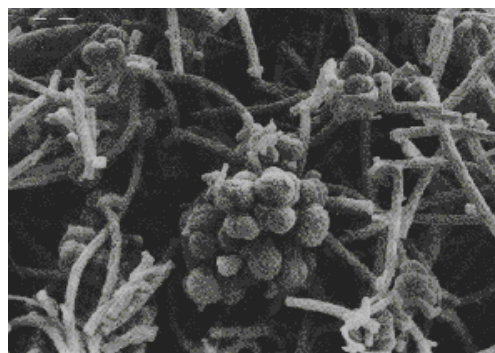
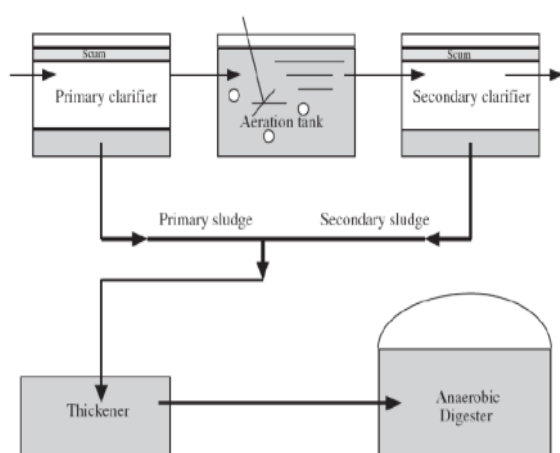




Διπλωματική Εργασία

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟΥ



Του
ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ ΜΠΙΤΣΙΚΑ

Επιβλέπων Καθηγητής:
κ.ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΡΟΓΔΑΚΗΣ

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2013

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία είναι το αποτέλεσμα μιας προσπάθειας σχεδόν εννέα μηνών, στους οποίους διεύρυνα τις γνώσεις μου σε ένα ενδιαφέρον θέμα, το οποίο παρουσιάζει μεγάλη προοπτική. Η ολοκλήρωση όμως της παρούσας διπλωματικής σηματοδοτεί και το τέλος της προσωπικής πενταετούς μου πορείας στη Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Μιας πορείας στην οποία νοιώθω ότι έμαθα πολλά πράγματα όχι μόνο σχετικά με το γνωστικό αντικείμενο ενός Μηχανολόγου Μηχανικού, αλλά και γενικά για την μετέπειτα ζωή μου, ως μηχανικός και ως άνθρωπος. Βρέθηκα σε ένα χώρο μαζί με ανθρώπους της ηλικίας μου που έχουν τις δυνατότητες να προσδεύσουν και να κάνουν πολύ σημαντικά πράγματα. Ήρθα σε επαφή με τους καθηγητές μου, που με όσα έχουν πετύχει μόνο παράδειγμα μπορούν να αποτελέσουν, έκανα γνωριμίες και φιλίες που νοιώθω ότι μπορούν να κρατήσουν για μια ολόκληρη ζωή.

Η πραγματοποίηση και η ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας ήταν μια πολύ ενδιαφέρουσα, αλλά και δύσκολη διαδικασία, η οποία δεν θα πραγματοποιούνταν ποτέ χωρίς την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του κ. Εμμανουήλ Ρογδάκη, καθηγητή της Σχολής των Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ. Νοιώθω την ανάγκη να τον ευχαριστήσω καταρχάς για το ότι δέχθηκε να αναλάβει την επίβλεψη της διπλωματικής μου εργασίας, και στη συνέχεια για τη διάθεσή του να με βοηθήσει, για τις συμβουλές που μου έδωσε για να αντιμετωπίσω τα προβλήματα που προέκυπταν, αλλά και γιατί ήταν διαθέσιμος και πρόθυμος να με βοηθήσει οποιαδήποτε στιγμή. Η συνεργασία μαζί του αποτέλεσε μια πολύ σημαντική και χρήσιμη εμπειρία για εμένα.

Η άλλη κατηγορία ανθρώπων που θα ήθελα να ευχαριστήσω είναι οι συμφοιτητές μου. Άνθρωποι που γνωριστήκαμε μέσα στη σχολή και συνεργαστήκαμε σε εργασίες, σε εργαστήρια, αλλά και στην μελέτη των μαθημάτων και την προετοιμασία μας για τις εξετάσεις. Θέλω επίσης να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους τους κοντινούς μου ανθρώπους που με στήριξαν και με βοήθησαν οποιαδήποτε στιγμή που το χρειάστηκα, από την ημέρα που ξεκίνησα τη φοίτησή μου στη Σχολή αυτή έως και την ημέρα της ολοκλήρωσης της Διπλωματικής μου εργασίας. Γιατί τίποτα δεν είναι ίδιο όταν έχουμε δίπλα μας ανθρώπους που πραγματικά νοιάζονται για εμάς και θέλουν να μάς βοηθήσουν.

Η διαδικασία της μάθησης όμως για έναν άνθρωπο δεν είναι μόνο τα πέντε χρόνια σπουδών στο Πανεπιστήμιο, αλλά είναι μια πορεία που ξεκινά από την πολύ μικρή ηλικία του καθενός μας. Για το λόγο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου όλα τα μέλη της οικογένειάς μου για την αγάπη τους όλα αυτά τα χρόνια, για τη συνεχή φροντίδα και βοήθειά τους και για το ενδιαφέρον τους να γίνω ένας καλός επιστήμονας και ένας άνθρωπος χρήσιμος στην κοινωνία. Το μεγαλύτερο από όλα τα ευχαριστώ δεν μπορεί παρά να απευθυνθεί στους γονείς μου, Γιάννη και Ξανθίππη, γιατί έβαλαν την εκπαίδευσή μου ως την κύρια προτεραιότητα στη ζωή και την οικογένειά τους, στερούμενοι πράγματα και απολαύσεις για τη δική μου πρόοδο. Πιστεύω πως σε αυτούς ανήκει το μεγαλύτερο μέρος όσων έχω πραγματοποιήσει μέχρι τώρα και όσων μπορεί να πραγματοποιήσω στο μέλλον.

Αθήνα, 12 Ιουλίου 2013
Παναγιώτης Μπίτσικας

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μοντελοποίηση της επεξεργασίας των αποβλήτων από τα ελαιοτριβεία με την μέθοδο της αναερόβιας χώνευσης. Η αναερόβια χώνευση είναι μια μέθοδος για την επεξεργασία αποβλήτων, το κύριο πλεονέκτημα της οποίας είναι η παραγωγή ενέργειας με τη μορφή του βιοαερίου.

Στην αρχή της εργασίας παρουσιάζεται το μοντέλο για την αναερόβια χώνευση, ADM1. Το κείμενο προέρχεται από την παρουσίαση του μοντέλου και την ομάδα που το συνέταξε (*Batstone et al., 2002*). Περιλαμβάνονται πληροφορίες για τις μεταβλητές και τις διεργασίες που προβλέπονται από το μοντέλο, οι εξισώσεις του μοντέλου και προτείνονται τιμές για τις παραμέτρους των διεργασιών. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η επέκταση του μοντέλου, ώστε να είναι κατάλληλο για επεξεργασία των αποβλήτων από τα ελαιοτριβεία. Παρουσιάζεται το εκτεταμένο μοντέλο ADM1 από τους *Boubaker F.* και *Ridha B.C (2009)*, το οποίο περιλαμβάνει την πρόσθεση των φαινολικών ενώσεων και μια τροποποιημένη εκδοχή του ADM1 από τους ίδιους ερευνητές για τον ίδιο σκοπό, χωρίς την ύπαρξη των φαινολικών ενώσεων. Τέλος, παρουσιάζεται το μοντέλο του Siegrist για την αναερόβια χώνευση.

Στην εργασία έγιναν συνολικά έξι (6) προσομοιώσεις. Η πρώτη έγινε με βάση το αρχικό μοντέλο ADM1 και την εργασία των *Rosen & Jeppsson (2006)*. Οι επόμενες τέσσερις (4) προσομοιώσεις έγιναν με βάση το εκτεταμένο ADM1. Η μεταβολή του pH θεωρήθηκε γνωστή και παρόμοια με τα πειραματικά δεδομένα. Στις τρεις πρώτες περιπτώσεις θεωρήθηκε ότι μεταβάλλεται γραμμικά, ενώ στην τέταρτη η προσομοίωση έγινε με τη βοήθεια των σειρών Fourier. Η δεύτερη προσομοίωση προσομοίωσε καλά τα πειράματα των *Boubaker* και *Ridha*. Στην τρίτη προσομοίωση οι συντελεστές του εκτεταμένου ADM1 αντικαταστάθηκαν από αυτούς που προτείνονται από το μοντέλο του Siegrist, με αποτέλεσμα να προκύψει μικρότερη παροχή του αερίου. Στην τέταρτη προσομοίωση αγνοήθηκε η ύπαρξη των φαινολικών ενώσεων, και χρησιμοποιήθηκαν οι συντελεστές που προτείνονται από το αρχικό ADM1. Προκύπτει ότι η ύπαρξη των φαινολικών ενώσεων δεν μειώνει την παροχή του βιοαερίου και δεν μεταβάλλει σημαντικά τη σύστασή του. Στην πέμπτη προσομοίωση η προσομοίωση της μεταβολής του pH ήταν πιο κοντά στην πειραματική και τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν πιο κοντά στα αντίστοιχα πειραματικά. Η έκτη και τελευταία προσομοίωση έγινε με βάση τις εξισώσεις, τα δεδομένα και τους συντελεστές που προτείνονται στο τροποποιημένο ADM1 από τους *Boubaker* και *Ridha (2008)* χωρίς την ύπαρξη φαινολικών ενώσεων. Υπήρξε μεγάλη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα στην παροχή του αερίου, η οποία οφείλεται στην μικρή συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (TVFA).

Η προσομοίωση των πειραμάτων σύμφωνα με τις διάφορες εκδοχές του μοντέλου ADM1 που περιγράφονται στην εργασία έγιναν στο Mathcad 15. Ο κώδικας που προσομοιώνει το απλό ADM1 σύμφωνα με τα δεδομένα της εργασίας των *Rosen & Jeppsson (2006)* δημιουργήθηκε από τον καθηγητή Εμμανουήλ Ρογδάκη, του τομέα Θερμότητας στη Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ. Στη συνέχεια, έγινε η επέκταση του κώδικα στο πρόγραμμα με τις μεταβολές που προτείνονται από τους *Boubaker* και *Ridha*, ώστε να είναι δυνατή η προσομοίωση της επέκτασης και της τροποποίησης του ADM1.

ABSTRACT

The subject of the present diploma thesis is the modeling of the anaerobic digestion of the olive-mill waste. Anaerobic Digestion is a method for waste treatment, whose main advantage is the energy production, in the form of biogas.

The Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1) is presented in first part of the present thesis. The text comes from the presentation of the model and the Task Group who constructed ADM1 (*Batstone et al., 2002*). In this Section, information about the variables and the processes that are part of ADM1 is included. The necessary functions for the application of the model are recorded. The suggested values for the parameters of the model's biochemical processes are recorded as well. After that, the extension of the model, in order to simulate the anaerobic digestion of olive mill waste is presented. In the present thesis the extended ADM1 is presented as it has been proposed from *Boubaker F. and Ridha B.C. (2009)*, which includes the addition of phenolic compounds. Another modification for ADM1 that has been also proposed by *Boubaker F. and Ridha B.C. (2008)* for the same purpose, without phenolic compounds, is also included. Finally, the model of Siegrist is presented in the thesis.

Totally six (6) simulations were conducted. The first simulation was on the basis of the project of *Rosen & Jeppsson (2006)* and the initial ADM1. The next four (4) simulations were conducted on the basis of the extended ADM1. The change in pH during time has been considered as already known, and is similar to the change that can be seen from the experimental results. In the first three cases, the change in pH was supposed to be linear, while in the fourth case of these simulations this change was simulated with the use of Fourier series. The second simulation was successful and the experiments of *Boubaker* and *Ridha* were well simulated. In the third simulation, the coefficients that are proposed by the model of Siegrist were used instead of those proposed by the extended ADM1, where there was a value available. The result was a reduction in the production of biogas. In the fourth simulation, the existence of the phenolic compounds wasn't taken into account. The results related to the production of biogas and the rate of CH_4/CO_2 show that the existence of the phenolic compounds doesn't cause a reduction in the production of biogas. In the fifth simulation, the change in pH was in the form of Fourier series. The results of this simulation were more similar to those of the experiments, because of the better simulation in the pH change. The sixth and last simulation was conducted on the basis of the data, the functions and the coefficients that have been proposed by *Boubaker F. and Ridha B.C. (2008)*, without including the phenolic compounds. There is a great deviation in the biogas production, in comparison to the experimental results, which is caused by the low concentration of the TVFA.

The simulation of all these experiments according to the various versions of ADM1 that are described in this diploma thesis were conducted in Mathcad 15. The code that can simulate the initial ADM1 according to the data of *Rosen & Jeppsson (2006)* was made by the professor Mr. Emmanouil Rogdakis, of the Thermal Engineering Sector in the School of Mechanical Engineering of NTUA. After that, the code was extended, by adding the variables, the coefficients and the functions that are proposed by *Boubaker* and *Ridha*, so that the simulation of the extension or the modification of ADM1 could be possible.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Τμήμα Α: Παρουσίαση του ADM1.....σελ. 1	σελ. 1
Κεφάλαιο Α.1: Εισαγωγή στο ADM1.....σελ. 3	σελ. 3
Κεφάλαιο Α.2: Ονοματολογία, μεταβλητές κατάστασης και εκφράσεις.....σελ. 6	σελ. 6
Κεφάλαιο Α.3: Βιοχημικές διεργασίες.....σελ. 10	σελ. 10
Κεφάλαιο Α.4: Φυσικοχημικές διεργασίες.....σελ. 41	σελ. 41
Κεφάλαιο Α.5: Εφαρμογή του μοντέλου σε μονοβάθμιο αντιδραστήρα CSTR.....σελ. 49	σελ. 49
Κεφάλαιο Α.6: Προτεινόμενες τιμές για τις Βιοχημικές παραμέτρους.....σελ. 58	σελ. 58
Κεφάλαιο Α.7: Σύνοψη των διεργασιών που παραλήφθηκαν.....σελ. 62	σελ. 62
Κεφάλαιο Α.8: Επιπλέον πληροφορίες για τους πίνακες.....σελ. 62	σελ. 62
Κεφάλαιο Α.9: Εκτίμηση στοιχειομετρικών συντελεστών για τη ζύμωση.....σελ. 68	σελ. 68
Τμήμα Β: Επέκταση του μοντέλου ADM1.....σελ. 69	σελ. 69
Κεφάλαιο Β.1: Εισαγωγή και οι λόγοι για την επέκταση του ADM1.....σελ. 69	σελ. 69
Κεφάλαιο Β.2: Ενίσχυση του ADM1 και παρουσίαση του εκτεταμένου μοντέλου.....σελ. 73	σελ. 73
Κεφάλαιο Β.3: Πειραματική διαδικασία σύμφωνα με το μοντέλο των Boubaker F. και Ridha B.C. (2009).....σελ. 82	σελ. 82
Κεφάλαιο Β.4: Αποτελέσματα του μοντέλου των Boubaker F. και Ridha B.C. (2009).....σελ. 83	σελ. 83
Κεφάλαιο Β.5: Παρουσίαση και αποτελέσματα του μοντέλου των Boubaker F. και Ridha B.C. (2007).....σελ. 91	σελ. 91
Τμήμα Γ: Παρουσίαση του μοντέλου του Siegrist.....σελ. 96	σελ. 96
Τμήμα Δ: Ιοντική δραστικότητα.....σελ. 107	σελ. 107

Τμήμα Ε: Πληροφορίες για το χωνευτή.....σελ. 112	
Κεφάλαιο Ε.1: Παράγοντες σχετικοί με το	
χωνευτή που επηρεάζουν τη διεργασία.....σελ. 112	
Κεφάλαιο Ε.2: Δείκτες ελέγχου και απόδοσης του	
χωνευτή.....σελ. 122	
Κεφάλαιο Ε.3: Προβλήματα κατά την αναερόβια	
χώνευση.....σελ. 123	
Κεφάλαιο Ε.4: Είδη χωνευτών.....σελ. 124	
Κεφάλαιο Ε.5: Κατασκευαστικά στοιχεία	
για τους χωνευτές.....σελ. 133	
Τμήμα ΣΤ: Παρουσίαση των αποτελεσμάτων.....σελ. 136	
Κεφάλαιο ΣΤ.1: Προσομοίωση του μοντέλου	
των Rosen και Jerpsson (2006).....σελ. 137	
Κεφάλαιο ΣΤ.2: Προσομοίωση του μοντέλου των	
Boubaker F. και Ridha B.C. (2009).....σελ. 139	
Κεφάλαιο ΣΤ.3: Προσομοίωση του μοντέλου των	
Boubaker F. και Ridha B.C. (2008).....σελ. 174	
Τμήμα Ζ: Πίνακες δεδομένων εισόδου-εξόδου.....σελ. 189	
Κεφάλαιο Ζ.1: Μοντέλο Rosen και	
Jerpsson (2006).....σελ. 189	
Κεφάλαιο Ζ.2: Μοντέλο Boubaker F. και	
Ridha B.C. (2009).....σελ. 190	
Κεφάλαιο Ζ.3: Μοντέλο Boubaker F. και	
Ridha B.C. (2008).....σελ. 214	
Συμπεράσματα.....σελ. 220	
Βιβλιογραφία.....σελ. 223	

ΤΜΗΜΑ Α: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΟΥ ADM1

Το πρώτο Μοντέλο Αναερόβιας Χώνευσης της IWA (International Water Association), ADM1 (IWA Anaerobic Digestion Model No.1, ADM1), είναι το αποτέλεσμα της προσπάθειας και της συνεργασίας ενός πλήθους εμπειρογνομόνων στην ανάλυση, μοντελοποίηση και προσομοίωση της αναερόβιας διαδικασίας. Η ιδέα παρουσιάστηκε για πρώτη φορά στο όγδοο (8^ο) Συνέδριο για την Αναερόβια Χώνευση στο Sendai της Ιαπωνίας το 1997. Κατά τη διάρκεια των δύο επόμενων χρόνων, διεξήχθη έρευνα από τα μέλη της ομάδας και το μοντέλο παρουσιάστηκε στο ένατο (9^ο) Συνέδριο για την Αναερόβια Χώνευση, στην πόλη Antwerp του Βελγίου, τον Σεπτέμβριο του 2001.

Ο σκοπός του μοντέλου ήταν να αποτελέσει μια κοινή βάση για την μοντελοποίηση και προσομοίωση της αναερόβιας διαδικασίας και να οδηγήσει σε μια διευρυμένη χρήση των τεχνολογιών με αναερόβιες διαδικασίες στο μέλλον, καθώς δύναται να παρέχει βιώσιμες λύσεις για τη διαχείριση των αποβλήτων και των λυμάτων, μειώνοντας ταυτόχρονα την ενεργειακή ζήτηση και τις εκπομπές αερίων που συμβάλλουν στη δημιουργία του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Παρόλα αυτά, το ADM1 είναι μια κοινή βάση, πάνω στην οποία θα πρέπει να αναπτυχθούν εφαρμογές προσομοίωσης για ένα μεγάλο εύρος διαδικασιών, και όχι ο μόνος ή ο βέλτιστος δρόμος για την περιγραφή των αναερόβιων διαδικασιών. Το μοντέλο περιέχει μια σειρά αδυναμιών και παραδοχών, κάποιες από τις οποίες έχουν προσδιοριστεί και συζητηθεί σε συγκεκριμένα σημεία της εργασίας. Γι' αυτό και δεν θεωρείται ιδανικό για οποιαδήποτε μεταβολή. Όμως, η ανοικτή δομή του και η κοινή ονοματολογία που υιοθετεί, κάνουν δυνατή την ανάπτυξη οποιουδήποτε συγκεκριμένου πρόσθετου απαιτηθεί.

Το ADM1 δεν περιγράφει όλους τους μηχανισμούς που εμφανίζονται στην αναερόβια χώνευση. Στόχος είναι να αποτελέσει εργαλείο χρήσιμο για διαδικασίες ανάπτυξης, λειτουργίας και βελτιστοποίησης. Λόγω των διαφορετικών απαιτήσεων σε αυτούς τους τομείς, απαιτείται διαφορετικός βαθμός όσον αφορά στη βαθμονόμηση και στην επικύρωση του μοντέλου κάθε φορά.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτό το τμήμα της εργασίας παρουσιάζεται το πρώτο Μοντέλο για την Αναερόβια Χώνευση (ADM1), όπως προτάθηκε από την Ομάδα Εργασίας της IWA για τις Διαδικασίες Μαθηματικής Μοντελοποίησης της Αναερόβιας Χώνευσης.

Όσον αφορά στη δομή του τμήματος Α της εργασίας, ο πυρήνας του ADM1 αναλύεται στα κεφάλαια Α.2, Α.3 και Α.4. Στο κεφάλαιο Α.2 καθορίζονται η **ονοματολογία και οι χρησιμοποιούμενες μονάδες μέτρησης**. Στο κεφάλαιο Α.3 περιγράφεται η **δομή των βιοχημικών αντιδράσεων** και στο κεφάλαιο Α.4 η αντίστοιχη **δομή των φυσικοχημικών αντιδράσεων**. Στα κεφάλαια Α.5 και Α.6 παρέχονται **πληροφορίες για την εκτέλεση του ADM1** σε ένα σύστημα με αντιδραστήρα συνεχούς ροής πλήρους μίξης (CSTR) και παρατίθενται κάποιες

προτεινόμενες τιμές για τις σταθερές του μοντέλου. Στα **Κεφάλαια A.8 και A.9** παρέχονται επιπλέον πληροφορίες σχετικά με το μοντέλο. Τέλος, με πλάγια γράμματα περιλαμβάνονται διαδικασίες και μηχανισμοί που δεν συμπεριλαμβάνονται στο μοντέλο, καθώς και διάφοροι περιορισμοί του ADM1.

Το ADM1 είναι ένα δομημένο μοντέλο που περιλαμβάνει τα εξής βήματα: Διάσπαση και υδρόλυση, οξεογένεση, οξικογένεση και μεθανογένεση. Επισκόπηση της δομής δίνεται στο **Σχήμα A.3.1**, ενώ οι κινηματικές εξισώσεις των βιοχημικών αντιδράσεων δίνονται στους **Πίνακες A.3.1 και A.3.2**. Τα βήματα της εξωκυτταρικής διαλυτοποίησης χωρίζονται στη διάσπαση και την υδρόλυση. Η διάσπαση είναι μία μη βιολογική διεργασία και μετατρέπει τις πολύπλοκες σωματιδιακές ενώσεις του υποστρώματος σε αδρανή συστατικά και σωματιδιακούς υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια. Η ενζυματική υδρόλυση μετασχηματίζει τους σωματιδιακούς υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια, στα αντίστοιχα μονομερή τους, δηλαδή τους μονοσακχαρίτες, τα αμινοξέα και τα μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα (LCFA) αντίστοιχα. Η διάσπαση περιγράφει κυρίως την αποδόμηση της σύνθετης σωματιδιακής ύλης με συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά, όπως είναι η πρωτοβάθμια ή η βιολογική ιλύς, ενώ τα βήματα της υδρόλυσης περιγράφουν καλά ορισμένα και σχετικά καθαρά υποστρώματα, όπως είναι η κυτταρίνη, το άμυλο και οι πρωτεϊνικές τροφές. Όλες οι διαδικασίες διάσπασης και υδρόλυσης περιγράφονται από κινηματικές εξισώσεις πρώτης τάξης.

Οι μονοσακχαρίτες και τα αμινοξέα αποδομούνται από δύο ομάδες μικροοργανισμών σε οργανικά οξέα, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Στη συνέχεια, τα οργανικά οξέα μετατρέπονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα από τα οξικογόνα βακτήρια, τα οποία χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα λιπαρά οξέα (LCFA), βουτυρικό οξύ, πεντανοϊκό οξύ και προπιονικό οξύ. Το υδρογόνο που παράγεται από αυτούς τους οργανισμούς καταναλώνεται από τα υδρογονοτροφικά μεθανογόνα βακτήρια, ενώ το οξικό οξύ καταναλώνεται από τα οξικοτροφικά μεθανογόνα βακτήρια. Οι κινητικές εξισώσεις όλων των ενδοκυτταρικών βιοχημικών αντιδράσεων είναι τύπου Monod (οι οποίες είναι ελαφρώς διαφορετικές από τις αντίστοιχες κινητικές εξισώσεις στο μοντέλο ASM) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του υποστρώματος. Η φθορά της βιομάζας προσομοιώνεται με τη χρήση εξισώσεων πρώτης τάξης, και η μη ενεργή βιομάζα χρησιμοποιείται στο σύστημα ως σύνθετο σωματιδιακό υλικό. Στους αναχαιτιστικούς παράγοντες συμπεριλαμβάνεται το pH (για όλες τις κατηγορίες των βακτηρίων), το υδρογόνο (στα οξικογόνα βακτήρια) και η ελεύθερη αμμωνία (στα οξικοτροφικά μεθανογόνα βακτήρια). Η αναχαιτίση από το pH εκφράζεται από δύο εμπειρικές εξισώσεις, οι οποίες δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα. Η αναχαιτίση από την ελεύθερη αμμωνία και το υδρογόνο περιγράφεται από μη-ανταγωνιστικές συναρτήσεις. Οι υπόλοιπες συναρτήσεις που ρυθμίζουν την πρόσληψη είναι κινητικές εξισώσεις τύπου Monod δεύτερης τάξης για το ανόργανο άζωτο (αμμωνία και αμμώνιο), σύμφωνα με τις οποίες μειώνεται η ανάπτυξη της βιομάζας όταν το ανόργανο άζωτο δεν επαρκεί. Το ίδιο συμβαίνει με την πρόσληψη του βουτυρικού και του πεντανοϊκού οξέος από τα βακτήρια που χρησιμοποιούν αυτά τα δύο οξέα.

Οι μηχανισμοί που περιλαμβάνονται στο μοντέλο για να περιγράψουν τις φυσικοχημικές διεργασίες είναι οι αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής στην υγρή φάση (για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των ιόντων του υδρογόνου, της ελεύθερης αμμωνίας και του διοξειδίου του άνθρακα), και οι εξισώσεις για τη μεταφορά μάζας από την υγρή στην αέρια φάση και αντίστροφα. Το ADM1 δεν περιλαμβάνει την καθίζηση των στερεών. Υπάρχουν μέθοδοι για την εφαρμογή των εξισώσεων αυτών, οι οποίες περιγράφουν την ισορροπία οξέος-βάσεως ως μια ορισμένη αλγεβρική εξίσωση ή ως μια επιπλέον σειρά διαφορικών κινητικών εξισώσεων. Στη μορφή των διαφορικών αλγεβρικών εξισώσεων (DAE), υπάρχουν 26 μεταβλητές για τη συγκέντρωση στη δυναμική κατάσταση, 19 κινητικές εξισώσεις για τις βιοχημικές διεργασίες, 3 κινητικές εξισώσεις για τις διαδικασίες μεταφοράς μάζας από την υγρή στην αέρια φάση και, ως συνέπεια αυτών, 8 αλγεβρικές μεταβλητές για τον κάθε χωνευτή. Όσον αφορά στη μορφή της προσέγγισης με διαφορικές εξισώσεις (DE), υπάρχουν 32 μεταβλητές για τη συγκέντρωση στη δυναμική κατάσταση, και 6 επιπλέον κινητικές εξισώσεις για τις αντιδράσεις οξέος/βάσεως για κάθε αντιδραστήρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α.1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ADM1

Α.1.1: Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΕΝΑ ΓΕΝΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Οι αναερόβιες μετατροπές είναι από τις παλαιότερες βιολογικές τεχνολογίες επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο, αρχικά κυρίως για την παραγωγή τροφών και ποτών. Οι μετατροπές αυτές έχουν εφαρμοστεί και αναπτυχθεί κατά τη διάρκεια των αιώνων, αλλά η μεγαλύτερη πρόοδος έχει επιτευχθεί τις τελευταίες δεκαετίες, με την εισαγωγή ποικίλων διαδικασιών επεξεργασίας, ειδικά για τα βιομηχανικά λύματα.

Οι υψηλοί ρυθμοί οργανικής φόρτισης και η μικρή ποσότητα παραγωγής στερεού υπολείμματος είναι μερικά από τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι διαδικασίες της αναερόβιας χώνευσης, σε αντίθεση με τις μονάδες βιολογικής λειτουργίας. Το βασικό πλεονέκτημα όμως, που ευθύνεται για την όλο και την μεγαλύτερη εφαρμογή των αναερόβιων διεργασιών είναι η παραγωγή ενέργειας. Επιπλέον, το παραγόμενο βιοαέριο μπορεί να αντικαταστήσει τις ορυκτές πηγές καυσίμων και έτσι συμβάλλει άμεσα στην μείωση της εκπομπής αερίων που είναι υπεύθυνα για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Αυτό θα διασφαλίσει την ανάπτυξη των διεργασιών της αναερόβιας χώνευσης για την επεξεργασία των αποβλήτων στο μέλλον.

Η χρησιμοποίηση ενός γενικού μοντέλου για αυτή τη διεργασία προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα όπως:

- Το σχεδιασμό, τη λειτουργία, τον έλεγχο της διαδικασίας, βελτιστοποίηση εγκαταστάσεων πλήρους κλίμακας και την περαιτέρω ανάπτυξη με την εφαρμογή του μοντέλου.

- Την ύπαρξη μιας κοινής βάσης για την περαιτέρω ανάπτυξη του μοντέλου και την επικύρωση των μελετών, ώστε να προκύψουν συγκρίσιμα και συμβατά μεταξύ τους συμπεράσματα.
- Την εφαρμογή της τεχνολογίας από την έρευνα στη βιομηχανία.

Αρκετά από τα παραπάνω σχετίζονται με πρακτικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Πράγματι, αυτή είναι μία από τις περιοχές που δυνητικά θα ευνοηθεί περισσότερο από την εφαρμογή ενός γενικευμένου μοντέλου της ανωτέρω διεργασίας. Παρόλο που αρκετά διαφορετικά αναερόβια μοντέλα έχουν επινοηθεί τα τελευταία χρόνια (και στην πραγματικότητα αποτελούν τη βάση του ADM1), η χρήση τους ήταν πολύ περιορισμένη. Για αυτό πιθανώς ευθύνονται η ύπαρξη πολλών διαφορετικών μοντέλων και η υπερβολική τους εξειδίκευση.

Για την όσο το δυνατόν ευρύτερη εφαρμογή του στις αναερόβιες διεργασίες, το ADM1 δεν παρουσιάζει την ακρίβεια άλλων πιο εξειδικευμένων μοντέλων, τα οποία έχουν αναπτυχθεί για συγκεκριμένες εφαρμογές. Επίσης περιορίζεται στις βασικές σχετικές διαδικασίες, με στόχο να είναι πιο απλό και εφαρμόσιμο. Αυτό οδήγησε στην παράληψη αρκετών γνωστών παραμέτρων και περιορισμών. Στην παρούσα εργασία, επισημαίνονται κάποιες από αυτές τις πτυχές, αναφέρεται με συντομία η φύση των διεργασιών που δεν ελήφθησαν υπόψη και προτείνονται προσεγγίσεις για την επέκταση του μοντέλου.

A.1.2: ΟΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

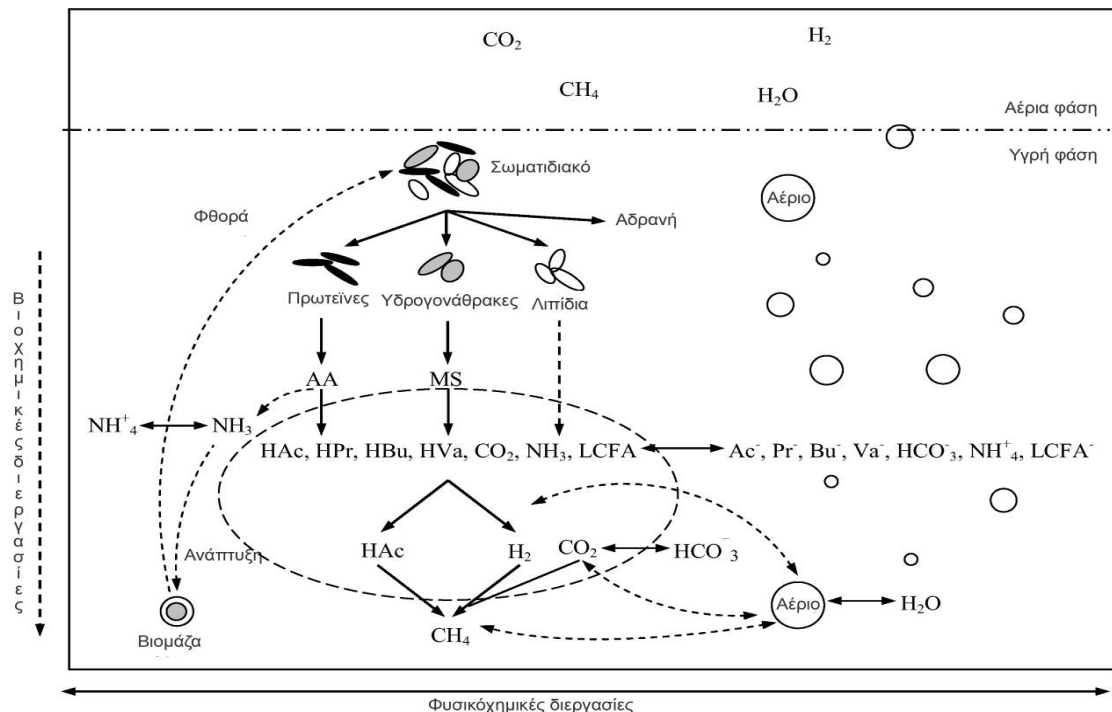
Οι διεργασίες μετατροπής στην αναερόβια χώνευση, μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κύριες κατηγορίες, όπως δείχνει και το **Σχήμα A.1.1**:

A) Βιοχημικές αντιδράσεις: Καταλύονται είτε από ενδοκυτταρικά είτε από εξωκυτταρικά ένζυμα και δρουν στα βιοαποδομήσιμα συστατικά του υποστρώματος. Εξωκυτταρικές αντιδράσεις είναι η διάσπαση των πολύπλοκων σωματιδιακών ενώσεων (όπως η μη ενεργή βιομάζα) στα συστατικά τους και η ενζυματική υδρόλυσή τους σε διαλυτά μονομερή. Ενδοκυτταρική διεργασία είναι η διάσπαση των διαλυτών συστατικών που καταλύεται από τους μικροοργανισμούς και έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη και την αποσύνθεση της βιομάζας.

B) Φυσικοχημικές αντιδράσεις: Δεν καταλύονται με βιολογικό τρόπο (ένζυμα), και περιλαμβάνουν τις διεργασίες ιοντοεναλλαγής και τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας υγρής-αέριας φάσης. Η καθίζηση είναι μια επιπλέον φυσικοχημική διεργασία, η οποία όμως δεν συμπεριλαμβάνεται στο ADM1.

Είναι πολύ σημαντική η διάκριση μεταξύ του σωματιδιακού βιοαποδομήσιμου κλάσματος του υποστρώματος και της συνολικής ποσότητας του υποστρώματος που εισέρχεται στο χωνευτή (COD), διότι ένα σημαντικό κλάσμα του εισερχόμενου COD ενδεχομένως δεν είναι αναερόβια αποδομήσιμο (*Gosset και Belser 1982*). Ο τελικός συντελεστής βιοαποικοδομησιμότητας (D) είναι ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά του υπόψη COD, διότι επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό όλα τα βήματα της διαδικασίας και τη ροή του COD. Σπάνια ανευρίσκεται εισρέον COD με

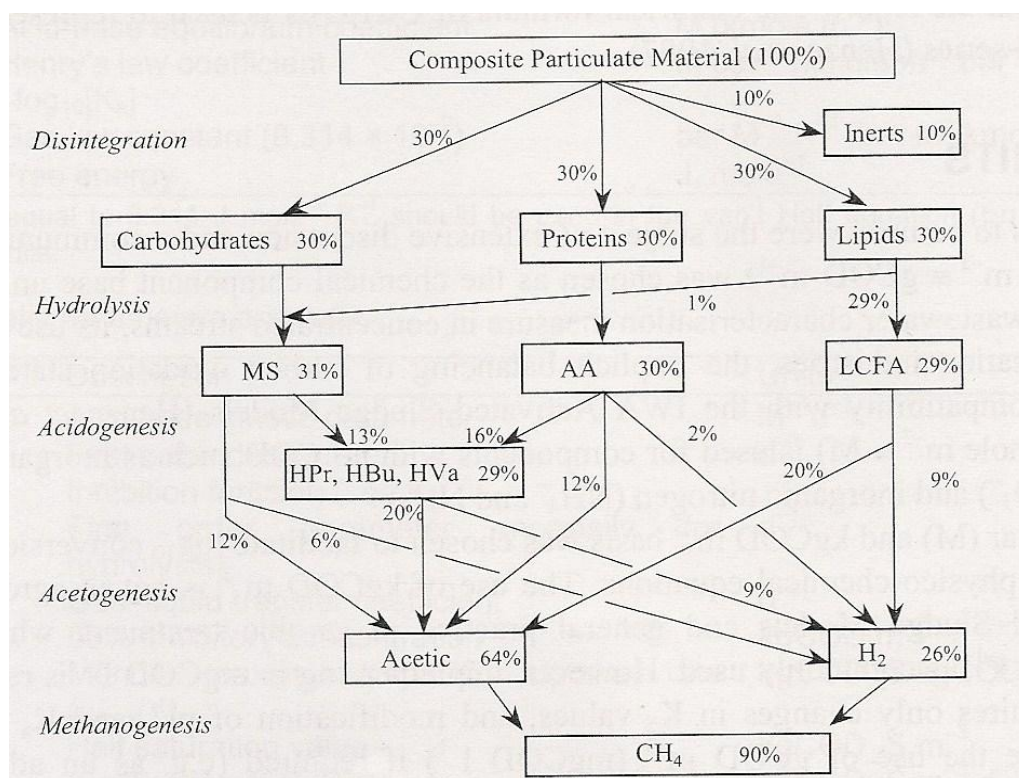
συντελεστή $D=1$, ή εντελώς αποδομήσιμες οργανικές ενώσεις. Γενικά, χρησιμοποιείται ο όρος «υπόστρωμα» εννοώντας το αποδομήσιμο COD, ενώ το αδρανές κλάσμα $(1-D)$ αντιπροσωπεύεται από τα διαλυτά (S_i) και τα σωματιδιακά (X_i) αδρανή.



Σχήμα Α.1.1: Οι διεργασίες μετατροπής στην αναερόβια χώνευση όπως χρησιμοποιούνται στο μοντέλο που περιγράφουμε. Οι βιοχημικές αντιδράσεις θεωρούνται μη αντιστρεπτές, ενώ οι φυσικοχημικές αντιδράσεις θεωρούνται αντιστρεπτές. Οι συμβολισμοί στο σχήμα είναι οι εξής: MS (μονοσακχαρίτες), AA (αμινοξέα), LCFA (μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα), LCFA⁻ (η ισοδύναμη με το LCFA βάση), HVA (πεντανοϊκό οξύ), Va⁻ (ιόν πεντανοϊκό), HBU (βουτυρικό οξύ), Bu⁻ (ιόν βουτυρικό), HPr (προπιονικό οξύ), Pr⁻ (προπιονικό ιόν), HAc (οξικό οξύ), ac⁻ (ανιόν οξικό) (Batstone et al., 2002).

Οι βιοχημικές εξισώσεις είναι ο πυρήνας οποιουδήποτε μοντέλου και ένα αναερόβιο σύστημα μπορεί να αντιπροσωπευθεί με τη χρήση μόνο αυτών των εξισώσεων. Παρόλα αυτά, πρέπει να συμπεριληφθούν οι φυσικοχημικές μετατροπές, ώστε να περιγραφεί η επίδραση των επηρεαζόμενων από τη φυσικοχημική κατάσταση παραγόντων (όπως είναι το pH και οι συγκεντρώσεις των αερίων) πάνω στις βιοχημικές αντιδράσεις.

Το διάγραμμα ροής του COD όπως χρησιμοποιείται από το μοντέλο ADM1 φαίνεται στο **Σχήμα Α.1.2**, το οποίο δείχνει τη ροή του COD μέσω των ενδιάμεσων σταδίων και με την υπόθεση ότι διατίθεται σύνθετη σωματιδιακή ύλη που το μη αποδομήσιμο κλάσμα της αντιστοιχεί σε ποσοστό 10%, ενώ το υπόλοιπο αποτελείται από ίσες ποσότητες υδατανθράκων, πρωτεϊνών και λιπιδίων. Η ροή του COD αλλάζει σημαντικά για διαφορετική αρχική σύσταση του υποστρώματος, ή για διαφορετική αναλογία των προϊόντων από την οξεογένεση των μονοσακχαριτών και των αμινοξέων.



