiments were carried out immediately after the sampling of the full-scale biofilter to minimise possible material disturbance.

The ammoniometer flask was filled with approximately 10–20 g of each organic material. A known amount of ammonia gas was introduced to the system and the drop of ammonia concentration in the headspace was monitored until the equilibrium was reached. After reaching the adsorption and absorption equilibrium conditions, there was a linear decline in ammonia concentration as a result of the biodegradation of ammonia. In order to verify that the observed decrease of ammonia concentration is only due to biodegradation, parallel control biodegradation

experiments with sterilised material (using sodium azide 10% w/w) were carried out for each organic material. Using sterilised samples, ammonia concentration remained constant once the adsorption and absorption equilibrium was reached.

Numerical Procedures

Adsorption and Absorption Experiments

The equilibrium parameters were determined by plotting the equilibrium data of ammonia concentration in the solid and gas phase. The adsorption experimental data were fitted to Langmuir and Freundlich isotherms (Eqs. 1 and 2 respectively), whereas the absorption data were linearly fitted to a Henry's law equation (Eq. 3). All the fitted curves and parameters of the equations were obtained using the software SigmaPlot version 8.0 for Windows (SPSS Inc., Chicago, IL, 2002).

$$\text{Langmuir isotherm : } C_s = \frac{C_{sm}K_L C_i}{1 + K_L C_i} \quad (1)$$

where, C_s is the concentration of ammonia adsorbed on the solid (mg NH_3/g dry media), C_{sm} is the maximum adsorption capacity (mg NH_3/g dry media), C_i is the concentration of ammonia in gas phase (mg NH_3/m^3) and K_L is the equilibrium adsorption constant for Langmuir model (m^3/mg NH_3).

$$\text{Freundlich isotherm : } C_s = K_F C_i^n \quad (2)$$

where, K_F is the Freundlich empirical constant ($[(\text{mg} \text{NH}_3)^{1-n} (\text{m}^3)^n]/\text{g}$ dry media) and n is the Freundlich isotherm exponent (dimensionless).

$$\text{Henry's law equation : } K_H = \frac{C_w}{C_i} \quad (3)$$

where, K_H is the Henry's law constant (dimensionless) and C_w is the ammonia concentration in water (mg NH_3/m^3 water).

Biodegradation Experiments

The ABR was calculated from the slope in a linear segment on the chart of ammonia concentration in gas phase (ppm_v) versus time, by using Equation (4), after the adsorption/absorption equilibrium was reached.

$$\text{Ammonia biodegradation rate : } \text{ABR} = \frac{VP17m24}{RTX10^6} \quad (4)$$

where, ABR is the ammonia biodegradation rate (mg NH_3/kg organic material/d), V is the volume of air in flask (mL), P is the atmospheric pressure at elevation measurements (atm), 17 corresponds to the molecular weight of ammonia,

m is the slope of change in ammonia concentration (ppm_v/h); 24 is the conversion factor from minutes to days, R is the ideal gas constant (0.08206 L atm/mol/K), T is the temperature (K), X is the wet weight of organic material (g) and 10^6 is the conversion factor from ppm_v to absolute value.

For all the experiments (adsorption, absorption, and biodegradation), several replications were carried out for each experimental condition tested. Experimental error for the calculated parameters was never higher than 10%.

Analytical Methods

Physico-chemical properties of the organic support materials were analysed for the determination of moisture content, organic matter content, bulk density, pH, electrical conductivity and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ content according to the standards procedures (US Department of Agriculture and US Composting Council, 2001). Respiration index, which measures the rate of oxygen consumption of the biomass and it is used as a measure of the biological activity of a sample, was determined using a static respirometer previously described (Barrena et al., 2005; Gea et al., 2004). Briefly, respiration index is a measure of oxygen uptake rate expressed as g of oxygen consumed per kg of organic matter and hour.

Results and Discussion

Organic Materials Tested

The main characteristics of the five organic materials studied are presented in Table I. Compost presented the highest bulk density and the lowest organic matter content, which is typical for stabilised compost (Barrena et al., 2006). The values of bulk density (0.4–0.7 g/cm^3) are similar to other organic and inorganic materials characterised in the literature as a potential biofilter media (Kim et al., 2000; Ramírez et al., 2003). Moisture data are referred to the moisture content at the moment of material sampling. The pH near-neutral values were similar among the organic materials tested and in the typical range for packing materials with a wide variety of bacterial activity (Deviny et al., 1999). However, the electrical conductivity presented significant differences, which may be an indication of a different biofilm composition in the organic supports, since the determination of electrical conductivity in solid samples is based on an aqueous extract.

The biological activity of the organic materials was analysed by the respiration index, a common technique to determine the aerobic activity of biologically active materials (Gea et al., 2004). The results showed some differences among the materials tested, nevertheless, the five materials can be considered biologically active and suitable for biofiltration (Barrena et al., 2006).

Adsorption of Ammonia on Organic Materials

Ammonia adsorption experiments were conducted for the five organic materials selected previously dried (compost, coconut fibre, bark, pruning wastes, and peat) at 25°C. Experimental data were fitted to Langmuir and Freundlich isotherm models, since they are the most common patterns used for predicting adsorption performance in biofiltration (Delhoménie et al., 2002; Helminen et al., 2000). A summary of the results of the adsorption isotherms is shown in Table II. In the case of compost, pruning wastes and peat, the experimental data could be fitted to a Langmuir isotherm, whereas in the case of coconut fibre the Freundlich isotherm model provided a better correlation coefficient. Bark adsorption pattern admitted both Langmuir and Freundlich fitting, although the correlation coefficient was low in both cases. The results obtained in this work are in accordance with recent results on the adsorption of hydrogen sulphide and toluene on organic materials, which have also shown that both Langmuir and Freundlich isotherms can represent adsorption experimental data (Barona et al., 2005; Mcnevin and Barford, 1998). This fact has been also observed in the ammonia adsorption on inorganic materials (Busca and Pistarino, 2003).

As it can be seen in Table II, it is remarkable that there are significant differences in the maximum adsorption capacity (C_{sm}) for the five materials, especially in the case of bark, which showed an adsorption capacity one order of magnitude higher than those found for the other materials. However, it must be pointed that the plateau of the adsorption isotherm curve (adsorption saturation) could not be reached in some experiments due to the limitation of the ammonia sensor. Nevertheless, the data used in this work for adsorption modelling was determined for a range of 0–800 mg NH₃/m³, which is the typical operational range of ammonia concentration for biofilters of waste treatment plants (Schlegelmilch et al., 2005).

Absorption of Ammonia in Organic Materials

Ammonia absorption experiments using the five materials studied were conducted under conditions that ensured that absorption was the predominant active mechanism to remove ammonia from the gas phase. The materials were sterilised using sodium azide to prevent biological degradation of ammonia and moistened to the field capacity of the

material (maximum capacity of water retention) to avoid direct ammonia adsorption on the organic solid material surface. In this case, all the experimental data could be properly fitted to a linear Henry's law equation, in which the fundamental parameter is the Henry coefficient expressed as a dimensionless air/water partition coefficient (K_H) (Kuhne et al., 2005).

The results obtained for the determination of the Henry coefficient (at 25°C) for the five materials are presented in Table III, jointly with experimental data (obtained with the ammoniometer) and bibliographical data of the Henry coefficient for ammonia absorbed on pure water. In Table III, the Henry coefficient is expressed as a water/air partition coefficient to show the ammonia absorption capacity for a given material. It can be observed again that there are significant differences in the Henry coefficients for the five materials tested. Bark presented the high absorption capacity, but the other three materials (compost, coconut fibre and pruning wastes) also showed higher capacities than that of ammonia on pure water (either determined experimentally or obtained from literature). Only in the case of peat the Henry coefficient is similar to that of water. These results are in contradiction with theoretical considerations, because thermodynamically, as both phases (air and water) and the pollutant gas (ammonia) are the same, the Henry coefficient should only depend on temperature (Omur-Ozbek and Dietrich, 2005). This finding is an important fact related to organic materials, which according to these results can act as more efficient absorbers than pure water (for instance, in chemical scrubbers). Although the reason for this is not clear, it can be hypothesised that since water in an organic matrix is present in the form of a biofilm, the absorption capacity and thus the Henry coefficient can be altered according to the chemical composition of the biofilm, which can contain soluble organic and inorganic materials. This is in accordance with the important differences found in the electrical conductivity of the materials (Table I), which can be attributed to a different biofilm composition. However, an attempt to correlate the Henry coefficient with pH and electrical conductivity of the organic materials (two properties that depend on biofilm composition) did not show a well-defined tendency. Anyway, it can be concluded that absorption capacity is likely to depend on the specific chemical composition of the biofilm in organic materials intended for biofiltration. Recently, other authors have found similar results of

Table II. Summary of the results obtained for adsorption experiments.

Material	Langmuir isotherm parameters			Freundlich isotherm parameters		
	C_{sm} (mg NH ₃ /g dry media)	K_L (m ³ /mg NH ₃)	r^2	K_F ((mg NH ₃) ¹⁻ⁿ (m ³) ⁿ /g dry media)	n (dimensionless)	r^2
Compost	1.22	0.0039	0.99	—	—	—
Coconut fibre	1.06	0.0121	0.92	0.0994	0.3688	0.98
Bark	11.4	0.0013	0.85	0.0631	0.6718	0.86
Pruning	1.81	0.0011	0.98	—	—	—
Peat	1.59	0.0027	0.99	—	—	—

Table III. Summary of the results obtained for absorption experiments.

Material	Field capacity (%)	Henry coefficient (at field capacity) (dimensionless)	r^2
Compost	61.0	2,885	0.99
Coconut fibre	88.1	2,903	0.96
Bark	67.8	15,320	0.94
Pruning	69.0	3,923	0.82
Peat	79.6	1,866	0.82
Pure water (this work)	100.0	1,795	0.99
Pure water (Sander, 2006)	100.0	1,498	—

significant difference in the solubility and Henry's law constants of some pollutants at different biofilm composition (Davison et al., 2000; Omur-Ozbek and Dietrich, 2005).

As can be inferred from Tables II and III a linear correlation ($r^2=0.98$) between maximum adsorption capacity (C_{sm}) and Henry coefficient can be obtained (data not shown), indicating that the higher the C_{sm} the higher the Henry coefficient. Although more research would be necessary, this fact might indicate that absorption and adsorption of ammonia might be interrelated phenomena in biofiltration based on organic supports.

Combined Effect of Ammonia Adsorption and Absorption

Operation of biofilters is usually conducted at a moisture level of the packing material around 50–70% (Deviny et al., 1999). Lower levels of moisture result in a decrease of the biological activity, whereas higher moisture contents can provoke a decrease in the porosity of the material leading to several adverse consequences for the biofilter performance (increase of the pressure drop, low oxygen transfer, presence of anaerobic zones, etc.) (Deviny et al., 1999). For this reason, biofilters usually operate in conditions in which the prevalence of adsorption or absorption mechanisms is not clear. To clarify this aspect, the five materials studied were moistened to different moisture levels and incubated with ammonia gas at different concentrations. An example of the results obtained for coconut fibre is shown in Figure 2a–d jointly with the theoretical absorption and adsorption curves. Four levels of moisture were tested: (a) 0%:

corresponding to adsorption conditions; (b) 37.5%: corresponding to a biofilter with a low level of moisture; (c) 65.8%: a normal moisture level for the biofilter, and (d) 88.1%: field capacity of the material, corresponding to absorption conditions. As can be seen from the equilibrium curves shown in Figure 2a–d, there is a rapid transition from adsorption governing conditions (Fig. 2a) to an absorption pattern that can be observed even for low moisture levels (Fig. 2b). For the normal moisture level of biofilter operation (Fig. 2c) the equilibrium curve appears as a linear Henry-type model, and the Henry coefficient obtained ($K_H=3363$, correlation coefficient 0.99) is very similar to that of field capacity ($K_H=2903$, Table III). These results are similar to those obtained with the other four tested materials (data not shown).

These observations confirm that under the normal operational conditions of a biofilter, absorption may be considered as the predominant mechanism for ammonia transfer from the gas phase to the biofilm. In this case, this fact can be explained by the high solubility of ammonia in water, which is enhanced in the biofilm of the materials tested (high values of the Henry coefficient compared to pure water). This fact has important implications in biofilter modelling and design since absorption is not commonly considered in biofiltration studies.

Biological Degradation

Ammonia Biodegradation Rate for Different Organic Materials

ABR was determined for the five organic materials selected from different full-scale biofilters. Inoculation was not considered since the full-scale biofilters had been treating ammonia from municipal waste treatment exhaust gases during a period from 1 to 4 years.

In relation to the control biodegradation experiments, Figure 3 illustrates the ammonia concentration evolution in the gas phase for a sterilised and a non-sterilised sample of compost. As expected, after a pulse of ammonia gas was pumped into the system, ammonia concentration decreased until the equilibrium concentration was reached (in this case at $150 \text{ mg NH}_3/\text{m}^3$). As can be seen in Figure 3, the equilibrium concentration was stable during 10 h for the

Table IV. Ammonia biodegradation rate of the five organic support materials determined at different substrate concentration.

Material	Ammonia biodegradation rate		Ammonia concentration	
	($\text{mg NH}_3/\text{Kg/d}$)	($\text{mg NH}_3/\text{m}^3/\text{d}$)	Gas phase ($\text{mg NH}_3/\text{m}^3$)	Liquid phase ($\text{mg NH}_3/\text{L}$) ^a
Compost	1.92	1279	41.1	118
Coconut fibre	5.76	1744	150	434
Bark	0.67	307.9	61.7	946
Pruning	7.82	4191	92.1	361
Peat	6.38	2877	109	203

^aConsidering the Henry coefficient obtained at field capacity.

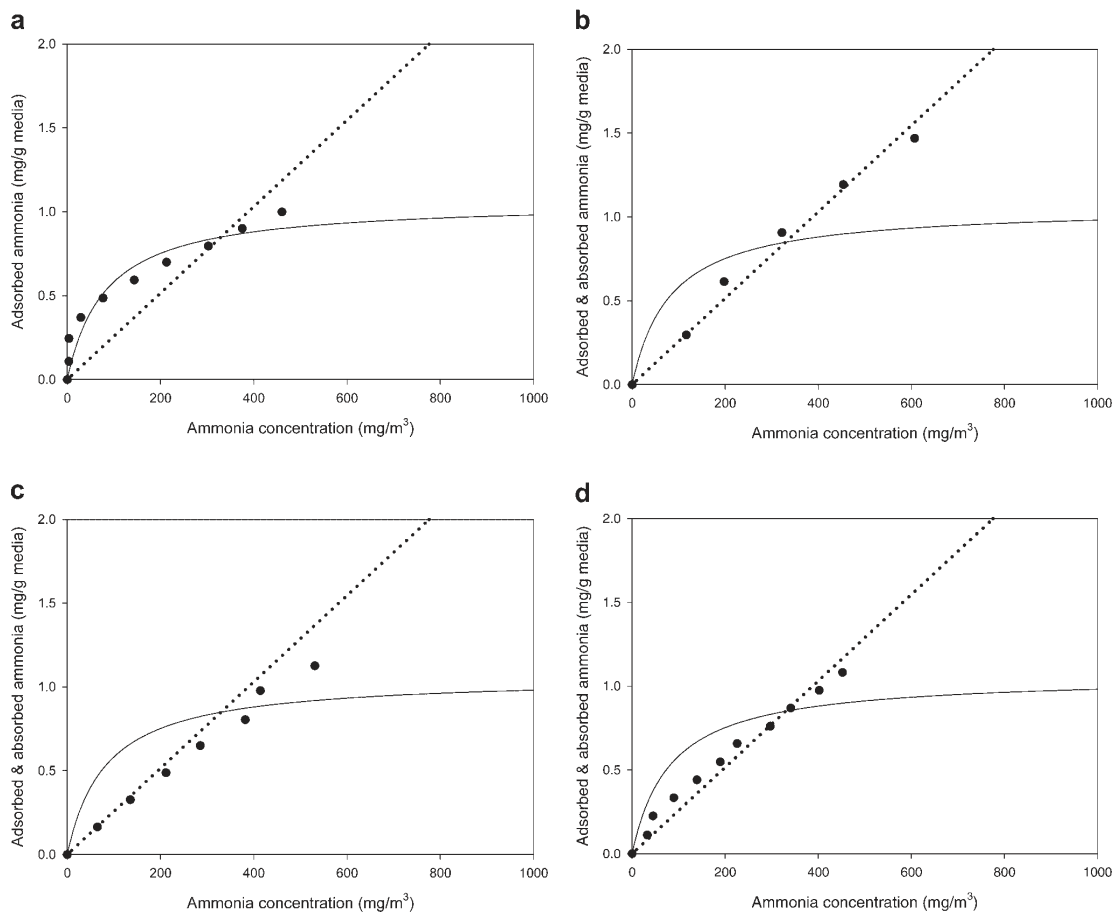


Figure 2. Influence of moisture content in the combined adsorption-absorption phenomena jointly with the theoretical adsorption (solid line) and absorption (dotted line) curves in the case of coconut fibre: (a) moisture: 0% (adsorption); (b) moisture: 37.5%; (c) moisture: 65.8%; (d) moisture: 88.1% (field capacity).

sterilised sample. On the contrary, in the case of the active sample, after reaching the same initial adsorption/absorption equilibrium, there was a significant decrease in the ammonia concentration, attributable to the biological degradation of ammonia. This behaviour is in accordance with some studies that show that adsorption of ammonia on organic media is instantaneous in relation to biological growth (McNevin and Barford, 1998). Since similar results were obtained for all the organic materials tested, it can be concluded that the experimental apparatus designed is suitable to distinguish between biologically and physico-chemically (adsorption and absorption) removed ammonia.