Σχήμα Α.1.2: Η ροή του COD για σύνθετες σωματιδιακές ενώσεις που αποτελούνται κατά 10% από αδρανή και από 30% για υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια. Τα προπιονικό οξύ (10%), βουτυρικό οξύ (12%) και πεντανοϊκό οξύ (7%), έχουν ομαδοποιηθεί στο σχήμα για συντομία. Οι συμβολισμοί είναι ίδιοι, όπως και στο **Σχήμα Α.1.1** (Batstone et al., 2002).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α.2: ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ, ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΦΡΑΣΕΙΣ

Το πρώτο Μοντέλο για την Αναερόβια Χώνευση της IWA (ADM1) εισάγει γενική ονοματολογία, μονάδες και ορισμούς. Αυτά περιγράφονται στο παρόν κεφάλαιο, το οποίο θα χρησιμεύσει και ως αναφορά (βιβλιογραφία) για όρους που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία. Για την έκφραση της βιομάζας χρησιμοποιείται ο εμπειρικός τύπος $C_5H_7O_2N$.

A.2.1: ΜΟΝΑΔΕΣ

Ως βασική μονάδα για τα χημικά συστατικά επιλέχθηκε το COD (χημικά απαιτούμενο οξυγόνο, όπου $1 \text{ kgCOD} \cdot \text{m}^{-3} = 1 \text{ gCOD} \cdot \text{L}^{-1}$), λόγω της χρήσης του ως μέτρο χαρακτηρισμού λυμάτων σε συμπυκνωμένα ρεύματα ή της χρήσης του σε βιομηχανίες που χρησιμοποιούν αέριο ή ανάντη ρεύματα. Επιλέχθηκε επίσης λόγω της απόλυτης εξισορρόπησης της κατάστασης οξείδωσης του άνθρακα, αλλά και για να καταστήσει μερικώς δυνατή τη συμβατότητα με το μοντέλο Ενεργούς Ιλύος, ASM. (Henze et al., 1987). Το COD ορίζεται ως το οξυγόνο που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση μιας ποσότητας οργανικής ύλης (Κάλφας, 2007). Η γραμμομοριακή

βασική μονάδα ($\text{kmole} \cdot \text{m}^{-3} = \text{M}$), χρησιμοποιείται για συστατικά που δεν περιέχουν COD, όπως είναι ο ανόργανος άνθρακας (CO_2 και HCO_3^-) και το ανόργανο άζωτο (NH_4^+ και NH_3).

Η γραμμομοριακή βασική μονάδα (M) και η αντίστοιχη του COD ($\text{kgCOD} \cdot \text{m}^{-3}$) επιλέχθηκαν για να διευκολύνουν τις λογαριθμικές μετατροπές για φυσικοχημικές εξισώσεις (για παράδειγμα, του pH και του pK_a). Η χρήση του $\text{kgCOD} \cdot \text{m}^{-3}$ ως μονάδα μέτρησης δεν έρχεται σε συμφωνία με το ASM και τη γενική πρακτική στην αναερόβια επεξεργασία, όπου χρησιμοποιούνται κυρίως τα $\text{gCOD} \cdot \text{m}^{-3}$ (ίσο και με το $\text{mgCOD} \cdot \text{L}^{-1}$) ως βασική μονάδα. Παρόλα αυτά, η εφαρμογή του μοντέλου σε $\text{mgCOD} \cdot \text{L}^{-1}$ είναι σχετικά απλή, αφού το μόνο που απαιτείται είναι αλλαγές στις τιμές των K_s , του pK_a και του K_a .

Μέγεθος	Μονάδες
Συγκέντρωση υποστρώματος	$\text{kgCOD} \cdot \text{m}^{-3}$
Περιεκτικότητα άνθρακα (εκτός COD)	$\text{kmoleC} \cdot \text{m}^{-3}$
Περιεκτικότητα αζώτου (εκτός COD)	$\text{kmoleN} \cdot \text{m}^{-3}$
Πίεση	bar
Θερμοκρασία	K
Μήκος	m
Όγκος	m^3
Ενέργεια	J (kJ)
Χρόνος	d (day)

Πίνακας A.2.1: Μονάδες (Batstone et al., 2002).

A.2.2: ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ

Υπάρχουν τέσσερα (4) βασικά είδη παραμέτρων και μεταβλητών: Στοιχειομετρικοί συντελεστές, συντελεστές ισορροπίας, κινητικές παράμετροι, καθώς και αλγεβρικές μεταβλητές και μεταβλητές δυναμικής κατάστασης. Αυτά φαίνονται στους παρακάτω πίνακες:

Συμβολισμός	Περιγραφή	Μονάδες
C_i	Περιεκτικότητα άνθρακα στο συστατικό i	$\text{kmoleC} \cdot \text{kgCOD}^{-1}$
N_i	Περιεκτικότητα αζώτου στο συστατικό i	$\text{kmoleN} \cdot \text{kgCOD}^{-1}$
$v_{i,j}$	Στοιχειομετρική παράμετρος για συστατικό i στη διεργασία j	$\text{kgCOD} \cdot \text{m}^{-3}$
$f_{\text{product, substrate}}$	Κλάσμα του προϊόντος επί του υποστρώματος (μόνο για καταβολισμό)	$\text{kgCOD} \cdot \text{kgCOD}^{-1}$

Πίνακας A.2.2: Στοιχειομετρικοί συντελεστές (Batstone et al., 2002).

Συμβολισμός	Περιγραφή	Μονάδες
H_{gas}	Σταθερά νόμου των αερίων (ισοδύναμη του K_H^{-1})	$\text{bar} \cdot \text{M}^{-1}$
$K_{a, \text{acid}}$	Συντελεστής ισορροπίας οξέος-βάσεως	M
K_H	Συντελεστής νόμου του Henry	$\text{M} \cdot \text{bar}^{-1}$
pK_a	$-\log_{10}[K_a]$	
R	Σταθερά νόμου των αερίων	$\text{bar} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
ΔG	Ελεύθερη ενέργεια	$\text{J} \cdot \text{mole}^{-1}$

Πίνακας A.2.3: Συντελεστές ισορροπίας και σταθερές (Batstone et al., 2002).

Συμβολισμός	Περιγραφή	Μονάδες
$k_{A/Bi}$	Κινητική παράμετρος της αντίδρασης οξέος-βάσης	$M^{-1} \cdot d^{-1}$
k_{dec}	Συντελεστής φθοράς	d^{-1}
$I_{inhibitor, process}$	Εξίσωση αναχαίτισης	
$k_{process}$	Παράμετρος πρώτης τάξης (συνήθως για υδρόλυση)	d^{-1}
k_{la}	Συντελεστής μεταφοράς υγρής-αέριας φάσης	d^{-1}
$K_i, inhibit, substrate$	Σταθερά αναχαίτισης	$kgCOD \cdot m^{-3}$
$k_m, process$	Μέγιστη ειδική κατανάλωση συστατικού I (μ_{max}/Y)	$kgCOD_S \cdot kgCOD_X^{-1} \cdot d^{-1}$
$K_{S, process}$	Σταθερά ημικορεσμού	$kgCOD_S \cdot m^{-3}$
ρ_j	Ειδικός Ρυθμός της διεργασίας j	$kgCOD_S \cdot m^{-3}$
$Y_{substrate}$	Συντελεστής παραγωγής βιομάζας στο υπόστρωμα	$kgCOD_X \cdot kgCOD_S^{-1}$
μ_{max}	Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης	d^{-1}

Πίνακας A.2.4: Κινητικές παράμετροι (Batstone et al., 2002).

Συμβολισμός	Περιγραφή	Μονάδες
pH	$-\log_{10}[H^+]$	
$p_{gas,i}$	Μερική πίεση του συστατικού i	bar
P_{gas}	Ολική πίεση του αερίου	bar
S_i	Συγκέντρωση διαλυτού συστατικού i	$kgCOD \cdot m^{-3}$
$t_{res,X}$	Παρατεταμένη κατακράτηση στερεών	d
T	Θερμοκρασία	K
V	Όγκος	m^3
X_i	Συγκέντρωση σωματιδιακού συστατικού i	$kgCOD \cdot m^{-3}$

Πίνακας A.2.5: Αλγεβρικές μεταβλητές και μεταβλητές δυναμικής κατάστασης (Batstone et al., 2002).

A.2.3: ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Στο κομμάτι αυτό παρουσιάζονται οι μεταβλητές για τη δυναμική κατάσταση, όπως χρησιμοποιούνται στο ADM1 στην εφαρμογή με διαφορικές και αλγεβρικές εξισώσεις (DAE), στο **Κεφάλαιο A.5** της παρούσας εργασίας. Οι μεταβλητές δυναμικής κατάστασης είναι εκείνες που υπολογίζονται σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή t , με τη λύση του συστήματος των διαφορικών εξισώσεων, όπως αυτές ορίζονται από τους ρυθμούς της κάθε διεργασίας σύμφωνα με το ADM1, τη διαμόρφωση της μοντελοποιημένης διεργασίας, τις εισόδους και τις αρχικές συνθήκες (δηλαδή τις τιμές των μεταβλητών για $t=0$). Συνεπώς, όταν χρησιμοποιείται μια εφαρμογή με διαφορικές και αλγεβρικές εξισώσεις, η κατάσταση του συστήματος στη χρονική στιγμή t καθορίζεται πλήρως από την τιμή των 26 αυτών μεταβλητών σε κάθε δοχείο του χωνευτή. Μία άλλη σωστή προσέγγιση είναι να χρησιμοποιηθεί η εφαρμογή με διαφορικές εξισώσεις (DE), λόγω της μεγάλης ταχύτητας των αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχουν 32 μεταβλητές δυναμικής κατάστασης.

Όνομα	i ²	Περιγραφή	Μονάδες	MW	gCOD*mole ⁻¹	C _i ³	N _i ³
X _c	13	Σωματιδιακό υλικό	kgCOD*m ⁻³	n.s.	n.s. ¹	n.s.	n.s.
X _{ch}	14	Υδατάνθρακες	kgCOD*m ⁻³	n.s.	n.s.	0.0313	0
X _{pr}	15	Πρωτεΐνες	kgCOD*m ⁻³	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
X _{li}	16	Λιπίδια	kgCOD*m ⁻³	806	2320	0.0220	0
X _l	24	Σωματιδιακά Αδρανή	kgCOD*m ⁻³	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
S _l	12	Διαλυτά Αδρανή	kgCOD*m ⁻³	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
S _{su}	1	Μονοσακχαρίτες	kgCOD*m ⁻³	180	192	0.0313	0
S _{aa}	2	Αμινοξέα	kgCOD*m ⁻³	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
S _{fa}	3	LCFA	kgCOD*m ⁻³	256	736	0.0217	0
S _{va}	4	Ολικό πεντανοϊκό	kgCOD*m ⁻³	102	208	0.0240	0
S _{bu}	5	Ολικό βουτυρικό	kgCOD*m ⁻³	88	160	0.0250	0
S _{pro}	6	Ολικό προπιονικό	kgCOD*m ⁻³	74	112	0.0268	0
S _{ac}	7	Ολικό οξικό	kgCOD*m ⁻³	60	64	0.0313	0
S _{h2}	8	Υδρογόνο	kgCOD*m ⁻³	2	16	0	0
S _{ch4}	9	Μεθάνιο	kgCOD*m ⁻³	16	64	0.0156	0
S _{IC}	10	Ανόργανος άνθρακας	M	44	0	1	0
S _{IN}	11	Ανόργανο άζωτο	M	17	0	0	1
X _{su-h2}	17-23	Βιομάζα	kgCOD*m ⁻³	113	160	0.0313	0.00625
S _{cat}	25	Κατιόντα	M	n.s.	0	0	0
S _{an}	26	Ανιόντα	M	n.s.	0	0	0

Πίνακας Α.2.6: Χαρακτηριστικά μεταβλητών δυναμικής κατάστασης (Batstone et al., 2002).

Σημειώσεις:

- 1) Η ένδειξη «n.s» δείχνει ότι οι τιμές της αντίστοιχης μεταβλητής δεν έχουν κάποια σταθερή τιμή σε όλες τις περιπτώσεις.
- 2) Τα νούμερα αυτά αναφέρονται στις εξισώσεις που αναπαρίστανται στους **πίνακες Α.3.1 και Α.3.2**.
- 3) Οι δείκτες C_i και N_i δείχνουν την περιεκτικότητα του κάθε στοιχείου σε άνθρακα και άζωτο αντίστοιχα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α.3: ΒΙΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Α.3.1: ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΒΙΟΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΣΤΟ ADM1

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στόχος του μοντέλου είναι η μεγιστοποίηση της δυνατότητας εφαρμογής του, διατηρώντας παράλληλα μια σχετικά απλή δομή. Το μοντέλο περιέχει τις τρεις αντιδράσεις εντός των κυτταρικών τοιχωμάτων, δηλαδή την οξεογένεση (ζύμωση), οξικογένεση (αναερόβια οξείδωση των οργανικών οξέων) και τη μεθανογένεση, όπως επίσης και τις εξωκυτταρικές αντιδράσεις της διάσπασης και της υδρόλυσης (**Σχήμα Α.3.1**). Η υδρόλυση, η οξεογένεση και η οξικογένεση περιλαμβάνουν έναν αριθμό αντιδράσεων που πραγματοποιούνται παράλληλα.

Το μίγμα των πολύπλοκων σωματιδιακών των αποβλήτων θεωρείται ομογενές και διασπάται σε ένα σωματιδιακό υπόστρωμα από υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια. Ο κύριος λόγος της υπόθεσης αυτής ήταν η διευκόλυνση της μοντελοποίησης της χώνευσης της βιολογικής ύλης, διότι το στάδιο της διάσπασης ακολουθείται από πιο περίπλοκες διαδικασίες υδρόλυσης (*Pavlostathis και Gosset, 1988*). Το σύνθετο σωματιδιακό υπόστρωμα θεωρείται επίσης ως μια ποσότητα μη ενεργούς βιομάζας, πριν τη λύση των κυττάρων. Ως εκ τούτου, το στάδιο της διάσπασης θεωρείται ότι περιλαμβάνει μια σειρά βημάτων όπως τη λύση των κυττάρων, την μη ενζυματική φθορά τους, το διαχωρισμό φάσεων και τη φυσική διάσπαση.

Όλες οι εξωκυτταρικές αντιδράσεις θεωρούνται αντιδράσεις πρώτης τάξης, κάτι το οποίο αποτελεί εμπειρική υπόθεση και αντικατοπτρίζει το σωρευτικό αποτέλεσμα της διαδικασίας η οποία αποτελείται από πολλά βήματα (*Eastman και Ferguson, 1981*). Οι κινητικές εξισώσεις των ενδοκυτταρικών αντιδράσεων περιγράφονται από τρεις διαφορετικές εκφράσεις (κατανάλωση, ανάπτυξη και αποσύνθεση), όπως φαίνεται και στους **Πίνακες Α.3.1 και Α.3.2**.

Η βασική εξίσωση σχετικά με το ρυθμό της διεργασίας είναι αυτή που περιγράφει την κατανάλωση του υποστρώματος, η οποία βασίζεται στις κινητικές εξισώσεις τύπου Monod στο επίπεδο του υποστρώματος. Επιλέχθηκαν οι κινητικές εξισώσεις που σχετίζονται με την κατανάλωση του υποστρώματος, και όχι αυτές που σχετίζονται με την ανάπτυξη, ώστε να αποσυνδεθεί η κατανάλωση του υποστρώματος από την ανάπτυξη της βιομάζας, και να είναι δυνατό να υπάρξουν διαφορετικές τιμές σχετικά με την παραγωγή βιομάζας. Περισσότερα στοιχεία για αυτό το θέμα δίνονται στην **Παράγραφο Α.3.7**, όπου αναγράφονται πληροφορίες σχετικές με την αναχαίτιση. Οι βασικές κινητικές εξισώσεις που χρησιμοποιούνται σε αυτό το κομμάτι θα μπορούσαν να ονομασθούν Michaelis-Menten, αλλά αυτός ο όρος χρησιμοποιείται γενικά για την αυτοκατάλυση και χρησιμοποιούμε τον όρο «εξισώσεις τύπου Monod». Κατά τη κατανάλωση του υποστρώματος εννοείται ότι έχουμε ανάπτυξη βιομάζας. Τέλος, η φθορά της βιομάζας υποτέθηκε ότι είναι πρώτης τάξης και περιγράφεται με μια ανεξάρτητη ομάδα εξισώσεων.

Συστατικό	i	→	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ρυθμός ρ _j
Διεργασία	j	↓	S_{su}	S_{aa}	S_{fa}	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{h2}	S_{ch4}	S_{ic}	S_{in}	S_i	(kgCOD*m⁻³*d⁻¹)
1. Διάσπαση												$-\sum C_i^{*V_{i,1}}$	$-\sum N_i^{*V_{i,1}}$	$f_{sl,xc}$	$k_{dis}^{*X_c}$
2. Υδρόλυση υδατανθράκων	1											$C_{ch}-C_{su}$			$k_{hyd,ch}^{*X_{ch}}$
3. Υδρόλυση πρωτεϊνών	1											$C_{pr}-C_{aa}$			$k_{hyd,pr}^{*X_{pr}}$
4. Υδρόλυση λιπιδίων	$1-f_{fa,li}$		$f_{fa,li}$									$-\sum C_i^{*V_{i,4}}$			$k_{hyd,li}^{*X_{li}}$
5. Κατανάλωση σακχάρων	-1						$(1-Y_{su})^{*f_{bu,su}}$	$(1-Y_{su})^{*f_{pro,su}}$	$(1-Y_{su})^{*f_{ac,su}}$	$(1-Y_{su})^{*f_{h2,su}}$		$-\sum C_i^{*V_{i,5}}$	$(-Y_{su})^{*N_{bac}}$		$k_{m,su}^{*S_{su}}/(K_s+S)^{*X_{su}^{*I_1}}$
6. Κατανάλωση αμινοξέων	-1				$(1-Y_{aa})^{*f_{va,aa}}$	$(1-Y_{aa})^{*f_{bu,aa}}$	$(1-Y_{aa})^{*f_{ac,aa}}$	$(1-Y_{aa})^{*f_{pro,aa}}$	$(1-Y_{aa})^{*f_{ac,aa}}$	$(1-Y_{aa})^{*f_{h2,aa}}$		$-\sum C_i^{*V_{i,6}}$	$N_{aa}^{*(-Y_{aa})^{*N_{bac}}}$		$k_{m,aa}^{*S_{aa}}/(K_s+S_{aa})^{*X_{aa}^{*I_1}}$
7. Κατανάλωση LCFA									$(1-Y_{fa})^{*0.7}$	$(1-Y_{fa})^{*0.3}$		$-\sum C_i^{*V_{i,7}}$	$(-Y_{fa})^{*N_{bac}}$		$k_{m,fa}^{*S_{fa}}/(K_s+S_{fa})^{*X_{fa}^{*I_1}}$
8. Κατανάλωση πεντανοϊκού οξέος									$(1-Y_{cd})^{*0.54}$	$(1-Y_{cd})^{*0.31}$		$-\sum C_i^{*V_{i,8}}$	$(-Y_{cd})^{*N_{bac}}$		$k_{m,c4}^{*S_{va}}/(K_s+S_{va})^{*X_{cd}/(1+S_{bu}/S_{va})^{*I_2}}$
9. Κατανάλωση βουτυρικού οξέος									$(1-Y_{cd})^{*0.8}$	$(1-Y_{cd})^{*0.2}$		$-\sum C_i^{*V_{i,9}}$	$(-Y_{cd})^{*N_{bac}}$		$k_{m,c4}^{*S_{bu}}/(K_s+S_{bu})^{*X_{cd}/(1+S_{va}/S_{bu})^{*I_2}}$
10. Κατανάλωση προπιονικού οξέος									$(1-Y_{pro})^{*0.57}$	$(1-Y_{pro})^{*0.43}$		$-\sum C_i^{*V_{i,10}}$	$(-Y_{pro})^{*N_{bac}}$		$k_{m,pro}^{*S_{pro}}/(K_s+S_{pro})^{*X_{pro}^{*I_2}}$
11. Κατανάλωση οξικού οξέος									-1			$-\sum C_i^{*V_{i,11}}$	$(-Y_{ac})^{*N_{bac}}$		$k_{m,ac}^{*S_{ac}}/(K_s+S_{ac})^{*X_{ac}^{*I_3}}$
12. Κατανάλωση υδρογόνου												$-\sum C_i^{*V_{i,12}}$	$(-Y_{h2})^{*N_{bac}}$		$k_{m,h2}^{*S_{h2}}/(K_s+S_{h2})^{*X_{h2}^{*I_1}}$
13. Φθορά βιομάζας X _{su}												$C_{bac}-C_{xc}$	$N_{bac}-N_{xc}$		$k_{dec,xsu}^{*X_{su}}$
14. Φθορά βιομάζας X _{aa}												$C_{bac}-C_{xc}$	$N_{bac}-N_{xc}$		$k_{dec,xaa}^{*X_{aa}}$
15. Φθορά βιομάζας X _{fa}												$C_{bac}-C_{xc}$	$N_{bac}-N_{xc}$		$k_{dec,xfa}^{*X_{fa}}$
16. Φθορά βιομάζας X _{c4}												$C_{bac}-C_{xc}$	$N_{bac}-N_{xc}$		$k_{dec,xc4}^{*X_{c4}}$
17. Φθορά βιομάζας X _{pro}												$C_{bac}-C_{xc}$	$N_{bac}-N_{xc}$		$k_{dec,xpro}^{*X_{pro}}$
18. Φθορά οξικωτοφικής βιομάζας X _{ac}												$C_{bac}-C_{xc}$	$N_{bac}-N_{xc}$		$k_{dec,xac}^{*X_{ac}}$
19. Φθορά υδρογονοστρεφικής βιομάζας X _{h2}												$C_{bac}-C_{xc}$	$N_{bac}-N_{xc}$		$k_{dec,xh2}^{*X_{h2}}$

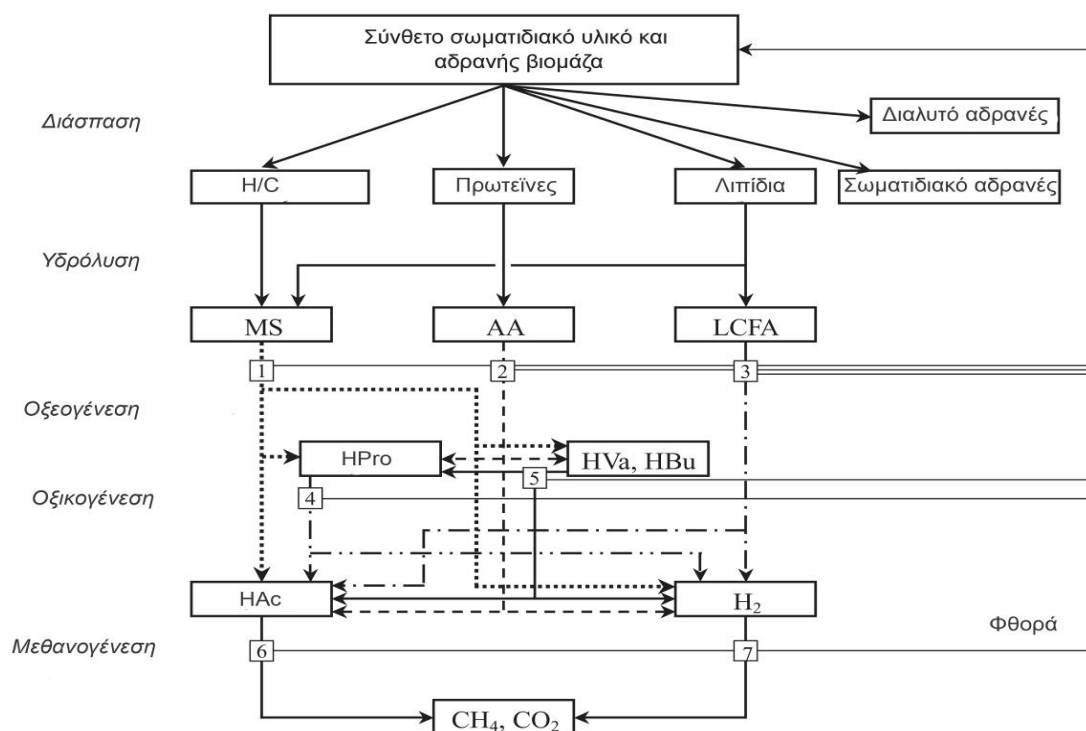
Πίνακας Α.3.1: Στοιχειομετρικές παράμετροι ($\nu_{i,j}$) και ειδικοί ρυθμοί αναερόθιας χώνευσης (ρ_j) για διαλυτά συστατικά ($i=1-12, j=1-19$). Στη στήλη $i=10$, το Σ αφορά στα $i=1-9, 11-24$ (Batstone et al., 2002).

Οι ρυθμοί ρ_i των βιοχημικών διεργασιών ξαναγράφονται, αν και έχουν ήδη αναφερθεί στον πίνακα για την καλύτερη παρουσίασή τους. Πολλές φορές πρέπει να προστίθεται στον παρονομαστή των συντελεστών ρ_8 και ρ_9 ένας πολύ μικρός όρος, σε περίπτωση πολύ μικρών αρχικών τιμών για τα S_{va} και S_{bu} (Rosen and Jeppsson, 2006).

$$\begin{aligned}\rho_1 &= k_{dis} * X_C \\ \rho_2 &= k_{hyd,ch} * X_{ch} \\ \rho_3 &= k_{hyd,pr} * X_{pr} \\ \rho_4 &= k_{hyd,li} * X_{li} \\ \rho_5 &= k_{m,su} * \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} * X_{su} * I_1 \\ \rho_6 &= k_{m,aa} * \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} * X_{aa} * I_1 \\ \rho_7 &= k_{m,fa} * \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{aa}} * X_{fa} * I_2 \\ \rho_8 &= k_{m,c4} * \frac{S_{va}}{K_{S,c4} + S_{va}} * X_{c4} * \frac{S_{va}}{S_{bu} + S_{va} + e^{-6}} * I_2 \\ \rho_9 &= k_{m,c4} * \frac{S_{bu}}{K_S + S_{bu}} * \frac{S_{bu}}{S_{va} + S_{bu} + e^{-6}} * I_2 \\ \rho_{10} &= k_{m,pr} * \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} * X_{pro} * I_2 \\ \rho_{11} &= k_{m,ac} * \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} * X_{ac} * I_3 \\ \rho_{12} &= k_{m,h2} * \frac{S_{h2}}{K_{S,h2} + S_{h2}} * X_{h2} * I_1 \\ \rho_{13} &= k_{dec,X_{su}} * X_{su} \\ \rho_{14} &= k_{dec,X_{aa}} * X_{aa} \\ \rho_{15} &= k_{dec,X_{fa}} * X_{fa} \\ \rho_{16} &= k_{dec,X_{c4}} * X_{c4} \\ \rho_{17} &= k_{dec,X_{pro}} * X_{pro} \\ \rho_{18} &= k_{dec,X_{ac}} * X_{ac} \\ \rho_{19} &= k_{dec,X_{h2}} * X_{h2}\end{aligned}$$

Συστατικό i	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Ρυθμός ρ _j
Διεργασία j	X _c	X _{ch}	X _{pr}	X _{li}	X _{su}	X _{aa}	X _{fa}	X _{c4}	X _{pro}	X _{gc}	X _{h2}	X _l	(kgCOD*m ⁻³ *d ⁻¹)
1. Διάσπαση	-1	f _{ch,xc}	f _{pr,xc}	f _{li,xc}								f _{xl,xc}	k _{dis} *X _c
2. Υδρόλυση υδατανθράκων		-1											k _{hyd,ch} *X _{ch}
3. Υδρόλυση πρωτεϊνών			-1										k _{hyd,pr} *X _{pr}
4. Υδρόλυση λιπιδίων				-1									k _{hyd,li} *X _{li}
5. Κατανάλωση σακχάρων					Y _{su}								k _{m, su} *S _{su} /(K _s +S)*X _{su} *I ₁
6. Κατανάλωση αμινοξέων						Y _{aa}							k _{m, aa} *S _{aa} /(K _s +S _{aa})*X _{aa} *I ₁
7. Κατανάλωση LCFA							Y _{fa}						k _{m, fa} *S _{fa} /(K _s +S _{fa})*X _{fa} *I ₁
8. Κατανάλωση πεντανοϊκού οξέος								Y _{c4}					k _{m, c4} *S _{va} /(K _s +S _{va})*X _{c4} /(1+S _{bu} /S _{va})*I ₂
9. Κατανάλωση βουτυρικού οξέος								Y _{c4}					k _{m, c4} *S _{bu} /(K _s +S _{bu})*X _{c4} /(1+S _{va} /S _{bu})*I ₂
10. Κατανάλωση προπιονικού οξέος									Y _{pro}				k _{m, pro} *S _{pro} /(K _s +S _{pro})*X _{pro} *I ₂
11. Κατανάλωση οξικού οξέος										Y _{ac}			k _{m, ac} *S _{ac} /(K _s +S _{ac})*X _{ac} *I ₃
12. Κατανάλωση υδρογόνου											Y _{h2}		k _{m, h2} *S _{h2} /(K _s +S _{h2})*X _{h2} *I ₁
13. Φθορά βιομάζας X _{su}	1			-1									k _{dec, Xsu} *X _{su}
14. Φθορά βιομάζας X _{aa}	1				-1								k _{dec, Xaa} *X _{aa}
15. Φθορά βιομάζας X _{fa}	1					-1							k _{dec, Xfa} *X _{fa}
16. Φθορά βιομάζας X _{c4}	1						-1						k _{dec, Xc4} *X _{c4}
17. Φθορά βιομάζας X _{pro}	1							-1					k _{dec, Xpro} *X _{pro}
18. Φθορά οξικοτροφικής βιομάζας X _{ac}	1								-1				k _{dec, Xac} *X _{ac}
19. Φθορά υδρογονοτροφικής βιομάζας X _{h2}	1										-1		k _{dec, Xh2} *X _{h2}

Πίνακας Α.3.2: Στοιχειομετρικές παράμετροι (ν_{i,j}) και ειδικοί ρυθμοί αναερόβιας χώνευσης (ρ_j) για σωματιδιακά συστατικά και ενεργή βιομάζα (i=13-24, j=1-19) (Batstone et al., 2002).



Σχήμα A.3.1: Οι βιοχημικές διεργασίες όπως εκτελούνται στο ADM1: 1) Οξεογένεση από σάκχαρα, 2) οξεογένεση από αμινοξέα, 3) οξεογένεση από λιπαρά οξέα, 4) οξικογένεση από προπιονικό οξύ, 5) οξικογένεση από πεντανοϊκό και βουτυρικό οξύ, 6) μεθανογένεση από οξικό οξύ, 7) μεθανογένεση από υδρογόνο (Batstone et al., 2002).

A.3.2: ΠΙΝΑΚΑΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ

Οι ειδικοί ρυθμοί και οι στοιχειομετρικές παράμετροι των βιοχημικών αντιδράσεων δίνονται στους **Πίνακες A.3.1 και A.3.2**, για διαλυτά και σωματιδιακά συστατικά αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες εξισώσεις για τις φυσικοχημικές διεργασίες (όπως η μεταφορά μάζας από την υγρή στην αέρια φάση) δεν περιλαμβάνονται στους πίνακες αυτούς. Στο **Κεφάλαιο A.8** της εργασίας δίνεται μια επεξήγηση για αυτή την μορφή της παρουσίασης των ρυθμών των διεργασιών, καθώς και το αντίστοιχο τμήμα του πίνακα για τις φυσικοχημικές διεργασίες. Όλα τα ζεύγη οξέος/βάσεως, συμπεριλαμβανομένων και των οργανικών οξέων, αναπαρίστανται ως το άθροισμα των συγκεντρώσεων του ζεύγους οξέος/βάσης. Για παράδειγμα, ισχύει ότι: $S_{IC} = S_{CO_2} + S_{HCO_3}$ και $S_{ac} = S_{Ac} + S_{HAc}$. Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την μοντελοποίηση των φυσικοχημικών εξισώσεων και την επιλογή του διαχωρισμού των ζευγών αυτών ως μεταβλητές δυναμικής κατάστασης δίνονται στο **Κεφάλαιο A.4** της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Σε περίπτωση που τα προϊόντα έχουν υπολογισθεί με βάση τους συντελεστές παραγωγής στο υπόστρωμα, οι συντελεστές αναφέρονται ως $f_{product, substrate}$. Από τον πίνακα, πρέπει να προκύπτει η κατάσταση ισορροπίας του COD. Σε πολλές περιπτώσεις, ο ανόργανος άνθρακας είναι η πηγή από την οποία παρέχεται ο άνθρακας για καταβολισμό ή αναβολισμό (για παράδειγμα η κατανάλωση των σακχάρων, πρωτεϊνών, προπιονικού οξέος, οξικού οξέος και υδρογόνου, για $j=5,6,10,11,12$) και, σε αυτές τις περιπτώσεις προτείνεται

η έκφραση της στοιχειομετρικής παραμέτρου του ανόργανου άνθρακα ως εξίσωση ισορροπίας του άνθρακα (**Εξίσωση A.3.1**):

$$v_{10,j} = - \sum_{i=1-9,11-24} C_i * v_{i,j} \quad (\text{A.3.1})$$

Για παράδειγμα η παράμετρος του ανόργανου άνθρακα για την κατανάλωση των αμινοξέων, υπολογίζεται με βάση την **Εξίσωση A.3.2**:

$$v_{10,6} = -(C_{aa} + (1-Y_{aa}) * f_{va,aa} * C_{va} + (1-Y_{aa}) * f_{bu,aa} * C_{bu} + (1-Y_{aa}) * f_{pro,aa} * C_{pro} + (1-Y_{aa}) * f_{ac,aa} * C_{ac} + Y_{aa} * C_{biom}) \quad (\text{A.3.2})$$

Στην ισότητα αυτή, C_i είναι η περιεκτικότητα του συστατικού i σε άνθρακα και C_{biom} είναι η συνολική ποσότητα του άνθρακα που περιέχεται στη βιομάζα ($0.0313 \text{ moleC} * \text{gCOD}^{-1}$). Σε άλλες διεργασίες (διάσπαση, υδρόλυση, κατανάλωση λιπιδίων, πεντανοϊκού οξέος, βουτυρικού οξέος, φθορά της βιομάζας, με αύξοντα αριθμό για την αντίδραση $j=1-4,7,8,9,13-19$), αποφασίστηκε αρχικά να μη συμπεριληφθεί ο όρος αυτός. Υπάρχει όμως η πιθανότητα να υπάρχει μικρό λάθος στην ισορροπία του άνθρακα σ'αυτές τις διεργασίες, εξαιτίας του ότι το υπόστρωμα, το προϊόν και η βιομάζα έχουν διαφορετική περιεκτικότητα σε άνθρακα. Αν είναι απαραίτητο, για την αποφυγή του λάθους αυτού, η **Εξίσωση A.3.1** μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό των στοιχειομετρικών παραμέτρων $v_{10,j}$ για όλες τις βιοχημικές διεργασίες ($j=1-24$). Για να αποφευχθούν πιθανά λάθη, στους υπολογισμούς της παρούσας εργασίας συμπεριλάβαμε τον όρο που αντιστοιχεί στον ανόργανο άνθρακα σε όλες τις διεργασίες, και για αυτό τροποποιήθηκε ανάλογα ο **Πίνακας A.3.1**.

Στο **Κεφάλαιο A.5** υπάρχει εφαρμογή αυτών των εξισώσεων σε αντιδραστήρα CSTR και δίνονται περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τις εξισώσεις του πίνακα, τις εξισώσεις ρυθμού, καθώς και τις εξισώσεις που δείχνουν την ισορροπία του άνθρακα.

A.3.3: ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΚΑΙ ΥΔΡΟΛΥΣΗ

Η διάσπαση και η υδρόλυση είναι εξωκυτταρικές, βιολογικές και μη-βιολογικές διεργασίες, με τις οποίες διασπάται και διαλυτοποιείται η σύνθετη οργανική ύλη σε διαλυτά υποστρώματα. Τα διαλυτά υποστρώματα αποτελούνται από πολύπλοκα σωματιδιακά και υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια, τα οποία είναι προϊόντα της διάσπασης πολύπλοκων σωματιδιακών. Άλλα προϊόντα διάσπασης είναι τα αδρανή σωματιδιακά και τα αδρανή διαλυτά συστατικά. Τα προϊόντα της ενζυματικής διάσπασης των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών και των λιπιδίων είναι οι μονοσακχαρίτες, τα αμινοξέα και τα μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα (LCFA).

Ως αρχική διεργασία στο μοντέλο περιλαμβάνεται ένα κυρίως μη-βιολογικό στάδιο διάσπασης, με σκοπό να επιτραπεί η διαφοροποίηση της εφαρμογής. Παράλληλα, αυτό επιτρέπει τη λύση των κυττάρων της βιολογικής ιλύος και της σύνθετης οργανικής ύλης. Συμπεριλήφθηκαν και τα τρία παράλληλα ενζυματικά στάδια ώστε να δείξουν τη διαφορά στις παραμέτρους της υδρόλυσης μεταξύ των τριών σωματιδιακών υποστρωμάτων.

Το στάδιο της διάσπασης συμπεριλήφθηκε και για να αντιπροσωπεύσει το υπόστρωμα της σύνθετης οργανικής ύλης. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τη χώνευση της πρωτογενούς ή της βιολογικής ιλύος, όπου το στάδιο της διάσπασης αντιστοιχεί στη λύση των κυττάρων και το διαχωρισμό των συστατικών. Την μέθοδο αυτή έχουν χρησιμοποιήσει οι *Vavilin et al.* (1999), οι *Pavlostathis και Gosset* (1988) και ο *O'Rourke* (1968). Ο συνυπολογισμός της σύνθετης οργανικής ύλης επιτρέπει επίσης την ύπαρξη μια αποτελεσματικής μεθόδου για την ανακύκλωση της νεκρής αναερόβιας βιομάζας.

Ο όρος υδρόλυση χρησιμοποιείται για να δείξει τη διάσπαση ορισμένου σωματιδιακού ή μακρομοριακού υποστρώματος στα διαλυτά του μονομερή. Τα πιο σημαντικά σωματιδιακά υποστρώματα που προσδιορίστηκαν ήταν οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια. Για αυτά τα υποστρώματα, ο επίσημος χημικός ορισμός της υδρόλυσης θα μπορούσε να είναι η διαδικασία της διάσπασης των πολυμερών στα αντίστοιχα μονομερή τους (αποπολυμερισμός). Σε κάθε περίπτωση, η διεργασία καταλύεται από ένζυμα, που παράγονται από τον μικροοργανισμό που ωφελείται άμεσα από τα διαλυτά προϊόντα. Η υδρόλυση μπορεί να αντιπροσωπευθεί από ένα από τα δύο παρακάτω εννοιολογικά μοντέλα:

1) Οι μικροοργανισμοί εκκρίνουν ένζυμα στο κύριο υγρό, όπου αυτά προσροφώνται από σωματίδια ή αντιδρούν με κάποιο διαλυτό υπόστρωμα

2) Οι μικροοργανισμοί προσκολλώνται σε ένα σωματίδιο, παράγουν ένζυμα στην περιοχή του και επωφελούνται από τα διαλυτά προϊόντα που απελευθερώνονται από την ενζυματική αντίδραση.

Βρέθηκε ότι οι κυρίαρχοι μηχανισμοί των αναερόβιων συστημάτων ανήκουν στο δεύτερο από τα παραπάνω μοντέλα (*Vavilin et al.* (1996) και *Sanders et al.* (2000)). Ως εκ τούτου, οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται στην επιφάνεια ενός σωματιδίου πρέπει να θεωρηθούν ως ο αποτελεσματικός καταλύτης της αντίδρασης, και όχι τα παραγόμενα ένζυμα.

A.3.3.1: Κινητικές εξισώσεις της διάσπασης και της υδρόλυσης

Όλα τα βιβλιογραφικά μοντέλα στα οποία η διάσπαση διαχωρίζεται από την υδρόλυση, χρησιμοποιούν κινητικές εξισώσεις πρώτης τάξης. Αυτό είναι αναμενόμενο, αφού η ορθότητα της χρήσης κινητικών εξισώσεων πρώτης τάξης έχει επιβεβαιωθεί από πειράματα, αλλά και γιατί η δυνατότητα διαχωρισμού της διεργασίας της διάσπασης που θέλουμε να πετύχουμε, δεν μπορεί να υποστηρίξει κάποια διαφορετική και πιο θεμελιώδη προσέγγιση σε ένα γενικό μοντέλο.

Το ολοκληρωμένο στάδιο της ενζυματικής υδρόλυσης είναι σύνθετη διεργασία πολλών βημάτων για τους υδατάνθρακες, τις πρωτεΐνες και τα λιπίδια, τα οποία μπορεί να περιλαμβάνουν στάδια πολλαπλής παραγωγής ενζύμων, διάχυσης, προσρόφησης, αντιδράσεων και απενεργοποίησης των ενζύμων. Παρόλα αυτά, οι συνηθέστερες σχέσεις για την περιγραφή των διεργασιών υδρόλυσης είναι οι πρώτης τάξης και, όπως αναφέρεται από τους *Eastman και Ferguson (1981)*, είναι μια εμπειρική έκφραση η οποία αντανακλά το σωρευτικό αποτέλεσμα από όλες τις διεργασίες των μικροοργανισμών που λαμβάνουν χώρα. Οι κινητικές εξισώσεις σχετικά με την υδρόλυση των στοιχείων του υποστρώματος βασίζονται στην παραγωγή και την προσρόφηση των ενζύμων (*Batstone et al. 2000* και *Jain et al. 1992*) ή στην ανάπτυξη της βιομάζας στο υπόστρωμα (*Vavilin et al. 1996*). Οι *Walker και Wilson (1991)*, *Negri et al. (1993)* και *Sanders et al. (2000)* χρησιμοποίησαν μοντέλα για να δείξουν με έναν πιο εμπειρικό τρόπο τη σημασία των κινητικών εξισώσεων που είναι βασισμένες στο υπόστρωμα.

Παρόλα αυτά, οι *Vavilin et al. (1996)*, συνέκριναν ένα πλήθος κινητικών εξισώσεων για την υδρόλυση, το οποίο περιελάμβανε ένα μοντέλο δύο φάσεων, συσχετισμένο με το υπόστρωμα. Ένα πιο σύνθετο μοντέλο δύο φάσεων ήταν ελαφρά καλύτερο από το αντίστοιχο με εξισώσεις πρώτης τάξης. Ένα μοντέλο με κινητικές εξισώσεις τύπου *Contois* (το οποίο χρησιμοποιεί μία παράμετρο για την έκφραση του κορεσμού του υποστρώματος και της βιομάζας) ήταν εξίσου αποτελεσματικό στην προσαρμογή των δεδομένων με το μοντέλο των δύο φάσεων. Οι *Valentini et al. (1997)* αξιολόγησαν ποσοτικά την επιρροή της συγκέντρωσης της βιομάζας σε ένα μοντέλο πρώτης τάξης, με έναν εκθέτη που επηρεάζει τη συγκέντρωση βιομάζας και μπορεί να πάρει τιμές από 0 έως 1. Βρέθηκε ότι το βέλτιστο διάστημα για την τιμή του εκθέτη αυτού είναι από 0.4 έως 0.6. Όταν ο εκθέτης έπαιρνε την τιμή 0 (η διεργασία δεν εξαρτάται από τη βιομάζα και χρησιμοποιούνται κινητικές εξισώσεις πρώτης τάξης βασισμένες στο υπόστρωμα) ήταν σχεδόν το ίδιο αποτελεσματικός όσο και ο βέλτιστος εκθέτης, με μια σταθερή παρέκκλιση της τάξης του 35% σε σύγκριση με τη βέλτιστη τιμή της που είναι της τάξης του 22%. Ο *Batstone (2000)* έδειξε ότι ένα μοντέλο με εξισώσεις πρώτης τάξης είναι το ίδιο κατάλληλο για την παραγωγή βιομάζας όσο και ένα σύνθετο μοντέλο δύο φάσεων (το οποίο περιελάμβανε την απορρόφηση ενζύμων). Για το λόγο αυτό, στο ADM1 είναι προεπιλεγμένη η χρησιμοποίηση των κινητικών εξισώσεων πρώτης τάξης. Οι κινητικές εξισώσεις του *Contois* μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συστήματα όπου η ποσότητα της βιομάζας σε αναλογίες υποστρώματος είναι αρκετά χαμηλές ώστε να περιορίζουν το ρυθμό της διεργασίας.

A.3.4: ΟΞΕΟΓΕΝΕΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

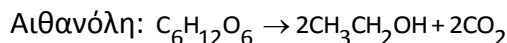
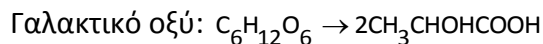
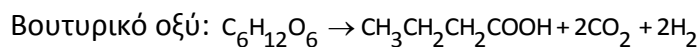
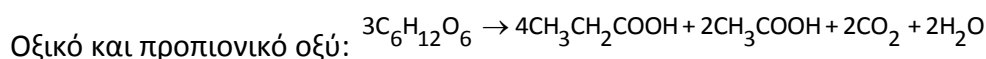
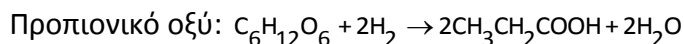
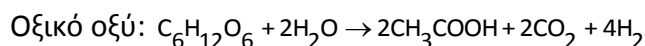
Η οξεογένεση (ζύμωση) ορίζεται γενικά ως μία αναερόβια μικροβιακή διεργασία για την παραγωγή οξέος, χωρίς κάποιο πρόσθετο δότη ή δέκτη ηλεκτρονίων (*Gujer και Zehnder 1983*). Αυτό περιλαμβάνει τη διάσπαση των διαλυτών σακχάρων και των αμινοξέων σε ένα πλήθος απλούστερων προϊόντων. Η διάσπαση των λιπαρών οξέων (LCFA) είναι μια αντίδραση οξείδωσης με έναν εξωτερικό δέκτη ηλεκτρονίων και για αυτό περιλαμβάνεται στο **Κεφάλαιο A.3.5**. Επειδή η οξεογένεση, σε αντίθεση με την οξικογένεση, μπορεί να υπάρξει χωρίς έναν επιπρόσθετο δέκτη ηλεκτρονίων, και επειδή οι συντελεστές παραγωγής της

ελεύθερης ενέργειας είναι συνήθως υψηλότεροι, οι αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα σε υψηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου ή ενζύμων και σε υψηλότερους συντελεστές παραγωγής βιομάζας.

A.3.4.1: Οξεογένεση από μονοσακχαρίτες

Οι ερευνητές αποφάσισαν τη χρήση της γλυκόζης (εξόζες) ως το μονομερές του μοντέλου. Από την άλλη, η φρουκτόζη είναι ενεργητικά και στοιχειομετρικά ισοδύναμη για σκοπούς μοντελοποίησης, ενώ οι πεντόζες έχουν παρόμοιους στοιχειομετρικούς συντελεστές συγκρινόμενες με τις εξόζες με μία μονάδα CO₂ ή καρβοξυλικού οξέος λιγότερη. Στον **Πίνακα A.3.3** κατατάσσονται με βάση τη σημασία τους τα πιο σημαντικά προϊόντα και η στοιχειομετρική τους αντίδραση από τη γλυκόζη με προσεγγιστικούς συντελεστές ATP. Τα οξέα αυτά μπορούν επίσης να παραχθούν σε συνδυασμό για προϊόντα σύνθετων οξέων.

Παρακάτω φαίνονται οι αντιδράσεις για το σχηματισμό των ουσιών που θα αναφερθούν στη συνέχεια.



Προϊόν	ATP ανά mole γλυκόζης	Συνθήκες	Σημείωση
(i) Οξικό οξύ	4	Χαμηλό H ₂	1
(ii) Προπιονικό οξύ	Χαμηλή τιμή	Καμία παρατήρηση	2
(ii') Οξικό και προπιονικό οξύ	4/3	Καθόλου H ₂	
(iii) Βουτυρικό οξύ	3	Χαμηλό H ₂	1
(iv) Γαλακτικό οξύ	2	Καθόλου H ₂	
(v) Αιθανόλη	2	Χαμηλό pH	3

Πίνακας A.3.3: Προϊόντα από τη διάσπαση της γλυκόζης (Batstone et al., 2002).

Σημειώσεις:

- 1) Αν και δυνατό από θερμοδυναμικής άποψης σε υψηλή συγκέντρωση H₂, μπορεί να περιοριστεί από την ενεργειακή κατάσταση της φωσφοριλύωσης στο επίπεδο του υποστρώματος.
- 2) Δεν έχει παρατηρηθεί σε καλλιεργημένα περιβαλλοντικά δείγματα. Η σύζευξη με την οξείδωση στο επίπεδο του υποστρώματος είναι πιο κοινή από ότι στην αντίδραση (ii').
- 3) Η απόδοση της ενέργειας έχει υπολογιστεί μέσω της παραγωγής της ζύμης. Ένας υπολογισμός μέσω των βακτηρίων θα μας έδινε πολύ χαμηλές τιμές (0 ATP ανά mole αιθανόλης. (Madigan et al. 2000).

Η αντίδραση (ii), είναι μια αντίδραση από γλυκόζη προς προπιονικό οξύ και έχει εμφανιστεί σε αρκετά μοντέλα (*Costello et al.* 1991, *Romli et al.* 1995, *Skiadas et al.* 2000). Παρόλα αυτά, προτάθηκε η χρησιμοποίηση της αντίδρασης (ii') αντί της αντίδρασης (ii), για τους ακόλουθους λόγους:

- Δεν έχει καλλιεργηθεί κανένας μικροοργανισμός ο οποίος να παράγει μόνο προπιονικό οξύ. Όλοι οι μικροοργανισμοί που παράγουν προπιονικό οξύ ή ηλεκτρικό οξύ (το ενδιάμεσο προϊόν πριν το προπιονικό οξύ), παράγουν επίσης και οξικό οξύ, με το διοξείδιο του άνθρακα ως παραπροϊόν.
- Η προμήθεια ηλεκτρονίων από μυρμηκικό οξύ ή στοιχειώδες υδρογόνο είναι θερμοδυναμικά ασύμφορη, εκτός από την περίπτωση που υπάρχει υψηλή μερική πίεση του H_2 , και για αυτό το λόγο είναι σε αντίθεση με την απελευθέρωση μυρμηκικού οξέος ή υδρογόνου από μικροοργανισμούς που αποδομούν, με τη βοήθεια ενζύμων, τους μονοσακχαρίτες σε βουτυρικό ή οξικό οξύ.

Στο μοντέλο συμπεριλήφθηκαν το οξικό, το προπιονικό και το βουτυρικό οξύ, επειδή είναι τα πιο σημαντικά τελικά προϊόντα της οξεογένεσης των μονοσακχαριτών, αποδομούνται με διαφορετικό τρόπο κατάντη και μετρώνται συγχρόνως με ανάλυση της χρωματογραφίας του αερίου (GC). Το γαλακτικό οξύ και η αιθανόλη δεν συμπεριλήφθησαν στο ADM1. (βλ. τις αντίστοιχες παραγράφους παρακάτω).

Από τη στιγμή που αρκετοί μικροοργανισμοί είναι ικανοί για την παραγωγή διαφόρων προϊόντων, θα έπρεπε να χρησιμοποιηθεί ένα συγκεκριμένο είδος μικροοργανισμών με συγκεντρωτικές παραμέτρους. Ο *Mosey* (1983) περιέγραψε ρυθμιστικές συναρτήσεις ώστε να περιγραφούν τα διάφορα κλάσματα προϊόντων από μονοσακχαρίτες κάτω από διαφορετικά επίπεδα H_2 και pH, και αναπτύχθηκαν περαιτέρω από τους *Costello et al.* (1991) και *Romli et al.* (1995). Παρ' όλα αυτά, αυτές που περιγράφονται με τη χρήση των αντιδράσεων (ii) και (iv) δεν θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε σταθερή βάση με διαφοροποίηση των δεδομένων του πειράματος, ενώ πρέπει στο μοντέλο να συμπεριληφθεί και η λακτόζη. Για το λόγο αυτό, στο ADM1 δεν χρησιμοποιείται καμία συνάρτηση για τη ρύθμιση του υδρογόνου και οι στοιχειομετρικοί συντελεστές για την απόδοση του προϊόντος ($f_{H_2, su}$, $f_{ac, su}$, $f_{pro, su}$, $f_{bu, su}$) πρέπει να έχουν τιμές συμβατές με τις εξισώσεις στον **Πίνακα A.3.3** (βλ. **Κεφάλαιο A.9**). Τέτοιου είδους καθορισμένοι συντελεστές χρησιμοποιήθηκαν από τους *Skiadas et al.* (2000) και τους *Angelidaki et al.* (1999).

ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΞΕΟΓΕΝΕΣΗ ΤΩΝ ΣΑΚΧΑΡΩΝ

Η αποδόμηση (ζύμωση) της γλυκόζης μπορεί να οδηγήσει σε ένα πλήθος εναλλακτικών προϊόντων ζύμωσης εκτός των οργανικών οξέων (Madigan et al. 2000). Στους αναερόβιους χωνευτές, τα πιο σημαντικά από αυτά είναι η λακτόζη και η αιθανόλη. Η λακτόζη είναι ο καθοριστικός ενδιάμεσος παράγοντας και έρευνες έχουν δείξει ότι μέσω της λακτόζης μπορεί να αποδομηθεί το σύνολο των μονοσακχαριτών του υποστρώματος (Skiadas et al. 2000, Romli et al. 1995). Το γαλακτικό οξύ που παράγεται, αποδομείται πολύ γρήγορα και αυτό φαίνεται κατά τη διάρκεια των μεταβατικών συνθηκών στην υπερφόρτιση σε χωνευτές οξύνισης. Σύμφωνα με τους Romli et al. (1995), κατά τη διάρκεια της υπερφόρτισης της συγκέντρωσης, το γαλακτικό οξύ αυξάνεται από αρχικά ασήμαντα επίπεδα, στο οργανικό οξύ με την υψηλότερη συγκέντρωση (σε όρους COD). Η αιθανόλη παράγεται ως μια εναλλακτική του οξικού οξέος σε χαμηλό pH ($\text{pH} < 5.0$, Ren et al., 1997).

Το γαλακτικό οξύ έχει την ίδια στοιχειομετρία με τη γλυκόζη και για αυτό η στοιχειομετρία της βιολογικής διεργασίας δεν επηρεάζεται από την παράλειψη της λακτόζης στο ADM1. Παρόλα αυτά, το γαλακτικό οξύ παρουσιάζει μια σχετικά χαμηλή τιμή της σταθεράς pK_a (3.08), κάτι που επηρεάζει σημαντικά την τιμή του pH. Συγκεκριμένα, το ADM1 προβλέπει χαμηλότερη παροδική μείωση στο pH (προβλέπει μεγαλύτερο pH κατά τη διάρκεια ταχέων δυναμικών καταστάσεων). Το αποτέλεσμα αυτό εκφράζεται πιο έντονα σε περίπτωση υδραυλικών αυξήσεων σε σχέση με την αύξηση των συγκεντρώσεων. Η έλλειψη αιθανόλης ως ενδιάμεσου παράγοντα θα οδηγήσει σε κακή πρόβλεψη σχετικά με τα ενδιάμεσα οργανικά οξέα, και το pH σε επίπεδα χαμηλών τιμών σε χωνευτήρες οξύνισης. Οι μονογενείς χωνευτές και τα συστήματα χαμηλής φόρτισης θα μείνουν σε μεγάλο βαθμό ανεπηρέαστα από την παράλειψη είτε της λακτόζης είτε της αιθανόλης, διότι η λακτόζη και η αιθανόλη αποδομούνται σχετικά εύκολα σε σύνθετα οργανικά οξέα και οξικό οξύ αντίστοιχα. Οι σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις αυτών των ενδιάμεσων παραγόντων στους περισσότερους αναερόβιους χωνευτές ήταν ο κύριος λόγος για την παράλειψή τους από το ADM1. Γενικά, θα ήταν επιθυμητό να συμπεριληφθούν σε υψηλά φορτισμένα οξεογενικά συστήματα που τρέφονται με γλυκόζη, με προσωρινή τιμή της συγκέντρωσης και υδραυλικές συνθήκες (για τη λακτόζη), όταν λειτουργεί σε χαμηλό pH, ή όταν ο σκοπός είναι η αύξηση της παραγωγής αιθανόλης (Ren et al., 1997).

Οι Costello et al. (1991), Romli et al. (1995) και Skiadas et al. (2000) πραγματοποίησαν εφαρμογές με τη λακτόζη ως ενδιάμεσο συστατικό. Η πιο απλή μέθοδος υποθέτει ότι όλη η ποσότητα της γλυκόζης διασπάται μέσω της λακτόζης, η οποία διασπάται ταυτόχρονα σε σύνθετα οργανικά οξέα, είτε από βακτήρια που αποδομούν τη γλυκόζη, είτε από ένα ειδικό πλήθος μικροοργανισμών. Οι αναφορές στα μοντέλα αυτά που περιλαμβάνουν διάσπαση της γλυκόζης σε αιθανόλη δεν έχουν βρεθεί και αυτό πιθανότατα καθιστά απαραίτητη την ύπαρξη μιας ρυθμιστικής συνάρτησης που θα περιγράφει την εξάρτηση των ρυθμών παραγωγής των προϊόντων από το pH.

A.3.4.2: Οξεογένεση από αμινοξέα

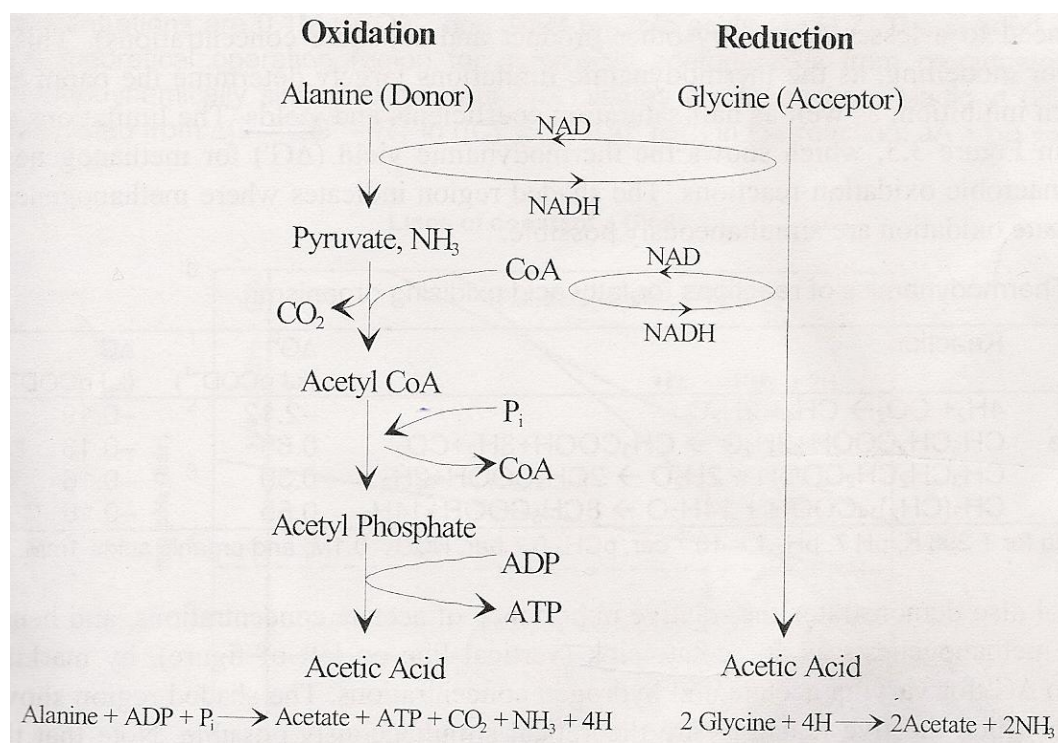
Οι σχετικοί συντελεστές απόδοσης των αμινοξέων που παράγονται από την υδρόλυση των πρωτεϊνών εξαρτώνται από την πρωτεΐνη της πρωταρχικής δομής (FAO, UN 1970). Υπάρχουν δύο κύριοι τρόποι για τη ζύμωση των αμινοξέων.

1. Οξείδωση τύπου Stickland - μείωση της ζύμωσης μεταξύ ζευγών αμινοξέων.
2. Οξείδωση ενός μεμονωμένου αμινοξέος με ιόντα υδρογόνου ή διοξειδίου του άνθρακα ως τον εξωτερικό δέκτη ηλεκτρονίων.

Οι αντιδράσεις τύπου Stickland συμβαίνουν ταχύτερα από την αποσυνδεδεμένη διάσπαση (Barker 1981) και σε κανονικά μικτά πρωτεϊνικά συστήματα συναντάται συνήθως ένα έλλειμμα της τάξεως του 10% στις πρωτεΐνες που δέχονται ηλεκτρόνια (Nugase και Matsuo, 1982). Υπάρχει ένα πλήθος χαρακτηριστικών στη ζύμωση των αμινοξέων σύμφωνα με τον Stickland (**Σχήμα A.3.2**):

1. Διαφορετικά αμινοξέα μπορούν να δρουν ως δότες ηλεκτρονίων, δέκτες ή και τα δύο.
2. Ο δότης του ηλεκτρονίου χάνει ένα άτομο άνθρακα προς το CO₂ και σχηματίζει ένα καρβοξυλικό οξύ με ένα άνθρακα λιγότερο σε σχέση με το αρχικό αμινοξύ (για παράδειγμα η αλανίνη (C₃) μετασχηματίζεται σε οξικό άλας (C₂)).
3. Ο δέκτης του ηλεκτρονίου διατηρεί τα άτομα του άνθρακα ώστε να σχηματίσει ένα καρβοξυλικό οξύ με το ίδιο μήκος της αλυσίδας του όπως το αρχικό αμινοξύ (για παράδειγμα, η γλυκίνη (C₂) μετασχηματίζεται σε οξικό άλας (C₂)).
4. Μόνο το αμινοξύ ιστιδίνη δεν μπορεί να αποδομηθεί μέσω αντιδράσεων του Stickland.
5. Συνήθως ένα ποσοστό γύρω στο 10% των συνολικών αμινοξέων αποδομούνται λόγω αποσυνδεδεμένης οξείδωσης, που οφείλεται στην ύπαρξη ελλείμματος στους δέκτες ηλεκτρονίων. Αυτό οδηγεί στην παραγωγή υδρογόνου ή μυρμηκικού οξέος.

Δοθέντος του μίγματος των αμινοξέων από την πρωτεϊνική πηγή, μπορούν να προβλεφθούν οι στοιχειομετρικές παράμετροι των προϊόντων. Αυτά είναι κυρίως αλυσίδες των C₂, C₃, C₄, C₅, C₆ και κάποια κανονικά οργανικά οξέα με αρωματικές ενώσεις, CO₂, H₂, NH₃ και μειωμένη ποσότητα θείου. Τα αρωματικά αμινοξέα (φαινυλαλανίνη, τυροσίνη, τρυπτοφάνη), παράγουν αρωματικά οξέα που αντιπροσωπεύουν ένα μικρό κλάσμα του συνολικού COD. Αυτός είναι ο λόγος που τα αρωματικά καρβοξυλικά οξέα δεν περιλαμβάνονται στο ADM1. Η μη σύμφωνη με τον Stickland οξείδωση των αμινοξέων μπορεί να εμφανισθεί σε χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου ή μυρμηκικού οξέος, ή κάτω από θερμοφιλικές συνθήκες, όταν οι οξειδωτικές αντιδράσεις αποδίδουν συνήθως περισσότερο προπιονικό οξύ και λιγότερο οξικό και βουτυρικό οξύ, σε αντίθεση με τη ζύμωση των μονοσακχαριτών. Επειδή οι αντιδράσεις του Stickland δεν αναχαιτίζονται συνήθως από υδρογόνο, έχουν εξαιρεθεί οι αναχαιτιστικοί παράγοντες και η ρύθμιση του υδρογόνου.



Σχήμα A.3.2: Συνδεδεμένη χώνευση τύπου Stickland για την αλανίνη και τη γλυκίνη (Madigan et al. 2000).

A.3.5: ΣΥΝΤΡΟΦΙΚΗ ΟΞΙΚΟΓΕΝΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΜΕΘΑΝΟΓΕΝΕΣΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

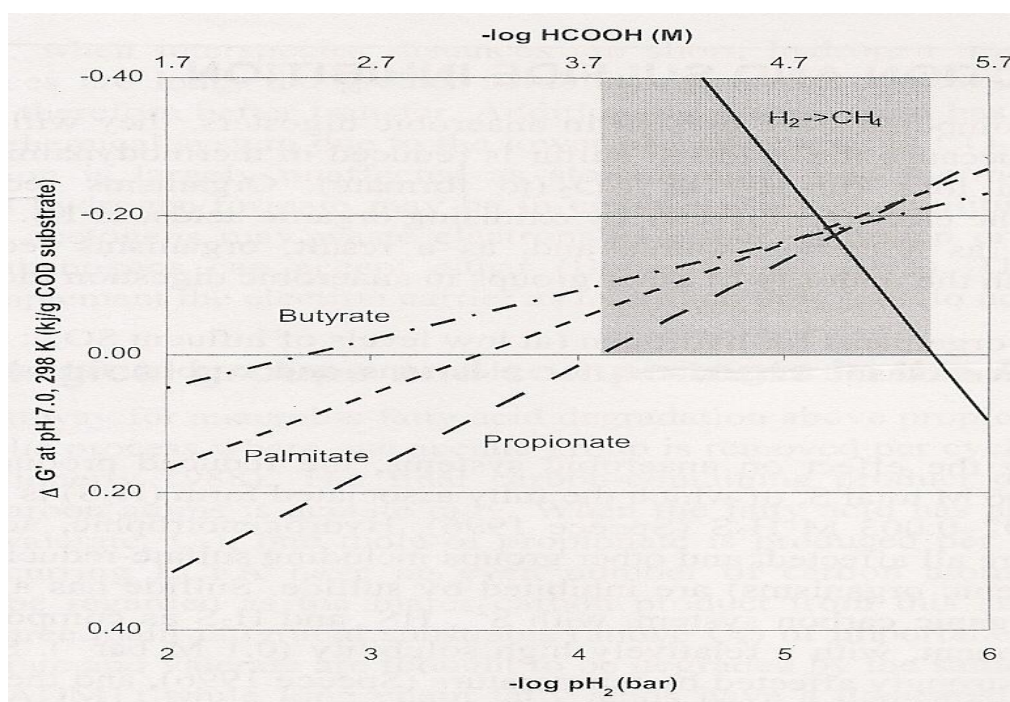
Η αποδόμηση των πιο σύνθετων οργανικών οξέων σε οξικό οξύ είναι ένα βήμα οξειδωσης, χωρίς εσωτερικό δέκτη ηλεκτρονίων. Για το λόγο αυτό, οι μικροοργανισμοί που οξειδώνουν το οργανικό οξύ (συνήθως τα βακτήρια), πρέπει να χρησιμοποιούν ένα πρόσθετο δέκτη ηλεκτρονίων όπως είναι τα ιόντα του υδρογόνου ή το διοξείδιο του άνθρακα για να παραχθεί αέριο υδρογόνο ή μυρμηκικό οξύ αντίστοιχα. Αυτοί οι φορείς ηλεκτρονίων πρέπει να διατηρούνται σε χαμηλή συγκέντρωση ώστε να είναι θερμοδυναμικά δυνατή η αντίδραση της οξειδωσης (**Σχήματα A.3.3 και A.3.4, Πίνακας A.3.4**). Το υδρογόνο και το μυρμηκικό οξύ καταναλώνονται από μεθανογόνους οργανισμούς.

Οι θερμοδυναμικές εξισώσεις για τις αντιδράσεις της συντροφικής οξικογένεσης και της υδρογονοτροφικής μεθανογένεσης είναι δυνατές μόνο σε ένα στενό εύρος των συγκεντρώσεων υδρογόνου και μυρμηκικού οξέος. Επηρεάζονται επίσης σε έναν μικρότερο βαθμό από τις συγκεντρώσεις του υποστρώματος και άλλων προϊόντων. Αυτό είναι σημαντικό για την μοντελοποίηση, αφού οι περιορισμοί θερμοδυναμικής φύσεως επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την παράμετρο για την αναχαίτιση του υδρογόνου, τους συντελεστές ημικορεσμού και τους συντελεστές παραγωγής. Οι περιορισμοί φαίνονται στο **Σχήμα A.3.3**, το οποίο δείχνει τη θερμοδυναμική απόδοση ($\Delta G'$) για τη μεθανογένεση και τις τρεις αντιδράσεις αναερόβιας οξείδωσης. Η σκιασμένη περιοχή υποδεικνύει τα σημεία στα οποία είναι ταυτόχρονα δυνατή η μεθανογένεση και η οξείδωση του προπιονικού οξέος.

Υπόστρωμα	Αντίδραση	ΔG^0	$\Delta G'$
H_2, HCO_3^-	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-2.12	-0.19
Προπιονικό οξύ	$CH_3CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + 3H_2 + CO_2$	0.68	-0.13
Βουτυρικό οξύ	$CH_3CH_2CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2$	0.30	-0.16
Παλμιτικό οξύ	$CH_3(CH_2)_{14}COOH + 14H_2O \rightarrow 8CH_3COOH + 14H_2$	0.55	-0.16

Πίνακας A.3.4: Θερμοδυναμική των αντιδράσεων για τους οργανισμούς που οξειδώνουν τα λιπαρά οξέα (Batstone et al., 2002).

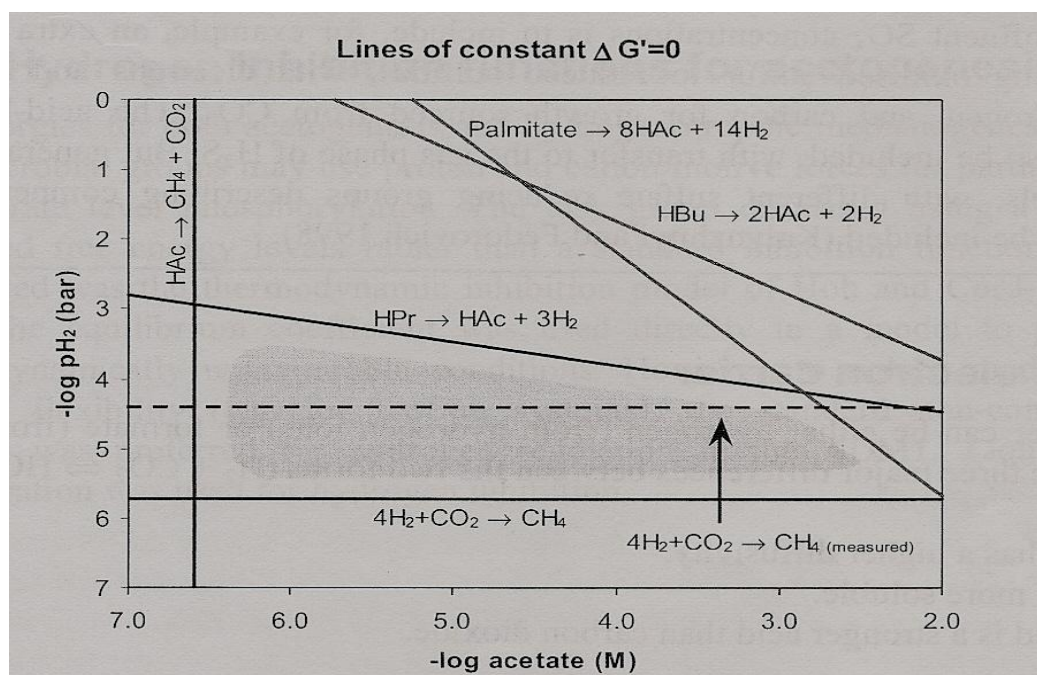
Η θερμοδυναμική απόδοση μετράται σε $kJ \cdot gCOD^{-1}$ και έχει υπολογιστεί για συνθήκες: $T=298K$, $pH=7$, $p_{H_2}=1 \cdot 10^{-5}$ bar, $p_{CH_4}=0.7$ bar, $HCO_3^-=0.1$ M και οργανικά οξέα= 1mM.



Σχήμα A.3.3: Τα $\Delta G'$ για τις αντιδράσεις του πίνακα 3.5 σε διαφορετικές μερικές πιέσεις του υδρογόνου (κάτω χ άξονας) και συγκεντρώσεις μυρμηκικού οξέος (πάνω χ άξονας). Εκτός από τις συγκεντρώσεις του υδρογόνου και του μυρμηκικού οξέος, υπάρχουν $0.1M HCO_3^-$ και $1 mM$ οργανικών οξέων όταν το pH είναι ίσο με 7. Η σκιασμένη επιφάνεια δείχνει την θεωρητική περιοχή που πραγματοποιείται η αντίδραση της συντροφικής οξικογένεσης από προπιονικό οξύ. Το πεντανοϊκό οξύ είναι από θερμοδυναμικής άποψης παρόμοιο με το βουτυρικό οξύ. Οι τιμές του ΔG^0 προέρχονται από τον Madigan (2000) και αυτές του $\Delta G'$ έχουν υπολογιστεί από τη σχέση: $\Delta G' = \Delta G^0 - R \cdot T \cdot \ln \frac{([C]^c \cdot [D]^d)}{([A]^a \cdot [B]^b)}$, για την αντίδραση $aA + bB \rightarrow cC + dD$ (Batstone et al., 2002).

Το **Σχήμα A.3.4** δείχνει επίσης τη σχετική σημασία των συγκεντρώσεων του οξικού οξέος και ως εκ τούτου, την οξικοτροφική μεθανογένεση η οποία γίνεται εις βάρος του οξικού οξέος (βλ. την κάθετη ευθεία στα αριστερά του σχήματος). Τονίζονται οι γραμμές μηδενικού $\Delta G'$ για διαφορετικές συγκεντρώσεις οξικού οξέος και υδρογόνου. Η σκιασμένη περιοχή δείχνει το διάστημα στο οποίο και οι πέντε αντιδράσεις είναι θεωρητικά εφικτές ταυτόχρονα. Οι αντιδράσεις είναι ταυτόχρονα εφικτές για περισσότερο από 5 τάξεις μεγέθους του οξικού οξέος, αλλά μόνο για 2.5 τάξεις μεγέθους του υδρογόνου. Επιπλέον, στο σχήμα φαίνεται το μετρηθέν κατώτατο όριο για τη μεθανογένεση (Cord-Ruwisch et al., 1988). Αυτό θα μπορούσε να μειώσει το διαθέσιμο διάστημα για την αντίδραση στο μισό, ή και περισσότερο

(η περιοχή που βρίσκεται πάνω από τη διακεκομμένη γραμμή). Αν οι άλλες αντιδράσεις είχαν παρόμοιους περιορισμούς, θα ήταν διαθέσιμο μόνο ένα πολύ μικρό εύρος για τα επίπεδα του οξικού οξέος και του υδρογόνου.



Σχήμα A.3.4: Οι γραμμές δείχνουν τα σημεία όπου τα $\Delta G'$ (σε θερμοκρασία 298K) είναι μηδενικά, για πέντε αντιδράσεις, και με παρόμοιες υποθέσεις με αυτές που περιγράφονται και για το Σχήμα A.3.3 (εκτός από τη συγκέντρωση του οξικού οξέος). Το σκιασμένο τμήμα δείχνει τις περιοχές, όπου είναι δυνατές όλες οι αντιδράσεις. Το μετρημένο κατώτατο όριο για τη χρήση του υδρογόνου και η αντίστοιχη διακεκομμένη γραμμή, βασίζονται στους Cord-Ruwisch et al. (1998) (Batstone et al., 2002).

ΜΕΙΩΣΗ ΤΟΥ ΘΕΙΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΗ ΣΟΥΛΦΙΔΙΩΝ

Όταν οι οξειδωμένες ενώσεις του θείου είναι παρούσες στους αναερόβιους χωνευτές, μειώνονται σε S^{2-} . Αυτό συμβαίνει επειδή το οξειδωμένο θείο μειώνεται σε θερμοδυναμικές και κινητικές αναφορές σε ιόντα υδρογόνου ή CO_2 . Οι μικροοργανισμοί που αποδομούν τις ενώσεις του θείου μπορούν να αποσπάσουν τα ηλεκτρόνια με άμεσο τρόπο από οξειδωτικά οργανικά οξέα ή από το H_2 . Επιπρόσθετα, τα οργανικά οξέα χρησιμοποιούνται ως πηγή άνθρακα, και ως εκ τούτου, οι μικροοργανισμοί που αποδομούν τις ενώσεις του θείου ανταγωνίζονται με το μεγαλύτερο μέρος των υπολοίπων μικροοργανισμών στην αναερόβια χώνευση, συμπεριλαμβανομένων των:

1. Υδρογονοτροφικών μικροοργανισμών για το υδρογόνο (σε χαμηλά επίπεδα εισρέοντος SO_x)
2. Οξικογόνους και οξικοτροφικούς μικροοργανισμούς για ηλεκτρόνια και άνθρακα (σε μεσαία επίπεδα εισρέοντος SO_x).

Περιπλέκοντας περαιτέρω τα αποτελέσματα στα αναερόβια συστήματα, τα σουλφίδια είναι αναχαιτιστικά σε 0.003-0.06 M συνολικού S, από το οποίο η πλήρως συσχετισμένη μορφή (H_2S) είναι ο περιοριστικός παράγοντας, στα επίπεδα του

0.002-0.003 M H_2S (Spreese 1996). Επηρεάζονται όλοι οι υδρογονοτροφικοί, οξικογόνοι και οξικοτροφικοί μικροοργανισμοί, καθώς και άλλα είδη μικροοργανισμών, όπως οι μικροοργανισμοί που αποδομούν το θειικό οξύ (εκτός ίσως από τους οξειδωτικούς οργανισμούς) και αναχαιτίζονται από τα σουλφίδια. Τα σουλφίδια έχουν ένα παρόμοιο σύστημα οξέος/βάσεως με το σύστημα του ανόργανου άνθρακα, με συστατικά τα S^{2-} , HS^- και H_2S . Το H_2S είναι ένα συστατικό της αέριας φάσης, με σχετικά υψηλή διαλυτότητα ($0.1 M \cdot bar^{-1}$). Η διαλυτότητα και οι συντελεστές οξείδωσης επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία (Spreese 1996), και οι σχέσεις αυτές περιγράφονται ικανοποιητικά από την εξίσωση του van't Hoff.

Όλες οι αναερόβιες διεργασίες που προσομοιώνονται από το ADM1, βιολογικές και φυσικοχημικές, εκτός ενδεχομένως από τη διάσπαση και την υδρόλυση, επηρεάζονται είτε από τον ανταγωνισμό για το υπόστρωμα και την αναχαιτίση από το H_2S είτε από τις αντιδράσεις οξέος/βάσης και την μεταφορά μάζας μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης του H_2S . Το σύστημα αποδόμησης του θειικού οξέος δεν συμπεριλήφθηκε στο ADM1 εξαιτίας της πολυπλοκότητάς του. Για το λόγο αυτό, το μοντέλο δεν είναι ικανό να μοντελοποιήσει συστήματα με χαμηλές προς ενδιάμεσες ποσότητες σουλφιδίων ($>0.002 M$ εισροή SO_x). Η απλούστερη μέθοδος για την τροποποίηση του μοντέλου ώστε να ενσωματωθεί η αποδόμηση του θειικού οξέος σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις εισρεόντων SO_x είναι να συμπεριλάβει μια επιπλέον ομάδα μικροοργανισμών οι οποίοι αποδομούν το οξειδωμένο θείο για την μείωση των σουλφιδίων, με πηγές ηλεκτρονίων και υδρογόνου που προέρχονται από το υδρογόνο, και άνθρακα για την ανάπτυξη που προέρχεται από το CO_2 . Θα έπρεπε να συμπεριληφθεί και το ζεύγος οξέος/βάσης HS^-/H_2S με μεταφορά μάζας στην αέρια φάση του H_2S . Πρέπει να συμπεριληφθούν πιο σύνθετα μοντέλα, με διαφορετικές ομάδες μικροοργανισμών που αποδομούν το θειικό οξύ που περιγράφουν τον ανταγωνισμό για τα οργανικά οξέα (Kalyuzhnyi και Fedorovich 1998).

A.3.5.1: Μορφή των φορέων ηλεκτρονίων

Ο φορέας του ηλεκτρονίου μπορεί να είναι είτε υδρογόνο (από ιόντα του υδρογόνου), είτε μυρμηκικό οξύ (από διοξείδιο του άνθρακα). Υπάρχουν τρεις βασικές διαφορές μεταξύ των δύο αυτών μορφών:

1. Το ηλεκτρόνιο έχει υψηλότερη διάχυση.
2. Το μυρμηκικό ιόν είναι πιο διαλυτό.
3. Το μυρμηκικό οξύ είναι πιο ισχυρό από το διοξείδιο του άνθρακα.

Για τον λόγο αυτό, όταν οι αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων είναι μικρές η μεταφορά του υδρογόνου θα είναι ταχύτερη και όταν οι αποστάσεις είναι μεγάλες, η μεγαλύτερη διαλυτότητα του μυρμηκικού ιόντος επιτρέπει μια μεγαλύτερη κλίση στη συγκέντρωση και επομένως, καλύτερη μεταφορά μάζας. Επιπροσθέτως, το μυρμηκικό οξύ έχει διαφορετική επιρροή στο φυσικοχημικό σύστημα λόγω του χαμηλότερου pK_a σε σύγκριση με το CO_2 . Εκτός αυτού, η εκτέλεση του μοντέλου μένει σε μεγάλο βαθμό ανεπηρέαστη, αφού η στοιχειομετρία και η θερμοδυναμική είναι πρακτικά ίδια και το υδρογόνο ή το μυρμηκικό ιόν μπορεί να είναι σε

ισορροπία με τη βοήθεια των ενζύμων (*Thiele και Zeikus, 1988*). Επίσης, τα οξικογόνα μπορούν να δίνουν ηλεκτρόνια, καθώς είτε το υδρογόνο είτε το μυρμηκικό ιόν και τα υδρογονοτροφικά μεθανογόνα τα αποδέχονται (*Boone et al., 1993*). Για αυτό το λόγο, το μοντέλο έλαβε υπόψη το υδρογόνο ως μόνο φορέα ηλεκτρονίων, χωρίς να συμπεριλάβει το μυρμηκικό ιόν.