A summary of the results for the ammonia biodegradation experiments is shown in Table IV. It should be mentioned that in Table IV the ABR were determined at different equilibrium ammonia concentration. The con-

centrations varied from 40 to 150 mg NH₃/m³ and they had been selected in relation to the normal operational conditions for each biofilter in order to obtain a representative rate of ammonia biodegradation in the full-scale biofilter.

As it is shown in Table IV, on a weight basis, pruning presented the highest ABR (7.82 mg NH₃/kg media/d) followed by peat and coconut fibre (6.38 and 5.76 mg NH₃/kg media/d, respectively) and compost and bark presented the lowest ABR (1.92 and 0.67 mg NH₃/kg media/d, respectively). In spite of the differences found in bulk density of each organic media (Table I), the ABR values expressed in terms of volume of media presented the same trend (Table IV). According to Smet et al. (2000), compost biofilters present higher metabolic activities in comparison with other materials (such as peat, bark, etc.) due to their

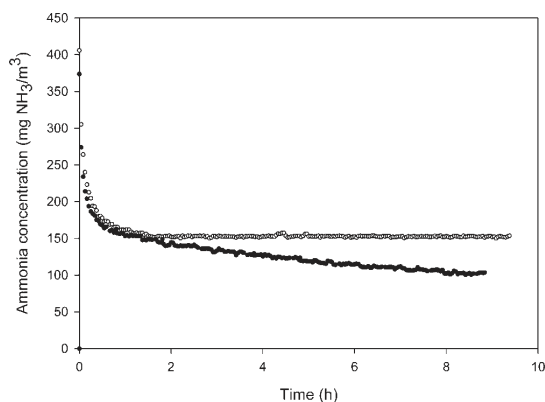


Figure 3. Ammonia concentration evolution for sterilised sample of compost (circles) and non-sterilised sample of compost (solid circles).

superior nutritional level. However, it must be pointed that strong differences in a compost biofilter performance are to be expected depending on the type of compost (composting process, waste source, etc.) and on the maintenance and operation of the biofilter.

The ammonia content in the liquid phase for each ABR can be estimated considering the Henry coefficient obtained at field capacity (Table III) and the ammonia gas concentration. It is remarkable to note that there are important differences in ammonia content in the liquid phase among the organic materials, especially in the case of bark (Table IV), which presented the highest ammonia

content (946 mg NH_3/L). Therefore, this concentration might provoke some inhibitory effects on microbial activity and could be responsible for the low ABR observed, as it is discussed in the following section.

ABR for Different Substrate Concentration

Since free ammonia (FA) is considered the main responsible of inhibition of nitrifying microorganisms (Baquerizo et al., 2005; Villaverde et al., 1997), the determination of ABR for different FA concentrations is essential to know the operational limits of the biological activity in biofiltration. The amount of FA has been determined considering that the total ammonia content in the liquid phase could be estimated by the experimental Henry coefficient obtained at field capacity (Table III). Then, FA content was calculated from the total ammonia content taking into account the ammonia–ammonium equilibrium for a given pH at 25°C.

The experiments were carried out using two support materials: pruning waste and peat, with a previous similar ABR (7.82 and 6.38 mg NH_3/kg media/d, respectively) (Table IV). The ABR was determined at different ammonia concentration once equilibrium was reached: from 50 to 300 mg NH_3/m^3 for pruning wastes and from 90 to 600 mg NH_3/m^3 for peat. The data were obtained from 15 ammonia biodegradation tests for each organic material. Figure 4 shows the evolution of ABR and pH for different FA concentrations present in the liquid phase for pruning wastes (Fig. 4a) and peat (Fig. 4b).

In the case of pruning wastes (Fig. 4a), in the range of FA between 0 and 250 mg NH_3/L , the ABR increased with substrate concentration and a maximum ABR is measured (14.26 mg NH_3/kg media/d) for an ammonia concentration

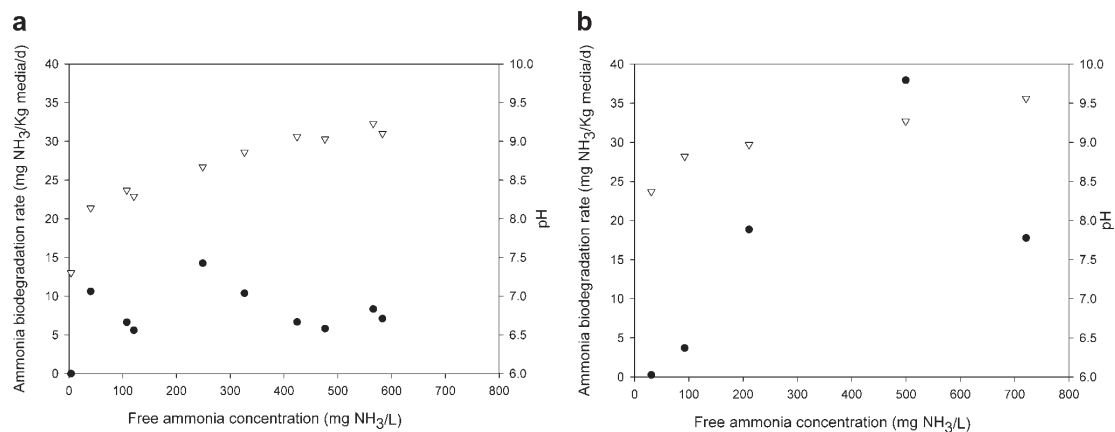


Figure 4. Evolution of ammonia biodegradation rate (circles) and pH (triangles) versus free ammonia concentration present in the liquid phase for: (a) pruning wastes; (b) peat.

in the gas phase of 240 mg NH₃/m³. For values of FA higher than this concentration, ABR dropped to 5.80 mg NH₃/kg media/d. The decrease in ABR may be explained by a toxicity effect of ammonia on microbial activity. These results have been previously observed in modelling works. For instance, Baquerizo et al. (2005) developed a model of a coconut fibre biofilter for ammonia removal which reported that FA in the support material can strongly inhibit the biological activity of a biofilter. According to the authors, FA began to accumulate after a long period in which the concentration of ammonia was 100 mg NH₃/m³.

In reference to peat, the ABR measured showed the same behaviour. From Figure 4b it can be seen that ABR increased approximately linearly with FA when the concentration was below 500 mg NH₃/L. The maximum ABR value measured was 37.95 mg NH₃/kg media/d for an ammonia concentration in the gas phase of 420 mg NH₃/m³. Beyond this concentration, peat presented lower ABR (17.77 mg NH₃/kg media/d), which again indicated an inhibition of the biological activity.

It must be pointed that peat showed not only higher values of ABR but also presented inhibition at higher ammonia concentration. Therefore, peat showed a superior performance when compared to pruning wastes in relation to ammonia biodegradation and its capability to work under high ammonia concentration conditions (420 mg NH₃/m³). At the same time, since pruning wastes showed an adsorption and absorption capacity higher than peat (Tables II and III), it can be hypothesised that during the long-term operation of the biofilter, the organic materials with high adsorption/absorption capacity could be inhibited at low ammonia concentration in the gas phase.

On the other hand, the exact cause of inhibition is not clear. Although it is highly probable that microbial activity was inhibited by high FA concentrations, another phenomena, such as pH changes or the generation of toxic by-products, could be responsible for the drop observed in ABR. For instance, pH control is important in maintaining high ammonia removal capacity because optimal pH range for the growth of autotrophic nitrifying bacteria is 5.8–8.5 (Yani et al., 1998). In the case of pruning wastes, for instance, ABR values in the case of inhibition were determined at pH values over 8.5 (Fig. 4a).

To our knowledge, only few studies have been focused on kinetic data for ammonia removal by biofiltration. Several studies found in literature report that research on ammonia biofiltration is limited because nitrifying bacteria responsible for the oxidation of ammonia exhibit slow growth rates. However, some values found in literature show extremely high removal rates of ammonia. Kim et al. (2000) reported maximum removal rates of ammonia ranging from 5,000 to 16,700 mg N/kg dry media/d for two organic and two inorganic packing materials in the concentration range of 0–235 ppm_v; Yani et al. (1998) determined a maximum removal rate of 11,400 mg N/kg dry media/d at ammonia concentrations up to 260 ppm_v in a peat biofilter seeded with nitrifying bacteria; and the rate of biological degrada-

tion of ammonium on peat in a perfusion column was found to vary between 240 and 1920 mg NH₄⁺-N/kg dry peat/d (McNevin et al., 1999). However, several works have demonstrated that ammonia in the biofilters is mainly removed by physical and chemical adsorption on the packing material and by absorption to the water fraction of the biofilter media, and the biological removal rate for ammonia in biofilters is in fact low (Kim et al., 2000; Sheridan et al., 2002; Yani et al., 1998; Ying-Xu et al., 2004). Simultaneously, it should be noted that biological ammonia removal may be attributed to absorption in moisture present in the biofilter and adsorption onto the surface of the organic filter material if the system has not achieved a long-term steady state (McNevin and Barford, 2000). The adaptation phase of microbial communities in biofilters found in literature vary from few hours to months, depending on the contaminants and the packing material investigated (Hirai et al., 2001; Liang et al., 2000; Streese et al., 2005). However, most of these studies do not describe the method utilised to check if the system is under limitation of biological activity and, in consequence, the calculated ammonia removal may not be due to the biological activity only. The results showed in this study present an experimental procedure to ensure that the biological activity measured corresponds to the situation of a biofilter material at steady operation, since physico-chemical phenomena have been studied separately.

Implications on Research of Ammonia Biofiltration Using Organic Materials

The complexity of most organic support materials, with irregular shapes and different origins, and their frequent overwhelming development of biomass hamper the research on reliable measures for the evaluation of the performance of a particular biofilter when biodegradation takes place. Therefore, it is necessary to conduct experiments at conditions similar to the intended industrial applications in relation to concentration range, packing material, gas composition, and other parameters. These studies are time consuming and imply complex equipment and high cost. On the contrary, the experimental apparatus presented in this work is an inexpensive method to characterise rapidly organic support materials in relation to ammonia biofiltration, concerning ammonia biodegradation and both adsorption and absorption phenomena.

Few works in literature can be found on the study of adsorption, absorption, and biodegradation patterns for polluted gases on organic complex materials. Usually, biofiltration is explained as an initial step of adsorption followed by biodegradation (Chung et al., 2005; McNevin et al., 1999). The results obtained in this work show that absorption must be considered as an important mechanism of pollutant removal in biofiltration, especially when highly soluble pollutants are treated. Although this is relevant for biofilters in the typical range of operational moisture, it is

even more important in biotrickling filters, which operate with a continuous supply of an aqueous stream to provide nutrients for biological activity, and they are expected to operate near the field capacity of the material (Gabriel and Deshusses, 2003).

Finally, it is important to mention that the high adsorption and absorption capacities found in organic materials give the biofilter a significant buffering capacity to protect against surges in loading. However, according to the results obtained, it should be taken into account that the rate of ammonia biodegradation could be low during the biofilter long-term operation.

The results presented in this work may be useful for the design and modelling of the biofiltration process and for the characterisation organic support materials in real, transient or shock loading conditions. Moreover, the apparatus developed can be useful to compare the performance characteristics of various biofilters with different packing material, seeding source, detection of dead zones, etc., and permit to predict microbial activity and possible inhibition conditions.

Conclusions

From the work presented, the following conclusions can be obtained:

- (1) An experimental procedure has been developed to determine adsorption and absorption capacities and biodegradation rates of organic materials used for biofiltration. This protocol has been used to characterise five common materials used in biofilters of full-scale waste treatment plants.
- (2) In relation to adsorption it can be concluded that:
 - Ammonia adsorption of the five organic materials tested can be modelled by a Langmuir or a Freundlich isotherm.
 - The isotherms obtained can be used for the prediction of adsorption capacities of the materials working at the typical range of ammonia concentration found in waste treatment plants.
- (3) In relation to absorption it can be concluded that:
 - Ammonia absorption can be represented by a Henry's law linear equation. However, values of the Henry coefficient are significantly higher than that of pure water. This indicates that the biofilm properties are important to predict the maximum absorption capacity of an organic material intended for biofiltration.
 - Absorption must be considered an important mechanism of pollutant removal in biofiltration. This is important for biofilters in the typical range of operational moisture (50–70%), and crucial for biotrickling filters. Absorption parameters for a given organic material (Henry coefficient) should be

previously known for the modelling and design of the biofilter operation.

- (4) In relation to ammonia biodegradation it can be concluded that:
 - The ammoniometer is suitable to distinguish between biological and physico-chemical removal phenomena.
 - Ammonia biodegradation rates are considerably lower than adsorption and absorption rates.
 - Depending on the material tested, different ammonia concentrations have been found to inhibit ammonia biodegradation, pointing that ammonia inhibition should depend on the organic material used in the biofiltration process.

Financial support was provided by the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología with FEDER support (Project REN2003-00823).

References

- Baquerizo G, Maestre JP, Sakuma T, Deshusses MA, Gamisans X, Gabriel D, Lafuente J. 2005. A detailed model of a biofilter for ammonia removal: Model parameters analysis and model validation. *Chem Eng J* 113:205–214.
- Barona A, Elías A, Amurrio A, Cano I, Arias R. 2005. Hydrogen sulphide adsorption on a waste material used in bioreactors. *Biochemical Eng J* 24:79–86.
- Barrena R, Vázquez F, Gordillo MA, Gea MT, Sánchez A. 2005. Respirometric assays at fixed and process temperatures to monitor composting process. *Bioresource Technol* 96:1153–1159.
- Barrena R, Vázquez F, Sánchez A. 2006. The use of respiration indices in the composting process: A review. *Waste Manage Res* 24:37–47.
- Beck-Friis B, Smars S, Jönsson H, Kirchmann H. 2001. Gaseous emissions of carbon dioxide, ammonia and nitrous oxide from organic household waste in a compost reactor under different temperature regimes. *J Agr Eng Res* 78:423–430.
- Busca G, Pistarino C. 2003. Abatement of ammonia and amines from waste gases: A summary. *J Loss Prevent Proc* 16:157–163.
- Chung Y, Lin Y, Tseng C. 2005. Removal of high concentration of NH₃ and coexistent H₂S by biological activated carbon (BAC) biotrickling filter. *Bioresource Technol* 96:1812–1820.
- Davison BH, Barton JW, Klasson KT, Francisco AB. 2000. Influence of high biomass concentrations on alkane solubilities. *Biotechnol Bioeng* 68: 279–284.
- Delhoménie M, Bibeau L, Heitz M. 2002. A study of the impact of particle size and adsorption phenomena in a compost-based biological filter. *Chem Eng Sci* 57:4999–5010.
- Deviny JS, Deshusses MA, Webster TS. 1999. *Biofiltration for air pollution control*. Boca Raton, USA: Lewis Publishers.
- Eitzer BD. 1995. Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities. *Environ Sci Technol* 29:896–902.
- Elwell DL, Hong JH, Keener HM. 2002. Composting hog manure/sawdust mixtures using intermittent and continuous aeration: Ammonia emissions. *Compost Sci Util* 10:142–149.
- Gabriel D, Deshusses MA. 2003. Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control. *PNAS USA* 100:6308–6312.
- Gea MT, Barrena R, Artola A, Sánchez A. 2004. Monitoring the biological activity of the composting process: Oxygen uptake rate (OUR), respirometric index (RI) and respiratory quotient (RQ). *Biotechnol Bioeng* 88:520–527.
- Helminen J, Helenius J, Paatero E, Turunen I. 2000. Comparison of sorbents and isotherm models for NH₃-gas separation by adsorption. *Aiche J* 46:1541–1555.

- Hirai M, Kamamoto M, Yani M, Shoda M. 2001. Comparison of the biological removal characteristics among four inorganic packing materials. *J Biosci Bioeng* 91:428–430.
- Kim NJ, Hirai M, Shoda M. 2000. Comparison of organic and inorganic packing materials in the removal of ammonia gas in biofilters. *J Hazard Mater B72*:77–90.
- Krupa SV. 2003. Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: A review. *Environ Pollut* 124:179–221.
- Kuhne R, Ebert R, Schuurmann G. 2005. Prediction of the temperature dependency of Henry's law constant from chemical structure. *Environ Sci Technol* 39:6705–6711.
- Lang ME, Lager RA. 1992. Odor control for municipal sludge composting. *Biocycle* 33:76–85.
- Liang Y, Quan X, Chen J, Chung JS, Sung JY, Chen S, Xue D, Zhao Y. 2000. Long-term results of ammonia removal and transformation by biofiltration. *J Hazard Mater* 80:259–269.
- Mcnevin D, Barford J. 1998. Modelling adsorption and biological degradation of nutrients on peat. *Biochem Eng J* 2:217–228.
- McNevin D, Barford J. 2000. Biofiltration as an odour abatement strategy. *Biological Eng J* 5:231–242.
- Mcnevin D, Barford J. 2001. Inter-relationship between adsorption and pH in peat biofilters in the context of a cation-exchange mechanism. *Wat Res* 35:736–744.
- McNevin D, Barford J, Hage J. 1999. Adsorption and biological degradation of ammonium and sulfide on peat. *Wat Res* 33:1449–1459.
- Nicolai RE, Janni KA. 2001. Biofilter media mixture ratio of wood chips and compost treating swine odors. *Water Sci Technol* 44:261–267.
- Omur-Ozbek P, Dietrich AM. 2005. Determination of temperature-dependent Henry's law constants of odorous contaminants and their application to human perception. *Environ Sci Technol* 39:3957–3963.
- Pagans E, Font X, Sánchez A. 2005. Biofiltration for ammonia removal from composting exhaust gases. *Chem Eng J* 113:105–110.
- Pagans E, Barrena R, Font X, Sánchez A. 2006. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependency on process temperature. *Chemosphere* 62:1534–1542.
- Park KJ, Choi MH, Hong JH. 2002. Control of composting odor using biofiltration. *Compost Sci Util* 10:356–362.
- Ramírez E, Corona J, Dendooven L, Rangel P, Thalasso F. 2003. Characterization of five agricultural by-products as a potential biofilter carriers. *Bioresource Technol* 88:259–263.
- Sander R. 2006. Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry. URL: www.henrys-law.org.
- Schlegelmilch M, Streese J, Biedermann W, Herold T, Stegmann R. 2005. Odour control at biowaste composting facilities. *Waste Manage* 25:917–927.
- Sheridan B, Curran T, Dodd V, Colligan J. 2002. Biofiltration of odour and ammonia from a pig unit—a pilot-scale study. *Biosystems Eng* 82:441–453.
- Smet E, Van Langenhove H, Maes K. 2000. Abatement of high concentrated ammonia loaded waste gases in compost biofilters. *Water Air Soil Poll* 119:177–190.
- Streese J, Schlegelmilch M, Heining K, Stegmann R. 2005. A macrokinetic model for dimensioning of biofilters for VOC and odour treatment. *Waste Manage* 25:965–974.
- US Department of Agriculture and US Composting Council. 2001. Test methods for the examination of composting and compost. Houston, USA: Edaphos International.
- Villaverde S, Fernandez MT, Truena MA, Fdz-Polanco F. 1997. Influence of substrate concentration on the growth and activity of nitrifying biofilm in a submerged biofilter. *Environ Technol* 18:921–928.
- Yani M, Hirai M, Shoda M. 1998. Removal kinetics of ammonia by peat biofilter seeded with night soil sludge. *J Ferment Bioeng* 85:502–506.
- Ying-Xu Ch, Jun Y, Shi F. 2004. Biological removal of air loaded with hydrogen sulphide and ammonia mixture. *J Environ Sci* 16:656–661.

5. DISCUSSIÓ GENERAL

En el present capítol es pretén donar una visió global dels aspectes més destacats de la recerca realitzada per tal de discutir-los des d'un punt de vista diferent del presentat en els articles publicats. La finalitat d'aquesta discussió és proporcionar una visió general de la tesi sense tornar a exposar de nou els resultats obtinguts.

Per fer-ho, les aportacions més significatives de cada article s'han agrupat de manera diferent i s'ha discutit la seva relació envers:

- Les emissions gasoses procedents dels processos de compostatge:
 - Implicacions
 - Possibles vies de minimització
 - Caracterització i gestió de les emissions a les plantes de compostatge
- La biofiltració d'emissions gasoses derivades del compostatge de diferents residus orgànics:
 - Biofiltració d'amoníac mitjançant suports orgànics de rebliment
 - Biofiltració de COVs originats en processos de compostatge
 - Eliminació simultània d'amoníac i de COVs en biofiltres de plantes de compostatge
 - Control i monitoratge dels equips de biofiltració en plantes de compostatge

L'objectiu fonamental del capítol és comentar les implicacions dels resultats per, en primera instància, millorar l'operativa de treball de les plantes de compostatge per reduir les emissions d'amoníac i COVs i, en segon lloc, assolir el tractament efectiu de les mateixes mitjançant la tecnologia de la biofiltració a escala industrial.

També s'exposen i es discuteixen alguns aspectes que han estat objecte de la recerca realitzada però que no han estat inclosos als articles degut a les restriccions d'espai que tenen aquests. Alhora, es posa de manifest la necessitat d'investigar més profundament determinats temes mostrant noves línies de recerca futures.

5.1. EMISSIONS GASOSES DERIVADES DEL COMPOSTATGE DE DIFERENTS RESIDUS ORGÀNICS

5.1.1. IMPLICACIONS DE LES EMISSIONS GASOSES DERIVADES DEL COMPOSTATGE

Qualsevol plantejament o disseny d'una instal·lació de tractament de residus hauria de contemplar, com a primer objectiu, la minimització en origen de les emissions atmosfèriques i no pas el seu tractament. Els resultats de la present tesi (*Article I, Article II, Article III i Article IV*) han posat de manifest que l'interès de minimitzar les emissions dels contaminants en origen, és a dir, durant el procés de compostatge, rau principalment en disminuir els problemes de contaminació atmosfèrica, i reduir el cost i millorar el funcionament dels sistemes de tractament de gasos de les plantes. Tanmateix, és interessant tenir en compte altres aspectes.

En primer lloc cal considerar el risc per a la salut i la seguretat laboral, especialment per a aquells contaminants tòxics les concentracions dels quals s'han de mantenir i controlar sota uns límits fixats. En el cas de l'amoníac, els Valors Límit Ambientals (VLA) d'exposició professional són de 20 ppm per a exposicions diàries (VLA-ED) i de 50 ppm per a exposicions de curta duració (VLA-EC). Per exemple, en el cas d'una planta de compostatge amb la fase de descomposició confinada mitjançant túnels, durant l'obertura d'aquests (per a la càrrega o descàrrega o operacions de manteniment), si s'excedeixen àmpliament aquestes concentracions serà necessària una elevada taxa de renovació de l'aire a la zona per garantir uns nivells adequats d'amoníac. Aquest fet que implicarà elevats cabals d'extracció de manera discontinua

que es dirigiran al sistema de tractament, augmentant les despeses energètiques i la dificultat de tractament.

La reducció de les emissions d'amoníac és també important per a preservar el contingut en nitrogen del compost final i enriquir el seu valor fertilitzant. Els fertilitzants orgànics han estat habitualment poc valorats ignorant la seva contribució en l'aportació de nutrients. Recentment s'ha publicat el Real Decret 824/2005 sobre productes fertilitzants que dedica especial atenció als fertilitzants elaborats amb matèries primeres d'origen orgànic i defineix algunes característiques relatives a la qualitat del compost. Segons aquesta normativa, les esmenes orgàniques o compost obtinguts per descomposició biològica aeròbia de materials orgànics biodegradables (especificats a l'annex IV del mateix Decret) o a partir de fems, han de tenir una relació C/N inferior a 20, i per tant garantir un contingut mínim de nitrogen. La preservació del nitrogen en el compost i la seva posterior utilització en l'agricultura o la jardineria, permet maximitzar el valor econòmic del nitrogen contingut als residus orgànics alhora que redueix el consum de fertilitzants químics nitrogenats i els costos energètics i ambientals derivats de la seva producció. De fet, aquests aspectes són els que es contemplan al utilitzar les eines de determinació d'Anàlisi de Cicles de Vida (ACV).

Un altre aspecte notori en la reducció de les emissions és l'impacte que poden provocar les instal·lacions a poblacions properes degut a la generació de males olors. Tot i que el procés de compostatge és considerat aerobi, depenent de la naturalesa del residu que s'està compostant, el contingut d'humitat d'aquest, l'estructura física de la mescla i les condicions d'operació del procés, hi poden tenir lloc processos de degradació anaeròbia. La creació de zones anaeròbies en la massa en compostatge genera compostos indesitjables, com ara àcids orgànics i alcohols, metà, sulfur d'hidrogen i mercaptants, tots ells compostos amb un elevat potencial olorós (amb un baix llindar de detecció). Addicionalment, les descomposicions aeròbies també generen altres compostos particularment olorosos, com poden ser alguns terpens. L'impacte a l'entorn adjacent que poden causar aquestes substàncies en

instal·lacions de compostatge no confinades és evident. En el cas d'instal·lacions confinades, no obstant, les molèsties es poden donar per la presència d'emissions fugitives. Aquestes emissions són força habituals en la majoria d'instal·lacions i principalment deriven de portes o finestres obertes (encara que sigui per un període molt curt de temps), el trànsit de camions, juntes mal segellades, vàlvules en mal estat, contenidors descoberts a l'exterior, etc. En aquest sentit cal reduir les emissions oloroses derivades del procés, però també és imprescindible que el confinament sigui totalment estanc i que es mantingui una lleugera pressió negativa a l'interior de les instal·lacions. És interessant mencionar que baixos percentatges de fugues tenen un elevat potencial de crear impacte, especialment en situacions de vents forts. Per exemple, un 10% d'emissions fugitives (valor no excessiu en una instal·lació de tractament de residus) equival a les emissions residuals d'un sistema de tractament amb eficàcia d'eliminació del 90%, i per tant amb capacitat de crear un impacte significatiu i anul·lar part de la inversió dipositada al sistema de tractament d'emissions.

5.1.2. POSSIBLES VIES DE MINIMITZACIÓ DE LES EMISSIONS GASOSES

Mitjançant l'anàlisi global de les emissions d'amoniac i COVs generades durant els processos de compostatge dels diferents residus orgànics estudiats, s'observa una variabilitat en les concentracions emeses dels contaminants en funció tant del residu compostat com de la fase del procés de compostatge (*Article I*, *Article II* i *Article III*). Així, degut a les diferents condicions d'operació existents en les plantes de compostatge i a la diversitat de residus que es composten, s'espera que els biofiltres que tractin directament aquestes emissions operin sota condicions d'heterogeneïtat de compostos i de càrregues variables, factors que poden afectar la biodegradació de l'amoniac i dels COVs al biofiltre.

Aquest fet, juntament amb totes les implicacions comentades anteriorment, posen de manifest la necessitat de reduir les emissions durant el propi procés millorant l'operativa de treball de les plantes.

Es pot considerar que moltes de les pràctiques encaminades a millorar i afavorir les condicions del procés de compostatge, en general permetran reduir les emissions derivades. Seria el cas, per exemple, de no sobrepassar la capacitat de tractament de les instal·lacions, emplenar els reactors de compostatge amb una quantitat i una alçada de material adequada o construir piles de mida adient (alçada màxima: 1.5-2.5 m) per afavorir el tractament. Per evitar la creació de zones anaeròbies i compactes i l'ús d'elevats cabals d'aeració també és important controlar la porositat de la mescla com a paràmetre de disseny. Proporcionar suficient fracció d'aire lliure o FAS⁴ (*Free Air Space*) al material és un dels paràmetres claus pel desenvolupament del procés de compostatge, ja que aquest està directament relacionat amb la disponibilitat d'oxigen per als microorganismes [Su *et al.*, 2006]. A la vegada, cal considerar que l'estructura de la matriu en compostatge canviarà durant el procés degut a que la descomposició redueix la mida de les partícules i augmenta la densitat del material, comportant conseqüentment reduccions en la porositat total [Richard *et al.*, 2002]. També és necessari realitzar el seguiment de l'estat i l'evolució real del procés i les condicions aeròbies del mateix amb el seguiment de la temperatura, l'oxigen i la humitat, l'anàlisi periòdica dels resultats dels controls, i permetre una durada adequada del procés de compostatge (tant de la fase de descomposició com de la de maduració) que garanteixi l'obtenció d'un producte estable i lliure de males olors.

Per altra banda, a partir dels resultats obtinguts, tant en el cas de l'amoníac com dels COVs, s'ha fet palès com la composició inicial del residu a compostar té una influència directa sobre les emissions (*Article I* i *Article III*). En el cas de l'amoníac, un dels principals paràmetres és la relació C/N de la mescla, detectant-se pèrdues

⁴ El FAS de la matriu en compostatge es defineix com el volum disponible per l'aire, és a dir, que no està ocupat ni per material sòlid ni per aigua, respecte el seu volum total.

acumulades d'amoniac menors a $0.23 \text{ g NH}_3 \cdot \text{kg}^{-1}$ residu en materials amb una relació C/N entre 11 i 17, i pèrdues acumulades d'amoniac entre $2.4\text{-}10.3 \text{ g NH}_3 \cdot \text{kg}^{-1}$ residu en materials amb una relació C/N entre 5 i 9 (*Article I*). Altres factors, com un pH bàsic o el potencial d'activitat del material poden també augmentar les emissions amoniacals. Per altra banda, la volatilització de COVs està influenciada per la quantitat d'estructurant afegit a la mescla a compostar. En aquest cas, a diferència de les emissions amoniacals, l'addició d'una major quantitat d'estructurant potencia les emissions de COVs possiblement per un augment de la volatilització dels terpens, principals COVs en les plantes de compostatge que utilitzen fracció vegetal o poda com a estructurant. Aquest fet, per exemple, s'aprecia en què s'han multiplicat gairebé en un factor de 4 les emissions de COVs de la FORM a l'augmentar la relació residu:estructurant (R:E) en volum de 1:1 a 1:5 (*Article III*).

Així, a l'hora d'escollir les necessitats d'estructurant, caldrà trobar una solució de compromís que per una banda permeti aportar una proporció de material ric en carboni suficient per equilibrar la relació C/N de la mescla però que no augmenti excessivament la volatilització de COVs ni alenteixi el procés de compostatge. Es podrien recomanar mescles, especialment en el cas dels residus rics en nitrogen, amb una proporció R:E en volum al voltant de 1:3, o que garanteixin relacions C/N de partida entre 20 i 30, i que no tinguin un pH superior a 8. A més a més, s'han de considerar dos aspectes bàsics. En primer lloc, és essencial que aquesta relació C/N s'equilibri en base al C i N biodegradable, consideració que habitualment no es té en compte ja que la relació es calcula en base al C total, sobreestimant així les aportacions de carboni compostable [Komilis, 2006]. El fet que part de la font de carboni subministrada resti disponible pels microorganismes, contribuirà a la immobilització del nitrogen per part de la biomassa, disminuirà les emissions amoniacals i preservarà el N al compost final. En segon lloc, cal addicionar un agent que garanteixi un suport estructural, que afavoreixi l'aeració natural de la barreja, faciliti l'esponjositat i la porositat. És a dir, també és important que una part de l'estructurant no sigui de fàcil degradació i per tant conservi el FAS de la mescla inicial

evitant, com ja s'ha comentat, que aquesta es compacti al llarg del procés. Materials estructurants adequats serien la fracció vegetal o residus vegetals de grandària diferent, esporga d'arbres i arbustos amb proporció de material llenyós i no llenyós, soques triturades, palles, rapes, panotxes, palets de fusta natural, etc.

Altres consideracions per reduir la generació d'emissions a l'hora de preparar les barreges són mesclar i cobrir els residus ràpidament amb agents estructurants i incorporar immediatament la barreja inicial al procés, no acumular durant temps perllongats els residus en les àrees de recepció i emmagatzematge, evitar una humitat inicial molt elevada o excessiva i no transvasar materials des d'alçades elevades. Aquestes bones pràctiques inicials també poden ser una estratègia de control d'emissió de COVs ja que, segons els resultats, s'han detectat les màximes emissions d'aquests compostos durant les primeres 48 hores del procés de compostatge i, en general, quan la temperatura del procés de compostatge augmenta però és inferior als 45°C (inferior al rang termòfil) (*Article III*). A la vegada, també es pot considerar l'opció d'adequar les zones de recepció i emmagatzematge amb un bon sistema d'aspiració localitzada d'emissions per dirigir-les cap a un sistema de tractament.

Durant el procés de compostatge, un altre paràmetre que té una influència directa sobre les emissions d'amoníac de la majoria de residus estudiats és la temperatura (*Article I* i *Article II*). Els resultats mostren com les màximes emissions d'amoníac coincideixen amb la màxima temperatura, alhora que aquestes tendeixen a augmentar exponencialment amb la temperatura durant la fase inicial del procés (termòfila) i linealment durant la fase final d'aquest (mesòfila) (*Article I*). La relació entre les emissions d'amoníac i la temperatura ja ha estat descrita en altres estudis [Kirchmann i Witter, 1989; Martins i Dewes, 1992]. Alguns treballs han mostrat com la proporció de nitrogen amoniacal augmenta gradualment a mesura que se succeeixen tres fases diferents de temperatura (22.9°C, 34.3°C i 69.5°C) durant un procés de compostatge de fems, augmentant així l'amoníac volatilitzat [Dewes, 1999].

Aquest fenomen, juntament amb el fet que la temperatura es pugui mesurar i controlar fàcilment en continu, fan plantejar la possibilitat d'implementar una estratègia de control de les emissions amoniacals en funció de la temperatura (*Article I*).