A.3.5.2: Βιολογικοί μικροοργανισμοί και συστατικά στο ADM1

Η κύρια οδός για την αναερόβια διάσπαση των λιπαρών οξέων σε προπιονικό ιόν (C_3) είναι η β -οξειδωση. Αυτή είναι μια κυκλική διεργασία όπου μία ομάδα οξικού οξέος απομακρύνεται σε κάθε κύκλο, με ρυθμό της τάξης του $1/3$ του ATP (*Finnerty, 1988*). Το τελικό προϊόν των λιπαρών οξέων που περιέχει άνθρακα, με ζυγό αριθμό ατόμων του άνθρακα είναι μόνο το οξικό οξύ. Όταν το λιπαρό οξύ έχει περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα (όπως το πεντανοϊκό, C_5), παράγεται ένα mole προπιονικού ιόντος για κάθε mole υποστρώματος. Τα LCFA που εμφανίζονται πιο συχνά με φυσιολογικό τρόπο έχουν ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα (*Gunstone 1996*) και το οξικό οξύ μπορεί να θεωρηθεί ως το κύριο προϊόν του άνθρακα από το υπόστρωμα αυτό. Το μοντέλο λαμβάνει υπόψη του ως σημαντικά τρία κύρια υποστρώματα από λιπαρά οξέα (από C_4 και πάνω): Το βουτυρικό οξύ, το πεντανοϊκό οξύ και τα LCFA. Το βουτυρικό και το πεντανοϊκό οξύ θεωρείται ότι αποδομούνται από τους ίδιους μικροοργανισμούς (που περιλαμβάνονται ως τέτοιοι στο ADM1), ενώ για τα LCFA υπάρχει ένα συγκεκριμένο είδος μικροοργανισμών, λόγω των δυσκολιών στην μεταφορά μάζας και τα διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των πολύ μεγάλων μορίων. Για αυτό το λόγο, προτείνονται τρεις οξικογόνες ομάδες βακτηρίων: Για το προπιονικό οξύ, για το βουτυρικό και το πεντανοϊκό οξύ, καθώς και για τα LCFA ($>C_5$). Μια επιπλέον ομάδα μικροοργανισμών αφορά στην υδρογονοτροφική μεθανογένεση. Η αυτοοξικογένεση και η μείωση του θειικού οξέος είναι επίσης σημαντικοί πιθανοί παράγοντες για την μείωση του υδρογόνου, ειδικά κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες, αλλά δεν έχουν συμπεριληφθεί στο ADM1.

A.3.5.3: Αναχαιτιστικοί παράγοντες του υδρογόνου για την οξικογένεση

Οι ελεύθερες ενέργειες για την οξικογένεση και την υδρογονοτροφική μεθανογένεση έχουν πολύ χαμηλές τιμές, και όλες οι ομάδες των βιολογικών μικροοργανισμών δύνανται να χρησιμοποιήσουν κινητήριες δυνάμεις πρωτονίων ή κατιόντων για μερικές αποδόσεις, σε αντίθεση με το επίπεδο της φωσφορυλίωσης του υποστρώματος. Συζητήθηκε η χρήση μειωμένης τιμής για την απόδοση σε μικρότερα επίπεδα ελεύθερης ενέργειας, αντί μίας σταθερής εξίσωσης αναχαίτισης. Μια άλλη συνάρτηση που ελήφθη υπόψη ήταν το μοντέλο της θερμοδυναμικής αναχαίτισης των *Hoh και Cord-Ruwisch (1996)*, στις οποίες ο συντελεστής της ισορροπίας χρησιμοποιήθηκε κατευθείαν στο μοντέλο για να εμποδιστεί η αντίδραση σε δυσμενείς θερμοδυναμικές συνθήκες. Παρόλα αυτά, στο ADM1 προτιμήθηκε η σταθερή μη-ανταγωνιστική συνάρτηση αναχαίτισης για τη ρύθμιση του υδρογόνου, ώστε να απλουστευθεί το μοντέλο και να αυξηθεί η ευελιξία του. Για την αναχαίτιση του υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε η συγκέντρωσή του στην υγρή φάση.

Η συντροφική παραγωγή του υδρογόνου και η κατανάλωση των μικροοργανισμών είναι συχνά κοντά τοποθετημένες και αρκετά διακριτές (*Harmsen et al.*, 1996). Λόγω των ορίων στη διάχυση, αυτοί οι συντροφικοί μικροοργανισμοί μπορεί να ρυθμίζουν τοπικά το υδρογόνο. Το διαχυθέν υγρό και οι μετρήσεις των αερίων συγκεντρώσεων του υδρογόνου ή του μυρμηκικού ιόντος, μπορεί να μην αντανακλούν άμεσα τις συγκεντρώσεις μεταξύ των συντροφικών ομάδων. Οι αρχικές δοκιμές του μοντέλου βρήκαν ότι οι συγκεντρώσεις του αναχαιτιστικού υδρογόνου ήταν $1 \cdot 10^{-6}$ kgCOD $\cdot$ m $^{-3}$ στο υγρό, ή $7 \cdot 10^{-5}$ bar στο αέριο για το προπιονικό οξύ, και $3.5 \cdot 10^{-6}$ kgCOD $\cdot$ m $^{-3}$ και $2 \cdot 10^{-4}$ bar αντίστοιχα, για βουτυρικό και πεντανοϊκό οξύ (50% αναχαιτίση σε αυτά τα επίπεδα, με υποτιθέμενη ισορροπία υγρής-αέριας φάσης). Άλλες μελέτες στα συστήματα βιοφίλμ (*Costello et al.* 1991, *Romli et al.* 1995) έχουν υπολογίσει αναχαιτιστικούς παράγοντες του υδρογόνου μια τάξη πάνω από το αναχαιτιστικό στάδιο. Άλλοι παράγοντες, όπως είναι η συγκέντρωση του υποστρώματος, η συγκέντρωση του οξικού οξέος, το pH, τα επίπεδα των κατιόντων και τα ανίσχυρα οξέα θα μπορούσαν επίσης να μειώσουν τα θερμοδυναμικά επίπεδα της αναχαιτίσης, αυξάνοντας τις απαιτήσεις για την ενεργειακή συντήρηση.

ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΝΙΤΡΙΚΩΝ

Η ανόμοια μείωση των νιτρικών αλάτων, μια μορφή αναερόβιας αναπνοής, είναι η αποδόμηση του NO_3^- σε NO_2^- , NO και N_2 . Καθώς η παραγωγή των αέριων ενώσεων του αζώτου οδηγεί στη μείωση της συγκέντρωσης του αζώτου στην υγρή φάση, η διεργασία αυτή καλείται επίσης απονιτροποίηση. Μια ποικιλία από προαιρετικά προκαρυωτικά βακτήρια εκτελεί ανόμοια μείωση του νιτρικού άλατος, ενώ τα περισσότερα από αυτά ανήκουν στα πρωτεοβακτήρια (*Madigan et al.*, 2000). Ένα πλήθος από υποχρεωτικά αναερόβια, προαιρετικά αναερόβια και μικροαερόφιλα βακτήρια εκτελούν ανόμοια μείωση του νιτρικού άλατος σε NH_4^+ , κυρίως σε περιβάλλον πλούσιο σε άνθρακα και φτωχό σε δέκτες ηλεκτρονίων (*Tiedje* 1988). Οι οργανοτροφικοί απονιτροποιητές μπορούν να χρησιμοποιήσουν ένα μεγάλο εύρος από φυσικά οργανικά υποστρώματα όπως είναι οι πηγές του άνθρακα και των ηλεκτρονίων, ενώ έχει επίσης βρεθεί ότι αποδομούν αρκετές ανθρωπογενείς ενώσεις (όπως οι φαινόλες και οι βενζοϊκές ενώσεις). Επιπροσθέτως, αρκετά απονιτροποιητικά βακτήρια μπορούν να αναπτυχθούν μέσω της ζύμωσης. Αν και μικρότερης σημασίας για τα συστήματα διαχείρισης, υπάρχουν οι λιθοτροφικοί απονιτροποιητές, οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιήσουν τα H_2 , S^0 και το H_2S ως δότες ηλεκτρονίων, καθώς και οι φωτοτροφικοί απονιτροποιητές. Σε ανοξικές ενώσεις, η αναερόβια οξειδωση της αμμωνίας, στην οποία το NO_2^- αποδομείται σε N_2 με χρήση του NH_4^+ ως δότη των ηλεκτρονίων, καταλύεται από συγκεκριμένους αυτοτροφικούς μικροοργανισμούς (*Kuenen και Jetten* 2001). Η εμφάνιση αυτής της διεργασίας στα μεθανογόνα συστήματα δεν έχει καταγραφεί πλήρως.

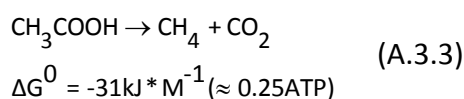
Στο γενικό πλαίσιο της ζύμωσης της οργανικής ύλης σε ένα συνολικό μεθανογόνο σύστημα, η μείωση των νιτρικών αλάτων μπορεί να έχει τα ακόλουθα αποτελέσματα:

1. Διοχέτευση των ισοδύναμων των ηλεκτρονίων (*eeq*) μακριά από την μεθανογένεση, που οδηγεί σε συνολική μείωση στην παραγωγή μεθανίου. Η αποδόμηση ενός *mole* NO_3^- σε N_2 απαιτεί 5 *eeq*, όταν η μείωση σε NH_4^+ απαιτεί 8 *eeq*.
2. Μείωση στο περιεχόμενο του βιοαερίου σε μεθάνιο ως το αποτέλεσμα της παραγωγής του N_2 και επιπρόσθετου CO_2 (που προέρχεται από την οξείδωση του δότη του ηλεκτρονίου και την απονιτροποίηση), όπως επίσης της παραγωγή NH_4^+ και αλκαλικότητας.
3. Ανταγωνισμό με άλλες ομάδες μικροοργανισμών για τα ίδια υποστρώματα. Για παράδειγμα, οι απονιτροποιητές θα ανταγωνισθούν με τους μεθανογόνους για το οξικό οξύ και το H_2 .
4. Αναχαίτιση της μεθανογένεσης από οξείδια του αζώτου, όπως το NO_3^- , το NO_2^- και το N_2O (Klueber και Conrad 1998, Percheron et al. 1999).

Με βάση τα ανωτέρω, σε ένα συνολικό σύστημα μεθανογένεσης, η μείωση του νιτρικού άλατος μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στη ροή του άνθρακα και των ηλεκτρονίων, τον μικροβιακό ανταγωνισμό, την μικροβιακή αναχαίτιση και τη σύνθεση των αερίων. Τέτοιες αντιδράσεις, θεωρήθηκαν υπερβολικά σύνθετες για να συμπεριληφθούν στο ADM1. Η πρόσθεση της μείωσης των νιτρικών στο μοντέλο, θα απαιτούσε την ύπαρξη ενός μικροβιακού πληθυσμού (απονιτροποιητές), με τις αντίστοιχες κινητικές παραμέτρους για την κατανάλωση του υποστρώματος (οργανικές ενώσεις και NO_3^-), συναρτήσεις για τη στεγανοποίηση του συνολικού αποδομήσιμου υποστρώματος ανάμεσα στους ενζυματικούς/μεθανογενικούς και απονιτροποιητικούς πληθυσμούς, τις συναρτήσεις αναχαίτισης κτλ. Αν και αρκετά από τα βήματα θα μπορούσαν να ρυθμιστούν λαμβάνοντας υπόψη τα θερμοδυναμικά μεγέθη (πχ την ελεύθερη ενέργεια), τα πειραματικά και ιδίως τα κινητικά δεδομένα είναι απαραίτητα για την πιο λογική αναπαράσταση της ταυτόχρονης μείωσης του νιτρικού άλατος και της μεθανογένεσης.

A.3.6: ΟΞΙΚΟΤΡΟΦΙΚΗ ΜΕΘΑΝΟΓΕΝΕΣΗ

Στο κύριο βήμα της μεθανογένεσης, το οξικό οξύ διαχωρίζεται για να σχηματίσει μεθάνιο και CO_2 (**Εξίσωση A.3.3**)



Δύο γένη μικροοργανισμών χρησιμοποιούν οξικό οξύ για την παραγωγή μεθανίου (Madigan et al., 2000). Για τιμές οξικού οξέος πάνω από 10^{-3} M κυριαρχεί η Methanosarcina, ενώ η Methanosaeta κυριαρχεί για κάτω από αυτό το επίπεδο (Zinder 1993). Η Methanosaeta μπορεί να έχει χαμηλότερες αποδόσεις, υψηλότερες τιμές του συντελεστή k_m , χαμηλότερες τιμές του συντελεστή K_s και είναι πιο ευαίσθητη στις αλλαγές του pH (Schmidt και Ahring 1996) σε σύγκριση με τη Methanosarcina. Η Methanosaeta χρησιμοποιεί δύο μοντέλα του ATP για να βοηθήσει την ενεργοποίηση ενός *mole* οξικού οξέος (σε χαμηλές συγκεντρώσεις), όταν η Methanosarcina χρησιμοποιεί μόλις ένα (σε υψηλότερες συγκεντρώσεις οξικού οξέος). Για το λόγο αυτό, η Methanosarcina έχει ένα μεγαλύτερο ρυθμό

ανάπτυξης, ενώ η *Methanosaeta* χρειάζεται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για την κράτηση των στερεών, αλλά μπορεί να λειτουργήσει σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις οξικού οξέος.

Η παρουσία των δύο διαφορετικών μικροοργανισμών στους αναερόβιους χωνευτές είναι συχνά αλληλοαναιρούμενη με τη *Methanosaeta* που βρίσκεται συχνά σε συστήματα υψηλής απόδοσης (βιοφίλμ, *Harmsen et al.* 1996, *Sekiguchi et al.* 1999) και τη *Methanosarcina* που βρίσκεται σε στερεούς χωνευτές (*Mladenovska και Ahring*, 2000). Λόγω του αποκλειστικού χαρακτήρα του συστήματος, προτείνεται η χρήση μιας ομάδας οξικοτροφικών μεθανογόνων με διαφορετικές κινητικές και αναχαιτιστικές παραμέτρους, σε εξάρτηση με την εφαρμογή και τις πειραματικές παρατηρήσεις.

A.3.7: ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΗ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ

Ο *Speece* (1996) ορίζει ως «τοξικότητα» τις δυσμενείς επιπτώσεις (όχι απαραίτητα θανατηφόρες) στον μεταβολισμό των βακτηρίων και ως «αναχαίτιση» την απομείωση της βακτηριακής λειτουργίας.

Ο όρος «βακτηριακός» θα έπρεπε να επεκταθεί στο «βιολογικός», το οποίο περιλαμβάνει άλλους μικροοργανισμούς (*archaea*, ευκαρυωτικούς) και εξωκυτταρικά ένζυμα. Προέκυψαν οι παρακάτω ορισμοί:

Βιοκτόνα αναστολή: Αντιδραστική τοξικότητα, συνήθως μη αναστρέψιμη, για παράδειγμα από LCFA, απορρυπαντικά, αλδεϋδες, αζωτούχες ενώσεις, κυανιούχα, αζίδες, αντιβιοτικά και ηλεκτρονιόφιλα: Ορίζονται από τον *Speece* (1996) ως «τοξικότητα».

Βιοστατική αναστολή: Μη αντιδραστική τοξικότητα, συνήθως αναστρέψιμη, για παράδειγμα η αναχαίτιση των προϊόντων, αναχαίτιση των ασθενών ζευγών οξέος/βάσεως (συμπεριλαμβανομένων των VFA, NH_3 και H_2S), αναχαίτιση του pH, αναχαίτιση των κατιόντων και οτιδήποτε άλλο το οποίο καταστρέφει την ομοιόσταση. Αυτό ορίζεται ως «αναχαίτιση»

Οι μορφές της αναχαίτισης θα μπορούσαν να χωριστούν περαιτέρω σε αυτές που επηρεάζουν συγκεκριμένους στόχους (για παράδειγμα απορρυπαντικά πάνω σε μεμβράνες κυττάρων) και σε αυτά που επηρεάζουν τη κινητική και τη λειτουργία των κυττάρων συνολικά (για παράδειγμα την αναχαίτιση από το pH).

Ο διαχωρισμός της βιοκτόνας από τη βιοστατική αναστολή είναι σημαντικός για την μοντελοποίηση, διότι η πρώτη περιγράφει κυρίως το ρυθμό διάσπασης της βιομάζας, ενώ η δεύτερη περιγράφει τις κινητικές εξισώσεις για την κατανάλωση του υποστρώματος και την ανάπτυξη της βιομάζας (μέγιστη κατανάλωση, ρυθμός, σταθερές ημικορεσμού). Η βιοστατική αναστολή συμπεριλαμβάνει όλες τις μορφές αναχαίτισης που περιλαμβάνονται στο ADM1, είναι κύριας σημασίας για την αναερόβια επεξεργασία και είναι κυρίως ένα αποτέλεσμα των χαμηλών αποδόσεων στους αναερόβιους μικροοργανισμούς. Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί που έχουν απόδοση ATP μικρότερη από 1 mole ανά mole υποστρώματος ή ανά κύκλο

αντίδρασης, χρησιμοποιούν τις κινητήριες δυνάμεις των ανιόντων ή των κατιόντων για τον αναβολισμό, παρά για τη φωσφορυλίωση στο επίπεδο του υποστρώματος (Schink 1997). Αυτό ισχύει για μεθανογόνα archaea (Ferry 1993) και πτητικά λιπαρά οξέα (VFA) που είναι οξειδώνονται από μικροοργανισμούς (Kleerebezem και Stams 2000). Τα ασθενή οξέα και βάσεις σε ελεύθερη (μη ιοντική) μορφή, μπορούν να περάσουν μέσω της μεμβράνης των κυττάρων και να διαλυθούν, κάτι το οποίο διαταράσσει την κινητήρια δύναμη των πρωτονίων και την ομοιόσταση (Henderson 1971). Σε επίπεδα ιόντων και pH μακριά από το ιδανικό, οι μικροοργανισμοί πρέπει να καταναλώσουν περισσότερη ενέργεια για να διατηρήσουν την ομοιόσταση, παρά για τον μεταβολισμό τους. Για αυτό το λόγο, ενώ η πρόσληψη του προϊόντος μπορεί να μεταβληθεί ελάχιστα, η απόδοση μειώνεται. Αυτό ανακαλύφθηκε από τον Pirt (1965), ο οποίος πρότεινε ένα συντελεστή διατήρησης ανεξάρτητο της ανάπτυξης της βιομάζας. Η αυξημένη ενέργεια χρησιμοποιεί για τα όρια της διατήρησης την διαθέσιμη ενέργεια για την ανάπτυξη και, συνεπώς, την απόδοση της βιομάζας. Η δυνατότητα να περιληφθούν οι διαφορετικές μορφές των κινητικών εξισώσεων ήταν ένας από τους λόγους για τους οποίους επιλέχθηκε μία κινητική εξίσωση συσχετισμένη με την πρόσληψη του υποστρώματος παρά με την ανάπτυξη της βιομάζας, όπως χρησιμοποιείται στα αερόβια μοντέλα βιολογικών διεργασιών (για παράδειγμα, μοντέλο ενεργοποιημένης ιλύος No.1, ASM1).

ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΗ ΑΣΘΕΝΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΒΑΣΕΩΝ

Η αναχαίτιση των ελεύθερων οξέων και βάσεων είναι η διατάραξη της ομοιόστασης των κυττάρων από τις αλλαγές στο pH, που προκαλείται από την παθητική μεταφορά του ελεύθερου οξέος ή της βάσης κατά μήκος της μεμβράνης του κυττάρου και την ταυτόχρονη διάλυση (Henderson 1971). Επειδή το σχετικό πλήθος των ελεύθερων οξέων ή βάσεων (σε σχέση με το αντίστοιχο των ιόντων) είναι στενά εξαρτώμενο από το pH, η αναχαίτιση είναι επίσης εξαρτώμενη από το pH και οι εμπειρικές συναρτήσεις αναχαίτισης εξαιτίας του pH μπορεί να περιλαμβάνουν το σωρευτικό αποτέλεσμα της αναχαίτισης των ελεύθερων οξέων ή βάσεων. Η αναχαίτιση του ελεύθερου οξέος ή βάσης είναι ιδιαίτερα σημαντική για τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούν το υπόστρωμα για την παραγωγή αντιδράσεων με χαμηλή απόδοση ενέργειας, ή χρησιμοποιούν τις κινητήριες δυνάμεις των πρωτονίων, όπως για παράδειγμα οι μικροοργανισμοί που οξειδώνουν το προπιονικό ιόν και το θουτυρικό και το πεντανοϊκό ιόν, και οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί, υδρογονοτροφικοί και οξικοτροφικοί. Οι ακόλουθες ενώσεις είναι σημαντικές ως αναχαιτιστικές χημικές ενώσεις των ελεύθερων οξέων και βάσεων (όλες οι τιμές της σταθεράς pK_a για θερμοκρασία 298 K):

1. Τα ελεύθερα οργανικά οξέα (HAc , HPr , HBu , HVa), που είναι τα κύρια προκαταρκτικά βήματα για τιμές του pK_a μεταξύ 4.7 και 4.9. Περιλαμβάνεται κυρίως στα μοντέλα ως αναχαίτιση του οξικού οξέος.
2. Η ελεύθερη αμμωνία (NH_3), που είναι η κύρια ελεύθερη βάση σε αναερόβιους χωνευτές με τιμή του pK_a ίση με 9.25. Η αναχαιτιστική συνάρτηση περιλαμβάνεται στο ADM1 για μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούν το οξικό οξύ.
3. Τα σουλφίδια του υδρογόνου (H_2S): Ενώ είναι γνωστό ότι η ελεύθερη μορφή του H_2S είναι αρκετά πιο περιοριστική σε σχέση με το HS^- ή το S^{2-} (Spreese

1996), τιμή pK_a περί το 7.05 υποδεικνύει τις ρυθμίσεις των ελευθέρων οξέων αντί να διαταράσσει την ομοιόσταση.

Για το λόγο αυτό, τα ελεύθερα οξέα (συνδεδεμένα οργανικά οξέα, H_2S) προκαλούν αναχαίτιση σε χαμηλότερες τιμές του pH , και οι ελεύθερες βάσεις προκαλούν αναχαίτιση σε υψηλότερες τιμές του pH (NH_3). Οι οργανισμοί που επηρεάζονται περισσότερο από την αναχαίτιση των ελευθέρων οξέων και των ελευθέρων βάσεων είναι (σε σειρά επιρροής) τα οξικοτροφικά μεθανογόνα βακτήρια, τα υδρογονοτροφικά μεθανογόνα βακτήρια και οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί. Οι δύο τελευταίοι βρίσκονται σε συντροφικές ομάδες και μείωση στην ενεργητικότητα των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων θα προκαλέσει μια φαινομενική μείωση στη δραστηριότητα των οργανικών οξειδωτικών μικροοργανισμών, λόγω της συσσώρευσης του υδρογόνου και του μυρμηκικού οξέος.

Στο ADM1, τα αποτελέσματα της αναχαίτισης από ελεύθερα οργανικά οξέα συμπεριλαμβάνονται σε μεγάλο βαθμό στην εμπειρική συνάρτηση του pH , ενώ η αναχαίτιση της αμμωνίας περιλαμβάνεται είτε στην εμπειρική αναχαίτιση λόγω υψηλού ή χαμηλού pH είτε στην αναχαιτιστική συνάρτηση της ελεύθερης αμμωνίας. Η αναχαίτιση του H_2S δεν συμπεριλαμβάνεται, επειδή δεν συμπεριλαμβάνεται και η αναχαίτιση του θειικού άλατος. Δεν συμπεριλήφθηκε η αναχαίτιση από ελεύθερα οξέα. Παρόλα αυτά, καθώς η αναχαίτιση εξαρτάται από τη συγκέντρωση των οξέων όπως και το pH , είναι επόμενο να συμπεριλάβουμε και την αναχαίτιση από τα ελεύθερα οργανικά οξέα όταν η συγκέντρωση των ελευθέρων οργανικών οξέων και το pH παρουσιάζουν διακύμανση. Επειδή η αναχαίτιση είναι πιθανότερο να εμφανιστεί λόγω της διατάραξης της ομοιόστασης παρά λόγω της μείωσης της δραστηριότητας ή της αύξησης της φθοράς των κυττάρων, η πιο κατάλληλη συνάρτηση θα πρέπει να είναι η αναχαίτιση μέσω της μειωμένης απόδοσης (βλέπε **Πίνακα A.3.5**), παρά ως μειωμένος ρυθμός της πρόσληψης μέσω της μη ανταγωνιστικής αναχαίτισης.

A.3.7.1: Μοντελοποίηση της αναχαίτισης

Ελήφθησαν υπόψη διάφοροι μηχανισμοί αναχαίτισης, όπως η χρήση των συντελεστών συντήρησης ως μια συνάρτηση του αναχαιτιστικού παράγοντα στον εξαρτώμενο από τη συντήρηση ρυθμό των κινητικών εξισώσεων, όπως προτάθηκε από τους *Beefink et al.* (1990) οι οποίοι βασίστηκαν στη δουλειά του *Pirt* (1965). Η προσέγγιση αυτή, αν και σωστή, θεωρήθηκε υπερβολικά σύνθετη και διαφορετική από τις κινητικές εξισώσεις του Monod που χρησιμοποιούνται συνήθως. Οι κινητικές εξισώσεις αναχαίτισης που ελήφθησαν υπόψη από την ομάδα εργασίας είναι (**Πίνακας A.3.5**):

1) Αντιστρεπτές μορφές, όπως προτάθηκαν από τον *Lehninger* (1975). Από αυτές χρησιμοποιήθηκαν εκτενώς εκείνες που αντιστοιχούν στην ανταγωνιστική αναχαίτιση. 2) Άμεση επίδραση του αναχαιτιστικού παράγοντα στην μικροβιακή απόδοση και διάσπαση (αν και σημαντική, δεν χρησιμοποιείται στο ADM1). 3) Δύο εμπειρικές μορφές που χρησιμοποιούνται για την αναχαίτιση του pH (*Angelidaki et al.* 1993, *Ramsay* 1997). 4) Ανταγωνιστική πρόσληψη (η οποία δεν είναι αναχαίτιση,

αλλά συμπεριλαμβάνεται για λόγους πληρότητας). 5) Οι κινητικές εξισώσεις του Monod για το δευτερογενές υπόστρωμα, οι οποίες είναι απαραίτητες για την περιγραφή της μείωσης της ανάπτυξης όταν το άζωτο είναι περιορισμένο (συμπεριλαμβάνεται εδώ επίσης λόγω πληρότητας). Πιο εκτενείς παρουσιάσεις της κινητικής της αναχαίτισης, αλλά και της πρόσληψης και της ανάπτυξης έγιναν από τους *Pavlostathis και Giraldo-Gomez* (1991), και από τον *Dochain* (1986). Επειδή οι μορφές της αναχαίτισης στην αναερόβια χώνευση ποικίλουν και είναι εκτεταμένες, παρουσιάζονται στην **Εξίσωση A.3.4** όπου είναι δυνατό να επιτραπεί, για την εύκολη αντικατάσταση ή πρόσθεση των όρων της αναχαίτισης.

$$\rho_j = \frac{k_m * S}{K_S + S} * X * I_1 * I_2 * \dots * I_n \quad (\text{A.3.4})$$

Το πρώτο τμήμα της ισότητας είναι η ανεμπόδιστη πρόσληψη σύμφωνα με τους τύπους του Monod, και τα $I_{1...n}=f(S_{1...n})$ είναι οι εξισώσεις της αναχαίτισης (βλέπε **Πίνακες A.3.1 και A.3.2**). Όπου αυτό δεν είναι εφικτό, επειδή η συνάρτηση της αναχαίτισης είναι αναπόσπαστη στην εξίσωση πρόσληψης, οι πλήρεις ισότητες της πρόσληψης φαίνονται στο **Πίνακα A.3.5**.

Η αναχαίτιση του pH είναι ένας συνδυασμός της διατάραξης της ομοιόστασης και της αυξημένης συγκέντρωσης των ασθενών οξέων σε χαμηλό pH, καθώς και της αναχαίτισης των ασθενών βάσεων σε υψηλό pH. Επηρεάζει όλους τους μικροοργανισμούς σε κάποιο βαθμό. Η αναχαίτιση του pH χρησιμοποιείται για όλες τις ενδοκυτταρικές διεργασίες στο ADM1 (I_{pH}), με διαφορετικές παραμέτρους για τα οξεογόνα και οξικογόνα, τα υδρογονοτροφικά μεθανογόνα και τα οξικοτροφικά μεθανογόνα (βλέπε **Κεφάλαιο A.6** για τις προτεινόμενες τιμές). Και οι δύο συναρτήσεις του pH στον **Πίνακα A.3.5** είναι χρήσιμες για εξισώσεις πρόσληψης, αφού η πρώτη μορφή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα που ρυθμίζονται σε μεγάλο βαθμό από αμμωνία ή άλλες βάσεις ($pH > 8$), και η δεύτερη παρουσιάζει μεγαλύτερη ευελιξία όταν πρόκειται να εμφανιστεί χαμηλή αναχαίτιση του pH, όπως για παράδειγμα στα συστήματα υδατανθράκων. Η αναχαίτιση της υδρόλυσης μπορεί να γίνει είτε σε χαμηλό είτε σε υψηλό pH και αυτό πιθανότητα προκαλείται από τη μερική μετουσίωση των ενζύμων. Ο *Boon* (1994) κατέδειξε το αποτέλεσμα της χώνευσης στη πρωτοβάθμια ιλύ και έδειξε ότι η ιδανική υδρόλυση γίνεται όταν το pH έχει την τιμή του 6.8, αλλά και για μικρές αλλαγές στο διάστημα μεταξύ 6.5 και 7.5. Η αναχαίτιση του pH στην υδρόλυση δεν συμπεριλαμβάνεται στο μοντέλο. Οι αντίστοιχες συναρτήσεις δίνονται από τους *Veeken et al.* (2000) και *Sanders* (2001).

Περιγραφή	Εξίσωση	Χρήση για	J ¹
(1) Μη ανταγωνιστική αναχαίτιση	$I = \frac{1}{1 + \frac{S_I}{K_I}}$	Αναχαίτιση ελεύθερης αμμωνίας και υδρογόνου	7-12
Μη ανταγωνιστική	$\rho_j = \frac{k_m * X * S}{K_S + S * (1 + \frac{K_I}{S_I})}$	Καμία χρήση	
Ανταγωνιστική	$\rho_j = \frac{k_m * X * S}{K_S * (1 + \frac{S_I}{K_I}) + S}$	Καμία χρήση	
(2) Μείωση της απόδοσης	$Y = f(SI)$	Καμία χρήση	
Αύξηση στο ρυθμό της βιολογικής φθοράς	$k_{dec} = f(SI)$	Καμία χρήση	
(3) Εμπειρική αναχαίτιση άνω και κάτω του ορίου pH	$I = \frac{1 + 2 * 10^{0.5 * (pH_{LL} - pH_{UL})}}{1 + 10^{(pH - pH_{UL})} + 10^{(pH_{LL} - pH)}}$	Αναχαίτιση λόγω υψηλού και χαμηλού pH	5-12 ²
Εμπειρική αναχαίτιση κάτω του ορίου pH	$pH < pH_{UL} :$ $I = \exp(-3 * (\frac{pH - pH_{UL}}{pH_{UL} - pH_{LL}})^2)$ $pH > pH_{UL}$ $I = 1$	Αναχαίτιση μόνο λόγω χαμηλού pH	5-12 ²
(4) Ανταγωνιστική πρόσληψη	$I = \frac{1}{1 + \frac{S_I}{S}}$	Ανταγωνισμός πεντανοϊκού και βουτυρικού οξέος για το C ₄	8-9
(5) Δευτερογενές υπόστρωμα	$I = \frac{1}{1 + \frac{K_I}{S_I}}$	Αναχαίτιση πρόσληψη τροφής όταν S _{IN} =0	5-12

Πίνακας Α.3.5: Μορφές αναχαίτισης (Batstone et al., 2002).

Ονοματολογία: K_I=Σταθερά αναχαίτισης, ρ_j=ειδικός ρυθμός της διεργασίας, S=συγκέντρωση του υποστρώματος για τη διεργασία, S_I=συγκέντρωση του παράγοντα αναχαίτισης, X=Συγκέντρωση βιομάζας για τη διεργασία j.

1: Οι διεργασίες στις οποίες χρησιμοποιήθηκε ο όρος της αναχαίτισης

2: Χρησιμοποιείται μόνο ένας όρος για την αναχαίτιση απ' το pH, και η πρώτη μορφή (με την αναχαίτιση λόγω του υψηλότερου και του χαμηλότερου pH) δεν θα έπρεπε να χρησιμοποιηθεί για την αναχαίτιση ελεύθερης αμμωνίας. Για την πρώτη συνάρτηση του pH, τα pH_{UL} και pH_{LL} είναι τα ανώτερα και τα κατώτερα όρια αντίστοιχα, όπου οι ομάδες των μικροοργανισμών αναχαιτίζονται κατά 50%. Για παράδειγμα, τα οξικοτροφικά μεθανογόνα που έχουν pH_{UL} ίσο με 7.5 και pH_{LL} ίσο με 6.5, έχουν μια βέλτιστη τιμή του pH ίση με 7. Για τη δεύτερη συνάρτηση, τα pH_{UL} και pH_{LL} είναι σημεία, στα οποία οι μικροοργανισμοί δεν αναχαιτίζονται, και στα οποία η αναχαίτιση είναι πλήρης αντίστοιχα. Οξικοτροφικά μεθανογόνα με pH_{UL} ίσο με 7 και pH_{LL} ίσο με 6, θα αναχαιτίζονται πλήρως για τιμές του pH κάτω απ' το 6 και δεν θα αναχαιτίζονται για τιμές του pH άνω του 7.

Εκτός από την αναχαίτιση από το pH, στο ADM1 συμπεριλαμβάνονται η αναχαίτιση του υδρογόνου από τα οξικογόνα βακτήρια (I_{H_2} , βλέπε **Παράγραφο Α.3.5**) και η αναχαίτιση της ελεύθερης αμμωνίας στα οξικοτροφικά μεθανογόνα βακτήρια ($I_{NH_3, \chi ac}$). Και τα δύο περιγράφονται με τη χρήση μη ανταγωνιστικών συναρτήσεων. Στο μοντέλο δεν συμπεριλήφθηκε το βιοκτόνο αποτέλεσμα των LCFA. Σε γενικές γραμμές χρησιμοποιήθηκε η μη ανταγωνιστική αναχαίτιση, διότι είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μορφή στη βιβλιογραφία. Παρόλα αυτά, άλλες μορφές αναχαίτισης μπορεί να είναι πιο κατάλληλες για την αναχαίτιση του υδρογόνου (Hoh και Cord-Ruwisch 1996) και την αναχαίτιση των οξικών οξέων (Moesche και Joerdening 1999). Θεμελιώδεις συναρτήσεις αναχαίτισης όπως της άμεσης επίδρασης του αναχαιτιστικού παράγοντα στη μικροβιακή απόδοση (βλ. περίπτωση 2 ανωτέρω), καθώς και ένας συντελεστής διατήρησης με τις κινητικές εξισώσεις ρυθμού των *Beefink et al.* (1990) που είναι ανεξάρτητος της αναχαίτισης, είναι ενδεχομένως πλέον κατάλληλες για τη βιοστατική αναχαίτιση στη γενική της μορφή (για παράδειγμα ελεύθερα οξέα, ελεύθερες βάσεις και υδρογόνο). Το εύρος όμως της υπάρχουσας γνώσης είναι πολύ περιορισμένο ώστε να επιτρέψει τέτοιες εφαρμογές.

ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΗ LCFA

Τα λιπίδια αποτελούν μία από τις κυριότερες ομάδες οργανικής ύλης. Συναντώνται σε οικιακά λύματα, οργανικά οικιακά απόβλητα, γεωργικά απόβλητα και βιομηχανικά απόβλητα. Ειδικά βιομηχανικά απόβλητα, όπως απόβλητα σφαγείων και απόβλητα από ελαιοτριβεία έχουν υψηλό περιεχόμενο σε λιπίδια. Τα τριγλυκερίδια είναι το πιο συχνό είδος των λιπιδίων και το κύριο συστατικό από τα λιπίδια που αποθηκεύονται στα φυτικά ή τα ζωικά κύτταρα.

Τα τριγλυκερίδια αντιμετωπίζονται στο ADM1 ως λιπίδια. Κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης, τα λιπίδια υδρολύονται αρχικά σε γλυκερόλη και μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα (LCFA). Το βήμα αυτό καταλύεται από εξωκυτταρικά ένζυμα, τις λιπάσες. Η υδρόλυση των λιπιδίων προχωράει πολύ γρήγορα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα βήματα που γίνονται παράλληλα (Hanaki et al. 1981, Angelidaki και Ahring 1992). Τα LCFA που προκύπτουν, αποδομούνται σε οξικό οξύ και υδρογόνο μέσω της ενεργοποίησης και της β-οξειδωσης. Η β-οξείδωση των LCFA συμβαίνει κάτω από μεσοφιλικές και θερμοφιλικές συνθήκες (Weng και Jeris 1976, Angelidaki και Ahring 1995).

Τα μακρομοριακά λιπαρά οξέα είναι αναχαιτιστικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Henderson 1973, Hanaki et al. 1981, Roy et al. 1985, Rinzema et al. 1989, Koster και Cramer 1986, Angelidaki και Ahring 1992). Σε β-οξειδωτικούς μικροοργανισμούς για τα LCFA, τα LCFA αποτοξινώνονται μέσω της ενεργοποίησης από άκυλο-CoA σε LCFA-CoA.

Έχουν προταθεί αρκετοί μηχανισμοί για την αναχαίτιση των LCFA:

1. Η αναχαίτιση της ανάπτυξης με ανταγωνιστική αναχαίτιση από τη δομή των LCFA, που είναι ουσιώδης για τη δομή των νέων βακτηρίων.

2. Αποσύνδεση της αλυσίδας μεταφοράς ηλεκτρονίων από τις πρωτεΐνες που συμμετέχουν στην αναγέννηση του ATP ή την μεταφορά των απαραίτητων θρεπτικών συστατικών μέσα στο κύτταρο (Sheu και Freese 1972).
3. Προσκόλληση στο κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων και περιορισμός στη διέλευση των βασικών θρεπτικών συστατικών (Henderson 1973).

Έχει προταθεί ότι ο αναχαιτιστικός παράγοντας είναι η συνδεδεμένη μορφή των LCFA και η αναχαίτιση είναι το αποτέλεσμα της προσρόφησης των LCFA στην επιφάνεια του κυττάρου. Για αυτό το λόγο, παράγοντες όπως η αναλογία της έκτασης ή της επιφάνειας του κυττάρου προς τη συγκέντρωση των LCFA και το pH μπορεί να είναι σημαντικοί (Hwu et al. 1996). Μπορεί οι μικροοργανισμοί που αναχαιτίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό να είναι οι οξικοτροφικοί μεθανογόνοι, αλλά όλοι οι μικροοργανισμοί αναχαιτίζονται σε διαφορετικό βαθμό (Hwu 1997, Angelidaki και Ahring 1992).

Ενώ τα LCFA κάνουν τη διεργασία πιο περίπλοκη λόγω της αναχαίτισης, μπορεί να γίνει κάποια προσαρμογή και μια πολύ ανεπτυγμένη διαδικασία θα διασπάσει εύκολα τροφές με υψηλό περιεχόμενο σε λιπίδια. Αυτό συμβαίνει επειδή η αποτελεσματική διάσπαση των LCFA (σε μια προσαρμοσμένη κατάσταση) θα είναι σε θέση να τα απομακρύνει τόσο γρήγορα όσο αυτά απελευθερώνονται από την υδρόλυση των λιπιδίων. Παρόλα αυτά, απαιτείται σταδιακός εγκλιματισμός για να αποφευχθούν υψηλές παροδικές συγκεντρώσεις των LCFA.

Για το λόγο αυτό, η αναχαίτιση από τα LCFA μπορεί να έχει σημαντική επιρροή στην πρόοδο της διεργασίας όταν ως θρεπτικό συστατικό δίνονται απόβλητα πλούσια σε λιπίδια και το ADM1 δεν μπορεί να περιγράψει την συμπεριφορά του χωνευτή κάτω από ισχυρές προσωρινές συγκεντρώσεις των LCFA, ειδικά στην περίπτωση που εμφανίζεται τοξική υπερφόρτιση. Η αναχαίτιση από LCFA δε συμπεριλαμβάνεται στο ADM1, λόγω της πιθανής πολυπλοκότητας της αναχαίτισης και της μικρότερης συχνότητας που συμβαίνει. Από τους Angelidaki et al. (1999) έχουν παρουσιαστεί μοντέλα τα οποία περιλαμβάνουν την αναχαίτιση των LCFA (για κοπριά και αποδόμηση του λαδιού).