L'estratègia podria consistir en mantenir temperatures relativament baixes (45-55°C) durant la fase inicial del procés. D'aquesta manera es controlaria l'activitat biològica de la massa en compostatge, disminuint el potencial de creixement de la biomassa capacitada per degradar els compostos fàcilment biodegradables amb elevat contingut en nitrogen que inicialment estan presents al residu, i reduint així la proporció de nitrogen amoniacal al medi. No s'ha d'oblidar que l'amoníac es genera per l'activitat de certs microorganismes (bacteris, actinomicets i fongs) i reaccions catalitzades per enzims, i que posteriorment s'allibera en forma gasosa o es dissol en la fase aquosa del medi [Hu *et al*, 2007]. Amb el control de la temperatura també s'evitaria part del desplaçament de l'equilibri entre els ions amoni i l'amoníac presents en la fase aquosa del residu cap a la volatilització de l'amoníac en forma gasosa. Addicionalment, el fet de mantenir les temperatures en un rang adequat durant aquestes fases inicials, evitaria possibles fenòmens d'inhibició per altes temperatures del procés de nitrificació que en cas contrari afavoririen l'acumulació d'amoníac al medi.

Després d'aquest primer període, si la mescla inicial contenia una font de carboni fàcilment biodegradable, el nitrogen amoniacal pot haver estat en gran part consumit, retingut per la biomassa i molècules orgàniques complexes o comenci a estar involucrat en processos d'humificació que prevenen la seva alliberació i volatilització. En aquest punt es podrien assolir les temperatures necessàries per a la higienització del residu (>55°C), ja que el potencial de volatilització de l'amoníac seria menor. Aquest control, a la vegada, permetria complir els requeriments internacionals exigits per assolir la higienització del compost, ja que aquests es basen en les condicions de temps i temperatura necessàries per aconseguir la inactivació dels patògens, sense

especificar el moment en què cal assolir la higienització [US Environmental Protection Agency, 1995].

L'estratègia plantejada, no obstant això, és difícil d'implementar en un sistema de compostatge en piles voltejades. La configuració tecnològica adequada seria un sistema ventilat i, la millor opció per controlar les emissions, confinat mitjançant reactors (túnels, *boxes*, tambors rotatius, reactors verticals, etc.) amb un control d'aeració independent per a cada reactor. Tot i així, en cas de les piles estàtiques airejades, el control de les emissions es pot realitzar amb aeració per succió (així es poden captar i tractar posteriorment els compostos) o, sinó, amb aeració forçada però amb la pila coberta de compost madur que realitzi un efecte biofiltrant (amb un gruix aproximat de 100-150 mm). Tanmateix, existeixen referències que mostren que el refredament de les piles és més eficaç quan aquestes són ventilades amb pressió positiva [Environment Agency, 2001].

El manteniment de la temperatura durant la fase inicial (entre la 1^a i 3^a setmana) per sota dels 55°C s'assoleix regulant el subministrament d'aire a la massa en compostatge, ja sigui variant la freqüència o el cabal d'aire aportat. Posteriorment, passat aquest període (entre la 4^a i 6^a setmana), l'aportació d'oxigen seria menor per tal de que la massa en compostatge assolís temperatures d'higienització i, posteriorment, s'iniciaria la fase de maduració.

En funció del residu, aquest control per temperatura pot comportar un augment significatiu de les taxes d'aeració. Aquest fet té un efecte ambiental que és l'augment dels costos energètics. La viabilitat d'implementar aquesta estratègia podria seguir un estudi d'ACV. Per exemple, caldria calcular les càrregues ambientals associades al manteniment de la temperatura (en termes de consum energètic al augmentar els cabals de ventilació) i comparar-les amb les càrregues associades a l'emissió d'amoníac (fluxos d'amoníac enviats a l'atmosfera). Tot i que també caldria considerar altres aspectes, com els beneficis d'obtenir un compost final amb un major contingut en nitrogen (en termes d'aplicació d'un compost de qualitat al sòl, de disminució de

l'ús de fertilitzants químics, etc.). A la bibliografia existeixen poques referències d'aquest tipus d'anàlisi aplicat exclusivament en plantes de compostatge, i sovint no es calcula els beneficis ambiental que té l'aplicació de compost al sòl. En canvi, si que es poden trobar treballs que estudien, des del punt de vista de l'ACV, diferents models de gestió i tractament de residus i que inclouen el compostatge [Diggelman i Ham, 2003].

De totes maneres, cal remarcar l'interès d'estudiar amb més detall aquest tipus de control per definir diversos aspectes. Per exemple, caldria comprovar si l'augment dels cabals de ventilació pot exercir un efecte d'arrossegament de l'amoniac contingut en la massa i augmentar-ne la volatilització. Alguns treballs han descrit prèviament aquest tipus de comportament [Beck *et al.*, 1997; Osada *et al.*, 1997]. També caldria definir els rangs de temperatures òptimes necessàries per a cada residu que permetessin la màxima reducció de les emissions amoniacals i l'obtenció d'un compost amb el màxim contingut en nitrogen i, a la vegada, constatar si les emissions de COVs es veurien influenciades per aquest tipus d'estratègia.

Altres opcions per no afavorir l'acumulació de N amoniacal a la massa en compostatge, és nitrificar de manera separada els lixiviats obtinguts i utilitzar-los per regar les piles controlant que no lixivïn. Per mantenir una humitat òptima de la massa, especialment quan es composten materials pobres en N, es poden utilitzar altres residus líquids nitrificats, com per exemple la fracció líquida de purins. Altres mètodes de control d'emissions amoniacals en un procés de compostatge estan relacionats amb el control del pH mitjançant additius àcids o materials adsorbents que retinguin físicament i/o químicament l'amoniac [Hu *et al.*, 2007; Liang *et al.*, 2006]. Aquestes tècniques són en general econòmicament costoses a gran escala a la vegada que habitualment influencien negativament el procés de compostatge i la qualitat del compost final (pH excessivament baix, reducció de l'activitat biològica, manca d'higienització, etc.). Aquests factors, juntament amb el fet que l'anàlisi de pH es realitza a partir d'un extracte aquós, per tant és poc representatiu de tota la massa en

compostatge i és una mesura que no es pot realitzar en continuu, fan que en molts casos el control de pH no sigui una alternativa eficaç.

5.1.3. CARACTERITZACIÓ I GESTIÓ DE LES EMISSIONS EN LES PLANTES DE COMPOSTATGE

La present tesi no tenia com objectiu la identificació dels compostos presents en les emissions derivades dels processos de compostatge. No obstant això, sí que s'ha constatat una variabilitat en la composició de les emissions depenent del residu i del moment del procés de compostatge (*Article I, Article II i Article III*), per exemple al obtenir diferents taxes d'eliminació de COVs al biofiltre (*Article III*) (apartat 5.2.2). A la vegada, aquesta variabilitat també depèn d'altres factors com de la temperatura del procés de compostatge, del nivell d'oxigen, de la humitat o del pH.

Les emissions generades en un procés de compostatge bàsicament poden tenir tres orígens: els compostos del propi residu (aleshores les emissions són exclusivament funció de la pressió de vapor dels compostos que depèn de la temperatura, com certs hidrocarburs), els compostos originats per la degradació aeròbia o anaeròbia del residu per l'activitat dels microorganismes (compostos biogènics) o els procedents de les reaccions químiques (compostos abiogènics, com les cetones i els furans).

Tots aquests factors provoquen que, per exemple, els compostos inherents a la composició del residu siguin els predominants en les fases inicials del procés de compostatge i disminueixin a l'augmentar la temperatura degut a que en aquesta fase l'activitat biològica promou la generació dels compostos biogènics. Així doncs, en les fases inicials és on possiblement s'evidencien més les diferències entre les emissions de diferents residus, degut a la diferent composició d'aquests o, en cas de tractar-se del mateix residu, a diferències en tractaments anteriors al procés. Al mateix temps, aquests factors també impliquen que els compostos abiogènics apareguin en les

darreres fases del procés de descomposició o a l'inici de la maduració, ja que l'activitat dels microorganismes és aleshores menor [Romain *et al.*, 2004]. Altres estudis [Eitzer, 1995], tal i com també s'ha comprovat amb els resultats de la present tesi (*Article III*), posen de manifest que les majors concentracions de COVs tenen lloc durant les fases inicials del procés de compostatge. Eitzer (1995) també observà que la disminució apreciada en les concentracions diferia en funció del grup de compostos; per exemple, inicialment els terpens no disminuïen tant bruscament com els compostos xenobiòtics [Eitzer, 1995]. Així, és evident que les emissions derivades són variables en composició i concentració al llarg del procés de compostatge i per tant la seva quantificació i caracterització pot ser una font d'informació rellevant a l'hora de dissenyar i gestionar les instal·lacions.

Segons diversos estudis [Biasioli *et al.*, 2004; Pierucci *et al.*, 2005; Rajamaki *et al.*, 2005; Romain *et al.*, 2004; Sironi *et al.*, 2007], el monitoratge dels gasos a la sortida del procés de compostatge en les plantes que utilitzin reactors pot ser una eina de control en línia que aporti informació de l'evolució del procés i la qualitat del producte final. A la vegada no implica haver d'introduir sondes a l'interior dels reactors evitant riscos per a la salut del personal de les instal·lacions. La formació de determinats compostos, per exemple, pot indicar una aeració insuficient de la massa en compostatge (condicions anaeròbies o anòxiques), pH excessivament àcid pel desenvolupament del procés, baixa activitat biològica, poca estabilitat del producte obtingut, o permet tenir una visió global de tot el desenvolupament del procés. En el cas de les emissions amoniacals a l'inici del procés, vista la seva relació exponencial amb la temperatura, poden ser un indicador d'un creixement exponencial de la biomassa i per tant un paràmetre indirecte pel monitoratge de l'activitat biològica del procés (*Article I*). Altres avantatges d'aquest seguiment són que ajuda a detectar fonts potencials generadores d'olor en fases concretes, o que identifica la tècnica i les condicions d'operació més adequades del sistema de tractament de gasos.

La caracterització de les emissions a temps real es pot realitzar amb analitzadors específics en línia en el cas de compostos concrets o mitjançant cromatografia de gasos seguida d'espectrometria de masses (GC-MS) en línia en el cas de voler identificar i quantificar tot l'espectre de COVs presents. Malgrat tot, el cost econòmic dels equips d'anàlisi i el seu manteniment fan que sigui una tecnologia inviable en instal·lacions a escala industrial. Al mateix temps, la gran quantitat de compostos presents i amb rangs de concentracions molt variables dificulten l'anàlisi, així determinades substàncies es troben per sota del seu límit de detecció mentre que les excessives concentracions d'altres interfereixen els resultats. Per aquest motiu, diversos estudis estan enfocats a caracteritzar les emissions mitjançant la tecnologia dels nassos electrònics [Rajamaki *et al.*, 2005, Romain *et al.*, 2004; Sironi *et al.*, 2006]. Tanmateix, aquesta tècnica encara es troba en fase de desenvolupament, especialment pel monitoratge d'emissions procedents de plantes de tractament de residus [Baby *et al.*, 2005]. Això és degut a la complexitat de les mescules i als nombrosos i diferents tipus d'olor que hi poden estar presents, a la vegada que porta associada nombrosos problemes de calibratge, de representativitat dels resultats, d'inestabilitat, de sensibilitat a la humitat, etc.

En aquest context, a gran escala, el més recomanable és la determinació dels compostos concrets en punts estratègics de les instal·lacions. Per exemple seria el cas del seguiment de les concentracions d'amoníac per identificar les necessitats de tractament (per exemple la dosificació d'un rentador àcid, la detecció de problemes de toxicitat en un biofiltre, etc.) o identificar mescules de residus inadequades (baixa relació C/N), o del sulfur d'hidrogen per identificar processos metabòlics anaerobis, toxicitat per al personal de la instal·lació o elevat potencial de contaminació odorífera. Aquesta determinació es pot fer en línia mitjançant analitzadors específics, que han de ser robusts i resistent a les elevades temperatures i alts continguts d'humitat o, almenys, han d'estar ben protegits. Les mesures també es poden realitzar de manera puntual mitjançant tubs de detecció, capaços de mesurar la majoria de compostos olorosos crítics (NH₃, H₂S, mercaptans, àcid acètic, amines, dimetil sulfur, etc.) dins d'un rang de concentració escollit i de manera ràpida i senzilla [Mao *et al.*, 2006].

A nivell de COVs, és recomanable extreure mostres de manera puntual i analitzar-les per GC-MS i, per exemple, avaluar l'estat del procés o relacionar l'espectre de compostos obtinguts amb les necessitats de tractament de les emissions, seria el cas de determinar el tipus i les necessitats del medi de rebliment d'un biofiltre. També es poden obtenir mostres a la sortida del sistema de tractament per detectar compostos residuals en les emissions de la instal·lació. A la vegada, mitjançant detectors FID (*flame ionization detector*) o PID (*photoionization detector*) en línia o de manera puntual, es poden mesurar les concentracions de COVs totals a la sortida del procés per conèixer les càrregues aplicades al sistema de tractament. També després d'aquest, per determinar l'eficàcia del tractament i les emissions derivades de la instal·lació en relació al contingut de COVs.

Pel que fa a l'anàlisi d'olors, també és útil captar i analitzar les emissions segons la normativa EN13725:2003 de manera puntual per determinar la taxa d'emissió d'olor (uo_E /unitat de temps) de la instal·lació i per identificar l'eficàcia d'eliminació d'olors del sistema de tractament.

Actualment algunes plantes de compostatge a Catalunya estan equipades amb analitzadors d'alarmes per detectar concentracions de determinats compostos que representin un risc per a la salut dels treballadors, però la majoria no realitzen el monitoratge (puntual o en continu) de les emissions gasoses derivades del procés o del sistema de tractament. Aquest seguiment, juntament amb altres controls directament relacionats amb el sistema de tractament (veure apartat 5.2.4), són essencials per garantir el funcionament de la instal·lació sense provocar impactes significatius en relació a les emissions gasoses al medi ambient i a la comunitat de veïns més propera. Així mateix, és molt interessant integrar aquest control d'emissions a un sistema de gestió ambiental més ampli, com per exemple ISO14001 o EMAS (Sistema Comunitari de Gestió i Auditoria Ambiental) o un sistema general de gestió de qualitat com ISO9001.

Una vegada plantejades algunes opcions per reduir i caracteritzar les emissions durant el procés de compostatge, es comenten algunes pràctiques a realitzar per millorar la captació i la gestió de les emissions en plantes de compostatge a gran escala, especialment les confinades que dirigeixen les emissions cap a un sistema de tractament. Algunes d'aquestes accions es plantegen com una alternativa a l'augment de les taxes de renovació de l'aire general a l'interior de l'edifici i pretenen reutilitzar cabals o captar les emissions derivades dels processos altament contaminants de manera separada de les corrents menys contaminants per tal de disminuir el cabal a dirigir als sistemes de tractament. D'aquesta manera augmenta el temps de residència dels contaminants al sistema de tractament i es redueix el cabal emès per la xemeneia de les instal·lacions. Algunes accions poden ser:

- Cobrir i extreure localment les emissions en diferents unitats de procés (reactors, trommels, cintes transportadores, barrejadores, taules densimètriques, garbells, etc.) per tal de reduir la concentració de contaminants en l'ambient general de la instal·lació.
- Separar àrees amb majors emissions per tal d'augmentar la taxa d'extracció en aquestes zones i evitar que l'aire es mescli amb l'aire general de les naus. Es poden utilitzar separadors de plàstic flexible, cobertes, campanes, etc.
- Reutilitzar l'aire procedent de la ventilació de zones amb baix nivell de contaminació per airejar o ventilar àrees amb alt nivell de contaminació (per exemple els reactors de compostatge).
- Evitar la transferència d'aire des dels reactors de compostatge a la nau general o passadissos de l'edifici. Algunes alternatives són l'ús de comportes hermètiques, reactors amb pressió negativa suficient per evitar les transferències, reducció del grau i del temps d'obertura de comportes, extracció puntual o augment de la taxa d'extracció en l'espai situat sobre el material durant la càrrega/descàrrega o operacions de manteniment dels reactors. El sistema d'extracció local es pot integrar en l'equipament mòbil de càrrega i descàrrega però també es pot considerar adaptar els conductes de ventilació amb obertures regulables i així establir zones d'extracció més intensa. El sistema d'extracció de l'espai restant

sobre el nivell del material es pot alimentar amb aire procedent de la nau o passadissos on estan situats els reactors.

- Evitar emissions fugitives: eliminar esclatxes o esquerdes de les parets de les instal·lacions, mantenir les portes i finestres tancades, etc. Una norma força general és exercir condicions de pressió negativa de manera local o en processos concrets per evitar que l'aire contaminat fugi cap a l'exterior. Aquestes accions però, s'han de realitzar sense comprometre les condicions de salut i seguretat dels treballadors. Una manera ràpida i senzilla de comprovar i identificar possibles emissions fugitives és realitzant proves de fum a l'interior dels edificis, tancs i àrees d'emmagatzematge. Aquests tests sovint són un primer pas en el programa d'identificació de fonts potencials d'emissions i poden millorar l'eficàcia dels sistemes de pressió negativa.

5.2. BIOFILTRACIÓ D'EMISSIONS GASOSES DERIVADES DEL COMPOSTATGE DE DIFERENTS RESIDUS ORGÀNICS

5.2.1. BIOFILTRACIÓ D'AMONIAC MITJANÇANT SUPORTS ORGÀNICS DE REBLIMENT

Els resultats derivats dels experiments de compostatge i biofiltració (*Article II*) i de l'amoniòmetre (*Article IV*), han posat de manifest la capacitat dels materials orgànics estudiats per actuar com a absorbents i adsorbents d'amoniac. Aquests fenòmens, especialment l'absorció, confereixen als materials una capacitat significativa per protegir el biofiltre front a elevades càrregues o fluctuacions puntuals que afectarien l'activitat dels microorganismes.

Així, a l'iniciar els experiments de compostatge i biofiltració no s'ha constatat un període de retard o de posada en marxa del sistema a l'hora de tractar les emissions d'amoniac, iniciant-se els experiments amb càrregues d'amoniac properes als 10000 mg NH₃·m⁻³·biofiltre·h⁻¹ i obtenint elevades eficàcies d'eliminació (>96%) (*Article II*).

No obstant això, el manteniment d'aquestes eficàcies d'eliminació subministrant elevades càrregues d'amoniac al biofiltre no és sostenible a llarg termini. L'aportació d'elevades concentracions d'amoniac ($>2000 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) als experiments de compostatge i biofiltració, ha provocat que a partir del quart dia del procés de compostatge dels residus carnis les eficàcies es reduïssin significativament fins el 46.7%. Aquestes concentracions possiblement han provocat problemes de toxicitat sobre l'activitat dels microorganismes i contribuït a que es superés la màxima capacitat d'adsorció/ absorció del medi (*Article II*). De la mateixa manera, amb els assaigs de l'amoniòmetre, s'ha detectat que les velocitats de degradació d'amoniac poden ser significativament baixes per a llargs períodes de temps d'operació, indicant que els microorganismes per si sols no poden eliminar elevades càrregues d'amoniac. En aquest cas, els efectes tòxics s'han detectat quan les concentracions d'amoniac en la fase gas eren de 240 i 420 $\text{mg NH}_3\cdot\text{m}^{-3}$, depenent del material biofiltrant emprat (*Article IV*). A la bibliografia es troben diversos estudis que demostren que l'acumulació d'amoniac lliure al medi aquós té efectes tòxics sobre el procés de nitrificació, afectant especialment la fase d'oxidació de nitrits a nitrats [Baquerizo *et al.*, 2005; Weckhuysen, 1994].

Un altre fet interessant a esmentar és la dificultat dels microorganismes a recuperar la seva activitat original després de patir fenòmens de toxicitat. Aquest fet ja ha estat descrit en altres treballs [Baquerizo *et al.*, 2005] i podria ser un motiu pel qual el biofiltre, després del subministrament d'elevades concentracions, no ha pogut eliminar càrregues d'amoniac inferiors a la considerada com a crítica (*Article II*). Tots aquests factors són d'especial importància en el disseny dels biofiltres de les plantes de compostatge on es poden assolir elevades concentracions d'amoniac i s'apliquen càrregues poc estables sense períodes d'aclimatació per als microorganismes. En aquest sentit, tal i com es comentarà, cal considerar la millor opció per evitar enviar sobrecàrregues d'amoniac al medi biofiltrant, per exemple, tractant prèviament les emissions amb un rentador àcid (*scrubber*), especialment els gasos que derivin de les unitats de procés amb més potencial contaminant. També existeixen altres estudis

que obtenen bons resultats a l'hora de tractar emissions amoniacals al combinar la biofiltració amb altres tècniques de tractament, com filtres percoladors (*biotrickling filters*) o bioentadors (*bioscrubbers*) per tal de facilitar el control del pH i evitar l'acumulació de productes tòxics al sistema [Weckhuysen, 1994].

Amb l'objectiu de comparar les velocitats dels mecanismes responsables de l'eliminació d'amoniac als biofiltres, a la Taula 5.1 es mostra un resum del rang de velocitats d'eliminació d'amoniac obtinguts en els experiments d'adsorció (materials secs) i absorció (materials prèviament esterilitzats i en condicions de capacitat de camp) per a cada suport estudiat.

Taula 5.1. Velocitats d'adsorció i absorció d'amoniac per cada material estudiat obtingudes a les concentracions d'amoniac a la fase gas indicada.

Material	ADSORCIÓ		ABSORCIÓ	
	[NH ₃] fase gas (mg NH ₃ ·m ⁻³)	Velocitat (g NH ₃ ·Kg ⁻¹ medi sec·d ⁻¹)	[NH ₃] fase gas (mg NH ₃ ·m ⁻³)	Velocitat (g NH ₃ ·Kg ⁻¹ medi·d ⁻¹)
Compost	651 - 62	0.8 - 1.6	789 - 87	0.56 - 1.74
Fibra de coco	506 - 37	0.5 - 3.02	727 - 53	1.63 - 1.85
Escorça	695 - 45	3.35 - 4.52	442 - 66	4.23 - 4.85
Poda	697 - 42	1.48 - 1.92	639 - 42	0.58 - 2.27
Turba	619 - 37	1.22 - 1.99	556 - 54	0.47 - 1.64
Aigua pura	-	-	794 - 104	0.57 - 2.00

Nota: el rang baix de concentració d'amoniac en la fase gas correspon a valors d'amoniac adsorbit/absorbit propers a 0 mg NH₃·g⁻¹medi, mentre que el rang alt correspon a valors propers a 1 mg NH₃·g⁻¹medi.

A la Taula 5.1 destaquen les elevades velocitats d'adsorció i absorció, que confirmen la capacitat d'aquests materials de suport per eliminar ràpidament càrregues puntuals d'amoniac. En el cas de l'absorció, per exemple, es detecten velocitats entre 0.6 i 4.9 g NH₃·kg⁻¹·d⁻¹ (equivalents a 8.8 i 94 g NH₃·m⁻³·h⁻¹) depenent del material i de les concentracions d'amoniac al medi. Per una altra banda, les velocitats dels fenòmens

fisicoquímics són de 2 a 3 ordres de magnitud superiors a les dels fenòmens biològics, que com a màxim s'han aproximat a $40 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (*Article IV*). Aquests fets poden facilitar l'acumulació de sals d'amoni i amoníac als biofiltres que treballin sota condicions d'elevades càrregues i, si aquestes es donen de manera sostinguda, a llarg termini no podran ser eliminades biològicament i esdevindran tòxiques pels microorganismes. Es considera que concentracions superiors a $4 \text{ g N-NH}_4^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ medi ja poden inhibir el procés de nitrificació. Així, es fa palesa la importància dels subministraments d'aigua a aplicar uniformement a tot el medi biofiltrant, no només per proporcionar una humitat adequada al biofiltre, sinó també per eliminar els excessos de sals acumulats.

Els resultats també mostren la dificultat de menysprear els fenòmens fisicoquímics a l'hora d'estudiar les cinètiques d'eliminació biològica d'amoníac. Això pot ser un dels motius de disparitat entre els valors que es troben a la bibliografia en relació a les velocitats de degradació d'amoníac, a la vegada que podria explicar les diferències observades entre les velocitats de degradació derivades d'alguns estudis (entre 0.2 i $17 \text{ g N} \cdot \text{kg}^{-1} \text{medi sec} \cdot \text{d}^{-1}$, Taula 1.4) i les obtingudes en aquest treball (*Article IV*).

Destaca l'elevada velocitat d'adsorció (entre 3.4 i $4.5 \text{ g NH}_3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{medi sec} \cdot \text{d}^{-1}$) i d'absorció (entre 4.2 i $4.9 \text{ g NH}_3 \text{ kg}^{-1} \text{medi} \cdot \text{d}^{-1}$) de l'escorça respecte els altres medis orgànics de rebliment, fins i tot per a concentracions elevades d'amoníac, fet que pot haver contribuït a que l'escorça presentés una capacitat màxima d'adsorció un ordre de magnitud major ($11.4 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{medi sec}$) que els altres medis (entre 1.06 i $1.81 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{medi sec}$) (*Article IV*). Tanmateix, és interessant comentar que tot i la semblança entre els valors de màximes capacitats d'adsorció entre la majoria dels materials, l'orde de magnitud d'aquests podria variar si es tingués en compte la superfície específica de cada suport. La determinació d'aquest paràmetre permetria saber quina quantitat d'amoníac realment s'adsorbeix per m^2 d'àrea superficial i comparar així les capacitats màximes d'adsorció considerant les característiques físiques de cada suport (mida de partícula, estructura i distribució de porus). Alguns

autors aporten valors estimats o calculats de superfícies específiques d'entre 40 i 85 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ en el cas de biofilms de turba i d'entre 20 i 180 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ en el cas del compost [Kennés i Thalasso, 1998]. Altres estudis han mesurat la superfície específica considerant la microporositat (i per tant considerant una àrea que no està completament disponible per als processos de biofiltració), i indiquen valors de $380 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ per al compost, $270 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ per a la turba, $28 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ per a l'escorça i $0.75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ per a la fibra de coco [Baquerizo *et al.*, 2005; Kennés i Thalasso, 1998].

Finalment comentar que en general no s'aprecien diferències entre les velocitats dels fenòmens d'adsorció (expressats per kg de medi sec) i les d'absorció (expressats per kg de medi humit) per a un mateix material i entre materials diferents. Tampoc s'observen diferències entre les velocitats d'absorció quan aquestes es comparen amb les de l'aigua pura. Aquests fets indiquen que les capacitats d'adsorció i absorció d'un material orgànic de reblliment poden estar influenciades per les seves característiques fisicoquímiques (estructura, porositat, composició química del biofilm, etc.) (*Article IV*) però aquestes característiques no afecten de manera significativa a les velocitats a les que s'adsorbeix o absorbeix l'amoníac.

En referència a l'efecte combinat dels processos d'absorció i adsorció, s'han estudiat esterilitzant prèviament els materials i sota condicions de diferents nivells d'humitat. En aquests cas, s'ha observat que les quantitats d'amoníac adsorbides/absorbides no corresponen a la suma directa de l'amoníac adsorbit mitjançant el procés d'adsorció (obtingut amb el material sec) i el procés d'absorció (obtingut quan l'amoníac és absorbit en aigua pura). Aquests resultats s'han comprovat suposant que la quantitat d'amoníac que un suport orgànic podia adsorbir i absorbir a qualsevol humitat es podia calcular utilitzant l'equació 5.1.

$$C_T = a \cdot AD + b \cdot AB \quad (5.1)$$

On:

C_T : quantitat total d'amoníac adsorbida i adsorbida a una situació d'equilibri i contingut d'humitat determinat

a i b : paràmetres que indiquen el percentatge de contribució dels processos d'adsorció i absorció respectivament

AD : quantitat d'amoníac adsorbida segons la isoterma ajustada (Langmuir o Freundlich) mitjançant els experiments d'adsorció a la mateixa concentració d'equilibri

AB : quantitat d'amoníac adsorbida segons l'equilibri lineal de la llei de Henry quan l'amoníac és absorbit en aigua pura a la mateixa concentració d'equilibri

Donat un material de suport, mitjançant les dades experimentals en relació a les quantitats totals d'amoníac adsorbides i absorbides en cada situació d'equilibri (C_T), la isoterma d'adsorció corresponent al suport de reblliment juntament amb la relació d'equilibri de la llei de Henry per l'aigua pura, es poden determinar els coeficients a i b per cada contingut d'humitat avaluat. A la Taula 5.2 es mostra un exemple pel cas concret del compost.

Taula 5.2. Coeficients a i b de l'equació 5.1 ajustada a les dades experimentals obtingudes en els experiments d'adsorció i absorció utilitzant compost com a medi de suport.

Humitat (%)	a^*	b	R^2
0	1.00	-	0.96
13.7	0.45	0.96	0.97
15.8	0.57	1.38	1.00
20.2	0.60	2.51	0.99
38.9	1.08	1.15	0.99
45.4	1.44	0.49	0.98
61.0	0.49	1.30	1.00
Aigua pura	-	1.00	0.99

*Considerant la isoterma d'adsorció de Langmuir.

En principi, el que es s'esperaria amb l'augment progressiu de la humitat del medi de reblliment seria una major contribució dels fenòmens d'absorció i una disminució dels d'adsorció. No obstant això, excepte en el cas de l'adsorció amb el material sec i l'absorció amb l'aigua pura, s'aprecia com la importància dels coeficients és independent del contingut d'humitat del medi, el sumatori d'ambdós paràmetres és variable, i a la vegada que no augmenten ni disminueixen de manera proporcional en funció de la humitat. Així, és possible que aquesta equació no reflecteixi de manera adequada el comportament real del medi.

Aquest fet implica que no es pot predir la quantitat d'amoníac que s'adsorbirà i/o absorbirà considerant només la suma directa dels fenòmens d'adsorció i absorció com a processos independents. Aquests segurament estan interrelacionats a través de fenòmens de sinergia i/o antagonisme degut a que, entre d'altres factors, l'aigua no es comporta de la mateixa manera si està continguda en una matriu sòlida o si roman lliure. En una matriu sòlida, per exemple, part de l'aigua pot estar continguda en microporus excessivament petits com perquè aquesta estigui disponible per absorbir amoníac.

Malgrat això, el comportament general que sí que es va observar en l'estudi dels processos combinats d'absorció i adsorció a diferents contingut d'humitat, va ser la importància de l'absorció com a mecanisme predominant de transferència de l'amoníac des de la fase gasosa al biofilm, especialment sota condicions normals d'operació d'un biofiltre (humitats entre 50 i 70%). Això possiblement es deu a l'elevada solubilitat de l'amoníac en l'aigua, i a que aquesta solubilitat augmenta degut a la presència d'un biofilm en els materials orgànics estudiats. Aquest últim fet s'ha comprovat comparant les constants de Henry obtingudes per l'aigua pura i pels diferents materials de reblliment (*Article IV*). En el cas dels materials de reblliment, cal considerar aquestes constants de Henry com a coeficients de partició aparents. Això és degut a que s'han determinat en un sistema on la fase gasosa està en contacte amb una mescla de biomassa, material de suport i aigua, en aquesta situació és

impossible evitar els fenòmens d'adsorció, ja sigui directament sobre el sòlid o bé d'aquell amoníac que un cop absorbit s'adsorbeix sobre el material de suport. Tanmateix, sembla molt complicat poder discernir entre l'amoníac adsorbit en les diferents fases del material ja que és molt complex determinar l'adsorció quan el suport està humit.

Finalment comentar que en l'estudi de la biodegradació d'amoníac, a partir de les dades de velocitats de degradació per a la poda i la turba a diferents concentracions d'amoníac lliure al medi, es va intentar determinar la cinètica de degradació de l'amoníac considerant els efectes d'inhibició per substrat emprant el model de Haldane [Harvey i Douglas, 1996]. Tot i així, els resultats dels ajustos no van ser satisfactoris. Alguns motius d'aquesta manca d'ajust poden ser la falta de dades experimentals, l'existència d'altres mecanismes responsables dels fenòmens d'inhibició observats (com elevats pH, presència de subproductes tòxics o la combinació d'aquests), o a que el càlcul per determinar l'amoníac lliure al medi (mitjançant el coeficient de partició del medi de suport a capacitat de camp) no fos el més adequat.

5.2.2. BIOFILTRACIÓ DE COVs ORIGINATS EN PROCESSOS DE COMPOSTATGE

En referència a la biofiltració de COVs, els resultats obtinguts han mostrat que el propi compost com a material de rebliment emet COVs, producte dels processos de degradació dels contaminants o del propi compost per l'activitat dels microorganismes. Les concentracions de COVs detectades a la sortida del biofiltre són de l'ordre de 50 mg C·m⁻³ (*Article III*). Caldria considerar aquest fet a l'hora d'avaluar el funcionament global d'un biofiltre o calcular els seus paràmetres de disseny, sobretot quan s'utilitzen materials orgànics de rebliment i quan s'han de tractar mescleres complexes de COVs. Es poden trobar algunes referències que també constaten que els biofiltres són productors de COVs, especialment de terpens [Comissió Europea, 2006]. Aquest fet també té implicacions a nivell d'olors, ja que aquesta tècnica de tractament de

gasos sempre anirà associada a un cert nivell d'olor residual, habitualment entre 1000 i 2500 $\text{OU}_E \cdot \text{m}^{-3}$ [NeR, 2000], encara que es tractin gasos no olorosos. Tanmateix, el to hedònic d'aquestes emissions és similar al d'un sòl humit, habitualment agradable. En el cas de medis inorgànics, no obstant, l'alliberament de COVs podria ser menor i per tant una alternativa a implementar en zones on no es tolerin certes olors residuals.

Per altra banda també destaca que la composició de la mescla de COVs volatilitzada durant els diferents processos de compostatge repercuteix directament sobre el comportament del biofiltre reduint, a vegades, les eficàcies d'eliminació d'aquest (*Article III*). Aquests fets són explicables perquè en funció del residu i l'etapa del procés de compostatge s'estan volatilitzant compostos probablement més recalcitrants a la degradació que d'altres, juntament amb el fet d'una manca de temps d'aclimatació de la biomassa per degradar aquestes mescles de compostos. Altres raons d'aquest comportament podrien ser l'aparició de fenòmens de sinergia o d'antagonisme entre els diferents compostos a l'hora de ser degradats.