A.3.8: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Η θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει τις βιοχημικές αντιδράσεις με πέντε κυρίως τρόπους:

1. Αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης όταν αυξάνεται η θερμοκρασία (όπως προβλέπεται και από την εξίσωση του Arrhenius).
2. Μείωση του ρυθμού της αντίδρασης όταν η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από το βέλτιστο σημείο. ($>40^{\circ}\text{C}$ για μεσοφιλικές συνθήκες και $>65^{\circ}\text{C}$ για τις θερμοφιλικές).
3. Μείωση των αποδόσεων και αύξηση της σταθεράς K_s , λόγω της αυξανόμενης δραστηριότητας, καθώς και διατήρηση της ενέργειας με αυξημένες θερμοκρασίες

4. Μετατοπίσεις στις αποδόσεις και στα μονοπάτια των αντιδράσεων λόγω αλλαγών στις θερμοδυναμικές αποδόσεις και τον μικροβιακό πληθυσμό.
5. Αύξηση στο ρυθμό της φθοράς λόγω της αυξανόμενης έντασης της λύσης των κυττάρων και διατήρηση

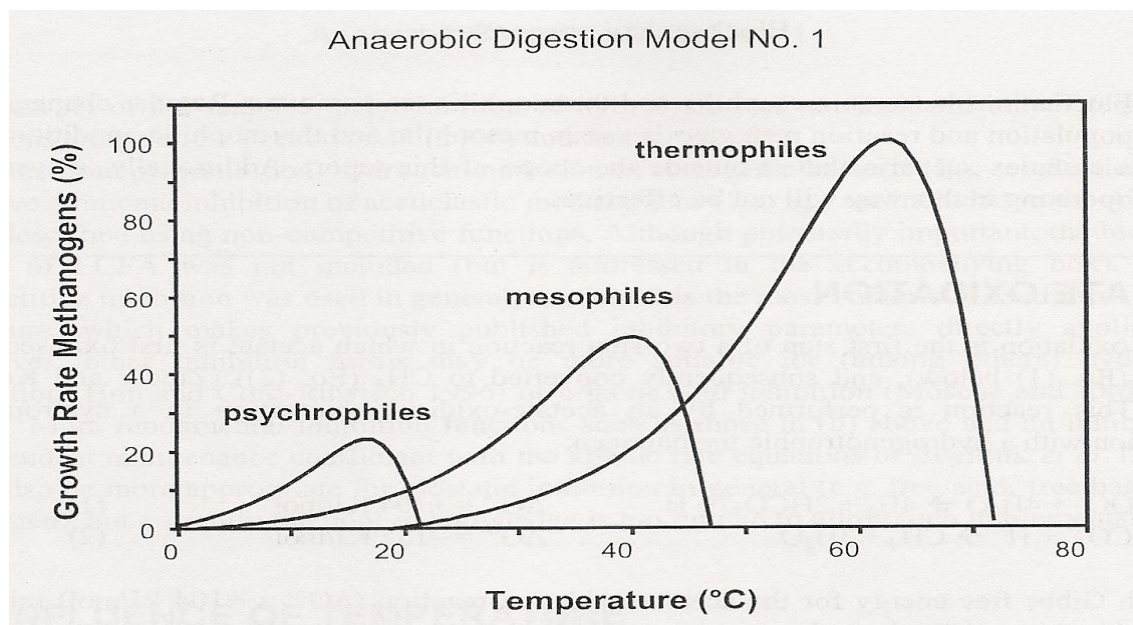
Υπάρχουν τρία κύρια διαστήματα λειτουργίας που ορίζονται ονομαστικά στην αναερόβια χώνευση: Ψυχροφιλικά (4-15⁰C), μεσοφιλικά (20-40⁰C) και θερμοφιλικά (45-70⁰C). Αν και οι αντιδραστήρες μπορούν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά εντός αυτών των διαστημάτων, οι βέλτιστες θερμοκρασίες για τους μεσοφιλικούς και τους θερμοφιλικούς μικροοργανισμούς είναι προσεγγιστικά 35⁰C και 55⁰C αντίστοιχα (**Σχήμα A.3.5**).

Η εξάρτηση της θερμοκρασίας από τους διαφορετικούς τύπους των μικροοργανισμών ακολουθεί την εξίσωση του Arrhenius μέχρι τη βέλτιστη θερμοκρασία, ακολουθούμενη από μια ταχύτατη πτώση στο μηδέν (**Σχήμα A.3.5**). Αναγνωρίζονται τρεις κύριοι τύποι συστημάτων που μπορεί να χρειάζονται μοντελοποίηση σε σχέση με τη θερμοκρασία.

1. Ο έλεγχος γίνεται με μικρές αλλαγές στη θερμοκρασία λειτουργίας (έως και 3⁰C): Μπορεί να γίνει μοντελοποίηση χωρίς εξάρτηση από τη θερμοκρασία, αν και οι παράμετροι θα πρέπει να προέρχονται ή να ταιριάζουν στη θερμοκρασία λειτουργίας. Αυτό το σύστημα περιλαμβάνει την πλειοψηφία όλων των εφαρμογών.
2. Μη ελεγχόμενη αλλά κυμαινόμενη μέσα σε ένα διάστημα (είτε θερμοφιλικό είτε μεσοφιλικό): Μπορεί να μοντελοποιηθεί με μια διπλή εξίσωση Arrhenius στην παράμετρο k_m που περιγράφει την γρήγορη μείωσή της σε υψηλές θερμοκρασίες (δίνεται από τους Pavlostathis και Giraldo-Gomez (1991) και από τον Hinshelwood (1946)).
3. Διακυμάνσεις μεταξύ των μεσοφιλικών και των θερμοφιλικών θερμοκρασιών: Οι συνήθεις αλλαγές στον πληθυσμό και στους δρόμους των αντιδράσεων μεταξύ των μεσοφιλικών και των θερμοφιλικών συνθηκών είναι μια σύνθετη περίπτωση που είναι έξω από την έκταση της εργασίας αυτής. Επιπρόσθετα, ένα σύστημα που λειτουργεί με αυτόν τον τρόπο δεν είναι αποτελεσματικό.

Μια εμπειρική συνάρτηση που δείχνει αποτελεσματικά την συνδυασμένη επιρροή της θερμοκρασίας στις κινητικές παραμέτρους δόθηκε από τους Pavlostathis και Giraldo-Gomez (1991), μέσω της αξιολόγησης παραμέτρων για τον ελάχιστο χρόνο της παραμονής στερεών, σε σχέση με τη θερμοκρασία στους χωνευτές πρωτογενούς ιλύος (**Εξίσωση A.3.5**).

$$SRT_{min} = (0.267 * 10^{(1-0,015*(308-T)) - 0.015})^{-1} \quad (A.3.5)$$



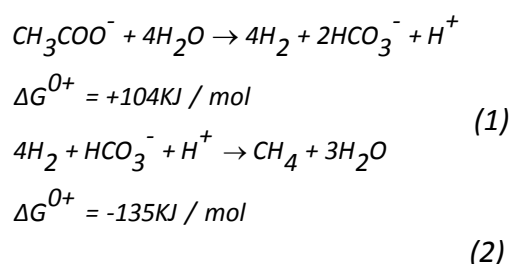
Σχήμα Α.3.5: Σχετικός ρυθμός ανάπτυξης για τα ψυχροφιλικά, μεσοφιλικά και θερμοφιλικά μεθανογόνα (Batstone et al., 2002).

Στη σχέση αυτή, η θερμοκρασία T μετράται σε K και το SRT_{min} είναι ο ελάχιστος χρόνος κράτησης των στερεών ώστε να αποφευχθεί ο κίνδυνος να ξεπλυθούν από το σύστημα. Εδώ πρέπει να διευκρινιστεί ότι ως χρόνο παραμονής των στερεών/μικροοργανισμών SRT (Solids Retention Time) ενός αναερόβιου χωνευτή ορίζουμε το λόγο της ενεργού βιομάζας στο χωνευτή προς το ρυθμό παραγωγής της ενεργού βιομάζας στο σύστημα.

Αν και οι ρυθμοί απόδοσης και φθοράς επηρεάζονται από τη θερμοκρασία, αποφασίστηκε να μη χρησιμοποιηθούν συνεχείς συναρτήσεις, αλλά αντίθετα, να χρησιμοποιηθούν ξεχωριστές τιμές και τις θερμοφιλικές και μεσοφιλικές συνθήκες.

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΟΞΙΚΟΥ ΑΝΙΟΝΤΟΣ

Η οξείδωση του οξικού οξέος είναι το πρώτο βήμα μίας αντίδρασης δύο βημάτων, στα οποία το οξικό ανιόν οξειδώνεται αρχικά σε H_2/CO_2 (Εξ.1), και ταυτόχρονα μετατρέπεται σε CH_4 (Εξ. 2) (Zinder και Koch 1984). Η αντίδραση αυτή διεξάγεται από ένα οξειδωτικό για το οξικό ανιόν βακτήριο σε μία συντροφική σύνδεση με ένα υδρογονοτροφικό μεθανογόνο.



Η υψηλή ελεύθερη ενέργεια του Gibbs για την αντίδραση οξείδωσης του οξικού ανιόντος ($\Delta G^{0+} = +104 \text{ KJ/mol}$) θα μπορούσε να δείξει ότι η συνεισφορά της

συντροφικής μετατροπής του οξικού ανιόντος στη συνολική διαδικασία της χώνευσης δεν είναι πολύ σημαντική σε σύγκριση με την οξικοτροφική μεθανογένεση. Η σημασία της μεγεθύνεται κάτω από ειδικές συνθήκες έντασης, ή κάτω από συνθήκες που ευνοούν την οξείδωση του οξικού οξέος σε σχέση με άλλες μορφές της απομάκρυνσής του, όπως είναι η υψηλή θερμοκρασία. Οι Petersen και Ahring (1991) έδειξαν ότι η συντροφική οξείδωση του οξικού οξέος θα μπορούσε να συνεισφέρει έως και το 14% της συνολικής οξικοτροφικής μεθανογένεσης σε ένα θερμοφιλικό (60°C) χωνευτή.

Σε θερμοκρασίες μεταξύ 50°C και 65°C, ο κυρίαρχος δρόμος για τη διάσπαση του οξικού ιόντος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωσή του. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, είναι σημαντική η οξείδωση, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις ο προτιμώμενος δρόμος είναι η οξικοτροφική αντίδραση (Εξ. Α.3.3) (Zinder και Koch 1984, Petersen και Ahring 1991). Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 65°C, το κυρίαρχο φαινόμενο είναι η συντροφική οξείδωση του οξικού ιόντος, αφού βρισκόμαστε εκτός των θερμοκρασιακών ορίων των οξικοτροφικών μεθανογόνων (Lepisto και Rintala 1999).

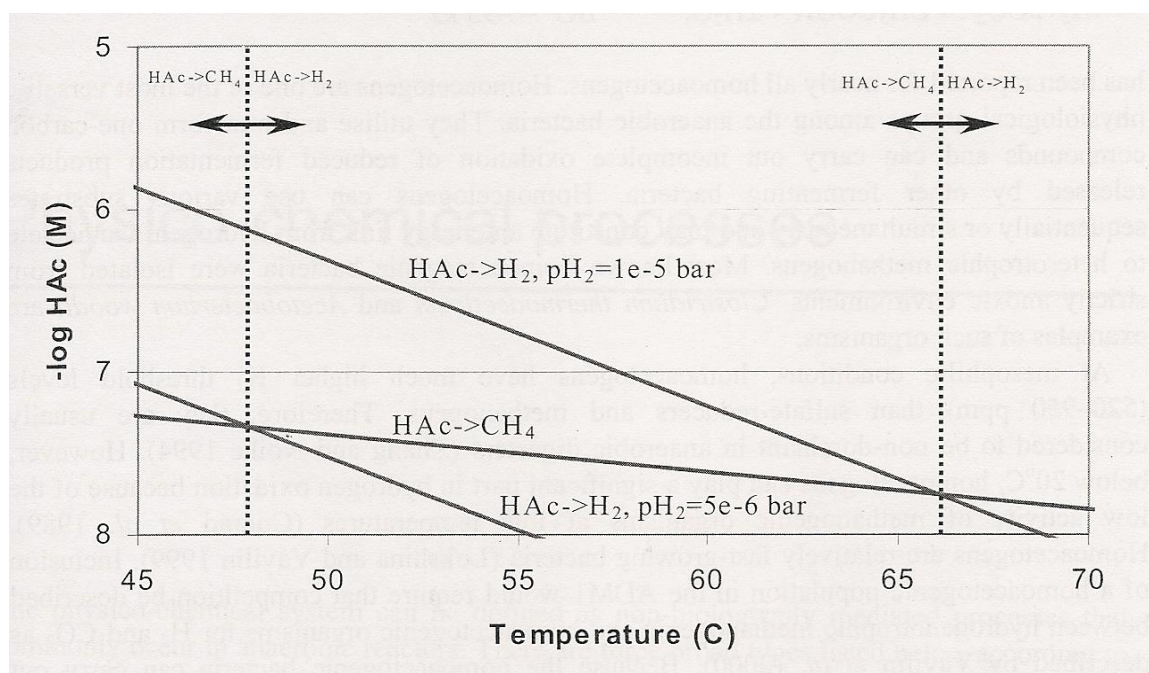
Στο ADM1 θεωρείται ότι το μεγαλύτερο μέρος του οξικού ανιόντος διασπάται μέσω της οξικοτροφικής αντίδρασης. Παρόλα αυτά, στην περίπτωση των ακραίων θερμοφιλικών διαδικασιών ($T > 65^{\circ}\text{C}$) ή θερμοφιλικής επεξεργασίας ($45^{\circ}\text{C} < T < 65^{\circ}\text{C}$) σε χαμηλές συγκεντρώσεις του οξικού ιόντος, μπορεί να συμπεριληφθεί η οξείδωση του οξικού ιόντος. Μπορεί να πρέπει να συμπεριλάβουμε την οξείδωση (βλ. εξίσωση 1 πιο πάνω) ως μια ξεχωριστή διεργασία μέσα στο ADM1, επειδή και στο παρόν μοντέλο συμπεριλαμβάνονται οι καταλυτικοί μικροοργανισμοί για την υδρογονοτροφική μεθανογένεση. Παρόλα αυτά, οι δημοσιευμένες τιμές για τις κινητικές παραμέτρους αφορούν γενικότερα το συντροφικό περιβάλλον της οξείδωσης του οξικού ιόντος (ομοοξικογόνα βακτήρια και υδρογονοτροφικά μεθανογόνα, Zinder και Koch 1984, Lepisto και Rintala 1999), κάτι που σημαίνει ότι οι τιμές των παραμέτρων πρέπει να εκτιμηθούν όταν οι δύο διεργασίες είναι διαχωρισμένες. Ένα μοντέλο που περιλαμβάνει την οξείδωση του οξικού ιόντος εξαρτάται επίσης από την πτώση των ηλεκτρονίων. Τα τελικά προϊόντα των δεκτών ηλεκτρονίων, όπως είναι το υδρογόνο και το μυρμηκικό ιόν, λογίζονται με αυτό τον τρόπο, αλλά όταν υπάρχει η παρουσία του θειικού ιόντος το σύστημα περιπλέκεται περαιτέρω. Όταν το SO_4^{2-} είναι ο τελικός δέκτης των ηλεκτρονίων, το παραχθέν H_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά από βακτήρια που αποδομούν το θειικό ιόν. Οι τελευταίοι μικροοργανισμοί έχουν γενικά πολύ μεγαλύτερη συγγένεια για το H_2 σε σχέση με τα μεθανογόνα. Η αποδόμηση του θειικού ιόντος δεν συμπεριλαμβάνεται στο ADM1 και για αυτό το λόγο η μοντελοποίηση της θερμοφιλικής χώνευσης των λυμάτων που περιέχουν θείο απαιτεί σημαντικές τροποποιήσεις.

A.3.8.1: Μοντελοποίηση της επίδρασης της θερμοκρασίας στη διάσπαση και την υδρόλυση

Η θερμοκρασία έχει επίδραση στη διάσπαση και στην υδρόλυση. Οι αλλαγές στους ρυθμούς της διάσπασης και τις εξισώσεις πρώτης τάξης της υδρόλυσης (με την εξαίρεση των λιπιδίων, λόγω των φυσικοχημικών τους χαρακτηριστικών), μπορούν να περιγραφούν με τη χρήση των εξισώσεων του Arrhenius (Sanders 2001).

A.3.8.2: Επίδραση της θερμοκρασίας στις θερμοδυναμικές αποδόσεις και στα μονοπάτια της αντίδρασης

Η θερμοκρασία επιδρά στα θερμοδυναμικά μεγέθη όλων των αντιδράσεων, κάτι το οποίο μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση Van't Hoff. Σε γενικές γραμμές, οι αντιδράσεις οξείδωσης ευνοούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (van Lier 1995), και η θερμοκρασιακή εξάρτηση των αντιδράσεων ομοοξικογένεσης ή της οξείδωσης του οξικού οξέος (προς τα μπροστά/αντίστροφες) είναι η πιο σημαντική (βλέπε **Σχήμα A.3.6**).



Σχήμα A.3.6: Οι γραμμές του σταθερού $\Delta G'=0$ για τη διάσπαση του οξικού οξέος ($\text{HAc} \rightarrow \text{CH}_4$) και την οξείδωση του οξικού οξέος ($\text{HAc} \rightarrow \text{H}_2$) σε δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις του υδρογόνου. Το CO_2 και το H_2O δεν εμφανίζονται. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τις περιοχές όπου και οι δύο αντιδράσεις είναι εξίσου δυνατές. Στα αριστερά των γραμμών, η διάσπαση του οξικού οξέος είναι πιθανότερη, και στα δεξιά είναι πιθανότερη η οξείδωση. Στους 298 K, $\Delta G^0 = -105 \text{ KJ/mole}$ και $\Delta H^0 = -232 \text{ KJ/mol}$. (Batstone et al., 2002).

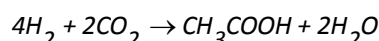
Η ομοοξικογένεση ευνοείται σε ψυχροφιλικές θερμοκρασίες (βλέπε παρακάτω κείμενο), ενώ η οξείδωση του οξικού ιόντος ευνοείται περισσότερο σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Σε μεσοφιλικές συνθήκες, δεν πραγματοποιείται συνήθως η ομοοξικογένεση για το μοριακό υδρογόνο από υδρογονοτροφικά μεθανογόνα, ενώ

αντίστοιχα δεν συμβαίνει οξείδωση του οξικού ιόντος από τα βακτήρια των ομάδων *Methanosaeta* ή *Methanosarcina*, εκτός από περιπτώσεις όπου έχουμε ειδικές συνθήκες.

Αν και η ομοοξικογένεση και η οξείδωση του οξικού οξέος μπορεί να είναι σημαντικές κάτω από ψυχροφιλικές (Rebac et al. 1995) και θερμοφιλικές (Zinder και Koch 1984) καταστάσεις αντίστοιχα, το μεγαλύτερο μέρος του υδρογόνου και του οξικού οξέος μετατρέπεται κατευθείαν σε μεθάνιο και έτσι τα εναλλακτικά μονοπάτια δεν συμπεριλαμβάνονται στο ADM1.

ΟΜΟΟΞΙΚΟΓΕΝΕΣΗ

Είναι χαρακτηριστική η ικανότητα των ομοοξικογόνων βακτηρίων να χρησιμοποιούν το διοξείδιο του άνθρακα και να το αποδομούν με μοριακό υδρογόνο σε οξικό οξύ ως τελικό προϊόν, μέσω του συστήματος της αφυδρογονάσης του μονοξειδίου του άνθρακα (Schink 1994). Η ανάπτυξη με το H_2 και το CO_2 με βάση την παρακάτω αντίδραση έχει αναφερθεί για σχεδόν όλα τα ομοοξικογόνα.



$$\Delta G^0 = -95kJ$$

Τα ομοοξικογόνα είναι μία από τις πιο ευέλικτες φυσιολογικές ομάδες ανάμεσα στα αναερόβια βακτήρια. Χρησιμοποιούν και μετατρέπουν ενώσεις με ένα άτομο του άνθρακα και μπορούν να διεξάγουν μη πλήρη οξείδωση προϊόντων μειωμένης ζύμωσης τα οποία έχουν παραχθεί από άλλα ενζυμωτικά βακτήρια. Τα ομοοξικογόνα μπορούν να χρησιμοποιήσουν διάφορα υποστρώματα και μπορούν να δημιουργήσουν μία ενεργειακή σύνδεση από το υδρογόνο, μέσω του οξικού οξέος, στα ετεροτροφικά μεθανογόνα. Τα πιο γνωστά ομοοξικογόνα βακτήρια ήταν απομονωμένα από αυστηρά ανοξικά περιβάλλοντα. Παραδείγματα τέτοιων μικροοργανισμών είναι τα *Clostridium thermoaceticum* και *Aerobacterium woodi*.

Σε μεσοφιλικές συνθήκες, τα ομοοξικογόνα έχουν αρκετά υψηλότερα κατώτατα επίπεδα H_2 (520-950 ppm) σε σχέση με τους αποδομητές των θεικών ιόντων και τα μεθανογόνα. Για αυτό το λόγο, θεωρούνται ότι δεν είναι τα κυρίαρχα στους αναερόβιους χωνευτές (Zhang και Noike 1994). Παρόλα αυτά, τα ομοοξικογόνα μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο στην οξείδωση του υδρογόνου κάτω από τους $20^\circ C$, λόγω της χαμηλής ενεργητικότητας των μεθανογόνων μικροοργανισμών σε χαμηλές θερμοκρασίες (Conrad et al. 1989). Τα ομοοξικογόνα είναι βακτήρια που αναπτύσσονται σχετικά γρήγορα (Lokshina και Vanillin 1999). Η πρόσδεση ενός ομοοξικογόνου πληθυσμού στο ADM1 θα απαιτούσε να περιγραφεί ο ανταγωνισμός αυτός μεταξύ των υδρογονοτροφικών μεθανογόνων και των ομοοξικογόνων μικροοργανισμών για το H_2 και το CO_2 όπως περιγράφηκε από τους Vanillin et al. (2000). Επειδή τα ομοοξικογόνα βακτήρια μπορούν να διεξάγουν την οξείδωση άλλων προϊόντων μειωμένης ζύμωσης, τέτοιου είδους αντιδράσεις θα έπρεπε να συμπεριληφθούν σε ένα πιο εκτεταμένο μοντέλο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α.4: ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Το φυσικοχημικό σύστημα μπορεί να οριστεί ως το σύνολο των διεργασιών που εμφανίζονται συνήθως στους αναερόβιους χωνευτές και δεν καταλύονται με βιολογικό τρόπο. Υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι διεργασιών που καταχωρούνται παρακάτω με βάση τους σχετικούς κινητικούς ρυθμούς.

1. Διεργασίες υγρού-υγρού (π.χ. ιοντοεναλλαγή: γρήγορες αντιδράσεις)
2. Διεργασίες υγρού-αερίου (π.χ. μεταφορά μάζας μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης: γρήγορες ή ενδιάμεσες αντιδράσεις)
3. Διεργασίες υγρού-στερεού (π.χ. καθίζηση-διαλυτοποίηση: ενδιάμεσες ή αργές αντιδράσεις)

Στο ADM1, όπως και στα περισσότερα μοντέλα για τις αναερόβιες διεργασίες, συμπεριλαμβάνονται συνήθως μόνο οι δύο πρώτες κατηγορίες των διεργασιών, κυρίως λόγω της δυσκολίας που παρουσιάζεται στην εφαρμογή των διεργασιών υγρής-στερεάς φάσης και της καθίζησης των στερεών (βλ. κείμενο παρακάτω). Παρόλα αυτά, μπορεί να είναι σημαντικές σε συστήματα με κατιόντα τα οποία σχηματίζουν εύκολα ιζήματα, όπως είναι το Ca^{2+} και το Mg^{2+} . Η διόρθωση για περιπτώσεις μη ιδανικής συμπεριφοράς των ιόντων, η οποία επηρεάζει πιθανά όλες τις φυσικοχημικές διεργασίες δεν συμπεριλήφθηκε στο ADM1. Για το λόγο αυτό, σε συστήματα με ενδιάμεσα ή υψηλά επίπεδα ιόντων, και ειδικά όπου οι εκρέουσες ουσίες ανακυκλώνονται σε ανάντη διεργασίες, ο συντελεστής δραστηριότητας των ιόντων θα πρέπει να υπολογίζεται και θα πρέπει να γίνονται διορθώσεις όπου είναι απαραίτητο (*Stumm και Morgan 1996, Musvoto et al. 2000*). Περισσότερα για το συντελεστή αυτόν, δίνονται στο **Τμήμα Δ** της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τα φυσικοχημικά συστήματα είναι πολύ σημαντικά για την μοντελοποίηση των αναερόβιων συστημάτων διότι:

- Εκφράζεται ένα πλήθος βιολογικών παραγόντων αναχαίτισης (όπως είναι το pH, τα ελεύθερα οξέα και βάσεις, καθώς και οι συγκεντρώσεις των διαλυτών αερίων στην υγρή φάση)
- Σημαντικές μεταβλητές απόδοσης, όπως η ροή των αερίων και η αλκαλικότητα του ανθρακικού άλατος εξαρτώνται από τη σωστή εκτίμηση των φυσικοχημικών διεργασιών.
- Αρκετά συχνά, το κύριο κόστος λειτουργίας είναι ο έλεγχος του pH με ένα ισχυρό οξύ ή βάση. Σε αυτή την περίπτωση, η επιθυμητή τιμή στον έλεγχο (του pH) και οι είσοδοι υπολογίζονται από την εκτίμηση των φυσικοχημικών διεργασιών.

A.4.1: ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΥΓΡΟΥ-ΥΓΡΟΥ

Το θέμα της παραγράφου αυτής είναι η ιοντοεναλλαγή μεταξύ του υδρογόνου και των ιόντων του υδρογόνου. Υπάρχει ένα πλήθος από σημαντικές ενώσεις, οι οποίες έχουν τιμή για το pK_a (συντελεστής διαχωρισμού) κοντά στο pH λειτουργίας των αναερόβιων συστημάτων (**Πίνακας Α.4.1**). Τα οργανικά οξέα έχουν τιμές του συντελεστή pK_a γύρω στην τιμή 4.8, για το ζεύγος οξέος/βάσης $\text{CO}_{2(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-$ η τιμή

είναι 6.35, ενώ το ζεύγος $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ έχει τιμή για το pK_a ίση με 9.25. Η βάση CO_3^{2-} είναι σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, διότι το ζεύγος οξέος/βάσης $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ έχει τιμή του pK_a ίση με 10.3, και για αυτό το λόγο το CO_3^{2-} δε συμπεριλήφθηκε στο μοντέλο (όλες οι τιμές του pK_a έχουν υπολογιστεί για θερμοκρασία 298 K).

Η αντίδραση του $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ προς HCO_3^- περνάει μέσα από το H_2CO_3 , ένα σχετικά ισχυρό οξύ ($\text{pK}_a=3.5$). Παρόλα αυτά, ο συντελεστής ισορροπίας για το $[\text{CO}_{2(\text{liq})}]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$ είναι 631 (για 298 K, Stumm και Morgan 1996), το οποίο σημαίνει ότι $[\text{CO}_{2(\text{liq})}] \gg [\text{H}_2\text{CO}_3]$, και ότι το $\text{CO}_{2(\text{liq})}$ μπορεί να θεωρηθεί ως το αποτελεσματικό οξύ.

Επειδή οι διεργασίες ιοντοεναλλαγής είναι πολύ γρήγορες (Musvoto *et al.* 2000), αναφέρονται συχνά ως διεργασίες ισορροπίας και μπορούν να αναπαρασταθούν από ένα σύνολο αλγεβρικών εξισώσεων. Τα είδη τα οποία θεωρήθηκαν σημαντικά, καθώς και οι συντελεστές ισορροπίας του φαίνονται στον **Πίνακα A.4.1**.

Ζεύγος οξέος/βάσης	pK_a	ΔH^0 ($\text{J} \cdot \text{mole}^{-1}$)	θ ¹
$\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$	6.35 ²	7646	0.010
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	9.25 ²	51965	0.070
$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}$	7.05 ²	21670	0.029
$\text{H}_2\text{O}/(\text{OH}^- + \text{H}^+)$	14.00 ²	55900	0.076
HAc/Ac^-	4.76 ³	Μέγιστη τιμή 4.81 στα 333K ⁴	-
HPr/Pr^-	4.88 ³	Μέγιστη τιμή 4.81 στα 333K ⁴	-
$n\text{-HBu}/\text{Bu}^-$	4.82 ³	Μέγιστη τιμή 4.81 στα 333K ⁴	-
$i\text{-HBu}/\text{Bu}^-$	4.86 ³	Δεν υπάρχουν στοιχεία	-
$n\text{-HVa}/\text{Va}^-$	4.86 ³	Δεν υπάρχουν στοιχεία	-
$i\text{-HVa}/\text{Va}^-$	4.78 ³	Δεν υπάρχουν στοιχεία	-

Πίνακας A.4.1: Συντελεστές ισορροπίας οξέος/βάσεων (pK_a) (Batstone *et al.*, 2002).

1: $\theta = \Delta H^0 / (R \cdot T_1)^2$.

2: Lide (2001).

3: Sillen και Martel (1964).

4: Δεν ταιριάζει στη σταθερή μορφή της ενθαλπίας του van't Hoff (Εξ. A.4.13).

Τα μεγέθη pK_a και θ είναι υπολογισμένα για θερμοκρασία 298 K.

A.4.1.1: Μοντελοποίηση των αντιδράσεων οξέος/βάσεως

Η εκτέλεση των ισοτήτων που περιγράφουν τις αντιδράσεις οξέος/βάσεως εξαρτάται από το εάν είναι διατυπωμένες και λυμένες ως διαφορικές εξισώσεις ή ως ένα σύνολο αλγεβρικών εξισώσεων. Αυτό περιγράφεται περαιτέρω στο **Κεφάλαιο A.5** και οι εξισώσεις δίνονται λεπτομερώς στο **Κεφάλαιο A.8**. Υπάρχουν δύο προσεγγίσεις για τη διατύπωση των εξισώσεων. Η ισορροπία του φορτίου και η μέθοδος του ταμπλό (Morel και Hering 1993). Στο ADM1 χρησιμοποιείται η ισορροπία του φορτίου διότι είναι ευκολότερη η κατανόησή της. Παρόλα αυτά, η μέθοδος του ταμπλό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση της αριθμητικής δομής των αλγεβρικών εξισώσεων για αλγεβρική ή διαφορική εκτέλεση. Η ισορροπία φορτίου μπορεί να εκφρασθεί ως εξής:

$$\sum S_{C^+} - \sum S_{A^-} = 0 \quad (\text{A.4.1})$$

Το ΣS_{C+} αντιπροσωπεύει τη συνολική ισοδύναμη συγκέντρωση των κατιόντων και το ΣS_{A-} τη συνολική ισοδύναμη συγκέντρωση των ανιόντων. Η ισοδύναμη συγκέντρωση του κάθε ιόντος ισούται με το σθένος του πολλαπλασιαζόμενο με την μοριακή του συγκέντρωση.

Όταν εφαρμόζεται στο ADM1, η ισορροπία του φορτίου είναι όπως ακολούθως (οι παρονομαστές για τα οργανικά οξέα αντιπροσωπεύουν το περιεχόμενο του COD σε g ανά μονάδα φορτίου):

$$S_{Cat+} + S_{NH_4^+} + S_{H^+} - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{Ac^-}}{64} - \frac{S_{Pr^-}}{112} - \frac{S_{Bu^-}}{160} - \frac{S_{Va^-}}{208} - S_{OH^-} - S_{An^-} = 0 \quad (A.4.2)$$

Τα S_{Cat+} και S_{An-} αντιπροσωπεύουν τα μεταλλικά ιόντα όπως το Na^+ και Cl^- . Συμπεριλαμβάνονται για να αντιπροσωπεύουν τις ισχυρές βάσεις και τα οξέα αντίστοιχα. Τα S_{Cat} και S_{An} μπορούν να θεωρηθούν είτε άλλες αδρανείς ενώσεις που δεν καταναλώνονται, είτε όροι της αντίδρασης. Τα μακρομοριακά λιπαρά οξέα (LCFA) δεν συμπεριλήφθηκαν στο σύστημα οξέος/βάσεως λόγω του εξαιρετικά μικρού αριθμού των φορτισμένων περιοχών ανά COD. Παρόλα αυτά, σε περίπτωση που χρησιμοποιηθεί η αναχαίτιση των ελευθέρων LCFA ή εάν η συγκέντρωση των LCFA είναι υψηλή, πρέπει να συμπεριληφθούν με παρόμοιο τρόπο με τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFA). Δεν συμπεριλήφθηκαν επίσης οι αντιδράσεις οξέος/βάσεως των αμινοξέων, λόγω της χαμηλής τους συγκέντρωσης μέσα στον χωνευτή (λόγω των υψηλών ρυθμών οξικογένεσης) και λόγω του μεγάλου εύρους των τιμών της σταθεράς pK_a για τα αμινοξέα (Ramsay 1997).

Αν η εξίσωση οξέος/βάσης εφαρμοστεί σαν ένα πλήθος αλγεβρικών εξισώσεων, η συνολική συγκέντρωση του ζεύγους οξέος/βάσης πρέπει να εκφραστεί ως μια μεταβλητή δυναμικής κατάστασης. Για τον ανόργανο άνθρακα (ζεύγος $CO_{2,aq}/HCO_3^-$), η κατάσταση είναι η παρακάτω:

$$S_{IC} - S_{CO_2} - S_{HCO_3^-} = 0 \quad (A.4.3 \alpha)$$

Αντίστοιχα για το άζωτο:

$$S_{nh_4^+} = S_{IN} - S_{nh_3} \quad (A.4.3 \beta)$$

Οι υπόλοιπες αλγεβρικές εξισώσεις μπορούν να σχηματιστούν από τις εξισώσεις ισορροπίας οξέος/βάσης (όπως το ζεύγος $CO_{2,aq}/HCO_3^-$):

$$S_{HCO_3^-} - \frac{K_{a,CO_2} * S_{IC}}{K_{a,CO_2} + S_{H^+}} = 0 \quad (A.4.4)$$

Το K_{a,CO_2} είναι ο συντελεστής ισορροπίας. Παρομοίως για τα οργανικά οξέα, το ανόργανο άζωτο και το υδροξείδιο:

$$S_{VFA^-} - \frac{K_{a,VFA} * S_{VFA,total}}{K_{a,VFA} + S_{H^+}} = 0 \quad (A.4.5)$$

$$S_{NH_4^+} - \frac{S_{H^+} * S_{IN}}{K_{a,NH_4} + S_{H^+}} = 0 \quad (A.4.6)$$

$$S_{OH^-} - \frac{K_W}{S_{H^+}} = 0 \quad (A.4.7)$$

Για το λόγο αυτό, όταν οι αντιδράσεις οξέος/βάσης εφαρμόζονται ως ένα πλήθος αλγεβρικών εξισώσεων, η ελεύθερη μορφή (π.χ. S_{CO_2}) και η ιοντική μορφή (π.χ. $S_{HCO_3^-}$) συμπεριλαμβάνονται από κοινού ως μία μεταβλητή δυναμικής κατάστασης (π.χ. $S_{IC}=S_3$). Η συγκέντρωση της ελεύθερης μορφής του ζεύγους οξέος/βάσης χρειάζεται υπολογισμό, με χρήση των **Εξισώσεων A.4.3 α και A.4.3 β** όταν χρησιμοποιείται οπουδήποτε αλλού στο μοντέλο. Στο ADM1, τα ελεύθερα οξέα ή βάσεις που υπολογίζονται είναι τα S_{CO_2} και S_{NH_3} . Όταν οι φυσικοχημικές εξισώσεις της υγρής φάσης εκτελούνται ως διαφορικές εξισώσεις, οι ελεύθερες και οι συνολικές μορφές εκτελούνται ως μεταβλητές δυναμικής κατάστασης. Τότε, η συγκεντρωμένη δυναμική μορφή είναι περιττή και χρησιμοποιείται μια επιπλέον εξίσωση κινητικού ρυθμού για τις αντιδράσεις οξέος/βάσης (βλ. **Παράγραφο A.5.3**). Οι ρυθμοί της βιοχημικής παραγωγής που φαίνονται στους **Πίνακες A.3.1 και A.3.2** μπορούν να είναι είτε στις μεταβλητές δυναμικής κατάστασης των οξέων είτε στις μεταβλητές δυναμικής κατάστασης των βάσεων, αλλά όχι και στα δύο. Συστήνεται να έχουμε τις εξισώσεις ρυθμού στην ελεύθερη μορφή (π.χ. CO_2 , HAc κτλ). Η **Εξίσωση A.4.7** (για το S_{OH^-}) μπορεί να αντικατασταθεί με την εξίσωση ισορροπίας φορτίου, και το S_{H^+} μετατρέπεται σε έναν άγνωστο σε μία εξίσωση, αυτή της ισορροπίας φορτίου. Αυτό γίνεται αν θέσουμε ως Θ το:

$$\Theta = S_{cat^+} + S_{nh_4^+} - S_{hco_3^-} - \frac{S_{ac^-}}{64} - \frac{S_{pro^-}}{112} - \frac{S_{bu^-}}{160} - \frac{S_{va^-}}{208} - S_{an^-} \quad (A.4.8)$$

Με αντικατάσταση των A.4.7 και A.4.8, το S_{H^+} γίνεται τελικά:

$$S_{H^+} = -\frac{\Theta}{2} + \frac{1}{2} * \sqrt{\Theta^2 + 4 * K_W} \quad (A.4.9)$$

Υπενθυμίζεται τέλος ότι το pH προκύπτει από τον τύπο (A.4.10)

$$pH = -\log_{10}(S_{H^+}) \quad (A.4.10)$$

Για το λόγο αυτό, το σύνολο των αλγεβρικών εξισώσεων είναι ορισμένο. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί μία μικτή λύση, με ένα πλήθος των φυσικοχημικών αντιδράσεων εφαρμοσμένες ως εξισώσεις κινητικού ρυθμού, και οι υπόλοιπες ως ένα σύνολο αλγεβρικών εξισώσεων. Το **Κεφάλαιο A.8** περιλαμβάνει πλήρη σύνολα εξισώσεων για τις εκτελέσεις τύπου DAE και DE.

ΚΑΘΙΖΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ

Η καθίζηση των στερεών είναι η συνένωση των ανιόντων και των κατιόντων σε μια ουδέτερη ανόργανη στερεά μορφή. Τα στερεά ιζήματα στους αναερόβιους χωνευτές περιλαμβάνουν το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3 , $pK_{so}=8.2-8.5$), το φωσφορούχο ασβέστιο (CaPO_4), το ανθρακικό μαγνήσιο (MgCO_3 , $pK_{so}=7.5-8.2$), τα ιζήματα θειούχων μετάλλων (ειδικά τα FeS και Fe_2S_3) και τα σύνθετα του φωσφορούχου μαγνησίου, όπως το MgNH_4PO_4 και το MgHPO_4 (Musvoto *et al.* 2000a). Η μοντελοποίηση της καθίζησης των θειούχων μετάλλων είναι σημαντική κυρίως κατά την αποδόμηση του θειικού άλατος και όταν προστίθεται το $\text{Fe}^{2/3+}$ για να πραγματοποιηθεί η καθίζηση του θειικού άλατος που προκύπτει, μια επιλογή που είναι ακριβή και χρησιμοποιείται όλο και λιγότερο, και για το λόγο αυτό δεν συμπεριλαμβάνεται εδώ. Η πιο σημαντική μορφή των ιζημάτων είναι το CaCO_3 (van Langerak 1998) λόγω των μεγάλων ποσοτήτων του Ca^{2+} στο χαρτοπολτό και τα λύματα χαρτιού, στα οποία εφαρμόζεται συχνά η αναερόβια επεξεργασία. Τα ιζήματα του μαγνησίου είναι ιδιαίτερης σημασίας όταν η ουσία που εισρέει είναι υψηλή σε Mg^{2+} ή $\text{Mg}(\text{OH})_2$ και χρησιμοποιείται για να αυξηθεί το pH. Το σύστημα οξέος/βάσης $\text{Mg}^{2+}/\text{MgOH}^+/\text{Mg}(\text{OH})_2$ και τα προϊόντα του φωσφορούχου μαγνησίου πρέπει να συμπεριληφθούν εξίσου κάτω από τέτοιες συνθήκες.

Ο σχηματισμός της στερεής φάσης είναι μια πολύπλοκη διεργασία που εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις κινητικές και τις θερμοδυναμικές παραμέτρους. Οι τρεις διεργασίες είναι η πυρηνοποίηση, η κρυσταλλοποίηση και η ωρίμανση (van Langerak 1998). Οι δύο τελευταίες διεργασίες είναι συσχετισμένες με το υπόστρωμα, το οποίο καθορίζει την ένταση στην οποία εμφανίζονται να εξαρτώνται από την επιφάνεια του υποστρώματος (και ως εκ τούτου από τη συγκέντρωση) της στερεής φάσης. Επιπροσθέτως, οι διεργασίες αυτές μπορούν να επηρεαστούν από ένα πλήθος πρόσθετων παραγόντων (για παράδειγμα οι αναχαιτιστικοί παράγοντες φωσφόρου στο σχηματισμό των ιζημάτων του CaCO_3 , van Langerak 1998). Μπορεί να υπάρχει ένα πλήθος διαφορετικών ιζημάτων με τον ίδιο εμπειρικό τύπο, που βασίζεται στο ρυθμό καθίζησης, τις θερμοδυναμικές παραμέτρους και τη θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, το CaCO_3 μπορεί να είναι είτε άμορφο (σχηματίζεται ταχύτερα και σε χαμηλότερη συγκέντρωση ιόντων) είτε σε κρυσταλλική μορφή.