En aquest sentit, a la bibliografia s'ha trobat algunes referències que indiquen que les eficàcies individuals obtingudes al biofiltrar compostos concrets generats en processos de descomposició biològica, com per exemple en plantes de compostatge o en plantes de tractament mecànic biològic (TMB), són habitualment menors que quan es biofiltren emissions derivades d'aplicacions industrials (>80%), on les mescles de COVs no són tan complexes. En plantes de TMB, per exemple, s'obtenen eficàcies mitjanes d'eliminació de COVs entorn al 40-70% [Comissió Europea, 2006], però són molt variables i depenen especialment de l'element a eliminar [Pierucci *et al.*, 2005]. Un altre exemple seria el cas d'una planta de TMB, on el biofiltre elimina alguns aldehids i cetones amb eficàcies superiors al 95% (acetaldehid, butanona, acetona) mentre que no assoleix el 50% d'eficàcia d'eliminació a l'hora de tractar alguns terpens (α -pinè, β -pinè, limonè) [Comissió Europea, 2006]. També s'han detectat diversos fenòmens d'inhibició entre COVs, com és el cas d'alguns COVs hidròfils (alcohols o cetones) que inhibeixen la biodegradació de certs compostos

hidròfobs (xilè, toluè, etc.) [Ikemoto, *et al.*, 2005], o fenòmens de co metabolisme entre certs COVs, com seria el cas de l'eliminació de tricloretilè emprant toluè com a substrat principal [Jung i Park, 2005].

En base a aquests resultats, es va creure interessant aprofundir en la identificació i quantificació dels compostos o grups de compostos volatilitzats entre diferents residus i moments del procés de compostatge, abans i després de ser biofiltrats. A partir de les característiques de la columna del cromatògraf utilitzat i el temps de retenció dels compostos en aquesta, es va pretendre caracteritzar les emissions de COVs i identificar quin tipus de compostos eren els que el biofiltre no podia eliminar. La columna del cromatògraf (HP-INNOWax, *Agilent Technologies*), era d'elevada polaritat (polietilenglicol, PEG) i, en principi, retenia durant poc temps els compostos apolars mentre que els més polars apareixien en les darreres fases del cromatograma. En aquest sentit, s'ha constatat que la majoria de compostos més difícils d'eliminar pel biofiltre en el cas de la FORM es caracteritzaven per tenir un temps de retenció a la columna del cromatògraf entre 2 i 4 minuts, en el cas dels fangs entre 0 i 2 minuts (per tant més apolars) i en el cas dels residus carnis més de 7 minuts (per tant més polars). A la Figura 5.1 es mostra un exemple dels cromatogrames obtinguts a l'entrada i a la sortida del biofiltre el primer dia del procés de compostatge de fangs sense digerir, on s'aprecia com els compostos amb un temps de retenció entre 0 i 2 minuts no s'eliminen tant eficaçment com els altres, que contràriament experimenten reduccions significatives tant en nombre com en mida de pics.

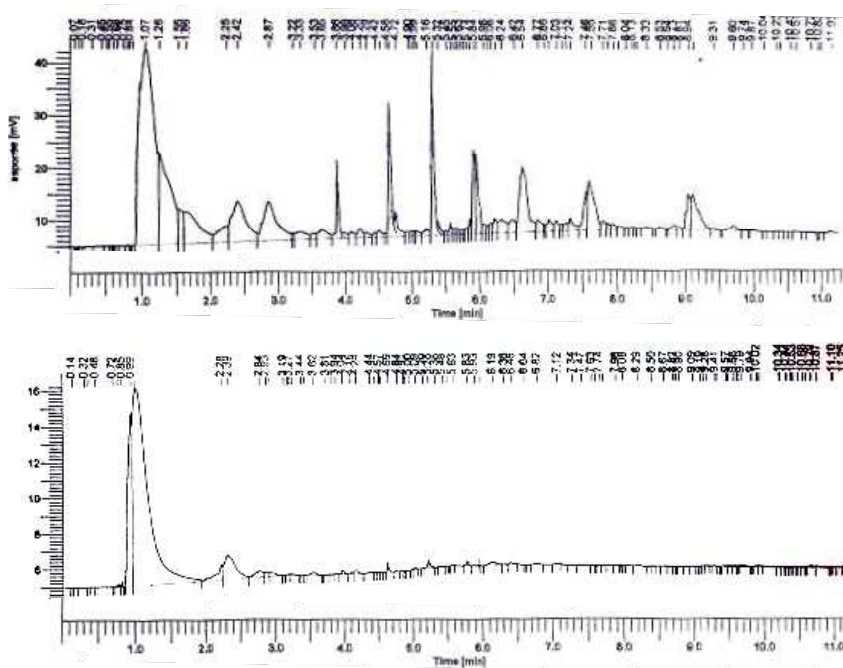


Figura 5.1. Cromatogrames obtinguts en l'anàlisi dels COVs a l'entrada (cromatograma superior) i a la sortida (cromatograma inferior) del biofiltre a les 24 hores del procés de compostatge de fangs sense digerir.

No obstant, no es varen obtenir conclusions significatives, possiblement degut a la complexitat de les mescles volatilitzades, a que diferents grups de compostos podien presentar polaritats força semblants, i, entre altres factors, al fet que també calia combinar la polaritat amb els efectes de la rampa de temperatura aplicada durant l'anàlisi.

En aquest context, una nova línia de recerca podria enfocar-se en la caracterització de compostos derivats de processos de compostatge abans i després de ser biofiltrats, així com l'estudi de l'aclimatació dels microorganismes presents al biofiltre davant de composicions i concentracions variables de contaminants, ja que aquests fenòmens comporten de nou implicacions en el disseny, les condicions d'operació i les comunitats microbianes presents en els biofiltres de les plantes de compostatge.

Es poden trobar alguns treballs que estudien l'aclimatació i la reaclimatació dels microorganismes a càrregues i composicions de COVs variables, però habitualment aquests fan referència a compostos força específics [Martin i Loehr, 1996; Standefer i van Lith, 1993; Torronen *et al.*, 1992]. L'estudi de l'aclimatació no només és interessant a l'hora de tractar mescles gasoses variables al llarg d'un procés, sinó també per estudiar el comportament dels microorganismes després d'operacions de rentat del medi o parades de procés. Segons Cai *et al.* (2006), depenent dels compostos químics i de la duració del període sense subministrament de contaminants, l'aclimatació a COVs específics comprèn fases d'hores a pocs dies (menys de 15 dies).

5.2.3. BIOFILTRACIÓ SIMULTÀNIA D'AMONIAC I COVS EN PLANTES DE COMPOSTATGE

Analitzant els resultats globals dels experiments de compostatge i biofiltració (*Article II* i *Article III*), es constata que les eficàcies d'eliminació obtingudes a l'hora de tractar simultàniament l'amoníac i els COVs difereixen entre ambdós contaminants. S'obtenen eficàcies majors i més constants en el cas de l'amoníac, tot i que les elevades càrregues d'amoníac afecten més negativament el funcionament global del biofiltre que en el cas dels COVs.

A pesar de que les comunitats de microorganismes encarregades de degradar els COVs difereixen de les de l'amoníac, poden existir interaccions entre l'eliminació d'ambdós contaminants. Morales *et al.* (1998) van observar que les capacitats d'eliminació de toluè en un biofiltre de turba, tant en la fase de posada en marxa com en estat estacionari, augmentaven considerablement a l'afegir amoníac als gasos a tractar, ja que així es reduïen els problemes de limitació de nitrogen al medi. Observaren menors eficàcies d'eliminació de toluè on l'amoníac no havia accedit (en les zones properes a la sortida del biofiltre) i on s'havia produït un augment

considerable de pH degut al subministrament excessiu d'amoníac (en les zones properes a l'entrada del biofiltre).

Tal i com s'ha comentat, les baixes eficàcies d'eliminació de COVs obtingudes en alguns processos de compostatge, com per exemple en els residus carnis, s'han atribuït a la complexitat de les mescles de compostos volatilitzats i a la manca de temps d'aclimatació dels microorganismes (*Article III*). Malgrat això, l'anàlisi global del procés de compostatge dels residus carnis mostra com aquestes baixes eficàcies coincideixen amb unes emissions d'amoníac significativament elevades (*Article I* i *Article II*). Per tant, coincideixen amb el subministrament d'elevades càrregues d'amoníac i un augment del pH del medi, fets que poden haver provocat fenòmens d'inhibició a les comunitats de microorganismes encarregades de degradar tant l'amoníac com els COVs.

Algunes de les raons per les quals el tractament per biofiltració pot esdevenir limitat són l'aparició de fenòmens d'inhibició competitiva, l'acumulació de productes tòxics al medi, els canvis de pH, els problemes d'aclimatació, etc. A la bibliografia es poden trobar força estudis que posen de manifest certes inhibicions entre compostos a l'hora de biofiltrar diferents mescles de contaminants. L'aparició d'aquests fenòmens depèn principalment de la naturalesa dels compostos químics, dels efectes supressius sobre les comunitats de microorganismes, o de les interaccions existents entre contaminant-contaminant [Ikemoto *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2002; Mohseni i Allen, 2000].

Malgrat la coexistència freqüent de COVs i amoníac en nombrosos fluxos contaminants, hi ha una manca de recerca sobre les possibles relacions entre ambdós. Tanmateix, segons els resultats obtinguts (*Article II* i *Article IV*) i juntament amb altres estudis de biofiltració de mescles gasoses que contenen amoníac, sí que s'ha evidenciat que per aconseguir elevades eficàcies d'eliminació a llarg termini és necessari controlar les càrregues d'amoníac subministrades al biofiltre.

Els rentadors químics que utilitzen àcid com a líquid rentador (àcid nítric o sulfúric diluït) són un sistema àmpliament utilitzat i efectiu per reduir la concentració d'amoniac en nombrosos fluxos d'aire contaminant [Comissió Europea, 2003a; Comissió Europea, 2003b; Comissió Europea, 2006; Hendriks i van den Weerdhof, 1999, Hoekstra, 1999]. El principal motiu a l'hora d'implementar aquesta tecnologia és la reducció de la concentració d'amoniac de les emissions fins a uns nivells acceptables de manera prèvia a una segona fase de tractament biològic. Altres beneficis poden ser l'eliminació de partícules i pols que podrien obturar i dificultar el tractament per biofiltració, el subministrament d'humitat i la reducció de la concentració d'olor del flux contaminant (tot i que amb eficàcies d'eliminació <50%). També està indicat que el tractament previ de les emissions que contenen amoniac mitjançant rentadors àcids disminueix les emissions potencials de N₂O i NO (gasos amb efecte hivernacle) derivades del biofiltre [Clemens i Cuhls, 2003; Comissió Europea, 2006].

Els documents BREF⁵ aposten per la tecnologia de la biofiltració com una millor tècnica disponible per tractar les emissions gasoses derivades de diferents sectors, inclòs el de tractament de residus, el químic i el ramader, sempre i quan de manera prèvia s'hagi reduït la concentració d'amoniac per sota els 10 mg NH₃·m⁻³, per exemple amb un rentador àcid [Comissió Europea, 2006].

Les eficàcies d'eliminació d'amoniac dels rentadors àcids són aproximadament del 90%. És més recomanable aquesta tecnologia que la dels rentadors neutres (amb

⁵ Segons la Directiva 96/61/CE, de 24 de setembre de 1996, relativa a la prevenció i el control integrats de la contaminació (Directiva IPPC), les activitats industrials i agrícoles amb elevat potencial de contaminació han de complir una sèrie d'obligacions fonamentals, com l'aplicació de les mesures adequades de lluita contra la contaminació i, en particular, el recurs de les millors tècniques disponibles (MTD). Les opcions per a determinar les MTD estan recollides als documents de referència (BREF) aprovats per a cada sector per la Comissió Europea.

aigua), especialment perquè per obtenir la mateixa capacitat d'eliminació d'amoníac augmenta significativament la quantitat d'aigua necessària.

Finalment destacar que és possible que en condicions de laboratori i a llarg termini els biofiltres assoleixin bones eficàcies d'eliminació subministrant concentracions d'amoníac superiors als $10 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{m}^{-3}$. En aquestes condicions és més fàcil implementar un control acurat de tots els paràmetres que influeixen l'eliminació d'amoníac als biofiltres, especialment l'efectivitat i la homogeneïtat dels recs que s'apliquen per rentar l'excés de sals i optimitzar la humitat del medi de rebliment, o l'aclimatació progressiva dels microorganismes per treballar a elevades concentracions d'amoníac. El fet que a gran escala aquests paràmetres no es controlin tan acuradament, com és el cas de molts biofiltres en plantes de compostatge, pot haver implicat que les concentracions d'amoníac recomanades per ser tractades mitjançant biofiltració en processos industrials siguin força inferiors a les obtingudes a escala laboratori o pilot. Així, per exemple Liang *et al.* (2000) conclouen que a escala pilot es poden subministrar concentracions de fins a $200 \text{ ppm}_v \text{ NH}_3$ ($0.157 \text{ g NH}_3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ medi} \cdot \text{d}^{-1}$) per aconseguir que les emissions derivades d'un biofiltre de compost siguin $<1.0 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{m}^{-3}$ i el sistema assoleixi un bon funcionament a llarg termini. En els experiments de l'amoniòmetre, tanmateix, les màximes velocitats de degradació detectades han estat baixes, de $37.95 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ medi} \cdot \text{d}^{-1}$ a una concentració de $420 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{m}^{-3}$ per a la turba i de $14.26 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ medi} \cdot \text{d}^{-1}$ a una concentració de $240 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{m}^{-3}$ per a la poda (*Article IV*).

5.2.4. CARACTERITZACIÓ I MONITORATGE DELS BIOFILTRERS EN PLANTES DE COMPOSTATGE

Els resultats derivats de la present tesi fan palès que es requereix un coneixement profund dels fenòmens implicats en el procés de biofiltració. La interacció dels mecanismes de biofiltració (adsorció, absorció i biodegradació) proporcionen a aquest sistema de tractament certs avantatges davant d'altres tècniques de depuració de

gasos, tanmateix també suposen certes limitacions, com per exemple l'aparició de fenòmens d'inhibició quan es tracten elevades concentracions d'amoníac. A més a més, assolir un coneixement real d'aquests fenòmens és difícil, sobretot en materials orgànics de rebliment, ja que aquests es caracteritzen per tenir formes irregulars, orígens diversos i altres propietats heterogènies (porositat, granulometria, humitat, etc.).

Tots aquests fets impliquen que, per una banda, els experiments a escala laboratori o pilot s'hagin de realitzar sota les condicions més pròximes a les reals d'operació dels biofiltres, en especial en relació al material de rebliment, composició del gas a tractar, concentració de contaminants, llargs temps d'operació, etc. En segon lloc, que a escala real s'hagin d'implementar protocols de gestió, control i manteniment dels equips de biofiltració que incloguin, per exemple, els paràmetres indicatius de funcionament del biofiltre, les accions correctives i preventives i l'anàlisi de riscos per irregularitats específiques del procés de tractament de gasos.

En relació als experiments a escala laboratori, l'amoníometre (*Article IV*) pretén reduir tant el temps com els costos d'investigació per obtenir dades en relació a la caracterització actual o potencial d'un medi de rebliment respecte l'adsorció, l'absorció i a la biodegradació d'amoníac. Depenent del mecanisme a estudiar, el temps de cada anàlisi varia entre 10 i 24 hores. Aquest equip de caracterització de medis biofiltrants també permet determinar paràmetres per modelitzar el procés de biofiltració i aporta informació en relació al disseny del biofiltre, per a un material concret de rebliment, tant en condicions reals, transitòries com d'elevades concentracions d'amoníac. A la vegada és útil per comparar l'aptitud de diferents medis de rebliment, la de diversos inòculs, etc., en relació a la biofiltració d'amoníac. També és útil per predir l'activitat dels microorganismes i possibles condicions d'inhibició d'aquests, informació que permet conèixer els límits operacionals de l'activitat biològica del biofiltre.

A escala real, l'objectiu dels protocols de gestió, control i manteniment és garantir el funcionament del biofiltre sota unes condicions adequades a llarg termini que permetin assolir les eficàcies d'eliminació desitjades. A l'implementar aquests protocols en les plantes de compostatge es pretén evitar les principals causes de mal funcionament d'aquests equips, com són una humitat insuficient, l'acidificació o una elevada salinitat del medi, habituals sobrecàrregues contaminants, elevat nivell de variació en la composició del gas a tractar, presència de substàncies tòxiques, manca o balanç inadequat de nutrients essencials, etc. Per fer-ho es requereixen certs controls periòdics d'un conjunt de paràmetres de procés relativament simples i l'elaboració d'un llibre de registre per anotar tots els aspectes derivats del sistema de tractament de gasos. A la Taula 5.3 es presenta un resum dels paràmetres bàsics de control dels biofiltres que operin en plantes de compostatge, el rang de valors adequats i la seva periodicitat de control recomanada.

Aquest seguiment pot permetre treballar sota condicions més controlades, fet que facilita el tractament de certes càrregues més elevades o inestables. Al mateix temps, existeixen certs paràmetres indicatius que ajuden a predir l'estat del biofiltre. Per exemple, el control de les característiques del medi de rebliment pot ser menys freqüent (trimestralment) si de manera periòdica s'analitzen els lixiviats del biofiltre (cada quinze dies) o les càrregues contaminants aplicades (diàriament o setmanal). L'anàlisi dels lixiviats permet detectar si es donen processos d'acidificació o d'acumulació de sals al medi, la pèrdua de contaminants, la descomposició del material de rebliment, etc. L'acumulació d'amoníac lliure als lixiviats és una altra indicació de possibles fenòmens d'inhibició del procés de nitrificació al medi de rebliment que, conseqüentment, també resulta en una acumulació de nitrits.

Taula 5.3. Paràmetres bàsics de control, rang òptim de funcionament i periodicitat de control recomanada per a un biofiltre que operi en una planta de compostatge.

Paràmetre	Rang òptim	Freqüència
Característiques del gas a tractar		
Temperatura	20 - 37 °C	diari
Humitat relativa	>99%	diari
Concentració de partícules	<1mg·m ⁻³	setmanal
Característiques d'operació		
Càrrega volumètrica	100 - 150 m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹	diari
Temps de residència	30-60 s	diari
Caiguda de pressió	<50 mm H ₂ O	setmanal
Nivells d'amoniac després del tractament	<1mg NH ₃ ·m ⁻³	diari
Eficàcia d'eliminació de COVs totals	50-90%	setmanal
Eficàcia d'eliminació d'olors	90-95%	bianual
Característiques del medi de reblliment		
Conductivitat elèctrica	<1000 μs·cm ⁻¹	trimestral
N-NH ₄ ⁺ i N-NO _x	0.25 – 0.35 g N-NH ₄ ⁺ i N-NO _x ·kg ⁻¹ medi	trimestral
Matèria Orgànica (MO)	>60%	trimestral
Matèria seca (MS)	25 < MS < 40%	trimestral
pH	6 - 8	trimestral
Índex respiromètric (IR)	>1 mg O ₂ ·kg ⁻¹ MO·h ⁻¹	trimestral
Altres		
Comprovació diària de les càrregues contaminants aplicades (NH ₃ i COVs)		
Comprovació diària del funcionament dels sistemes d'irrigació i humificació de gasos		
Comprovació setmanal de la correcta i uniforme distribució de l'aire a través del medi		
Inspecció visual del biofiltre setmanalment: per detectar compactació, humitats irregulars, etc.		
Anàlisi quinzenal dels lixiviats: volum, pH, CE, sals, N-NH ₄ ⁺ i N-NO _x , partícules		
Anàlisi trimestral de la concentració d'altres sals com PO ₄ ³⁻ o SO ₄ ²⁻ al medi		
Anàlisi de l'espectre de COVs abans i després de ser tractats quan el tractament no operi bé		

A la vegada, existeixen altres paràmetres que habitualment no es determinen i són una font d'informació molt rellevant, com seria el cas de l'índex respiromètric (IR). L'IR aplicat a un medi biofiltrant consisteix en la mesura de l'oxigen consumit pels microorganismes heteròtrofs aerobis presents al biofiltre, i consegüentment és un indicador de l'activitat biològica del material de rebliment. Les poblacions microbianes respiren a taxes elevades en materials biològicament actius o inestables, és a dir consumeixen més oxigen, que en materials més estables [Barrena, 2006]. Alguns estudis, a més a més, han correlacionat l'activitat respiratòria de la biomassa immobilitzada dels medis de rebliment amb la capacitat d'eliminació dels biofiltres [Cox i Deshusses, 2002]. La determinació de l'IR, entre altres coses, pot ser útil per saber si un material de rebliment és suficientment actiu per portar a terme processos de biofiltració, per indicar la presència inicial d'inòcul microbià i matèria orgànica disponible, el grau d'aclimatació dels microorganismes en un moment determinat del procés de biofiltració, la reactivació o creixement de noves poblacions microbianes actives al medi o, contràriament, la inhibició de la biomassa per compostos tòxics o l'estabilització del medi degut, per exemple, a una parada del procés de biofiltració.

Finalment, en aquest procés de gestió és essencial definir el representant de la planta amb funcions i responsabilitats per garantir que el sistema de control d'emissions gasoses s'estableixi, implementi, mantingui i millori. A la vegada, és útil establir com es detecten els incompliments i les irregularitats en el funcionament del biofiltre, per a cada irregularitat investigar les causes, considerar les accions correctives i preventives necessàries a adoptar per solucionar els problemes i definir els riscos o conseqüències associades.

6. CONCLUSIONS

En aquesta tesi s'ha construït una planta pilot de compostatge i biofiltració emprant compost com a material de rebliment. S'han estudiat les emissions d'amoniac i de compostos orgànics volàtils (COVs), així com la seva posterior biofiltració en processos de compostatge de residus orgànics de composició i propietats diferents. A la vegada, s'ha dissenyat i construït un aparell per caracteritzar el comportament d'un suport orgànic de rebliment per biofiltrar amoniac en termes de degradació biològica, capacitat d'adsorció i capacitat d'absorció d'amoniac. Les conclusions globals que s'extreuen de tot aquest treball són les que es resumeixen a continuació.

En el cas de l'estudi de les emissions d'amoniac durant els processos de compostatge:

- La quantitat d'amoniac volatilitzada en tots els processos de compostatge estudiats està directament influenciada per la relació C/N de la mescla a compostar. D'aquesta manera, la optimització de la mescla inicial és un factor clau per a la conservació del nitrogen al compost final. La relació C/N, no obstant, s'ha de basar en el contingut de C i N biodegradables.
- Les emissions d'amoniac presenten una relació amb el perfil de temperatures semblant en tots els processos de compostatge estudiats, coincidint sempre les majors emissions amb les màximes temperatures del procés. A la vegada, les emissions augmenten exponencialment durant la fase termòfila inicial del procés de compostatge, mentre que durant la fase final les emissions i la temperatura semblen estar relacionades de manera lineal.
- Per reduir les emissions d'amoniac, l'impacte ambiental derivat i el cost de tractament dels gasos en les plantes de compostatge a escala industrial, la

higienització del material es podria portar a terme després de la fase termòfila inicial del procés de compostatge.

- És interessant estudiar amb més profunditat els efectes combinats de pH i temperatura sobre les emissions amoniacals, així com els rangs de temperatura òptims del procés que permetin la màxima reducció de les emissions i l'obtenció d'un compost amb el major contingut de nitrogen.

En el cas de l'estudi de les emissions de COVs durant els processos de compostatge:

- L'evolució de la producció de COVs durant els processos de compostatge és força semblant per a tots els residus estudiats, detectant-se sempre les màximes concentracions durant les primeres 48 hores. Així, les màximes emissions de COVs no coincideixen amb el període de màxima activitat biològica o màximes temperatures del procés de compostatge.
- A diferència de les emissions amoniacals, les emissions de COVs augmenten a l'afegir una major quantitat d'estructurant a la mescla inicial a compostar.
- Les emissions totals de COVs depenen molt del tipus de residu compostat i de la fase del procés de compostatge. D'aquesta manera, els biofiltres que tractin aquestes emissions operaran sota condicions d'heterogeneïtat i càrregues variables de COVs.

En el cas de l'estudi de la biofiltració de les emissions d'amoníac:

- La biofiltració emprant compost com a medi de rebliment elimina gran part de les emissions d'amoníac derivades del compostatge de FORM i fangs digerits amb eficàcies superiors al 95%. No obstant, s'observa una eliminació parcial de l'amoníac durant el compostatge de residus carnis degut a les elevades concentracions d'amoníac emeses.
- L'elevada capacitat d'absorció i adsorció del compost com a material de suport, permet que des de l'inici dels experiments s'assoleixin elevades eficàcies d'eliminació d'amoníac sense observar-se un període de posada en marxa del sistema de biofiltració.

- Després de subministrar elevades concentracions d'amoníac al biofiltre, el seu rendiment disminueix possiblement per fenòmens d'inhibició de l'activitat biològica. Aquest fet és d'especial importància en les plantes de compostatge, on es poden emetre elevades concentracions d'amoníac i les condicions operacionals o residus que es composten són variables. Una possible alternativa és tractar els gasos més concentrats del procés de manera prèvia al sistema de biofiltració, per exemple emprant un rentador àcid, fins a uns nivells acceptables d'amoníac.

En el cas de l'estudi de la biofiltració de les emissions de COVs:

- La biofiltració de COVs originats en processos de compostatge és altament dependent de la composició de la mescla de COVs volatilitzada i per tant assoleix diferents eficàcies d'eliminació en funció del residu a compostar, obtenint-se les majors eficàcies durant el compostatge de fangs frescos.
- La proporció d'estructurant afegida durant el compostatge de FORM augmenta la volatilització de compostos de difícil eliminació al biofiltre, repercutint en les eficàcies d'eliminació obtingudes.
- El propi compost com a material de rebliment emet COVs en una concentració aproximadament de $50 \text{ mg C}\cdot\text{m}^{-3}$. Aquest fet cal ser considerat a l'hora d'avaluar el funcionament global d'un biofiltre quan s'utilitzen materials orgànics com a rebliment per tractar mescles complexes de COVs.

En el cas de l'estudi dels mecanismes de biofiltració d'amoníac:

- Els models de Freundlich i de Langmuir són adequats per descriure els equilibris dels processos d'adsorció d'amoníac dels materials de rebliment estudiats en un rang de concentracions semblants als de les plantes de compostatge de residus.
- L'absorció d'amoníac es pot representar mitjançant el model lineal regit per la llei de Henry, amb valors de la constant de partició significativament superiors a la constant de Henry quan l'amoníac es dissol en aigua pura. L'absorció té un pes important com a mecanisme d'eliminació d'amoníac en el rang d'humitat òptim

dels biofiltres. Tots aquests fets tenen implicacions a l'hora de plantejar les equacions per a la modelització dels processos de biofiltració.

- Les velocitats de biodegradació d'amoniac són considerablement baixes si es comparen amb les dels mecanismes fisicoquímics d'eliminació d'amoniac. Aquest fet de nou manifesta la importància de controlar les càrregues d'amoniac subministrades als biofiltres que operen en plantes de compostatge si es vol garantir un funcionament adequat del sistema a llarg termini.

GLOSSARI D'ABREVIATURES

ABREVIATURES

ACV: anàlisi de cicle de vida

COVs: compostos orgànics volàtils

GC-MS: cromatografia de gasos i espectrometria de masses

FID: *flame ionization detector*

FORM: fracció orgànica de residus municipals

ou_E/m³: unitat d'olor europea per metre cúbic

PID: *photoionization detector*

ppm_v: parts per milió volumètriques

Relació C/N: relació carboni/nitrogen

Relació R:E: relació residu:estructurant

RSU: residus sòlids urbans

TMB: tractament mecànic biològic

PARÀMETRES

CE: capacitat d'eliminació del biofiltre ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{biofiltre}\cdot\text{d}^{-1}$)

EE: eficàcia d'eliminació del biofiltre (%)

FAS: *free air space* (%)

H: contingut en humitat (%)

IR: índex respiromètric ($\text{mg O}_2\cdot\text{g}^{-1}\text{MO}\cdot\text{h}^{-1}$)

MCS: contingut en humitat a la màxima capacitat de saturació o capacitat de camp del material (%)

MS: matèria seca (%)

MO: matèria orgànica (% en base seca)

TR: temps de residència del gas a l'interior del biofiltre (s)

VBA: velocitat de biodegradació d'amoniac ($\text{mg NH}_3 \cdot \text{Kg}^{-1} \text{medi} \cdot \text{d}^{-1}$)

FACTORS DE CONVERSIÓ

El factor de conversió d'un compost químic de $[\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}]$ a $[\text{ppm}_v]$ a 25°C és el següent:

$$\text{ppm}_v = \frac{\text{mg}/\text{m}^3 \cdot 24.776}{PM}$$

On:

ppm_v: ppm volumètriques del compost químic

PM: pes molecular del compost químic ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

BIBLIOGRAFIA

- Aizpuru, A., Malhautier, L., Roux, J.C., Fanlo, J.L. 2001. Biofiltration of a mixture of volatile organic emissions. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 51: 1662-1670.
- Baby, R.E., Cabezas, M.D., Labud, V., Marqui, F.J., Walsøe de Reça, N.E. 2005. Evolution of thermophilic period in biosolids composting analyzed with an electronic nose. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 106: 44-51.
- Baquerizo, G., Maestre, J.P., Sakuma, T., Deshusses, M.A., Gamisans, X., Gabriel, D., Lafuente, J. 2005. A detailed model of a biofilter for ammonia removal: model parameters analysis and model validation. *Chem. Eng. J.*, 113: 205-214.
- Barrena, R. 2006. Compostaje de residuos sólidos orgánicos. Aplicación de técnicas respirométricas en el seguimiento del proceso. Memoria de Tesis. Universitat Autònoma de Barcelona - Escola Universitària Politècnica del Medi Ambient.
- Barona, A., Elías, A., Amurrio, A., Cano, I., Arias, R. 2005. Hydrogen sulphide adsorption on a waste material used in bioreactors. *Biochemical. Eng. J.*, 24: 79-86.
- Barton, J.W., Hartz, S., Klasson, K.T., Davison, B.H. 1998. Microbial removal of alkanes from dilute gaseous waste streams: Mathematical modeling of advanced bioreactor systems. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72: 93-98.
- Beck, J., Käck, M., Hentschel, A., Csehi, K., Jungbluth, T. 1997. Ammonia emission from composting animal wastes in reactors and windrows. A: Voermans, J.A., Monteny, G.J. (Eds.), *Proceedings of the International Symposium. Ammonia and Odour Control from Animal Production Facilities*, Vinkeloord, The Netherlands, pp. 381-388.
- Beck-Friis, B., Smars, S., Jönsson, H., Kirchmann H. 2001. Gaseous emissions of carbon dioxide, ammonia and nitrous oxide from organic household waste in a

- compost reactor under different temperature regimes. *J. Agric. Eng. Res.*, 78: 423-430.
- Biasioli, F., Gasperi, F., Odorizzi, G., Aprea, E., Mott, D., Marini, F., Autiero, G., Rotondo, G., Märk, T.D. 2004. PTR-MS monitoring of odour emissions from composting plants. *Int. J. Mass Spectrom.*, 239: 103-109.
- Busca, G., Pistarino, C. 2003. Abatement of ammonia and amines from waste gases: a summary. *J. Loss Prevent. Proc.*, 16: 157-163.
- Cai, Z., Kim, D., Sorial, G.A., Saikaly, P., Zein, M.M., Oerther, D.B. 2006. Performance and Microbial Diversity of a Trickle-Bed Air Biofilter under Interchanging Contaminants. *Eng. Life Sci.*, 6: 37-42.
- CEN. EN 13725:2003, Air Quality-Determination of odour concentration by dynamic olfactometry, April 2003.
- Chen, Y.X., Yin, J., Wang K.X., Fang, S. 2004. Effects of periods of nonuse and fluctuating ammonia concentration on biofilter performance. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 39: 2447-2463.
- Chen, Y.X., Yin, J., Wang, K.X. 2005. Long-term operation of biofilters for biological removal of ammonia. *Chemosphere*, 58: 1023-1030.
- Choi, J.H., Kim, Y.H., Joo, D.J., Choi, S.J., Ha, T.W., Lee, D.H., Park, I.H., Jeong, Y.S. 2003. Removal of ammonia by biofilters: A study with flow-modified system and kinetics. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 53: 92-101.
- Chung, W.J., Jin, C.S., Lee, T.J., Kwon, E.M., Jeong, S.G., Park, J.K., Galera, M.M. 2003. Development of a Two-Step Biofiltration System for the Control of Odorous Emission from Composting Process of Food Waste. A: IWA (Eds.), Proceedings of the 2nd IWA International Workshop & Conference on Odour & Volatile Organic Compounds, Singapore, 14-17 September 2003, pp. 14-17.
- Classen, J., Young, R., Bottcher, W., Westerman, W. 2000. Design and analysis of a pilot scale biofiltration system for odorous air. *Transactions of the ASAE*, 43: 111-118.
- Clemens, J., Cuhls, C. 2003. Greenhouse gas emissions from mechanical and biological waste treatment of municipal waste. *Environ. Technol.*, 24: 745-754.