Ο κύριος λόγος για την εξαίρεση των κινητικών εξισώσεων της καθίζησης από το ADM1 ήταν η πολυπλοκότητα της διεργασίας, το εύρος των διαφορετικών κατιόντων που κατακρημνίζονται, αλλά και ότι τα συστήματα τα οποία έχουν υψηλά επίπεδα Ca^{2+} και Mg^{2+} είναι σχετικά περιορισμένα. Παρόλα αυτά, πρέπει να συμπεριληφθούν κάποιες μορφές των μηχανισμών καθίζησης για την αποτελεσματική μοντελοποίηση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών αυτών των συστημάτων. Αν παραλείπαμε τις διεργασίες της καθίζησης ενώ ταυτόχρονα συμπεριλάβαμε τα ιόντα του Ca^{2+} ως κατιόντα, θα προκαλούσαμε την λανθασμένη πρόβλεψη του μοντέλου σχετικά με το pH λόγω της καθίζησης των ιόντων, τη λανθασμένη πρόβλεψη προς τα πάνω του αερίου του διοξειδίου του άνθρακα και της συγκέντρωσης του υγρού ανόργανου άνθρακα επειδή ο ανόργανος άνθρακας είναι περίπλοκος κατά τη διάρκεια της καθίζησης, και την ταχύτερη

δυναμική στις φυσικοχημικές διεργασίες στη γενική μορφή του μοντέλου λόγω του ότι το σύστημα ρυθμίζεται δυναμικά από το υπόστρωμα του CaCO_3 , με αργές κινητικές εξισώσεις καθίζησης. Αυτό είναι εξαιρετικά σημαντικό στα αναερόβια συστήματα υψηλού ρυθμού, όπου τα στερεά που έχουν καθιζήσει παραμένουν μαζί με τα βιολογικά στερεά. Επιπρόσθετα, μπορεί να είναι σημαντικό να συμπεριληφθεί μια διεργασία καθίζησης έτσι ώστε να αξιολογηθεί η έκταση της καθίζησης των ιόντων, να είναι δυνατή η καταγραφή των ανόργανων στερεών και ο σχεδιασμός νέων διεργασιών (π.χ. van Langerak και Hamelers 1997).

Μέθοδοι οι οποίες περιλαμβάνουν την καθίζηση δίνονται από τους Musvoto et al. (2000 a,b) και τους van Langerak και Hamelers (1997), αλλά η απλούστερη μέθοδος για ένα μεμονωμένο ίζημα είναι να συμπεριλάβουμε τη διεργασία της καθίζησης ως μία αντίδραση ισορροπίας, ή με κινητικές εξισώσεις πρώτης τάξης. Όταν υπάρχει ένα πλήθος προϊόντων καθίζησης, ή η ερώτηση σχετικά με τη λειτουργία είναι σε μεγάλο βαθμό προσανατολισμένη στις κινητικές εξισώσεις της καθίζησης και τις φυσικοχημικές διεργασίες, και θα πρέπει να εκτελέσουμε ένα πιο σύνθετο σύστημα κινητικών εξισώσεων για την καθίζηση.

A.4.2: ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ ΥΓΡΗΣ-ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ

Τα ακόλουθα τρία κύρια συστατικά της αέριας φάσης θεωρήθηκαν σημαντικά ως ενδιάμεσοι παράγοντες και έχουν μεγάλη επιρροή στις βιολογικές διεργασίες ή τις εξόδους του συστήματος (τιμές διαλυτότητας στους 25°C):

H_2 : Σχετικά χαμηλή διαλυτότητα ($0.00078 \text{ M}_{\text{liq}} \cdot \text{bar}_{\text{gas}}^{-1}$).
 CH_4 : Σχετικά χαμηλή διαλυτότητα ($0.0014 \text{ M}_{\text{liq}} \cdot \text{bar}_{\text{gas}}^{-1}$).
 CO_2 : Σχετικά υψηλή διαλυτότητα ($0.035 \text{ M}_{\text{liq}} \cdot \text{bar}_{\text{gas}}^{-1}$).

Άλλα πιθανά σημαντικά αέρια περιλαμβάνουν το H_2S , τα οποία δεν συμπεριλήφθηκαν, και την αμμωνία, η οποία είναι τόσο διαλυτή ($K_H=50 \text{ M}_{\text{aq}}/\text{bar}_{\text{gas}}$, Stumm και Morgan 1996) που η ροή μάζας προς το αέριο είναι αμελητέα, συγκρινόμενη με εκείνη προς τα λύματα.

A.4.2.1: Εξισώσεις μεταφοράς μάζας υγρού-αερίου

Όταν η αέρια και η υγρή φάση είναι σε επαφή μεταξύ τους, θα φθάσουν σε μια σταθερή κατάσταση. Όταν η υγρή φάση είναι σχετικά αραιή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο νόμος του Henry για την περιγραφή της σχέσης ισότητας. Ο νόμος του Henry εκφράζεται συχνά ως η συγκέντρωση της υγρής φάσης σε σχέση με την μερική πίεση του αερίου:

$$K_H \cdot p_{\text{gas},i,ss} - S_{\text{liq},i,ss} = 0 \quad (\text{A.4.11})$$

$S_{\text{liq},i,ss}$ είναι η σταθεροποιημένη συγκέντρωση στην κατάσταση υγρής φάσης για το συστατικό i (M). Το $p_{\text{gas},i,ss}$ είναι η σταθεροποιημένη μερική πίεση στην κατάσταση αέριας φάσης για το συστατικό i (bar) και K_H είναι ο συντελεστής του νόμου του Henry ($\text{M} \cdot \text{bar}^{-1}$).

Η αντίσταση στην μεταφορά σχετικά αδιάλυτων αερίων όπως το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο και το υδρογόνο συναντάται κυρίως στην υγρή φάση (*Coulson και Richardson 1993, Pauss et al. 1990*). Οι *Pauss et al.* (1990) έδειξαν ότι τα αέρια στους αναερόβιους χωνευτές μπορεί να είναι υπερκορεσμένα σε ένα μεγάλο βαθμό σε σχέση με τα οργανικά λύματα. Για το λόγο αυτό, οι δυναμικές εξισώσεις της μεταφοράς αερίων θα έπρεπε να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν την μεταφορά μάζας μεταξύ υγρής και αέριας φάσης. Οι πιο συνηθισμένες εξισώσεις ακολουθούν τη θεωρία των δύο φιλμ του *Whitman* (1923). Η παραγωγή περιγράφεται από τους *Stumm και Morgan* (1996) και η ροή της μάζας είναι ένας συνδυασμός της κινητήριας δύναμης και της εξίσωσης ρυθμούς (A.4.12).

$$\rho_{T,i} = k_L * a * (S_{liq,i} - K_H * p_{gas,i}) \quad (A.4.12)$$

Το $k_L * a$ είναι ο συντελεστής της συνολικής μεταφοράς μάζας μεταξύ των δύο φάσεων (d^{-1}) και το $\rho_{T,i}$ είναι ο ειδικός ρυθμός της μεταφοράς μάζας για το αέριο i . Πρέπει να προσεχθεί ότι το κάθε $\rho_{T,i}$ είναι μια αθροιστική κινητική εξίσωση ρυθμού, επιπλέον εκείνων στους **Πίνακες A.3.1 και A.3.2**. Είναι απαραίτητη η διόρθωση του K_H για το H_2 και το CH_4 με έναν παράγοντα της τάξης του 16 και του 64 αντίστοιχα, για την ερμηνεία του με βάση του COD του S_{H_2/CH_4} σε σχέση με τη γραμμομοριακή βάση του K_H . Επειδή η μεταφορά και των τριών αερίων ελέγχονται από το φιλμ του υγρού και οι διαχύσεις είναι παρόμοιες, θα έπρεπε να έχουν τιμές του συντελεστή $k_L * a$ παρόμοιας τάξης και μεγέθους. Οι τιμές του $k_L * a$ ποικίλουν σε μεγάλο βαθμό με βάση την ανάμιξη, τη θερμοκρασία και τις ιδιότητες του υγρού και για λόγους απλότητας, συνίσταται η χρήση της ίδιας τιμής του $k_L * a$ και για τα τρία αέρια. Αυτή μπορεί να εκτιμηθεί με τη χρήση σχέσεων για το $k_L * a$ του O_2 στα αερόβια συστήματα (τα οποία ελέγχονται επίσης από το φιλμ του υγρού (*Tchobanoglous και Burton 1991*) και οι διαχύσεις δίνονται στον **Πίνακα A.4.2**) ή σε συστήματα τα οποία παράγουν ενδιάμεσες ή μεγάλες ποσότητες αερίων ορισμένες σε μια τάξη μεγαλύτερη σε σχέση με την πιο γρήγορα φυσικοχημική διεργασία για ψευδο-ισορροπία.

Αέριο	$K_H (M_{liq} * bar_{gas}^{-1})^1$	$\Delta H^0 (J * mole^{-1})$	θ	Διαχυτότητα $^2 (m^2 * s^{-1}) * 10^9$
H_2	0.00078 ³	-4180	-0.00566	4.65
CH_4	0.0014 ³	-14.240	-0.01929	1.57
CO_2	0.035	-19.410	-0.02629	1.98

Πίνακας A.4.2: Τιμές παραμέτρων για την μεταφορά μάζας υγρής-αέριας φάσης (*Batstone et al., 2002*). Οι τιμές όλων των μεγεθών υπολογίζονται για θερμοκρασία $T=298$ K.

$$\theta = \Delta H^0 / (R * T_1^2)$$

1: Lide (2001)

2: Pause *et al.* (1990)

3: Πολλαπλασιάζεται με το 16 (για το H_2) ή το 64 (για το CH_4) για να αλλάξουν οι μονάδες του K_H από $M * bar^{-1}$ σε $kgCOD * m^{-3} * bar^{-1}$

A.4.3: ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΜΕ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Οι μεταβολές στη θερμοκρασία έχουν σημαντική επιρροή στο φυσικοχημικό σύστημα, κυρίως λόγω των αλλαγών στους συντελεστές ισορροπίας. Η συνολική επιρροή στο σύστημα λόγω των αλλαγών στις φυσικοχημικές παραμέτρους με την αλλαγή της θερμοκρασίας είναι πιο σημαντική απ' ό,τι η αντίστοιχη λόγω των αλλαγών στις βιοχημικές παραμέτρους. Η εξίσωση του van't Hoff περιγράφει τη διαφοροποίηση των συντελεστών ισορροπίας με τη θερμοκρασία. Επιπλέον στοιχεία δίνονται από τους *Stumm και Morgan* (1996) και τους *Puigdomenech et al.* (1997). Αν το ΔH (θερμότητα της αντίδρασης) υποτεθεί ότι είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας, η εξίσωση του van't Hoff μπορεί να αναπτυχθεί στην **Εξίσωση A.4.13** όπου το ΔH^0 είναι η θερμότητα της αντίδρασης σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, R είναι η σταθερά του νόμου των αερίων, K_1 είναι ο γνωστός συντελεστής ισορροπίας σε θερμοκρασία αναφοράς T_1 (K) και K_2 είναι ο άγνωστος συντελεστής στη θερμοκρασία T_2 (K).

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} * \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{A.4.13})$$

Πρέπει να προσεχθεί ότι η τιμή της σταθεράς R ($8.324 \text{ J} * \text{mole}^{-1} * \text{K}^{-1}$) θα έπρεπε να χρησιμοποιηθεί ώστε να ταιριάζει με τις μονάδες των $\text{J} * \text{mole}^{-1}$ και K . Εναλλακτικά, αν υποτεθεί ότι και το θ αντικαταστήσει το $(\Delta H^0 / (R * T_1^2))$, η εξίσωση A.4.13 καταλήγει στην ακόλουθη μορφή (*Siegrist et al.* 1993, *Angelidaki et al.* 1999, *Vavilin et al.* 1997):

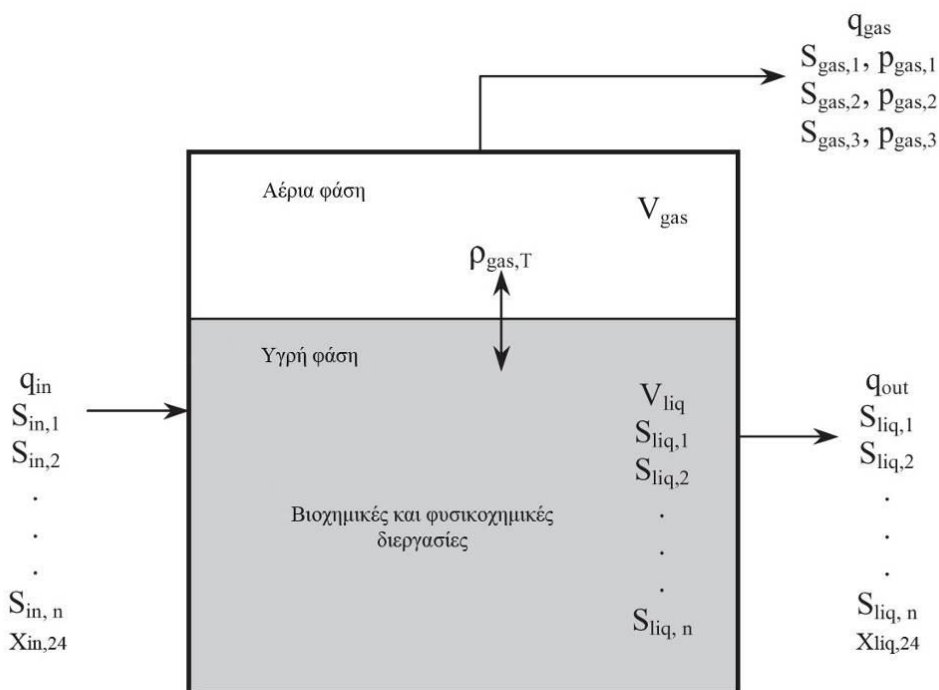
$$K_2 = K_1 * e^{\theta * (T_2 - T_1)} \quad (\text{A.4.14})$$

Η εξίσωση (A.4.13) είναι αποτελεσματική για όλους τους συντελεστές ισορροπίας στους **Πίνακες A.4.1 και A.4.2** για θερμοκρασίες μεταξύ 273 K (0°C) και 333 K (60°C), εκτός από τα οργανικά οξέα. Παρ' όλα αυτά, οι τιμές των K_a για τα οργανικά οξέα διαφοροποιούνται κατ' ένα μικρό ποσοστό σε αυτό το εύρος των θερμοκρασιών και μπορεί να υποτεθεί ότι είναι σταθερές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α.5: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΕ ΜΟΝΟΒΑΘΜΙΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η εφαρμογή του μοντέλου σε έναν αντιδραστήρα CSTR (συνεχούς ροής, πλήρους μίξης), αν και οι εξισώσεις περιγράφουν και τους αντιδραστήρες ανάμειξης μη συνεχούς (batch) και ημισυνεχούς (semi-batch) λειτουργίας. Οι εξισώσεις εξαρτώνται από το εάν οι αντιδράσεις οξέος/βάσης εκτελούνται ως ένα σύνολο αλγεβρικών εξισώσεων ή ως ένας αριθμός πρόσθετων εξισώσεων κινητικού ρυθμού και διαφορικών εξισώσεων. Στην πρώτη περίπτωση, απαιτείται ένας τρόπος επίλυσης για διαφορική και αλγεβρική εξίσωση (DAE). Στη δεύτερη, απαιτείται μόνο η επίλυση της διαφορικής εξίσωσης (DE), αλλά η διαφορική εξίσωση είναι πιο δύσκαμπτη και κατά την επίλυσή της εμφανίζεται ένας αυξημένος ρυθμός λαθών.

Η παράγραφος αυτή ασχολείται με την εφαρμογή ως ένα σύστημα DAE, με σημειώσεις που σχετίζονται με την εφαρμογή σαν ένα σύστημα DE. Το παρόν σύστημα είναι σταθερού όγκου, πλήρους ανάμειξης (**Σχήμα Α.5.1**). Αυτή είναι μία απλή μέθοδος για την μοντελοποίηση των παρατεταμένων χρόνων παραμονής που βρίσκονται στα συστήματα βιοφίλμ, αλλά για πιο σύνθετα συστήματα όπως η χώνευση στη στερεά φάση απαιτείται ένα διαφορετικό υδραυλικό μοντέλο. Οι βιοχημικές εξισώσεις του μοντέλου (βλ. **Πίνακα Α.3.1 και Α.3.2**) και οι πρόσθετοι πίνακες του **Κεφαλαίου Α.9** μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε πιο σύνθετα μοντέλα.



Σχήμα Α.5.1: Σχηματική αναπαράσταση τυπικού, μονοβάθμιου αντιδραστήρα. q =ροή, $m^3 \cdot d^{-1}$, V =όγκος, m^3 , $S_{stream,i}$ =συγκέντρωση διαλυτών συστατικών, $X_{stream,i}$ =Συγκέντρωση των σωματιδιακών σωματιδίων (όλα σε $kgCOD \cdot m^{-3}$). Το i είναι ο δείκτης των συστατικών (Πίνακες Α.3.1 και Α.3.2) (Batstone et al., 2002).

A.5.1: ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ

Για κάθε συνιστώσα, η ισορροπία της μάζας μπορεί να γραφεί όπως στην **Εξίσωση A.5.1**:

$$\frac{dV S_{liq,i}}{dt} = q_{in} * S_{in,i} - q_{out} * S_{liq,i} + V * \sum_{j=1-19} \rho_j * v_{i,j} \quad (A.5.1)$$

Ο όρος $\sum_{j=1-19} \rho_j * v_{i,j}$ είναι το άθροισμα των ειδικών κινητικών ρυθμών για τη κάθε διεργασία j πολλαπλασιαζόμενος από το $v_{i,j}$ (**Πίνακες A.3.1 και A.3.2**). Αν υποθεθεί σταθερός όγκος ($q=q_{in}=q_{out}$), η έκφραση μπορεί να είναι όπως στην **Εξίσωση A.5.2**. Αν ο όγκος μεταβάλλεται με το χρόνο, είναι μία ακόμα μεταβλητή δυναμικής κατάστασης και θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ο κανόνας της αλυσίδας για την έκφραση των εξισώσεων μεταβλητής κατάστασης για τις συγκεντρώσεις.

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \frac{q * S_{in,i}}{V_{liq}} - \frac{q * S_{liq,i}}{V_{liq}} + \sum_{j=1-19} \rho_j * v_{i,j} \quad (A.5.2)$$

όπου $i=1,...,12$ και $i=25,26$

Αν ο χρόνος παραμονής για το στάδιο της συγκέντρωσης διαφοροποιείται, όπως για παράδειγμα στα στερεά των βιοφίλμ ή σε αντιδραστήρες υψηλού ρυθμού, ο χρόνος παραμονής μπορεί να επεκταθεί με την αντικατάσταση του δεύτερου όρου (ροή μάζας), όπως στην **Εξίσωση A.5.3**.

$$\frac{dX_{liq,i}}{dt} = \frac{q * X_{in,i}}{V_{liq}} - \frac{X_{liq,i}}{t_{res,X} + \frac{V_{liq}}{q}} + \sum_{j=1-19} \rho_j * v_{i,j} \quad (A.5.3)$$

$i=13,..,24$

Το $t_{res,X}$ είναι ο πρόσθετος χρόνος παραμονής των ενώσεων των στερεών σε σχέση με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής. Όταν $t_{res,X}=0$, ο συνολικός χρόνος κράτησης των στερεών (SRT) είναι ίσος με V_{liq}/q . Αυτή δεν είναι η ιδανική εφαρμογή, επειδή τα συστήματα βιοφίλμ είναι πολύ σύνθετα και πιο θεμελιώδη μοντέλα κατακράτησης στερεών έχουν δημοσιευτεί από τους *Bolle et al.* (1998). Παρόλα αυτά, η εφαρμογή αυτών των μοντέλων ξεφεύγει εκτός της εργασίας αυτής. Για $t_{res,X}=0$, η εξίσωση γίνεται:

$$\frac{dX_{liq,i}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} * (X_{in,i} - X_{liq,i}) + \sum_{j=1-19} \rho_j * v_{i,j} \quad (A.5.4)$$

Οι εξισώσεις που προκύπτουν από τους **Πίνακες A.3.1 και A.3.2**, αλλά και από την **Εξίσωση A.5.2** για τα 24 διαλυτά και σωματιδιακά συστατικά που έχουν οριστεί ότι συμμετέχουν στη διεργασία, καθώς και για τα ανιόντα και τα κατιόντα είναι (*Παπαδόπουλος, 2011*):

Για τα διαλυτά συστατικά:

$$\frac{dS_{su}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{su,in} - S_{su}) + \rho_2 + (1 - f_{fa,li}) * \rho_4 - \rho_5$$

$$\frac{dS_{aa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{aa,in} - S_{aa}) + \rho_3 - \rho_6$$

$$\frac{dS_{fa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{fa,in} - S_{fa}) + f_{fa,li} * \rho_4 - \rho_7$$

$$\frac{dS_{va}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{va,in} - S_{va}) + (1 - Y_{aa}) * f_{va,aa} * \rho_6 - \rho_5$$

$$\frac{dS_{bu}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{bu,in} - S_{bu}) + (1 - Y_{su}) * f_{bu,su} * \rho_5 + (1 - Y_{aa}) * f_{bu,aa} * \rho_6 - \rho_9$$

$$\frac{dS_{pro}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{pro,in} - S_{pro}) + (1 - Y_{su}) * f_{pro,su} * \rho_5 + (1 - Y_{aa}) * f_{pro,aa} * \rho_6 + (1 - Y_{c_4}) * 0.54 * \rho_8 - \rho_{10}$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{ac}}{dt} = & \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{ac,in} - S_{ac}) + (1 - Y_{su}) * f_{ac,su} * \rho_5 + (1 - Y_{aa}) * f_{ac,aa} * \rho_6 + (1 - Y_{fa}) * 0.7 * \rho_7 \\ & + (1 - Y_{c_4}) * 0.31 * \rho_8 + (1 - Y_{c_4}) * 0.8 * \rho_9 + (1 - Y_{pro}) * 0.57 * \rho_{10} - \rho_{11} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{h_2}}{dt} = & \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{h_2,in} - S_{h_2}) + (1 - Y_{su}) * f_{h_2,su} * \rho_5 + (1 - Y_{aa}) * f_{h_2,aa} * \rho_6 + (1 - Y_{fa}) * 0.3 * \rho_7 \\ & + (1 - Y_{c_4}) * 0.15 * \rho_8 + (1 - Y_{c_4}) * 0.2 * \rho_9 + (1 - Y_{pro}) * 0.43 * \rho_{10} - \rho_{12} - \rho_{T,8} \end{aligned}$$

$$\frac{dS_{ch_4}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{ch_4,in} - S_{ch_4}) + (1 - Y_{ac}) * \rho_{11} + (1 - Y_{h_2}) * \rho_{12} - \rho_{T,9}$$

$$\frac{dS_{IC}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{IC,in} - S_{IC}) - \sum_{j=1}^{19} (\sum_{i=1,9,11-24} C_i * v_{i,j} * \rho_j) - \rho_{T,10}$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{IN}}{dt} = & \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{IN,in} - S_{IN}) - Y_{su} * N_{bac} * \rho_5 + (N_{aa} - Y_{aa} * N_{bac}) * \rho_6 - Y_{fa} * N_{bac} * \rho_7 - Y_{c_4} * N_{bac} * \rho_8 \\ & - Y_{c_4} * N_{bac} * \rho_9 - Y_{pro} * N_{bac} * \rho_{10} - Y_{ac} * N_{bac} * \rho_{11} - Y_{h_2} * N_{bac} * \rho_{12} + (N_{bac} - N_{xc}) * \sum_{i=13}^{19} \rho_i \\ & + (N_{xc} - f_{xI,xc} * N_I - f_{sI,xc} * N_I - f_{pr,xc} * N_{aa}) * \rho_1 \end{aligned}$$

$$\frac{dS_I}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{I,in} - S_I) + f_{sI,xc} * \rho_1$$

Εδώ χρειάζονται κάποιες παραπάνω διευκρινίσεις. Όπως αναφέρεται και στην **Παράγραφο Α.3.2**, ο ανόργανος άνθρακας είναι η πηγή από την οποία παρέχεται ο

άνθρακα για καταβολισμό ή αναβολισμό όπως για παράδειγμα η κατανάλωση των σακχάρων, πρωτεϊνών, προπιονικού οξέος, οξικού οξέος και υδρογόνου. Για την έκφραση των αθροιστικών όρων, έχουμε ότι:

$$\sum_{j=1}^{19} \left(\sum_{i=1-9,11-24} C_i * v_{i,j} * \rho_j \right) = \sum_{k=1}^{12} s_k * \rho_k + s_{13} * (\rho_{13} + \rho_{14} + \rho_{15} + \rho_{16} + \rho_{17} + \rho_{18} + \rho_{19})$$

Ως s για κάθε διεργασία συμβολίζεται το γινόμενο του στοιχειομετρικού συντελεστή $v_{i,j}$ επί το ποσοστό του άνθρακα που περιέχει το αντίστοιχο συστατικό i :

$$s_1 = -C_{xc} + f_{SI,xc} * C_{SI} + f_{ch,xc} * C_{ch} + f_{pr,xc} * C_{pr} + f_{li,xc} * C_{li} + f_{xI,xc} * C_{xI}$$

$$s_2 = -C_{ch} + C_{su}$$

$$s_3 = -C_{pr} + C_{aa}$$

$$s_4 = -C_{li} + (1 - Y_{fa,li}) * C_{su} + f_{fa,li} * C_{fa}$$

$$s_5 = -C_{su} + (1 - Y_{su}) * (f_{bu,su} * C_{bu} + f_{pro,su} * C_{pro} + f_{ac,su} * C_{ac}) + Y_{su} * C_{bac}$$

$$s_6 = -C_{aa} + (1 - Y_{aa}) * (f_{va,aa} * C_{va} + f_{bu,aa} * C_{bu} + f_{pro,aa} * C_{pro} + f_{ac,aa} * C_{ac}) + Y_{aa} * C_{bac}$$

$$s_7 = -C_{fa} + (1 - Y_{fa}) * 0.7 * C_{ac} + Y_{fa} * C_{bac}$$

$$s_8 = -C_{va} + (1 - Y_{c_4}) * 0.54 * C_{pro} + (1 - Y_{c_4}) * 0.31 * C_{ac} + Y_{c_4} * C_{bac}$$

$$s_9 = -C_{bu} + (1 - Y_{c_4}) * 0.8 * C_{ac} + Y_{c_4} * C_{bac}$$

$$s_{10} = -C_{pro} + (1 - Y_{pro}) * 0.57 * C_{ac} + Y_{pro} * C_{bac}$$

$$s_{11} = -C_{ac} + (1 - Y_{ac}) * C_{ch_4} + Y_{ac} * C_{bac}$$

$$s_{12} = (1 - Y_{h_2}) * C_{ch_4} + Y_{h_2} * C_{bac}$$

$$s_{13} = -C_{bac} + C_{xc}$$

Για τα σωματιδιακά συστατικά έχουμε:

$$\frac{dX_c}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (X_{c,in} - X_c) - \rho_1 + \sum_{i=13}^{19} \rho_i$$

$$\frac{dX_{ch}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (X_{ch,in} - X_{ch}) + f_{ch,xc} * \rho_1 - \rho_2$$

$$\frac{dX_{pr}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (X_{pr,in} - X_{pr}) + f_{pr,xc} * \rho_1 - \rho_3$$

$$\frac{dX_{li}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (X_{li,in} - X_{li}) + f_{li,xc} * \rho_1 - \rho_4$$

$$\frac{dX_{su}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (X_{su,in} - X_{su}) + Y_{su} * \rho_5 - \rho_{13}$$

$$\frac{dX_{aa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (X_{aa,in} - X_{aa}) + Y_{aa} * \rho_6 - \rho_{14}$$

$$\frac{dX_{fa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (X_{fa,in} - X_{fa}) + Y_{fa} * \rho_7 - \rho_{15}$$

$$\frac{dX_{c4}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (X_{c4,in} - X_{c4}) + Y_{c4} * \rho_8 + Y_{c4} * \rho_9 - \rho_{16}$$

$$\frac{dX_{pro}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (X_{pro,in} - X_{pro}) + Y_{pro} * \rho_{10} - \rho_{17}$$

$$\frac{dX_{ac}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (X_{ac,in} - X_{ac}) + Y_{ac} * \rho_{11} - \rho_{18}$$

$$\frac{dX_{h2}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (X_{h2,in} - X_{h2}) + Y_{h2} * \rho_{12} - \rho_{19}$$

$$\frac{dX_I}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (X_{I,in} - X_I) + f_{xI,xc} * \rho_1$$

Για τα κατιόντα και τα ανιόντα του συστήματος:

$$\frac{dS_{cat+}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{cat+,in} - S_{cat+})$$

$$\frac{dS_{an-}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{an-,in} - S_{an-})$$

Εκτός των εξισώσεων ρυθμού στους **Πίνακες A.3.1 και A.3.2**, θα πρέπει να προστεθούν οι επόμενοι κινητικοί ρυθμοί για την μεταφορά μάζας μεταξύ υγρής και αέριας φάσης, σύμφωνα με την **Εξίσωση A.4.12** και τις τροποποιήσεις που έχουν αναφερθεί και με βάση τον όγκο του υγρού για τα S_{H_2} , S_{CH_4} και S_{IC} (ή το S_{CO_2} , ανάλογα την εφαρμογή):

$$\rho_{T,H_2} = k_L * a * (S_{liq,H_2} - 16 * K_{H,H_2} * p_{gas,H_2}) \quad (A.5.5 \alpha)$$

$$\rho_{T,CH_4} = k_L * a * (S_{liq,CH_4} - 64 * K_{H,CH_4} * p_{gas,CH_4}) \quad (A.5.5 \beta)$$

$$\rho_{T,IC} = k_L * a * (S_{liq,CO_2} - K_{H,CO_2} * p_{gas,CO_2}) \quad (A.5.5 \gamma)$$

Το $\rho_{T,i}$ είναι ο ρυθμός μεταφοράς του αερίου i και το S_{liq,CO_2} είναι το κλάσμα του ανόργανου άνθρακα ως CO_2 . Οι μεταβλητές ρυθμού που χρησιμοποιούνται στο **Κεφάλαιο A.8** και προκύπτουν από τις εξισώσεις (A.5.5 α, β και γ) είναι:

$$\rho_{T,8} = k_L * a * (S_{h_2} - 16 * K_{H,h_2} * p_{gas,h_2})$$

$$\rho_{T,9} = k_L * a * (S_{ch_4} - 64 * K_{H,ch_4} * p_{gas,ch_4})$$

$$\rho_{T,10} = k_L * a * (S_{co_2} - K_{H,co_2} * p_{gas,co_2})$$

Επίσης, για μια καλύτερη παρουσίαση του μεγαλύτερου μέρους των εξισώσεων που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο, επιλέξαμε να αναφέρουμε εδώ όλες τις εξισώσεις αναχαίτισης, σε μια πιο αναλυτική μορφή από ότι στην **Παράγραφο Α.3.7:**

$$I_{5,6} = I_{pH,aa} * I_{IN,lim}$$

$$I_7 = I_{pH,aa} * I_{IN,lim} * I_{h_2,fa}$$

$$I_{8,9} = I_{pH,aa} * I_{IN,lim} * I_{h_2,c_4}$$

$$I_{10} = I_{pH,aa} * I_{IN,lim} * I_{h_2,pro}$$

$$I_{11} = I_{pH,ac} * I_{IN,lim} * I_{nh_3}$$

$$I_{12} = I_{pH,h_2} * I_{IN,lim}$$

$$I_{pH,aa} = \exp(-3 * (\frac{pH - pH_{UL,aa}}{pH_{UL,aa} - pH_{LL,aa}})^2)$$

$$pH < pH_{UL,aa}$$

$$I_{pH,aa} = 1$$

$$pH > pH_{UL,aa}$$

$$I_{pH,ac} = \exp(-3 * (\frac{pH - pH_{UL,ac}}{pH_{UL,ac} - pH_{LL,ac}})^2)$$

$$pH < pH_{UL,ac}$$

$$I_{pH,ac} = 1$$

$$pH > pH_{UL,ac}$$

$$I_{pH,h_2} = \exp(-3 * (\frac{pH - pH_{UL,h_2}}{pH_{UL,h_2} - pH_{LL,h_2}})^2)$$

$$pH < pH_{UL,h_2}$$

$$I_{pH,h_2} = 1$$

$$pH > pH_{UL,h_2}$$

$$I_{IN,lim} = \frac{1}{1 + \frac{K_{S,IN}}{S_{IN}}}$$

$$I_{h_2,fa} = \frac{1}{1 + \frac{S_{h_2}}{K_{I,h_2,fa}}}$$

$$I_{h_2,c_4} = \frac{1}{1 + \frac{S_{h_2}}{K_{I,h_2,c_4}}}$$

$$I_{h_2,pro} = \frac{1}{1 + \frac{S_{h_2}}{K_{I,h_2,pro}}}$$

$$I_{nh_3} = \frac{1}{1 + \frac{S_{nh_3}}{K_{I,nh_3}}}$$

A.5.2: ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ

Οι εξισώσεις ρυθμού της αέριας φάσης είναι παρόμοιες στις εξισώσεις της υγρής φάσης, αλλά δεν υπάρχει καμία μεταθετική εισρέουσα ροή, παρά μόνο συνιστώσες της δυναμικής κατάστασης. Οι δυναμικές καταστάσεις μπορεί να παρουσιάζονται είτε ως πίεση (bar), είτε ως συγκέντρωση (M ή kgCOD*m⁻³). Κατά τη διάρκεια των δοκιμών, χρησιμοποιήσαμε τη συγκέντρωση των αερίων, με την πίεση να υπολογίζεται από τη συγκέντρωση με βάση τον νόμο των ιδανικών αερίων $p=S*R*T$, όπου S είναι η συγκέντρωση σε M. Οι διαφορικές εξισώσεις για την αέρια φάση με σταθερό όγκο αερίου (από την **εξίσωση A.5.2**) είναι:

$$\frac{dS_{gas,i}}{dt} = -\frac{S_{gas,i} * q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,i} * \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (A.5.6)$$

Ο όρος V_{liq}/V_{gas} απαιτείται διότι ο κινητικός ρυθμός της μεταφοράς του αερίου βασίζεται στον όγκο του υγρού. Για τα αέρια της εφαρμογής, η **εξίσωση A.5.6** γίνεται:

$$\frac{dS_{gas,h_2}}{dt} = -\frac{S_{gas,h_2} * q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,8} * \frac{V_{liq}}{V_{gas}}$$

$$\frac{dS_{gas,ch_4}}{dt} = -\frac{S_{gas,ch_4} * q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,9} * \frac{V_{liq}}{V_{gas}}$$

$$\frac{dS_{gas,co_2}}{dt} = -\frac{S_{gas,co_2} * q_{gas}}{V_{gas}} + \rho_{T,10} * \frac{V_{liq}}{V_{gas}}$$

Η πίεση (σε bar) καθενός από τα συστατικά αέρια, μπορεί να υπολογιστεί με τη χρήση του νόμου για τα ιδανικά αέρια για τα τρία αέρια:

$$p_{gas,H_2} = S_{gas,H_2} * R * T / 16 \quad (A.5.7 \alpha)$$

$$p_{gas,CH_4} = S_{gas,CH_4} * R * T / 16 \quad (A.5.7 \beta)$$

$$p_{gas,CO_2} = S_{gas,CO_2} * R * T \quad (A.5.7 \gamma)$$

Ο χώρος πάνω από τον αντιδραστήρα μπορεί να υποτεθεί ότι περιέχει κορεσμένους υδρατμούς. Η αλληλεξάρτηση μεταξύ θερμοκρασίας και πίεσης των υδρατμών περιγράφεται πολύ καλά στην **Εξίσωση A.4.13**. Αν αντικαταστήσουμε την πίεση των υδρατμών με τα 0.0313 bar στα 298 K και το ΔH_{vap}^0 με το $43.980 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$ (Lide 2001) στην **Εξίσωση A.4.10**, προκύπτει η **Εξίσωση A.5.8**:

$$p_{\text{gas},H_2O} = 0.0313 * e^{5290 * (\frac{1}{298} - \frac{1}{T})} \quad (\text{A.5.8})$$

Ο πιο συνήθης τρόπος για να υπολογισθεί η ροή του αερίου είναι να τη θέσουμε ίση με τη συνολική μεταφορά μάζας του αερίου, διορθωμένη για τους υδρατμούς (**Εξίσωση A.5.9**):

$$q_{\text{gas}} = \frac{R * T}{p_{\text{gas}} - p_{\text{gas},H_2O}} * V_{\text{liq}} * (\frac{\rho_{T,H_2}}{16} + \frac{\rho_{T,CH_4}}{64} + \rho_{T,CO_2}) \quad (\text{A.5.9})$$

Συνεπώς, για την εφαρμογή μας, η (A.5.8) γίνεται:

$$q_{\text{gas}} = \frac{R * T}{P_{\text{atm}} - p_{\text{gas},H_2}} * V_{\text{liq}} * (\frac{\rho_{T,8}}{16} + \frac{\rho_{T,9}}{64} + \rho_{T,10})$$

Ως P_{gas} ορίζεται η ολική πίεση για το πάνω τμήμα του αντιδραστήρα, (συνήθως 1.013 bar). Αν η πίεση αυτή δεν έχει σταθερή τιμή ή αν έχουμε κατάντη επεξεργασία του αερίου, η ροή του αερίου μπορεί να υπολογιστεί από μια επαναληπτική διαδικασία για την πίεση. Για να γίνει αυτό, η πίεση στην αέρια φάση πρέπει να υπολογισθεί από τις μερικές πιέσεις (**Εξίσωση A.5.10**), και η ροή να υπολογισθεί ως περιορισμένη μέσω μίας οπής.

$$P_{\text{gas}} = p_{\text{gas},H_2} + p_{\text{gas},CH_4} + p_{\text{gas},CO_2} + p_{\text{gas},H_2O} \quad (\text{A.5.10})$$

$$q_{\text{gas}} = k_p * (P_{\text{gas}} - P_{\text{atm}}) \quad (\text{A.5.11})$$

Συμβολίζουμε με k_p το συντελεστή αντίστασης της αντλίας ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$), και P_{atm} είναι η εξωτερική (ατμοσφαιρική) πίεση. Η συνάρτηση αυτή έχει πλεονέκτημα σε υψηλούς αντιδραστήρες, όπου η πίεση του αερίου μπορεί να είναι σημαντικά υψηλότερη από τους εργαστηριακούς αντιδραστήρες.

A.5.3: ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΟ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

Εδώ δίνεται ένα παράδειγμα της εφαρμογής για την κατάσταση το ανόργανου άνθρακα στην υγρή και την αέρια φάση για εφαρμογές σε μορφή DAE και DE. Περαιτέρω στοιχεία για τις φυσικοχημικές αντιδράσεις δίνονται στο **Κεφάλαιο A.8**.

A.5.3.1: Συστήματα DAE

Αντικαθιστώντας τον ανόργανο άνθρακα (S_{IC}) στην **Εξίσωση A.5.12** δίνει την ισορροπία της υγρής μάζας:

$$\frac{dS_{liq,IC}}{dt} = \frac{q_{in} * S_{in,IC}}{V_{liq}} - \frac{q_{out} * S_{liq,IC}}{V_{liq}} + \sum_{j=1-19} \rho_j * v_{10,j} - \rho_{T,CO_2} \quad (A.5.12)$$

Εδώ έχουμε ότι $S_{liq,10}=S_{liq,IC}$. Επιπροσθέτως, τα ελεύθερα και τα ιοντικά κλάσματα του S_{IC} (S_{CO_2} και $S_{HCO_3^-}$ αντίστοιχα) υπολογίζονται ως τμήμα του συνόλου των αλγεβρικών εξισώσεων (από τις **εξισώσεις A.4.3 και A.4.4**):

$$S_{IC} - S_{CO_2} - S_{HCO_3^-} = 0 \quad (A.5.13)$$

$$S_{HCO_3^-} - \frac{K_{a,CO_2} * S_{IC}}{K_{a,CO_2} + S_{H^+}} = 0 \quad (A.5.14)$$

Οι εξισώσεις αέριας φάσης φαίνονται στην **Παράγραφο A.5.2**. Όλες οι μεταβλητές τύπου S_i εκτός του S_{IC} είναι αλγεβρικές.