- Comissió Europea. 2003a. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management in the Chemical Sector, IPPC, Febrer 2003. Disponible a: <http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>
- Comissió Europea. 2003b. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques for Intensive Rearing of Poultry and Pigs, IPPC, Juliol 2003. Disponible a: <http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>
- Comissió Europea. 2006. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries, IPPC, Agost 2006. Disponible a: <http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>
- Cox, H., Deshusses, M.A. 2002. Effect of starvation on the performance and re-acclimation of biotrickling filters for air pollution control. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3069-3073.
- Davison, B.H., Barton, J.W., Klasson, K.T., Francisco, A.B. 2000. Influence of high biomass concentrations on alkane solubilities. *Biotechnol. Bioeng.*, 68: 279-284.
- Deshusses, M.A., Hamer, G., Dunn, I. 1995. Behavior of biofilters for waste air biotreatment. 1. Dynamic model development. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1048-1058.
- Deshusses, M.A., Leson, G. 1999. Biofiltration of High Loads of Ethyl Acetate in the Presence of Toluene. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 49:973-979
- Delhoménie, M., Bibeau, L., Heitz, M. 2002. A study of the impact of particle size and adsorption phenomena in a compost-based biological filter. *Chem. Eng. Sci.*, 57: 4999-5010.
- Devigny, J.S., Deshusses, M.A., Webster, T.S. 1999. *Biofiltration for Air Pollution Control*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Dewes, T. 1999. Ammonia emissions during the initial phase of microbial degradation of solid and liquid cattle manure. *Bioresource Technol.*, 70: 245-248.
- Diggelman, C., Ham, R.K. 2003. Household food waste, to wastewater or to solid waste? That is the question. *Waste Manage. Res.*, 21: 501:514.

- Direcció General de Qualitat Ambiental del Departament de Medi Ambient i Habitatge.
Esborrany de d'avantprojecte de llei contra la contaminació odorífera, Juny 2005,
Disponible a: <http://mediambient.gencat.net>
- Directiva 1991/61/CE del Consell, de 24 de setembre de 1996, relativa a la prevenció i al control integrats de la contaminació (DOCE L 275/1996, del 10.10.1996).
- Directiva 1999/31/CE del Consell, de 26 d'abril de 1999, relativa a l'abocament de residus (DOCE L 181/1, del 16.7.1999).
- Directiva 1999/13/CE del Consell, de 11 de març de 1999, relativa a la limitació de les emissions de compostos orgànics volàtils degudes al ús de dissolvents orgànics en determinades activitats i instal·lacions (DOCE L 85/1, del 29.3.1999).
- Directiva 2001/81/CE dels Parlament Europeu i del Consell, de 23 d'octubre de 2001, relativa als límits nacionals d'emissió de determinats contaminants atmosfèrics (DOCE L 309/22, del 27.11.2001).
- Eitzer, B.D. 1995. Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 896-902.
- Eklind, Y., Kirchmann, H. 2000. Composting and storage of organic household waste with different litter amendments II: nitrogen turnover and losses. *Bioresource Technol.*, 74: 125-133.
- Environment Agency UK. Technical Guidance on Composting Operations. Draft for external consultation. Version 3. October, 2001.
- Gauden, P.A., Szmechtig-Gauden, E., Rychlicki, G., Duber, S., Garbacz, J.K., Buczkowski, R. 2006. Changes of the porous structure of activated carbons applied in a filter bed pilot operation. *J. Colloid. Interf. Sci.* 295: 327-347.
- Gracian, C., Malhautier, L., Fanlo, J.L., Le Cloirec, P. 2002. Biofiltration of air loaded with ammonia by granulated sludge. *Environ. Prog.*, 21: 237-245.
- Komilis, D.P., Ham, R.K. 2006. Carbon dioxide and ammonia emissions during composting of mixed paper, yard waste and food waste. *Waste Manage.*, 26(1): 62-70.
- Komilis, D. P. 2006. A kinetic analysis of solid waste composting at optimal conditions. *Waste Manage.*, 26: 82-91.

- Hansen, R.C., Keener, H.M., Hoitink, H.A.J. 1989. Poultry manure composting; an exploratory study. *Transactions of the ASAE*, 32: 2151-2158.
- Harvey, W.B., Douglas, S.C. 1996. *Biochemical Engineering*. Ed. Marcel Dekker, New York.
- Haug, R.T. 1993. *The Practical Handbook of Compost Engineering*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Helminen, J., Helenius, J., Paatero, E., Turunen, I. 2000. Comparison of Sorbents and Isotherm Models for NH₃-Gas Separation by Adsorption. *Aiche J.*, 46: 1541-1555.
- Hendriks, H.J.M., van de Weerdhof, A.M. 1999. Dutch notes on BAT for pig- and poultry intensive livestock farming, Ministry of Housing, Public Planning and the Environment and the Ministry of Agriculture, Nature Management and Fisheries, August 1999.
- Hirai, M., Kamamoto, M., Yani, M., Shoda, M. 2001. Comparison of the biological removal characteristics among four inorganic packing materials. *J. Biosci. Bioeng.*, 91: 428-430.
- Hoekstra, B.W., Sterk, G., Verberne, A.H.A. 1999. Dutch notes on waste gas treatment, Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, Directorate for Air and Energy, Department of Industry, The Hague, Netherlands.
- Homans, W.J., Fischer, K. 1992. A composting plant as an odour source, compost as an odour killer. *Acta Horticulturae*, 302: 37-44.
- Hong, J.H., Park, K.J., Choi, W.C. 2002. Using biofilters to reduce ammonia emissions. *Biocycle*, 43: 43.
- Hong, J.H., Park, K.J. 2004. Wood chip biofilter performance of ammonia gas from composting manure. *Compost Sci. Util.*, 12: 25-30.
- Hong J.H., Park K.J. 2005. Compost biofiltration of ammonia gas from bin composting. *Bioresource Technol.*, 96: 741-745.
- Hu, T.J., Zeng, G.M., Huang, D.L., Yu, H.I., Jiang, X.Y., Dai, F., Huang, G.H. 2007. Use of potassium dihydrogen phosphate and sawdust as adsorbents of ammoniacal nitrogen in aerobic composting process. *J. Hazard. Mater.*, 141: 736-744.

- Ikemoto, S., Jennings, A.A., Skubal, K.L. 2006. Modeling hydrophobic VOC biofilter treatment in the presence of nutrient stimulation and hydrophilic VOC inhibition. *Environ. Modell. Softw.*, 21: 1387-1401.
- Janni, K.A., Nicolai, R. 1999. Designing biofilters for livestock facilities. A: Livestock and poultry odour workshop II. Department of Biosystems and Agricultural Engineering. Univ. Minnesota, St. Paul, MN.
- Jung, I.G., Park, O.H. 2005. Enhancement of cometabolic biodegradation of trichloroethylene (TCE) gas in biofiltration. *J. Biosci. Bioeng.*, 100: 657-661.
- Kastner, J.R., Das, K.C., Crompton, B. Kinetics of ammonia removal in a pilot-scale biofilter. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 47: 1867-1878.
- Kennes, Ch., Thalasso, F. 1998. Review: Waste Gas Biotreatment Technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72: 303-319.
- Kim, J.Y., Park, J.K., Emmos, B., Armstrong, D.E. 1995. Survey of volatile organic compounds at a municipal solid waste cocomposting facility. *Water Environ. Res.*, 67: 1044-51.
- Kim, N.J., Hirai, M., Shoda, M. 2000. Comparison of organic and inorganic packing materials in the removal of ammonia gas in biofilters. *J. Hazard. Mater.*, B72: 77-90.
- Kim, H., Xie, Q., Kim, Y.J., Chung, J.S. 2002. Biofiltration of ammonia gas with sponge cubes coated with mixtures of activated carbon and zeolite. *Environ. Technol.*, 238: 839-847.
- Kirchmann, H., Witter, E. 1989. Ammonia volatilization during aerobic and anaerobic manure decomposition. *Plant Soil*, 15: 35-41.
- Komilis, D.P., Ham, R.K., Park, J.K. 2004. Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes. *Wat. Res.*, 38: 1707-1714.
- Kühne, R., Ebert, R., Schuurmann, G. 2005. Prediction of the Temperature Dependency of Henry's Law Constant from Chemical Structure. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 6705-6711.

- Liang, Y., Quan, X., Chen, J., Chung, J.S., Sung, J.Y., Chen, S., Xue, D., Zhao, Y. 2000. Long-term results of ammonia removal and transformation by biofiltration. *J. Hazard. Mater.*, 80: 259-269.
- Liang, Y., Leonard, J.J., Feddes, J.J.R, McGill, W.B. 2006. Influence of carbon and buffer amendment on ammonia volatilization in composting. *Bioresource Technol.*, 97: 748-761.
- Liberty, K.R., Taraba, J.L. 1999. Solid-State Biofilter for Nitrification. ASAE/CSAE Annual international Meeting. Toronto. Paper No. 944030.
- Liu, Y., Quan, X., Sun, Y., Chen, J., Xue, D., Chung, J.S. 2002. Simultaneous removal of ethyl acetate and toluene in air streams using compost-based biofilters. *J. Hazard. Mat.*, 95: 199-213.
- Llei 6/1993, del 15 de juliol, reguladora dels residus. Generalitat de Catalunya (DOGC Núm. 1776 - 28/7/1993).
- Llei 3/1998, de 27 de febrer, de la intervenció integral de l'Administració ambiental (DOGC Núm. 2598 - 13/3/1998).
- Llei 15/2003, de 13 de juny, de modificació de la Llei 6/1993, de 15 de juliol, reguladora dels residus (DOGC Núm. 3915 - 1/7/2003).
- Mao, I.F., Tsai, Ch.J., Shen, S.H., Lin, T.F., Chen, W.K., Chen, M.L. 2006. Critical components of odors in evaluating the performance of food waste composting plants. *Sci. Total Environ.*, 370: 323-329.
- Martin, F.J., Loehr, R.C. 1996. Effect of periods of non-use on biofilter performance. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 46: 539-546.
- Martins, O., Dewes, T. 1992. Loss of nitrogenous compounds during composting of animal wastes. *Bioresource Technol.*, 42: 103-111.
- McCabe, W., Smith, J., Harriot, P. 1999. Operaciones unitarias en ingeniería química. McGraw-Hill, Madrid.
- Mcnevin, D., Barford, J. 1998. Modelling adsorption and biological degradation of nutrients on peat. *Biochem. Eng. J.*, 2: 217-228.
- McNevin, D., Barford, J., Hage, J. 1999. Adsorption and biological degradation of ammonium and sulfide on peat. *Wat. Res.*, 33:1449-1459.

- Mcnevin, D., Barford, J. 2001. Inter-relationship between adsorption and pH in peat biofilters in the context of a cation-exchange mechanism. *Wat. Res.*, 35: 736-744.
- Mohseni, M., Allen, D.G. 2000. Biofiltration of mixtures of hydrophilic and hydrophobic volatile organic compounds. *Chem. Eng. Sci.*, 55: 1545-1558.
- Morales, M., Revah, S., Auria, R. 1998. Start-up and the effect of gaseous ammonia additions on a biofilter for the elimination of toluene vapors. *Biotechnol. Bioeng.*, 60: 483-491.
- Nagata, Y. 1980. Measurement of Odor Threshold by triangle Odor Bag Method. A: Odor Measure Review. Office of Odor, Noise and Vibration. Environmental Management Bureau. Ministry of the Environment, Government of Japan.
- NeR. 2000. Netherlands Emission Guidelines, Infomil, La Haya, Netherlands, capítol 3.3 secció G4. Disponible a:
<http://www.infomil.nl/contents/pages/137973/nerechapter3.3g2005.pdf>
- Nicolai, R.E., Janni, K.A. 2001. Biofilter media mixture ratio of wood chips and compost treating swine odors. *Wat. Sci. Technol.*, 44: 261-267.
- Ömür-Özbek, P., Dietrich, A.M. 2005. Determination of Temperature-Dependent Henry's Law Constants of Odorous Contaminants and Their Application to Human Perception. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 3957-3963.
- Osada, T., Kuroda, K., Yonaga, M., 1997. N₂O, CH₄ and NH₃ emission from composting of swine waste. A: Voermans, J.A., Monteny, G.J. (Eds.), *Proceedings of the International Symposium. Ammonia and Odour Control from Animal Production Facilities*, Vinkeloord, The Netherlands, pp. 373-380.
- Park, S.J., Nam, S.I., Choi, E.S. 2001. Removal of odor emitted from composting facilities using a porous ceramic biofilter. *Wat. Sci. Technol.*, 44: 301-308.
- Park, K.J., Choi, M.H., Hong, J.H. 2002. Control of composting odor using biofiltration. *Compost Sci. Util.*, 10: 356-362.
- Parkinson, R., Gibbs, P., Burchett, S., Misselbrook, T. 2004. Effect of turning regime and seasonal conditions on nitrogen and phosphorus losses during aerobic composting of cattle manure. *Bioresource Technol.*, 91: 171-178.
- Pierucci, P., Porazzi, E., Martinez, M.P., Adani, F., Carati, C., Rubino, F.M., Colombi, A., Calcaterra, E., Benfenati, E. 2005. Volatile organic compounds produced

- during the aerobic biological processing of municipal solid waste in a pilot plant. *Chemosphere*, 59: 423-430.
- Rajamäki, T., Arnold, M., Venelampi, O., Vikman, M., Räsänen, J., Itävaara, M. 2005. An electronic nose and indicator volatiles for monitoring of the composting process. *Water Air Soil Poll.*, 162: 71-87.
- Real Decreto 824/2005, de 8 de julio, sobre productos fertilizantes (BOE nº 171 de 19/07/2005).
- Richard, T.L., Hamelers, B., Veeken, A., Silva, T. Moisture Relationships in Composting Processes. *Compost Sci. Util.*, 10: 286-302.
- Romain, A.C., Godefroid, D., Nicolas, J. 2005. Monitoring the exhaust air of a compost pile with an e-nose and comparison with GC-MS data. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 106: 29-35.
- Rosenfeld, P.E., Suffet, I.H. 2004. Understanding odorants associated with compost, biomass facilities, and the land application of biosolids. *Water Sci.*, 49: 193-199.
- Sander R. 2006. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. Disponible a: www.henrys-law.org.
- Sheridan, B., Curran, T., Dodd, V., Colligan, J. 2002. Biofiltration of Odour and Ammonia from a Pig Unit: a pilot-scale Study. *Biosyst. Eng.* 82: 441-453
- Sironi, S., Botta, D. 2001. Biofilter efficiency in odor abatement at composting plants. *Compost Sci. Util.*, 9: 149-155.
- Sironi, S., Capelli, L., Céntola, P., Del Rosso, R., Grande, M. 2007. Continuous monitoring of odours from a composting plant using electronic noses. *Waste Manage.*, 27: 389-397.
- Smet, E., Van Langenhove, De Bo, I. 1999. The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting biowaste. *Atmos. Environ.*, 33: 1295-1303.
- Smet, E., Van Langenhove, H., Maes, K. 2000. Abatement of high concentrated ammonia loaded waste gases in compost biofilters. *Wat. Air Soil Poll.*, 119: 177-190.

- Soliva, M. 2001. Compostatge i gestió de residus orgànics. Diputació de Barcelona, Barcelona.
- Spigno, G., Pagella, C., Fumi, M.D., Molteni, R., DeFaveri, D.M. 2003. Volatile organic compounds removal from waste gases: gas-phase bioreactor for the abatement of hexane by *Aspergillus niger*. Chem. Eng. Sci., 58: 739-746
- Standefer, S., van Lith, C. 1993. Biofilters minimize VOC emissions. Environ. Protect., 4: 48-58.
- Streese, J., Schlegelmilch, M., Heining, K., Stegmann, R. 2005. A macrokinetic model for dimensioning of biofilters for VOC and odour treatment. Waste Manage., 25: 965-974.
- Su, D., McCartney, D., Wang, Q. 2006. Comparison of Free Air Space Test Methods. Compost Sci. Util., 14: 103-113.
- Tchobanoglous, G. 1994. Gestión Integral de Residuos Sólidos. McGraw-Hill, Madrid.
- Tolvanen, O.K., Hänninen, K.I., Veijanen, A., Villberg, K. 1998. Occupational hygiene in biowaste composting. Waste Manage. Res., 16: 525-540.
- Törrönen, M.E., Lehtomaki, J.T., Laukkarinen, A.J. 1992. A feasibility study of biological waste air purification in cold climates, A: Proceedings of the 9th World Clean Air Congress, Montreal, Canada. Air & Waste Management Association.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1995. A Guide to the Biosolids Risk Assessments for the EPA Part 503 Rule. Disponible a:
<http://www.epa.gov/owm/mtb/biosolids/503rule/>
- Van Durme, G.P., McNamara, B.F., McGinley, C.M. 1992. Bench-scale removal of odor and volatile organic compounds at a composting facility. Wat. Environ. Res., 64: 19-27.
- Villaverde, S., Fernandez, M.T., Truena, M.A., Fdz-Polanco, F. 1997. Influence of substrate concentration on the growth and activity of nitrifying biofilm in a submerged biofilter. Environ. Technol., 18: 921-928.
- Weckhuysen, B., Vriens, L., Verachert, H. 1994. Biotreatment of ammonia- and butanal-containing waste gases. Appl. Microbiol. Biot., 42: 147-152.
- Writter, E., Lopez-Real, J.M. 1987. The ponential of sewage sludge and composting in a nitrogen recycling strategy for agriculture. Biol. Agric. Hortic., 5: 1-23.

- Yani, M., Hirai, M., Shoda, M. 1998. Removal kinetics of ammonia by peat biofilter seeded with night soil sludge. *J. Ferment. Bioeng.*, 85: 502-506.
- Zarook, S.M., Shaikh, A.A., Ansar, Z. 1997. Development, experimental validation and dynamic analysis of a general transient biofilter model. *Chem. Eng. Sci.*, 52: 759-753.