A.5.3.2: Συστήματα DE

Όταν το σύστημα του ανόργανου άνθρακα εφαρμόζεται σαν σύστημα DE, οι μεταβλητές S_{CO_2} και $S_{HCO_3^-}$ είναι δυναμικές και δεν χρησιμοποιείται η μεταβλητή S_{IC} . Οι δύο δυναμικές εξισώσεις για το S_{CO_2} και $S_{HCO_3^-}$ αντίστοιχα, είναι:

$$\frac{dS_{liq,CO_2}}{dt} = \frac{q_{in} * S_{in,CO_2}}{V_{liq}} - \frac{q_{out} * S_{liq,CO_2}}{V_{liq}} + \sum_{j=1-19} \rho_j * v_{10,j} - \rho_{T,CO_2} + \rho_{A/BCO_2} \quad (A.5.15)$$

και

$$\frac{dS_{liq,HCO_3^-}}{dt} = - \frac{q_{out} * S_{liq,HCO_3^-}}{V_{liq}} - \rho_{A/BCO_2} \quad (A.5.16)$$

το K_{a,CO_2} είναι ο συντελεστής ισορροπίας μεταξύ των CO_2/HCO_3^- . Εδώ ισχύει ότι $S_{liq,10}=S_{liq,CO_2}$. Υπάρχει επίσης και μία πρόσθετη εξίσωση ρυθμού για αντιδράσεις οξέος/βάσης:

$$\rho_{A/BCO_2} = k_{A/BCO_2} * (S_{liq,HCO_3^-} * S_{liq,H^+} - K_{a,CO_2} * S_{liq,CO_2}) \quad (A.5.17)$$

Ως ρ_{A/BCO_2} ($M*d^{-1}$) ορίζεται ο ρυθμός παραγωγής του CO_2 από το HCO_3^- (από βάση σε οξύ, $M*d^{-1}$), ενώ η παράμετρος k_{A/BCO_2} θα πρέπει να ρυθμιστεί σε μία τάξη μεγέθους πάνω από τον υψηλότερο βιοχημικό ρυθμό για να μειωθεί η ακαμψία του μοντέλου. Εάν όλα τα οξέα και οι βάσεις εφαρμοστούν με αυτό τον τρόπο, και η εξίσωση ισορροπίας των ιόντων υδροξειδίου (**Εξίσωση A.4.7**) αντικατασταθεί στην ισορροπία φορτίου (**Εξίσωση A.4.2**), η μόνη αλγεβρική εξίσωση είναι η ισορροπία του φορτίου και υπάρχει μία λύση για το S_{H^+} .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α.6: ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΒΙΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ

Στον **Πίνακα Α.6.1** δίνονται κάποιοι προτεινόμενοι στοιχειομετρικοί συντελεστές. Στον **Πίνακα Α.6.2** δίνονται οι προτεινόμενες τιμές των κινητικών παραμέτρων για χωνευτές υψηλού ρυθμού στις μεσοφιλικές συνθήκες, χωνευτές στερεών σε μεσοφιλικές συνθήκες και χωνευτές στερεών σε θερμοφιλικές συνθήκες, όπως επίσης η ποιοτική μεταβολή και η ευαισθησία. Αυτές οι παράμετροι έχουν δοκιμαστεί και δίνουν λογικές προβλέψεις για την αντίδραση ενός συστήματος κάτω από ένα πλήθος συνθηκών, αλλά είναι σε μεγάλο βαθμό αυθαίρετες και εμπειρικές. Οι φυσικοχημικές παράμετροι δίνονται στο **Κεφάλαιο Α.4** και (με την εξαίρεση του k_{La}) είναι ανεξάρτητες της εφαρμογής.

Αν και η βιβλιογραφία δεν είναι ανεπτυγμένη σε μεγάλο βαθμό για την εκτίμηση των βιοχημικών παραμέτρων στα αναερόβια μοντέλα, βρέθηκαν αριθμητικές μέθοδοι για τη βελτιστοποίηση και την αναγνώριση των παραμέτρων, οι οποίες είναι πολύτιμες για τον εσωτερικό έλεγχο και την ανάλυση των συστημάτων (χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Simplex (Nelder και Mead 1965)). Η στρατηγική για την εκτίμηση των παραμέτρων ήταν η μείωση του αριθμού των βιοχημικών παραμέτρων που πρέπει να βελτιστοποιηθούν αριθμητικά, με τα εξής βήματα: α) Παίρνοντας αυτές που δεν διαφοροποιείται η τιμή τους σε μεγάλο βαθμό, όπως οι K_i και Y , από τη βιβλιογραφία. β) Παίρνοντας, όπου είναι δυνατό, περισσότερες παραμέτρους από εργασίες με παρόμοιο σχεδιασμό του χωνευτή και παρόμοια μήτρα θρεπτικών ουσιών, και γ) μειώνοντας τις παραμέτρους μέσω της αριθμητικής ανάλυσης της ευαισθησίας, του συσχετισμού και της αναγνωρισιμότητας. Αυτή η διαδικασία οδήγησε στις περισσότερες των περιπτώσεων στην ανάγκη μιας αριθμητικής προσέγγισης για βέλτιστη πρόβλεψη των οξικογόνων και οξικοτροφικών μικροοργανισμών ή της υδρόλυσης. Με τη χρήση των βημάτων (α) και (β) που περιγράφονται παραπάνω επετεύχθη στις περισσότερες των περιπτώσεων μια λογική πρόβλεψη για όλες τις μεταβλητές. Οι παράμετροι που απαιτούν αριθμητική βελτιστοποίηση ήταν σε γενικές γραμμές αυτές που καταχωρούνται στον **Πίνακα Α.6.2**, οι οποίους παρουσιάζουν μεγάλη διαφοροποίηση στις τιμές τους και προκαλούν σημαντικές αλλαγές στις εξόδους των μοντέλων. Αυτά φαίνονται παρακάτω στην εργασία:

Παράμετρος	Περιγραφή	Τιμή	Var	Σημείωση
$f_{sl,xc}$	Διαλυτά αδρανή από τις ενώσεις	0.1	2	1
$f_{xl,xc}$	Σωματιδιακά αδρανή από τις ενώσεις	0.25	2	1
$f_{ch,xc}$	Υδατάνθρακες από τις ενώσεις	0.20	2	1
$f_{pr,xc}$	Πρωτεΐνες από τις ενώσεις	0.20	2	1
$f_{li,xc}$	Λιπίδια από τις ενώσεις	0.25	2	1
N_l	Άζωτο από τις ενώσεις και τα αδρανή	0.002	2	1
$f_{fa,li}$	Λιπαρά οξέα από τα λιπίδια	0.95	1	2
$f_{h2,su}$	Υδρογόνο από τα σάκχαρα	0.19	3	3
$f_{bu,su}$	Βουτυρικό οξύ από τα σάκχαρα	0.13	3	3
$f_{pro,su}$	Προπιονικό οξύ από τα σάκχαρα	0.27	3	3
$f_{ac,su}$	Οξικό οξύ από τα σάκχαρα	0.41	3	3
$f_{h2,aa}$	Υδρογόνο από τα αμινοξέα	0.06	2	3
N_{aa}	Άζωτο στα αμινοξέα και τις πρωτεΐνες	0.007	2	3
$f_{va,aa}$	Πεντανοϊκό οξύ από τα αμινοξέα	0.23	2	3
$f_{bu,aa}$	Βουτυρικό οξύ από τα αμινοξέα	0.26	2	3
$f_{pro,aa}$	Προπιονικό οξύ από τα αμινοξέα	0.05	2	3
$f_{ac,aa}$	Οξικό οξύ από τα αμινοξέα	0.40	2	3

Πίνακας Α.6.1: Προτεινόμενες τιμές για τις στοιχειομετρικές παραμέτρους και ποιοτική ευαισθησία και μεταβλητότητα (Batstone et al., 2002).

Var=Μεταβλητότητα παραμέτρου. 1=Διαφοροποιείται ελάχιστα μεταξύ των διεργασιών. 2=Διαφοροποιείται μεταξύ των διεργασιών και των υποστρωμάτων. 3=Διαφοροποιείται δυναμικά κατά τη διάρκεια της διεργασίας

Σημειώσεις: 1: Διαφοροποιείται σημαντικά. Βλέπε Gosset και Belser (1982) για την εκτίμηση των αδρανών σε ενεργή λάσπη

2: Εδώ βασίζονται σε παλμιτικά τρυγλικερίδια. Διαφοροποίηση μεταξύ 91-98% με εξάρτηση στο μέγεθος της αλυσίδας των LCFA.

3: Βλέπε **Κεφάλαιο Α.9** για την εκτίμηση των προϊόντων των σακχάρων και των αμινοξέων.

A.6.1 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ

Σε χωνευτές στερεών που τροφοδοτούνται με σχετικά ομογενές υπόστρωμα όπως η πρωτογενής ή η βιολογική ιλύς, η σημαντική κινητική παράμετρος είναι η διάσπαση των πολύπλοκων σωματιδιακών, διότι η υδρόλυση που διεξάγεται ταυτόχρονα είναι συνήθως πολύ ταχύτερη. Η πιο σημαντική στοιχειομετρική παράμετρος είναι το αδρανές κλάσμα (*Pavlostathis και Gosset 1986*). Συνίσταται η παραπομπή στους *Pavlostathis και Gossett (1986)*, καθώς και στους *Gossett και Belser (1982)* για την εκτίμηση του κλάσματος των αδρανών (1-D) και της παραμέτρου διάσπασης πρώτης τάξης.

Στα συστήματα που τροφοδοτούνται με ένα ετερογενές μίγμα σωματιδιακών πρωτεϊνών, λιπιδίων και υδατανθράκων, οι σημαντικές παράμετροι είναι αυτοί της υδρόλυσης. Στην περίπτωση αυτή, η διεργασία της διάσπασης χρησιμοποιείται μόνο για φθαρμένη ή ανακυκλώσιμη βιομάζα, που αποτελεί συνήθως ένα μικρό κλάσμα του COD.

Παράμετρος	Μεσοφιλικά υψηλού ρυθμού	Μεσοφιλικά στερεά	Θερμοφιλικά στερεά	S	Var	Σημ.
$k_{dis}(d^{-1})$	0.4	0.5	1.0	3	3	1
$K_{hyd_CH}(d^{-1})$	0.25	10	10	3	2	2
$K_{hyd_PR}(d^{-1})$	0.2	10	10	3	2	2
$K_{hyd_LI}(d^{-1})$	0.1	10	10	2	3	2
$t_{res,X}(d)$	40	0	0	3	2	
$k_{dec_all}(d^{-1})$	0.02	0.02	0.04	2	2	3
$K_{S_NH3_all}(M)$	$1*10^{-4}$	$1*10^{-4}$	$1*10^{-4}$	1	1	
$pH_{UL\ acet/acid}$	5.5	5.5	5.5	1	2	4
$pH_{LL\ acet/acid}$	4	4	4	1	2	4
$k_{m_su}(COD*COD^{-1}*d^{-1})$	30	30	70	1	2	
$K_{S_su}(kgCOD*m^{-3})$	0.5	0.5	1	1	2	
$Y_{su}(COD*COD^{-1})$	0.10	0.10	0.10	1	1	
$k_{m_aa}(COD*COD^{-1}*d^{-1})$	50	50	70	1	2	
$K_{S_aa}(kgCOD*m^{-3})$	0.3	0.3	0.3	1	1	
$Y_{aa}(COD*COD^{-1})$	0.08	0.08	0.08	1	1	
$k_{m_fa}(COD*COD^{-1}*d^{-1})$	6	6	10	1	3	
$K_{S_fa}(kgCOD*m^{-3})$	0.4	0.4	0.4	1	3	
$Y_{fa}(COD*COD^{-1})$	0.06	0.06	0.06	1	1	
$K_{I,H2_fa}(kgCOD*m^{-3})$	$5*10^{-6}$	$5*10^{-6}$	-	1	1	
$k_{m_c4+}(COD*COD^{-1}*d^{-1})$	20	20	30	1	2	
$K_{S_c4+}(kgCOD*m^{-3})$	0.3	0.2	0.4	1	3	
$Y_{c4+}(COD*COD^{-1})$	0.06	0.06	0.06	1	1	
$K_{I,H2_c4+}(kgCOD*m^{-3})$	$1*10^{-5}$	$1*10^{-5}$	$3*10^{-5}$	1	1	
$k_{m_pro}(COD*COD^{-1}*d^{-1})$	13	13	20	2	2	
$K_{S_pro}(kgCOD*m^{-3})$	0.3	0.1	0.3	2	2	
$Y_{pro}(COD*COD^{-1})$	0.04	0.04	0.05	1	1	
$K_{I,H2_pro}(kgCOD*m^{-3})$	$3.5*10^{-6}$	$3.5*10^{-6}$	$1*10^{-5}$	2	1	
$k_{m_ac}(COD*COD^{-1}*d^{-1})$	8	8	16	3	2	
$K_{S_ac}(kgCOD*m^{-3})$	0.15	0.15	0.3	3	2	
$Y_{ac}(COD*COD^{-1})$	0.05	0.05	0.05	1	1	
$pH_{UL\ ac}$	7	7	7	3	1	5
$pH_{LL\ ac}$	6	6	6	2	1	5
$K_{I,NH3}(M)$	0.0018	0.0018	0.011	2	1	
$k_{m_h2}(COD*COD^{-1}*d^{-1})$	35	35	35	1	2	
$K_{S_h2}(kgCOD*m^{-3})$	$2.5*10^{-5}$	$7*10^{-6}$	$5*10^{-5}$	2	2	
$Y_{h2}(COD*COD^{-1})$	0.06	0.06	0.06	1	1	
$pH_{UL\ h2}$	6	6	6	2	2	5
$pH_{LL\ h2}$	5	5	5	1	1	5

Πίνακας Α.6.2: Προτεινόμενες τιμές των παραμέτρων και ποιοτική ευαισθησία και μεταβλητότητα (Batstone et al., 2002).

S=ευαισθησία της εξόδου ως προς την παράμετρο σε μέσες τιμές των παραμέτρων: 1=καθόλου ή χαμηλή ευαισθησία όλων των εξόδων σε σχέση με τις παραμέτρους. 2= μερική ευαισθησία ή σημαντική ευαισθησία κάτω από δυναμικές συνθήκες. 3= σημαντική ευαισθησία κάτω από σταθερές συνθήκες και κρίσιμη ευαισθησία κάτω από δυναμικές συνθήκες.

Var=Μεταβλητότητα παραμέτρου. 1=Μεταβολή έως και 30%. 2=Μεταβολή που μπορεί να λαμβάνει τιμές έως και 100%. 3= Μεταβολή που παίρνει τιμές έως και 300%.

Για μεσοφιλικές συνθήκες θεωρούμε θερμοκρασία 35°C και για θερμοφιλικές 55°C.

1: Συνήθως σημαντικό για χωνευτές στερεών

2: Συνήθως σημαντικό για καθαρά ή ημιδιαχωρισμένα στερεά υποστρώματα (όπως απόβλητα σφαγείων ή άμυλο). Όταν χρησιμοποιείται σε χωνευτές ενεργούς ιλύος, η παράμετρος k_{dis} περιορίζει το ρυθμό της διεργασίας.

3: Οι ρυθμοί της φθοράς θα πρέπει να τεθούν ίσες με μια πρώτη ματιά. Σε πολλές περιπτώσεις, μια τιμή της παραμέτρου k_{dec} διπλάσια της δοσμένης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συγκεκριμένα είδη μικροοργανισμών, όπως οι οξεογόνοι και οι οξικοτροφικοί μεθανογόνοι.

4: Τα $pH_{acet/acid}$ είναι αναχαιτιστικοί παράγοντες για όλα τα οξεογόνα και τα οξικογόνα βακτήρια. Εδώ χρησιμοποιείται η μορφή 2 (αναχαιτίτηση μόνο λόγω χαμηλού pH).

5: Όπως και για το 4, εκτός από το ότι οι τιμές είναι συγκεκριμένα για τα μεθανογόνα.

A.6.1.1: Συσχετισμένες παράμετροι με το προπιονικό ιόν

Οι καθοριστικές παράμετροι σε σειρά διαφοροποίησης, είναι οι $K_{S,pro}$, $k_{m,pro}$ και k_{decay} , οι οποίες συνήθως μπορούν να ταιριάξουν είτε με ένα πλήθος σταθερών καταστάσεων ή από ένα μεμονωμένο δυναμικό πείραμα. Κάτω από συνθήκες μεγαλύτερης φόρτισης, γίνεται σημαντική η αναχαιτίτηση του υδρογόνου.

A.6.1.2: Συσχετισμένες παράμετροι με το οξικό οξύ

Οι κρίσιμες παράμετροι σε αυτήν την περίπτωση είναι αντίστοιχα οι $K_{S,ac}$ και οι $k_{m,ac}$, οι οποίες μπορούν να εκτιμηθούν, όπως και οι αντίστοιχες για το προπιονικό ιόν, κάτω από χαμηλές και ενδιάμεσες συνθήκες φόρτισης. Η αναχαιτίτηση του pH μπορεί επίσης να έχει κάποιο αποτέλεσμα στο συνταίριασμα των παραπάνω παραμέτρων. Έχει παρατηρηθεί επίσης διαφοροποίηση του ρυθμού φθοράς για το οξικοτροφικά μεθανογόνα ανάμεσα στους χωνευτές στερεών και τα συστήματα υψηλού ρυθμού, με αύξηση της φθοράς στους χωνευτές στερεών. Η παράμετρος $K_{I,NH3,ac}$ είναι επίσης πολύ σημαντική σε συστήματα με υψηλή συγκέντρωση αμμωνίας, αλλά συχνά υπάρχει χαμηλή διαφοροποίηση για την παράμετρο αυτή μεταξύ των συστημάτων στους χωνευτές συνεχούς λειτουργίας (Siegrist και Batstone 2001).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α.7: ΣΥΝΟΨΗ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΟΥ ΠΑΡΑΛΕΙΦΘΗΚΑΝ

Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του ADM1, υπήρξαν διεργασίες που δε συμπεριλήφθηκαν στο μοντέλο, είτε επειδή δεν συναντώνται συχνά ώστε να είναι απαραίτητο να συμπεριληφθούν στο μοντέλο αυτό, είτε επειδή σε πολλές περιπτώσεις οι πληροφορίες στη βιβλιογραφία ήταν περιορισμένες. Οι διεργασίες αυτές παρουσιάστηκαν στις παραγράφους με τα πλάγια γράμματα. Οι περιορισμοί αυτοί παρουσιάζονται με συντομία στον **Πίνακα Α.7.1** και είναι αξιόλογα θέματα για την επέκταση του βασικού μοντέλου.

Διεργασία που παραλήφθηκε	Τμήμα του ADM1 που επηρεάστηκε
Εναλλακτικά προϊόντα της γλυκόζης	Βιοχημική δομή: ρύθμιση των προϊόντων από την οξικογένεση της γλυκόζης και άλλων ουσιών, όπως η λακτόζη και η αιθανόλη
Αποδόμηση του θειικού άλατος και αναχαίτιση σουλφιδίων	Βιοχημική και φυσικοχημική δομή, και κινητικές εξισώσεις όταν τα σουλφίδια περιλαμβάνονται στις θρεπτικές ουσίες.
Νιτρικό άλας	Βιοχημική δομή: Κυρίως η ροή των ηλεκτρονίων ή η διοχέτευσή τους. Ανταγωνισμός για το δότη και το δέκτη των ηλεκτρονίων
Αναχαίτιση ασθενών οξέων και βάσεων	Κινητική της αναχαίτισης: Κυρίως για τα μεθανογόνα.
Αναχαίτιση LCFA	Κινητική τα αναχαίτισης: Κυρίως για τα μεθανογόνα.
Οξείδωση οξικού άλατος	Βιοχημική δομή: Επιπλέον ομάδα μικροοργανισμών μπορεί να ανταγωνίζεται με τα οξικοτροφικά μεθανογόνα για την παραγωγή υδρογόνου στις υψηλές θερμοκρασίες.
Ομοοξικογένεση	Βιοχημική δομή: Επιπλέον ομάδα μικροοργανισμών μπορεί να ανταγωνίζεται με το υδρογόνο που χρησιμοποιεί μεθανογόνα βακτήρια, για την παραγωγή οξικού οξέος σε χαμηλές θερμοκρασίες.
Καθίζηση στερεών	Φυσικοχημική δομή: Ανόργανος άνθρακας, ανόργανο άζωτο και μεταλλικά ιόντα μετατρέπονται μέσω καθίζησης σε στερεά.

Πίνακας Α.7.1: Διεργασίες που έχουν παραληφθεί από το ADM1 και αναφέρονται στην εργασία. (Batstone et al., 2002)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α.8: ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΠΙΝΑΚΕΣ

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται επιπλέον πληροφορίες οι οποίες συμπληρώνουν τις κινητικές εξισώσεις ρυθμού των βιοχημικών αντιδράσεων και τους στοιχειομετρικούς συντελεστές που δίνονται στους **Πίνακες Α.3.1 και Α.3.2**. Αυτό περιλαμβάνει μια βασική περιγραφή της μεθόδου του πίνακα για την παρουσίαση του μοντέλου, καθώς και λεπτομερείς εξισώσεις που περιγράφουν τις φυσικοχημικές διεργασίες.

Α.8.1: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΣΕ ΜΟΡΦΗ ΠΙΝΑΚΑ

Ο κύριος σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι να κάνει μια περίληψη της μεθόδου παρουσίασης του μοντέλου. Ένα μεγάλο κομμάτι του κεφαλαίου αυτού, αποτελεί περίληψη από τους Henze et al. (1987). Για κάθε συστατικό, η ισορροπία μάζας εντός των ορίων του συστήματος μπορεί να εκφρασθεί ως ακολούθως:

$$\text{Συσσώρευση} = \text{Είσοδος} - \text{Έξοδος} + \text{Αντίδραση} \quad (\text{A.8.1})$$

Οι όροι της εισόδου και της εξόδου περιγράφουν τη ροή της μάζας κατά μήκος των ορίων του συστήματος, και εξαρτώνται από τα φυσικά χαρακτηριστικά του μοντελοποιημένου συστήματος. Στον όρο της αντίδρασης, υπάρχει ένα πλήθος διεργασιών (ανάπτυξη, υδρόλυση, φθορά κτλ) οι οποίες επίσης επηρεάζουν τα άλλα συστατικά. Η μέθοδος του πίνακα αναπαριστά τους όρους της αντίδρασης για κάθε συστατικό, χωριζόμενους με βάση τις διεργασίες. Η κάθετη μετακίνηση μέσα στον πίνακα αναπαριστά την μεταβολή του δείκτη διεργασιών (j), ενώ η οριζόντια μετακίνηση δείχνει την μεταβολή του δείκτη συστατικών (i). Οι δείκτες της διεργασίας και η περιγραφή δίνονται στην αριστερή στήλη, ενώ οι δείκτες των συστατικών και η ονοματολογία δίνονται στην πάνω σειρά. Στη δεξιά στήλη, δίνεται ο ειδικός ρυθμός της διεργασίας (ρ_j) για την κάθε διεργασία, ενώ το επιπλέον τμήμα κάθε σειράς συμπληρώνεται από τους στοιχειομετρικούς συντελεστές ($v_{i,j}$) που περιγράφουν την επιρροή που έχει η διεργασία της συγκεκριμένης κάθε φορά σειράς, σε κάθε ένα συστατικό. Ο συνολικός όρος της αντίδρασης (r_i) για το κάθε συστατικό i μπορεί να σχηματισθεί με την άθροιση του γινομένου των στοιχειομετρικών συντελεστών στη στήλη i και του ειδικού ρυθμού της διεργασίας.

$$r_i = \sum_j v_{i,j} * \rho_j \quad (\text{A.8.2})$$

Για παράδειγμα, ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης για τους μονοσακχαρίτες (r_1) είναι:

$$r_1 = \sum_j v_{1,j} * \rho_j = k_{hyd,ch} * X_{ch} + (1 - f_{fa,li}) * k_{hyd,li} * X_{li} - k_{m,su} * \frac{S_{su}}{K_S + S} * X_{su} * I_1 \quad (\text{A.8.3})$$

Από τους όρους του αθροίσματος, ο πρώτος περιγράφει την υδρόλυση των υδατανθράκων, ο δεύτερος την υδρόλυση των λιπιδίων και η τρίτη την κατανάλωση των σακχάρων.

Συνεπώς, ο πίνακας προσδιορίζει μόνο τους όρους της αντίδρασης και η φυσική διαμόρφωση επίσης χρειάζεται προσδιορισμό για τη συμπλήρωση των μοντέλων. Οι μέθοδοι για να γίνει αυτό για τη διαμόρφωση ενός αντιδραστήρα συνεχούς ροής, πλήρους ανάμιξης δείχνονται στο **Κεφάλαιο A.5**.

Κατά την παρουσίαση με πίνακα, μπορεί να ελεγχθεί εύκολα η διατήρηση του COD, του αζώτου και του άνθρακα. Οι στοιχειομετρικοί συντελεστές (μετά την προσαρμογή στις κατάλληλες μονάδες) κάθε σειράς θα πρέπει να έχουν άθροισμα ίσο με το 0, αφού το COD, το άζωτο και ο άνθρακας που χάνονται από τα αντιδρώντα πρέπει να μετατρέπονται σε προϊόντα. Το COD είναι η βάση του πίνακα και η διατήρησή του μπορεί να υπολογιστεί με τη χρήση ενός φύλλου εργασίας και την αντικατάσταση (ή σύνδεση) των τιμών των συντελεστών f και Y. Τα συστατικά που δεν ανήκουν στο COD (S_{IC} , S_{IN}) πρέπει να παραλειφθούν από τον αντίστοιχο υπολογισμό για κάθε σειρά. Η διατήρηση του αζώτου και του άνθρακα μπορεί να

ελεγχθεί με τον πολλαπλασιασμό των όρων της σειράς με τα C_i και N_i αντίστοιχα, και τον επαναυπολογισμό τους (έχοντας διασφαλίσει ότι θα συμπεριληφθούν οι όροι S_{IC} και S_{IN} για τον έλεγχο του άνθρακα και του αζώτου αντίστοιχα). Ένα παράδειγμα του υπολογισμού για τη διατήρηση του COD, του άνθρακα και της κατανάλωσης των σακχάρων ($j=5$) φαίνεται στον **Πίνακα A.8.1** (τα συστατικά που δεν συνεισφέρουν στον υπολογισμό παραλείπονται, οι παράμετροι είναι σύμφωνα με το ADM1).

	1	5	6	7	8	10	11	17	Σ
	S_{su}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{h2}	S_{IC}	S_{IN}	X_{su}	
COD	-1	0.117	0.243	0.369	0.171	-	-	0.1	0
Άνθρακας	-0.0313	0.0029	0.0065	0.0115	-	0.0072	-	0.0031	0
Αζωτο	-	-	-	-	-	-	-0.00063	0.00063	0

Πίνακας A.8.1: Δοκιμή για τη διατήρηση του COD, του άνθρακα και του αζώτου για την κατανάλωση των σακχάρων. (Batstone et al., 2002)

A.8.2: ΠΙΝΑΚΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Ο **Πίνακας A.8.2** πρέπει να χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με τις **Παραγράφους A.5.1 και A.5.2** του κυρίου μέρους της εργασίας. Οι στοιχειομετρικοί συντελεστές για την παραγωγή αερίου στην αέρια φάση δε φαίνονται, αφού οι κινητικές εξισώσεις ρυθμού είναι σχεδιασμένες με βάση τον όγκο του υγρού και η αποτελεσματικότητά τους εξαρτάται από το σχεδιασμό και τη διαμόρφωση του αντιδραστήρα. Οι εξισώσεις για το σχηματισμό των διαφορικών εξισώσεων της αέριας φάσης σε συγκεκριμένο όγκο βρίσκονται στην **Παράγραφο A.5.2**.

Συστατικό →		i	8	9	10	Ρυθμός (ρ_j)
j	Διεργασία ↓		S_{h2}	S_{ch4}	S_{IC}	
T8	Μεταφορά H_2		-1			$k_L * a * (S_{liq,H_2} - 16 * K_{H,H_2} * p_{gas,H_2})$
T9	Μεταφορά CH_4			-1		$k_L * a * (S_{liq,CH_4} - 64 * K_{H,CH_4} * p_{gas,CH_4})$
T10	Μεταφορά CO_2				-1	$k_L * a * (S_{liq,CO_2} - K_{H,CO_2} * p_{gas,CO_2})$

Πίνακας A.8.2: Στοιχειομετρικοί συντελεστές για την υγρή φάση και ρυθμοί της εξίσωσης (ρ_j) για τις αντιδράσεις υγρής φάσης. (Batstone et al., 2002)

A.8.3: ΣΥΝΟΛΟ ΑΛΓΕΒΡΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΟΞΕΟΣ/ΒΑΣΗΣ ΣΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΕ ΣΥΣΤΗΜΑ DAE

Το τμήμα αυτό της εργασίας δείχνει το πλήρες σύνολο των αλγεβρικών εξισώσεων κατά την εφαρμογή του ADM1 ως ένα σύστημα διαφορικών και αλγεβρικών εξισώσεων (DAE). Το επόμενο κεφάλαιο αναφέρει πληροφορίες σχετικά με την εφαρμογή του ως ένα σύνολο διαφορικών εξισώσεων (DE).

Εξίσωση	Άγνωστη αλγεβρική μεταβλητή (αυθαίρετη)
$S_{Cat^+} + S_{NH_4^+} + S_{H^+} - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{Ac^-}}{64} - \frac{S_{Pr^-}}{112} - \frac{S_{Bu^-}}{160} - \frac{S_{Va^-}}{208} - S_{OH^-} - S_{An^-} = 0$	S_{H^+}
$S_{OH^-} - \frac{K_W}{S_{H^+}} = 0$	S_{OH^-}
$S_{Va^-} - \frac{K_{a,v} * S_{va,total}}{K_{a,v} + S_{H^+}} = 0$	S_{va^-}
$S_{bu^-} - \frac{K_{a,b} * S_{va,total}}{K_{a,b} + S_{H^+}} = 0$	S_{bu^-}
$S_{pro^-} - \frac{K_{a,b} * S_{pro,total}}{K_{a,b} + S_{H^+}} = 0$	S_{pro^-}
$S_{ac^-} - \frac{K_{a,b} * S_{ac,total}}{K_{a,b} + S_{H^+}} = 0$	S_{ac^-}
$S_{HCO_3^-} - \frac{K_{a,CO_2} * S_{IC}}{K_{a,CO_2} + S_{H^+}} = 0$	$S_{HCO_3^-}$
$S_{NH_4^+} - \frac{S_{H^+} * S_{IN}}{K_{a,NH_4} + S_{H^+}} = 0$	$S_{NH_4^+}$
$S_{IC} - S_{CO_2} - S_{HCO_3^-} = 0$	S_{CO_2}
$S_{IN} - S_{NH_3} - S_{NH_4^+} = 0$	S_{NH_3}

Πίνακας Α.8.3: Σύστημα εξισώσεων ισορροπίας οξέος/βάσης (Batstone et al., 2002).

Α.8.4: ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑ ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΟΞΕΟΣ/ΒΑΣΗΣ ΣΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΕ ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΕ.

Το τμήμα αυτό δίνει τους ρυθμούς των κινητικών αντιδράσεων και τους στοιχειομετρικούς συντελεστές για τις αντιδράσεις οξέος/βάσης, όταν εκτελούμε το ADM1 ως ένα σύστημα διαφορικών εξισώσεων (DE). Για εφαρμογή σε σύστημα DE, οι ελεύθερες μορφές S_{hva} , S_{hbu} , S_{hac} , S_{CO_2} και S_{NH_3} θα έπρεπε να αντικατασταθούν από τις ολοκληρωμένες μορφές των S_{va} , S_{bu} , S_{pro} , S_{ac} , S_{IC} και S_{IN} στους **Πίνακες Α.3.1 και Α.3.2**, και στις εξισώσεις που περιγράφουν μεταφορά μεταξύ υγρής και αέρια φάσης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ακόλουθη εξίσωση για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου (**Εξίσωση Α.4.7** με αντικατάσταση στην **εξίσωση Α.4.2**).

$$S_{Cat^+} + S_{NH_4^+} + S_{H^+} * S_{HCO_3^-} - \frac{S_{Ac^-}}{64} - \frac{S_{Pr^-}}{112} - \frac{S_{Bu^-}}{160} - \frac{S_{Va^-}}{208} - \frac{K_W}{S_{H^+}} - S_{An^-} = 0$$

(A.8.4)

Συστατικό	j	i	4a	4b	5a	5b	6a	6b	7a	7b	10a	10b	11a	11b	Ρυθμός ρ_i
		Διεργασία	S_{hva}	S_{va}	S_{hbu}	S_{bu}	S_{hpro}	S_{hac}	S_{hac}	S_{ac}	S_{co2}	S_{hco3}	S_{nh4+}	S_{nh3}	(kgCOD*m ⁻³ *d ⁻¹)
A4		Οξύ/βάση πεντανοϊκού	1	-1											$k_{A/Bva} * (S_{va} * S_{H+} - K_{a,va} * S_{hva})$
A5		Οξύ/βάση βουτυρικού			1	-1									$k_{A/Bbu} * (S_{bu} * S_{H+} - K_{a,bu} * S_{hbu})$
A6		Οξύ/βάση προπιονικού					1	-1							$k_{A/Bpro} * (S_{pro} * S_{H+} - K_{a,pro} * S_{hpro})$
A7		Οξύ/βάση οξικού							1	-1					$k_{A/Bac} * (S_{ac} * S_{H+} - K_{a,ac} * S_{hac})$
A10		Οξύ/βάση ανόργανου άνθρακα									1	-1			$k_{A/BCO2} * (S_{HCO3-} * S_{H+} - K_{a,CO2} * S_{CO2})$
A11		Οξύ/βάση ανόργανου αζώτου											1	-1	$k_{A/BIN} * (S_{NH3} * S_{H+} - K_{a,IN} * S_{NH4+})$

Πίνακας Α.8.4: Στοιχειομετρικοί συντελεστές (ν_{ij}) και ειδικοί ρυθμοί της διεργασίας (ρ_i) για τις αντιδράσεις οξέος/βάσης σε εφαρμογή με σύστημα DE στο ADM1 (Batstone et al., 2002).

Συμβολισμοί:

Hva: Πεντανοϊκό οξύ (kgCOD*m⁻³), Va⁻: Πεντανοϊκό ιόν (kgCOD*m⁻³)

Hbu: Βουτυρικό οξύ (kgCOD*m⁻³), Bu⁻: Βουτυρικό ιόν (kgCOD*m⁻³)

Hpro: Προπιονικό οξύ (kgCOD*m⁻³), Pro⁻: Προπιονικό ιόν (kgCOD*m⁻³)

Hac: Οξικό οξύ (kgCOD*m⁻³), Ac⁻: Οξικό ιόν (kgCOD*m⁻³)

CO₂: Διοξείδιο του άνθρακα (kmoleC*m⁻³), HCO₃⁻: Διττανθρακικό οξύ (kmoleC*m⁻³)

NH₄⁺: Αμμώνιο (kmoleN*m⁻³), NH₃: Αμμωνία (kmoleN*m⁻³)

Κινητικές παράμετροι: $k_{A/Bi}$: Συντελεστής ρυθμού για την αντίδραση βάσης προς οξύ. Μπορεί να βελτιστοποιηθεί για την κάθε αντίδραση οξέος/βάσης ξεχωριστά, ή να θεωρηθεί ως αρχική τιμή του το $1*10^8 \text{ M}^{-1}*\text{d}^{-1}$.

Οι τύποι αυτοί βέβαια μπορούν να εκφραστούν και διαφορετικά: Έστω ο τύπος για το πεντανοϊκό ιόν: $K_{A,Bva} * (S_{va}^- * S_{H^+} - K_{a,va} * S_{hva})$

Αν όμως συσχετίσουμε τη συγκέντρωση της ελεύθερης μορφής (S_{hva}) με αυτή της συνολικής ($S_{va,total}$), έχουμε ότι: $S_{hva} = S_{va,total} - S_{va}^-$

Προκύπτει λοιπόν εν τέλει: $K_{A,Bva} * (S_{va}^- * (K_{a,va} + S_{H^+}) - K_{a,va} * S_{va})$

Αντίστοιχα και για τα άλλα ιόντα, όπως και για τον άνθρακα ή το άζωτο, ισχύει ότι:

$$\begin{aligned} S_{hva} &= S_{va,tot} - S_{va}^- \\ S_{hbu} &= S_{bu,tot} - S_{bu}^- \\ S_{hpro} &= S_{pro,tot} - S_{pro}^- \\ S_{hac} &= S_{ac,tot} - S_{ac}^- \\ S_{nh_4^+} &= S_{IN} - S_{nh_3} \\ S_{co_2^+} &= S_{IC} - S_{hco_3^-} \end{aligned}$$

Στο τέλος λοιπόν, με αυτήν την μέθοδο έχουμε ότι:

$$\begin{aligned} \rho_{A,4} &= k_{A,Bva} * (S_{va}^- * (K_{a,va} + S_{H^+}) - K_{a,va} * S_{va}) \\ \rho_{A,5} &= k_{A,Bsu} * (S_{bu}^- * (K_{a,bu} + S_{H^+}) - K_{a,bu} * S_{bu}) \\ \rho_{A,6} &= k_{A,Bpro} * (S_{pro}^- * (K_{a,pro} + S_{H^+}) - K_{a,pro} * S_{pro}) \\ \rho_{A,7} &= k_{A,Bac} * (S_{ac}^- * (K_{a,ac} + S_{H^+}) - K_{a,ac} * S_{ac}) \\ \rho_{A,10} &= k_{A,Bco_2} * (S_{hco_3^-} * (K_{a,co_2} + S_{H^+}) - K_{a,co_2} * S_{IC}) \\ \rho_{A,11} &= k_{A,BIN} * (S_{nh_3} * (K_{a,IN} + S_{H^+}) - K_{a,IN} * S_{IN}) \end{aligned}$$

Οι ειδικοί ρυθμοί αυτοί χρησιμοποιούνται στις παρακάτω διαφορικές εξισώσεις:

$$\begin{aligned} \frac{dS_{va}^-}{dt} &= -\rho_{A,4} \\ \frac{dS_{bu}^-}{dt} &= -\rho_{A,5} \\ \frac{dS_{pro}^-}{dt} &= -\rho_{A,6} \\ \frac{dS_{ac}^-}{dt} &= -\rho_{A,7} \\ \frac{dS_{hco_3^-}}{dt} &= -\rho_{A,10} \\ \frac{dS_{nh_3}}{dt} &= -\rho_{A,11} \end{aligned}$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α.9: ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΖΥΜΩΣΗ

Α.9.1: ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΑΠΟ ΤΗ ΖΥΜΩΣΗ ΤΩΝ ΜΟΝΟΣΑΚΧΑΡΙΤΩΝ

Η αναλογία των προϊόντων που προκύπτουν από τη ζύμωση των μονοσακχαριτών μπορεί να απλοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό από την απαιτούμενη ισορροπία των στοιχείων, με την υπόθεση ότι η ζύμωση πραγματοποιείται από τις τρεις σημαντικές αντιδράσεις που περιγράφονται στον **Πίνακα Α.3.4** και φαίνονται περιληπτικά στον **Πίνακα Α.9.1**.

Προϊόν	Αντίδραση
1. Οξικό οξύ	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$
2. Οξικό οξύ, προπιονικό οξύ	$3C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3CH_2COOH + 2CH_3COOH + 2CO_2 + 2H_2O$
3. Βουτυρικό οξύ	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$

Πίνακας Α.9.1: Εξισώσεις για τους μονοσακχαρίτες, όπως εκτελούνται στο ADM1 (Batstone et al., 2002).

Το κλάσμα των μονοσακχαριτών το οποίο αποδομείται μέσω της πρώτης, της δεύτερης και της τρίτης αντίδρασης, μπορεί να εκφρασθεί ως $n_{1,su}$, $n_{2,su}$ και $n_{3,su}$ αντίστοιχα, όπου:

$$n_{3,su} = 1 - n_{2,su} - n_{1,su} \quad (A.9.1)$$

Για το λόγο αυτό, οι στοιχειομετρικοί συντελεστές για κάθε προϊόν μπορούν να υπολογιστούν από τα κλάσματα αυτά, και το σχετικό COD για κάθε προϊόν στον **Πίνακα Α.9.2**. Με βάση αυτό, οι τέσσερις στοιχειομετρικοί παράμετροι μπορούν να μειωθούν σε δύο και να διασφαλισθεί η ισορροπία του COD.

Προϊόν	Συντελεστής
Οξικό οξύ	$f_{su,ac} = 0.67 * n_{1,su} + 0.22 * n_{2,su}$
Προπιονικό οξύ	$f_{su,pro} = 0.78 * n_{2,su}$
Βουτυρικό οξύ	$f_{su,but} = 0.83 * (1 - n_{2,su} - n_{1,su})$
Υδρογόνο	$f_{su,h_2} = 0.33 * n_{1,su} + 0.17 * (1 - n_{2,su} - n_{1,su})$

Πίνακας Α.9.2: Στοιχειομετρικοί συντελεστές για την πρόσληψη των μονοσακχαριτών, βασισμένοι στον Πίνακα Α.9.1 (Batstone et al., 2002).

ΤΜΗΜΑ Β: ΕΠΕΚΤΑΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ADM1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β.1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΟΙ ΛΟΓΟΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΚΤΑΣΗ ΤΟΥ ADM1

Β.1.1: ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΗΣ ΔΙΑΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΑ

Η ελιά είναι από τα αρχαιότερα καλλιεργούμενα δέντρα στον κόσμο και σήμερα υπάρχουν πάνω από 850 εκατομμύρια ελαιόδεντρα παγκοσμίως. Το 80% της παγκόσμιας ελαιοπαραγωγής προέρχεται από τη λεκάνη της Μεσογείου, ενώ η Ελλάδα είναι η τρίτη ελαιοπαραγωγός χώρα στον κόσμο με ένα ποσοστό γύρω στο 25% της παγκόσμιας παραγωγής (Κάλφας, 2008). Για το λόγο αυτό, υπάρχει ενδιαφέρον για τη διαχείριση των αποβλήτων από τα ελαιοτριβεία.

Αν και η ελαιοκομία είναι ένας πολύ σημαντικός τομέας για τη ζωή εκατομμυρίων ανθρώπων στη Μεσόγειο, ταυτόχρονα προκύπτουν πολύ σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα από τη διάθεση των στερεών και υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων. Παρακάτω παρατίθενται εν συντομία μερικά στοιχεία σχετικά με την παραγωγή του ελαιολάδου:

Β.1.1.1: Συστήματα επεξεργασίας

Τα συνήθη συστήματα επεξεργασίας είναι η παραδοσιακή μέθοδος (με τα πιεστήρια) και η φυγοκεντρική μέθοδος (δύο ή τριών φάσεων). Προσεγγιστικά και με τις τρεις μεθόδους, παράγεται ελαιόλαδο κατά 20%, ένα στερεό απόβλητο γνωστό και ως «ελαιοπυρήνας» σε ποσοστό 30% (από το οποίο μπορεί να παραχθεί ελαιόλαδο κατώτερης ποιότητας και το υπόλειμμα να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο), και το υπόλοιπο 50% αντιστοιχεί στα υγρά απόβλητα OMW (Olive Mill Wastewater).

Συνοπτικά, η παραδοσιακή μέθοδος έχει σαφώς μικρότερο κόστος και ο ελαιοπυρήνας έχει μικρό ποσοστό υγρασίας, όμως η απόδοση σε ελαιόλαδο είναι μικρή. Το φυγοκεντρικό σύστημα 3 φάσεων έχει αυτοματοποιημένη λειτουργία και μεγάλη απόδοση σε ελαιόλαδο, όμως η αγορά και η συντήρησή του κοστίζουν περισσότερο από ότι στα άλλα συστήματα ενώ απαιτεί περισσότερη ηλεκτρική ενέργεια και νερό, καθώς και εξειδικευμένο προσωπικό. Τέλος, το φυγοκεντρικό σύστημα 2 φάσεων παράγει μικρή ποσότητα αποβλήτων και πιο ποιοτικό ελαιόλαδο, αλλά ο ελαιοπυρήνας που παράγεται έχει μεγάλο ποσοστό υγρασίας (55-60%), κάτι που πολλές φορές που τον καθιστά ακατάλληλο για πιθανή περαιτέρω χρήση (Βολικάκη, 2008).

Όσον αφορά τα απόβλητα, σε γενικές γραμμές το διφασικό σύστημα παράγει περισσότερες ποσότητες στερεού υπολείμματος, αλλά μικρότερες ποσότητες υγρών αποβλήτων. Επίσης, το διφασικό φυγοκεντρικό σύστημα παράγει ελαιόλαδο με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες, με αποτέλεσμα να είναι ποιοτικότερο και σταθερότερο στην οξείδωση. Τέλος, τα ελαιοτριβεία που χρησιμοποιούν την

φυγοκεντρική μέθοδο για επεξεργασία, παράγουν λιγότερα απόβλητα από αυτά που χρησιμοποιούν την κλασσική μέθοδο με τα πιεστήρια. (Κάλφας, 2008).

B.1.1.2: Στερεά απόβλητα

Τα στερεά απόβλητα δημιουργούν περιβαλλοντικά απόβλητα, ειδικά όταν διατεθούν χωρίς επεξεργασία. Τα στερεά απόβλητα χαρακτηρίζονται από υψηλό οργανικό φορτίο και υψηλή περιεκτικότητα σε αδρανή στοιχεία. Θεωρούνται δύσκολα στην διαχείρισή τους λόγω της μεγάλης τιμής του COD, της υψηλής συγκέντρωσης σε λιπαρά οξέα που αναστέλλει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και τις μεγάλης περιεκτικότητας σε φαινόλες, που παρεμποδίζει τις μικροβιακές δραστηριότητες (Κάλφας, 2008).

B.1.1.3: Υγρά απόβλητα

Τα υγρά απόβλητα των ελαιοτριβείων αποτελούν ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα για τη γύρω περιοχή με επιπτώσεις πολλές φορές και σε άλλους τομείς, όπως οι καλλιέργειες. Σύμφωνα με στοιχεία του 2007 για τη Μεσόγειο, μόνο το 10% των υγρών αποβλήτων οδηγήθηκε για επεξεργασία. Από το υπόλοιπο 90%, το 58% οδηγήθηκε σε ρεύματα και υπόγεια ύδατα, το 20% στο έδαφος και το 12% διοχετεύθηκε στη θάλασσα και στα ποτάμια. Όπως είναι προφανές, δημιουργείται πρόβλημα μόλυνσης των υδάτων, λόγω της τοξικότητας των ΟΜW. Είναι συχνό το φαινόμενο της καταστροφής των υδάτινων συστημάτων στα σημεία απόρριψης των αποβλήτων αυτών λόγω της έλλειψης οξυγόνου που παρατηρείται, γιατί αυτό καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών ουσιών από ομάδες μικροοργανισμών που επικρατούν υπό αυτές τις συνθήκες (Κάλφας, 2008).

Τα ΟΜW χαρακτηρίζονται από έντονο σκούρο καφέ ή μαύρο χρώμα, όξινη και δυσάρεστη οσμή, υψηλό και δύσκολα αποδομήσιμο οργανικό φορτίο και από υψηλό περιεχόμενο σε φαινολικές ενώσεις. Η τιμή του pH κυμαίνεται από 3 έως 6. Οι ποσότητες και η σύνθεση των αποβλήτων είναι δύσκολο να υπολογιστούν με ακρίβεια διότι διαφέρουν από περιοχή σε περιοχή και εξαρτώνται και από άλλους παράγοντες, όπως η ποικιλία προέλευσης του ελαιοκαρπού και ο χρόνος αποθήκευσης, ο χρόνος διαχωρισμού του ελαιόλαδου από την ελαιοζύμη, το διαθέσιμο νερό στο ελαιοτριβείο, τη χρήση φυτοφαρμάκων ή λιπασμάτων, το κλίμα της περιοχής, καθώς και από το είδος της επεξεργασίας στην οποία αναφερθήκαμε παραπάνω.

Τα τελευταία 20 χρόνια έχουν προταθεί πολλές διεργασίες για τη διαχείριση των ΟΜW, όπως η συγκέντρωσή τους με την εξάτμιση, χημική και ηλεκτροχημική επεξεργασία, αερόβια βιολογική επεξεργασία και διεργασίες αναερόβιας χώνευσης, οι οποίες θα αναφερθούν σε αυτό το τμήμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

B.1.2: ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΣΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Όπως έχει αναφερθεί και στην αρχή της εργασίας, η αναερόβια χώνευση είναι μια διαδικασία για τη διαχείριση των οργανικών αποβλήτων. Έχει ευρεία εφαρμογή διότι συνδυάζει παραγωγή ενέργειας με τη μορφή του βιοαερίου και αποδοτική μείωση της ρύπανσης. Δύο είναι τα εύρη των θερμοκρασιών στα οποία διεξάγεται η αναερόβια χώνευση: το μεσοφιλικό (35-40 °C) και το θερμοφιλικό (55-60 °C). Η θερμοφιλική χώνευση χρησιμοποιείται συχνά αντί της μεσοφιλικής την τελευταία δεκαετία, διότι προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα. Κατά πρώτον, η υδρόλυση και οι βιοχημικές διεργασίες είναι ταχύτερες από ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες. Δεύτερον, οι μέγιστοι ειδικοί ρυθμοί ανάπτυξης των μικροοργανισμών αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τρίτον, η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών είναι πιο αποτελεσματική σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, οι ειδικοί ρυθμοί παραγωγής βιοαερίου είναι υψηλότεροι κάτω από θερμοφιλικές συνθήκες, κάτι το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε βελτίωση του ισοζυγίου ενέργειας. (*Boubaker F. and Ridha B. C., 2007*).

Παρόλα αυτά, η εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης στα OMW είτε σε μεσοφιλικές είτε σε θερμοφιλικές θερμοκρασίες χωρίς την ύπαρξη προηγούμενης επεξεργασίας, απέτυχε. Αυτό συνέβη κυρίως λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης των OMW σε οργανικές και φαινολικές ενώσεις (TCOD=80-140 g COD/L, συνολική ποσότητα φαινολών=8-14 g/L). Επίσης, τα OMW είναι εκρέοντα οξέα με χαμηλό pH (pH=5), τα οποία χαρακτηρίζονται από χαμηλή αλκαλικότητα (1 έως 2 g CaCO₃/L) και έλλειψη σε άζωτο (0.2 έως 0.5 g N/L) (*Boubaker Fezzani and Ridha Ben Cheikh, 2008^[2]*). Έχουν γίνει διάφορες προτάσεις για να ξεπεραστούν οι δυσκολίες της διαχείρισης των OMW από αναερόβια χώνευση, όπως είναι η υψηλή διάλυση των OMW (1:10) και η πρόσθεση χλωριούχου αμμωνίου ή ουρίας, αερόβια βιολογική προεπεξεργασία, αλλά και ταυτόχρονη χώνευση (συγχώνευση) με υποστρώματα πλούσια σε άζωτο.

Η ταυτόχρονη χώνευση των OMW με άλλα οργανικά απόβλητα που περιέχουν υψηλά επίπεδα αμμωνιακού αζώτου για να αντιμετωπιστεί η έλλειψη του αζώτου στα OMW έχει γίνει η πιο ενδιαφέρουσα επιλογή διότι δεν απαιτείται προσθήκη χημικών ουσιών, η οποία δεν είναι επιθυμητή από οικονομικής και περιβαλλοντικής άποψης. Επίσης, η διεργασία της ταυτόχρονης χώνευσης δεν έχει επιπτώσεις στο ρυθμό παραγωγής βιοαερίου από OMW, σε αντίθεση με τις άλλες διαδικασίες προεπεξεργασίας. Έχει επίσης μελετηθεί η αναερόβια συγχώνευση των OMW με άλλα υποστρώματα, είτε σε μεσοφιλικές είτε σε θερμοφιλικές θερμοκρασίες. (*Boubaker Fezzani and Ridha Ben Cheikh, 2007*). Αρχικά, οι *Marques et al.*, πριν το 1996, έδειξαν ότι τα OMW μπορούσαν να αποδομηθούν με αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση του COD έως και 80% όταν συγχωνεύονται με υγρά απόβλητα χοιροστασίου, χωρίς να έχει υπάρξει χημική διόρθωση, προηγούμενη επεξεργασία ή διάλυση με νερό. Επίσης, οι *Angelidaki et al.* μελέτησαν την ταυτόχρονη χώνευση των OMW με κοπριά χοίρων, ως μια πηγή αμμωνίου και αλκαλικότητας (N_{H4+}-N=2.5 g/L και αλκαλικότητα=14.5 g CaCO₃/L) σε θερμοφιλική θερμοκρασία και έδειξαν ότι η διαχείριση των OMW θα μπορούσε να γίνει αποτελεσματικά χωρίς υψηλή διάλυσή τους. Επιπλέον, οι *Demirer et al.* έδειξαν ότι η διαχείριση των OMW του

αρχικού TCOD έως και 28 g COD/L θα μπορούσε να γίνει σε έναν αναερόβιο χωνευτή μη συνεχούς λειτουργίας με υψηλή αποτελεσματικότητα (85.4-93.4 %) όταν έγινε ανάμειξη με ένα βασικό μέσο το οποίο περιέχει NaHCO_3 , NH_4Cl και $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ως θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη των αναερόβιων βακτηρίων. Έδειξαν επίσης ότι τα στερεά απόβλητα ελαιοτριβείου (Olive Mill Solid Wastes-OMSW), τα οποία είναι διαθέσιμα σε μεγάλη ποσότητα σε τοποθεσίες όπου υπάρχουν ελαιοτριβεία και είναι πλούσια σε άζωτο (10-20 g N/Kg TS), ενισχύουν την αναερόβια χώνευση των OMW όταν αναμιγνύονται με αυτά σε μια συγκεκριμένη αναλογία. Δεν έχει καθοριστεί όμως η βέλτιστη ποσότητα των OMW που θα πρέπει να προστεθεί στα OMW ώστε να έχουμε την βέλτιστη απόδοση (Boubaker F., Ridha B. C., 2008^[2]).

Για τη συγχώνευση των OMW με την κοπριά (με αναλογίες 50:50 και 75:25 OMW:κοπριά), η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης του TCOD ήταν 75% σε σύγκριση με το 55% για τις ταυτόχρονες χωνεύσεις των OMW και της ιλύος αποβλήτων (50:50 και 75:25 OMW:ιλύς αποβλήτων). Η μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα που παρατηρήθηκε για τη συγχώνευση κοπριάς και OMW οφείλεται στο γεγονός ότι η κοπριά περιέχει μεγάλη ποσότητα αμμωνιακού αζώτου και διαθέτει υψηλή ρυθμιστική ικανότητα ($\text{T}_{\text{NH}_4^+-\text{N}}=2.5$ g N/L και αλκαλικότητα=14.5 g CaCO_3 /L). Αντίθετα, η ιλύς από τα απόβλητα περιέχει χαμηλά επίπεδα αμμωνιακού αζώτου ($\text{T}_{\text{NH}_4^+-\text{N}}=470$ mg N/L και $\text{TK-N}=1.2$ g N/L), και τα OMW θα έπρεπε να διαλυθούν με νερό (1:5) ώστε να χωνευτούν ταυτόχρονα με ιλύ από απόβλητα (Boubaker F. and Ridha B. C., 2007).

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

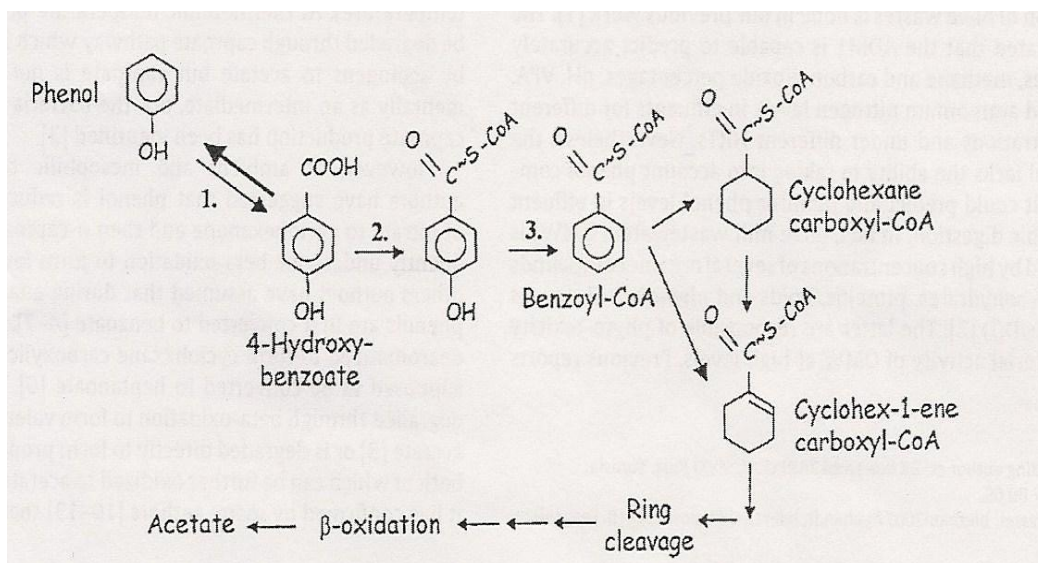
COD	Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο
HRT	Υδραυλικός χρόνος παραμονής (days)
$K_{a,ph}$	Σταθερά ισορροπίας φαινολικού οξέος (mol/L)
$K_{B,ph}$	Κινητική σταθερά ρυθμού για την αντίδραση οξέος-βάσης των φαινολών (mol/L/d)
NH_4^+-N	Συνολική ποσότητα αμμωνιακού αζώτου (mg/L ή mg/kg TS)
OMW	Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου
OMSW	Στερεά απόβλητα ελαιοτριβείου
SCOD	Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (g COD/L)
S_{ph}	Συγκέντρωση διαλυτών φαινολών (g COD/L)
S_{bnz}	Συγκέντρωση βενζοϊκού οξέος (mol/L)
S_{bnz}	Συγκέντρωση ολικού βενζοϊκού (g COD/L)
S_{ph}	Συγκέντρωση φαινολικού οξέος (mol/L)
TS	Συνολικά στερεά (g/L)
TCOD	Συνολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (g COD/L)
TKN	Συνολικό άζωτο Kjeldahl (g/L ή g/kg TS)
VS	Πτητικά στερεά (g/L)
X_{ph}	Συγκέντρωση σωματιδιακών φαινολών (g COD/L)
X_{Bph}	Βιομάζα που αποδομεί τις φαινόλες (g COD/L)
$X_{B,bnz}$	Βιομάζα που αποδομεί το βενζοϊκό οξύ (g COD/L)

Πίνακας Β.1.1: Ονοματολογία κάποιων από τις παραμέτρους που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια (Boubaker Fezzani, Ridha Ben Cheickh, 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β.2: ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΟΥ ADM1 ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΟΥ ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Το ADM1 στην αρχική του μορφή δεν συμπεριλαμβάνει τις φαινολικές ενώσεις, ούτε δύναται να προβλέψει και να επιτηρήσει τα επίπεδα φαινολών στις εκρέουσες ουσίες μετά την αναερόβια χώνευση. Στην πραγματικότητα όμως, τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου (OMW) χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις αρκετών οργανικών ενώσεων που περιλαμβάνουν υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια και φαινολικές ουσίες (30 g COD/L), οι οποίες είναι υπεύθυνες για την φυτοτοξικότητα και την αντιβακτηριακή δραστηριότητα των OMW σε υψηλά επίπεδα. Έχει προκύψει ότι η παρουσία των φαινολικών ενώσεων ή των πτητικών λιπαρών οξέων (VFA) στα OMW σε υψηλά επίπεδα (20-30 g COD/L) είναι το κύριο αίτιο για την μεθανογόνο αναχαίτιση στην διεργασία της αναερόβιας χώνευσης των OMW. Η αναερόβια αποδόμηση των φαινολικών ενώσεων είναι μια σύνθετη διεργασία και απαιτεί την ύπαρξη ενός πλήθους μικροοργανισμών. Έχουν αναφερθεί δύο πιθανοί δρόμοι για την αποδόμηση των φαινολών: Είτε μέσω του βενζοϊκού οξέος στο μονοπάτι του βενζολίου-CoA (μεσοφιλικές θερμοκρασίες), είτε μέσω του καπροϊκού οξέος (θερμοφιλικές θερμοκρασίες). Στις θερμοφιλικές θερμοκρασίες, οι φαινόλες αποδομούνται μέσω του δρόμου που αντιστοιχεί στο καπροϊκό οξύ, το οποίο μετατρέπεται στη συνέχεια σε οξικό οξύ από τα οξικογενή βακτήρια. Το καπροϊκό οξύ όμως, δεν επιβεβαιώνεται πειραματικά ως ενδιάμεση ουσία, ούτε έχουν προσδιοριστεί επακριβώς τα βακτήρια που είναι υπεύθυνα για την παραγωγή του.

Παρόλα αυτά, έχει γίνει η παραδοχή ότι σε μεσοφιλικές θερμοκρασίες και σε συνθήκες περιβάλλοντος, οι φαινόλες αποδομούνται παρουσία αζώτου σε κυκλοεξανόνη και μετά σε η-καπροϊκό οξύ, το οποίο υφίσταται ταυτόχρονα β-οξειδωση για να σχηματίσει χαμηλότερα VFA. Άλλες εργασίες υποθέτουν ότι κατά τη διάρκεια της αναερόβιας αποδόμησης, οι φαινόλες μετατρέπονται αρχικά σε βενζοϊκό οξύ. Το βενζοϊκό οξύ αποαρωματίζεται στη συνέχεια για να σχηματίσει κυκλοεξάνο- καρβοξυλικό οξύ, το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε επτανοϊκό οξύ. Το τελευταίο είτε αποδομείται μέσω β-οξειδωσης για να σχηματίσει πεντανοϊκό, προπιονικό και οξικό οξύ, είτε αποδομείται ευθέως για να σχηματίσει προπιονικό και βουτυρικό οξύ, τα οποία μπορούν να οξειδωθούν στη συνέχεια σε οξικό οξύ. Πιο πρόσφατα, επιβεβαιώθηκε ότι κατά τη διάρκεια της μεσοφιλικής αναερόβιας αποδόμησης, οι φαινόλες αποδομούνται αρχικά μέσω του δρόμου του βενζοϊκού οξέος, (ή ακριβέστερα μέσω του βενζοϊκού 4-υδροξυβενζοϊκού) το οποίο μετατρέπεται στη συνέχεια μέσω του μονοπατιού του βενζολίου-CoA σε κυκλοεξάνο- καρβοξυλικό, το οποίο με τη σειρά του μετατρέπεται από τα οξικογόνα βακτήρια σε οξικό οξύ και υδρογόνο (βλέπε **Σχήμα Β.2.1**). Για αυτή τη διαδικασία, χρησιμοποιούνται βακτήρια που μοιάζουν με τα συντροφικά και αποδομούν το βενζοϊκό οξύ, τα οποία αντιπροσωπεύουν το 49% του βακτηριακού πληθυσμού. Επιπλέον, οι *Li et al.* συμπέραναν από πειραματικά αποτελέσματα ότι δεν υπάρχει κανένα ενδιάμεσο VFA από τη διεργασία της αποδόμησης του βενζοϊκού οξέος, εκτός του οξικού οξέος. Στην πράξη, κανένα από τα προπιονικό οξύ, βουτυρικό οξύ, πεντανοϊκό οξύ και επτανοϊκό οξύ δεν αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα, ακόμα και όταν ο χωνευτής λειτουργεί σε υψηλό OLR (Organic Loading Rates, Οργανικοί Ρυθμοί Φόρτισης) (*Boubaker F. and Ridha B. C., 2009*).



Σχήμα B.2.1: Μονοπάτι αποδόμησης των φαινολικών ενώσεων (Boubaker Fezzani and Ridha Ben Cheikh, 2009).

B.2.1: ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΒΑΣΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ADM1

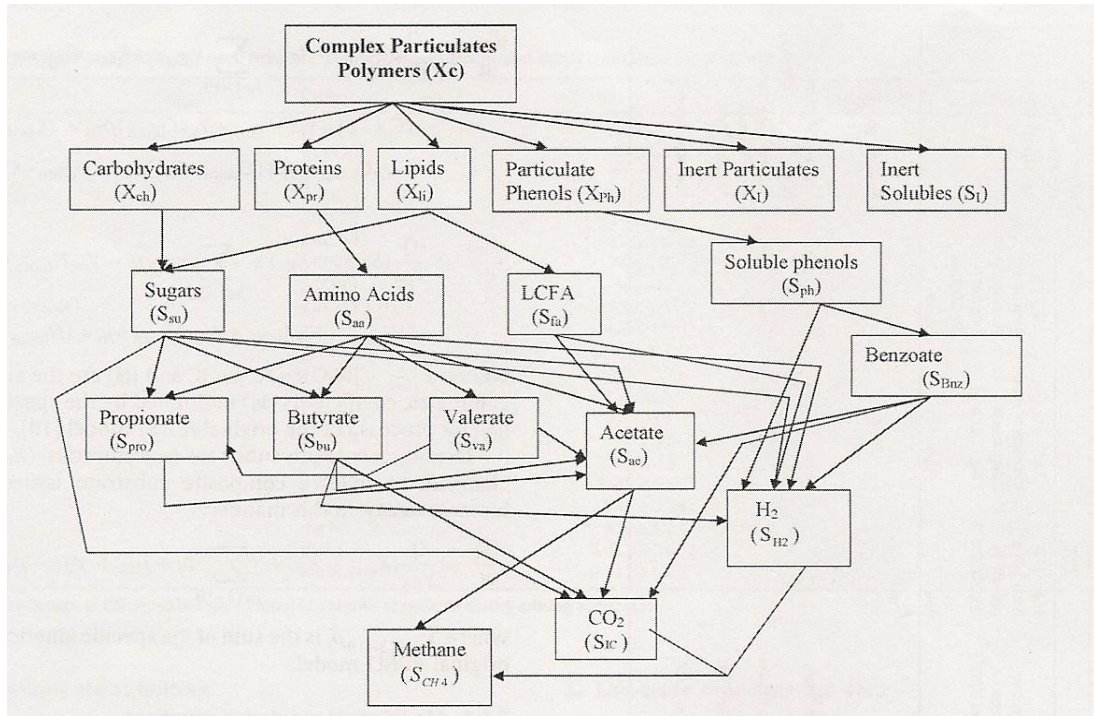
Το **Σχήμα B.2.2** δείχνει τη νέα βασική δομή του ADM1, τροποποιημένη ώστε να συμπεριλαμβάνει τις φαινολικές ενώσεις ως σύνθετα, σωματιδιακά και διαλυτά υποστρώματα. Όπως μπορούμε να δούμε, η αρχική δομή του ADM1 τροποποιείται ώστε να περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα: Διάσπαση των σύνθετων στερεών (όπως τα OMSW) σε σωματιδιακές φαινολικές ενώσεις, υδρόλυση των σωματιδιακών φαινολών για την παραγωγή διαλυτών φαινολών. Επιπλέον, υποθέτουμε ότι όλες οι φαινολικές ενώσεις (διαλυτές και σωματιδιακές) θεωρούνται ως μία “συγκεντρωμένη ένωση” χωρίς διαφορές σχετικά με τους ρυθμούς αποδόμησης της κάθε ένωσης, και εκφράζονται με όρους ισοδυνάμων του φαινολικού οξέος. Εν τέλει, και με βάση το δρόμο του βενζοϊκού οξέος για την αποδόμηση των φαινολών που παρουσιάστηκε προηγουμένως, θεωρείται ότι οι διαλυτές φαινόλες και τα ομόλογά τους μετατρέπονται πρώτα σε βενζοϊκό οξύ, το οποίο μετατρέπεται στη συνέχεια από τα οξικογόνα σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, με βάση της αντιδράσεις που παρουσιάζονται στον **Πίνακα B.2.1**. Με βάση αυτές τις τροποποιήσεις, το ADM1 αποτυπώνει καλύτερα την επιτήρηση των διεργασιών σχετικά με τις φαινόλες και την ανάλυση των δεδομένων και αποτελεί ένα καλό αρχικό σημείο για την μοντελοποίηση της αποδόμησης των φαινολών στα απόβλητα των ελαιοτριβείων που υποβάλλονται σε αναερόβια χώνευση σε μεσοφιλικές θερμοκρασίες και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Boubaker F. and Ridha B. C., 2009).

No.	Χημική ένωση	Αντίδραση
1	Φαινόλες	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O} + 0.0139\text{NH}_3 + 0.1596\text{H}_2\text{O} + 0.3073\text{CO}_2 \rightarrow$ $0.0139\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2 + 0.87\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 + 0.51\text{H}_2$
2	Βενζοϊκό οξύ	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 + 0.02\text{NH}_3 + 10.84\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.51\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 5.9\text{CO}_2 + 12.82\text{H}_2$

Πίνακας B.2.1: Αντιδράσεις αποδόμησης των φαινολικών ενώσεων όπως εφαρμόζονται στο τροποποιημένο ADM1. Οι αντιδράσεις αφορούν μεσοφιλικές θερμοκρασίες (Boubaker Fezzani and Ridha Ben Cheikh, 2009).

B.2.2.1: Επιπρόσθετες κινητικές εξισώσεις για την ανάπτυξη

Για να συμπεριλάβουμε στο ADM1 τις διεργασίες αποδόμησης των φαινολών μέσω του μονοπατιού του βενζοϊκού οξέος, απαιτείται η πρόσθεση πέντε επιπλέον μεταβλητών κατάστασης σε όρους του COD (δύο για διαλυτές και σωματιδιακές φαινόλες, μία για το ολικό βενζοϊκό ιόν και δύο για τους μικροοργανισμούς που αποδομούν τις φαινόλες και το βενζοϊκό οξύ), και έξι διεργασίες μετατροπής των φαινολών μέσω του μονοπατιού του βενζοϊκού οξέος: μία για τη διάσπαση των φαινολών, μία για την υδρόλυση των φαινολών, μία για την πρόσληψη των φαινολών, μία για την πρόσληψη του βενζοϊκού οξέος και δύο για τη φθορά των μικροοργανισμών που αποδομούν τις φαινόλες και το βενζοϊκό οξύ αντίστοιχα. Οι διεργασίες μετατροπής των φαινολικών ενώσεων περιγράφονται από ένα πλήθος κινητικών εκφράσεων, που περιγράφουν τους ρυθμούς μετατροπής σε όρους συγκεντρώσεων του υποστρώματος. Η υδρόλυση των σωματιδιακών φαινολικών ενώσεων (X_{ph}) περιγράφεται από εξισώσεις ρυθμού πρώτης τάξης. Η μετατροπή των διαλυτών φαινολικών ενώσεων σε βενζοϊκό οξύ εκφράζεται από κινητικές εξισώσεις ανάπτυξης τύπου Monod. Η μετατροπή του βενζοϊκού οξέος σε οξικό οξύ εκφράζεται από κινητικές εξισώσεις ανάπτυξης τύπου Haldane. Η διεργασία της ενδογενούς φθοράς της βιομάζας που αποδομεί τις φαινόλες και το βενζοϊκό οξύ παρουσιάζεται από κινητικές εξισώσεις πρώτης τάξης, και η μη ενεργή βιομάζα συντηρείται στο σύστημα ως σύνθετη σωματιδιακή ύλη. Οι επιπρόσθετες κινητικές εξισώσεις, οι αντίστοιχοι συντελεστές απόδοσης και η νέα στοιχειομετρία για όλα τα βήματα που περιλαμβάνεται στο εκτεταμένο ADM1 φαίνονται στον εκτεταμένο Πίνακα του Petersen, στον **Πίνακα B.2.3** (Boubaker F. and Ridha B. C., 2009). Ο **Πίνακας B.2.2** περιέχει τους όρους που προστίθενται στον αρχικό πίνακα (**Πίνακες A.3.1 και A.3.2**)



Σχήμα B.2.2: Διεργασίες βιοχημικών μετατροπών με βάση το ADM1 της IWA, που έχει επεκταθεί για το μονοπάτι της αποδόμησης των φαινολικών ενώσεων (Boubaker F. and Ridha B. C., 2009).

B.2.2: ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

B.2.2.1: Εξισώσεις για τις φαινόλες στην υγρή φάση

Οι εξισώσεις για την ισορροπία μάζας που χρησιμοποιούνται από το εκτεταμένο ADM1 για να περιγράψουν τη δυναμική συμπεριφορά των διαλυτών και των σωματιδιακών φαινολών, του βενζοϊκού οξέος και των συστατικών της βιομάζας στην υγρή φάση είναι ως εξής:

$$\frac{dX_{ph}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (X_{ph,in} - X_{ph}) + f_{X_{ph}, X_C} * \rho_1 - \rho_{4a}$$

$$\frac{dS_{ph}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{ph,in} - S_{ph}) + f_{S_{ph}, X_{ph}} * \rho_{4a} - \rho_{7a}$$

$$\frac{dS_{bnz}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{bnz,in} - S_{bnz}) + f_{bnz, S_{ph}} * (1 - Y_{ph}) * \rho_{7a} - \rho_{7b}$$

$$\frac{dX_{Bph}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (X_{Bph,in} - X_{Bph}) + Y_{ph} * \rho_{7a} - \rho_{20}$$

$$\frac{dX_{B,bnz}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (X_{B,bnz,in} - X_{B,bnz}) + Y_{bnz} * \rho_{7b} - \rho_{21}$$

B.2.2.2: Τροποποιημένες εξισώσεις στην υγρή φάση

Οι εξισώσεις για τη συγκέντρωση του οξικού οξέος, του υδρογόνου, του ανόργανου άνθρακα και του ανόργανου αζώτου (S_{ac}, S_{h_2}, S_{IC} και S_{IN}) τροποποιήθηκαν ως ακολούθως, έτσι ώστε να συμπεριλάβουμε τις διαλυτές φαινολικές ενώσεις και τη συνεισφορά του βενζοϊκού οξέος, με βάση τις προτεινόμενες βιοχημικές αντιδράσεις που παρουσιάζονται στον **Πίνακα B.2.1**.

$$\frac{dS_{ac}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{ac,in} - S_{ac}) + \sum_{j=1-19} v_{ac,j} * \rho_j + (1 - Y_{bnz}) * f_{ac,bnz} * \rho_{7b}$$

$$\frac{dS_{h_2}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{h_2,in} - S_{h_2}) + \sum_{j=1-19} v_{h_2,j} * \rho_j + (1 - Y_{ph}) * f_{h_2,ph} * \rho_{7a} + (1 - Y_{bnz}) * f_{h_2,bnz} * \rho_{7b} - \rho_{T,h_2}$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{IC}}{dt} = & \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{IC,in} - S_{IC}) + \sum_{j=1-19} v_{IC,j} * \rho_j - f_{Xph,X_C} * C_{X_{ph}} * \rho_1 + (C_{X_{ph}} - f_{S_{ph},X_{ph}} * C_{ph}) * \rho_{4a} \\ & + (C_{ph} - (1 - Y_{ph}) * C_{bnz} - Y_{ph} * C_{biom}) * \rho_{7a} + (C_{bnz} - (1 - Y_{bnz}) * C_{ac} - Y_{bnz} * C_{biom}) * \rho_{7b} + (C_{biom} - C_{xc}) * \rho_{20} \\ & + (C_{biom} - C_{xc}) * \rho_{21} - \rho_{T,CO_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{IN}}{dt} = & \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (S_{IN,in} - S_{IN}) + \sum_{j=1-19} v_{IN,j} * \rho_j - Y_{ph} * N_{biom} * \rho_{7a} + (N_{biom} - N_{xc}) * \rho_{20} - Y_{bnz} * N_{biom} * \rho_{7b} \\ & + (N_{biom} - N_{xc}) * \rho_{20} + (N_{biom} - N_{xc}) * \rho_{21} \end{aligned}$$

Το $\sum_{j=1-19} v_i * \rho_j$ ($i=ac, h_2, IC$ και IN) είναι τα αθροίσματα των στοιχειομετρικών συντελεστών (v_i) πολλαπλασιασμένων με τους ειδικούς κινητικούς ρυθμούς (ρ_j) για τη διεργασία j του αρχικού μοντέλου ADM1.

Επιπλέον, η εξίσωση για τη συγκέντρωση του σύνθετου υποστρώματος (X_C) άλλαξε, ώστε να συμπεριλάβει το σύνθετο υπόστρωμα που προκύπτει από τη φθορά της φαινολικής βιομάζας:

$$\frac{dX_C}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} * (X_{C,in} - X_C) + \sum_{j=13-19} \rho_j + \rho_{20} + \rho_{21} - \rho_1$$

Το $\sum_{j=13-19} \rho_j$ είναι το άθροισμα των ειδικών κινητικών ρυθμών (ρ_j) του αρχικού μοντέλου ADM1.

B.2.2.3: Τροποποιημένες εξισώσεις για την προσομοίωση του pH

Η εξίσωση για την ισορροπία φορτίου του αρχικού ADM1 επεκτάθηκε, ώστε να περιλαμβάνει τη συνεισφορά των διαλυτών φαινολικών ενώσεων και το βενζοϊκό οξύ σε αντιδράσεις οξέος/βάσης, ως εξής:

$$S_{H^+} - S_{OH^-} = S_{HCO_3^-} + \frac{S_{ac^-}}{64} + \frac{S_{pro^-}}{112} + \frac{S_{bu^-}}{160} + \frac{S_{va^-}}{208} + \frac{S_{ph^-}}{220} + \frac{S_{bnz^-}}{210} + S_{an^-} - S_{cat^+} - S_{nh_4^+}$$

Τα S_{ph^-} και S_{bnz^-} είναι οι συγκεντρώσεις των φαινολών και του βενζοϊκού ιόντος, που εφαρμόζονται στο εκτεταμένο μοντέλο ADM1 ως κινητική εξίσωση ρυθμού ως εξής:

$$\frac{dS_{ph^-}}{dt} = -\rho_{A,ph}$$

$$\frac{dS_{bnz^-}}{dt} = -\rho_{A,bnz}$$

όπου:

$$\rho_{a,ph} = k_{B,ph} * (S_{ph^-} * (K_{a,ph} + S_{H^+}) - K_{a,ph} * S_{ph^-})$$

$$\rho_{a,bnz} = k_{B,bnz} * (S_{bnz^-} * (K_{a,bnz} + S_{H^+}) - K_{a,bnz} * S_{bnz^-})$$

$K_{a,ph}$ (mol/L) είναι η σταθερά ισορροπίας για τις φαινόλες και $k_{B,ph}$ (mol/L/d) είναι η κινητική σταθερά ρυθμού για την αντίδραση οξέος/βάσης των φαινολών. Αντίστοιχα για το βενζοϊκό οξύ είναι τα $K_{a,bnz}$ και $k_{B,bnz}$.

B.2.2.4: Τροποποίηση του οξικογόνου αναχαιτιστικού παράγοντα

Ο αναχαιτιστικός παράγοντας I_5 που εφαρμόζεται στο ρυθμό της πρόσληψης του οξικού οξέος στο αρχικό ADM1, τροποποιείται ως εξής:

$$I_5 = I_{pH,ac} * I_{IN,lim} * I_{NH_3} * I_{TVFA} * I_{phenol}$$

Αντί για:

$$I_5 = I_{pH,ac} * I_{IN,lim} * I_{NH_3}, \text{ που ήταν στο αρχικό ADM1.}$$

Όπου οι I_{TVFA} και I_{phenol} είναι μη ανταγωνιστικοί παράγοντες που προστίθενται για την αναχαίτιση λόγω των υψηλών επιπέδων των TVFA και των φαινολών κατά τη μεθανογένεση. Εκφράζονται ως (Boubaker F. and Ridha B. C., 2009):

$$I_{TVFA} = \frac{1}{1 + \frac{S_{TVFA}}{K_{I,TVFA}}}$$

$$I_{ph} = \frac{1}{1 + \frac{S_{phenol}^2}{K_{I,phenol}}}$$

Συστατικό i	7	7a	7b	8	10	11	16a	23a	23b	Ρυθμός διεργασίας ρ_j
Διεργασία j	S_{ac}	S_{ph}	S_{bnz}	S_{h2}	S_{ic}	S_{in}	X_{ph}	X_{Bph}	$X_{B,bnz}$	
1. Διάσπαση					$f_{Xph,Xc} * C_{Xph}$		$f_{Xph,Xc}$			$k_{dis} * X_c$
4a. Υδρόλυση σωματιδιακών φαινολών		$f_{Sph,Xph}$			$C_{Xph} - f_{Sph,Xph} * C_{ph}$		-1			$k_{hyd,ph} * X_{ph}$
7a. Κατανάλωση φαινολών		-1	$f_{bnz,ph} * (1 - Y_{ph})$	$f_{h2,ph} * (1 - Y_{ph})$	$-[C_{ph} - (1 - Y_{ph}) * f_{bnz,ph} * C_{bnz} - Y_{ph} * C_{biom}]$	$-(Y_{ph}) * N_{biom}$		Y_{ph}		$k_{m,ph} * (S_{ph} / (K_{S,ph} + ((S_{bnz})^2 / K_{i,ph}))) * X_{B,ph}$
7b. Κατανάλωση βενζοϊκού οξέος	$f_{a,c,bnz} * (1 - Y_{bnz})$		-1	$f_{h2,bnz} * (1 - Y_{bnz})$	$C_{bnz} - (1 - Y_{bnz}) * C_{ac} - f_{a,c,bnz} - Y_{bnz} * C_{biom}$	$-(Y_{bnz}) * N_{biom}$			Y_{bnz}	$k_{m,bnz} * (S_{bnz} / (K_{S,bnz} + S_{bnz})) * X_{B,bnz} * I_2$
20. Φθορά βιομάζας X_{ph}					$C_{biom} - C_{xc}$	$N_{bac} - N_{xc}$		-1		$k_{dec, Bph} * X_{Bph}$
21. Φθορά βιομάζας X_{bnz}					$C_{biom} - C_{xc}$	$N_{bac} - N_{xc}$			-1	$k_{dec, Bbnz} * X_{B,bnz}$

Πίνακας B.2.2: Οι συντελεστές βιοχημικών ρυθμών ($v_{i,j}$) και οι κινητικοί ρυθμοί ισορροπίας (ρ_j) που προστίθενται στον αρχικό Πίνακα του ADM1 (Boubaker F and Ridha B. C., 2009).

10	11	12	13	14	15	16	16a	17	18	19	20	21	22	23	23a	23b	24	Ρυθμός διεργασίας ρ _i
S _{IC}	S _{IN}	S _I	X _c	X _{ch}	X _{pr}	X _{li}	X _{ph}	X _{su}	X _{aa}	X _{fa}	X _{c,4}	X _{pro}	X _{ac}	X _{h2}	X _{Bph}	X _{B, bnz}	X _i	(kgCOD*m ⁻³ *d ⁻¹)
-ΣC _i *V _{i,1}	N _{Xc} -f _{X_i,Xc} *N-f _{S_i,Xc} *N-f _{pr,Xc} *N _{aa}	f _{S_i,Xc}	-1	f _{ch,Xc}	f _{pr,Xc}	f _{li,Xc}	f _{Xph,Xc}									f _{X_i,Xc}	k _{dis} *X _c	
C _{dn} -C _{su}			-1														k _{hyd, ch} *X _{ch}	
C _{pr} -C _{aa}			-1														k _{hyd, pr} *X _{pr}	
C _{li} -(1-f _{fa,li})*C _{su} -f _{fa,li} *C _{fa}						-1											k _{hyd, li} *X _{li}	
C _{Xph} -f _{Sph,Xph} *C _{ph}							-1										k _{hyd, ph} *X _{ph}	
-ΣC _i *V _{i,5}	-(Y _{su})*N _{bac}							Y _{su}									k _{m, su} *S _{su} /(K _s +S)*X _{su} *I ₁	
-ΣC _i *V _{i,6}	N _{aa} -Y _{aa} *N _{bac}								Y _{aa}								k _{m, aa} *S _{aa} /(K _s +S _{aa})*X _{aa} *I ₁	
C _{fa} -(1-Y _{fa})*0.7-Y _{fa} *C _{biom}	-(Y _{fa})*N _{bac}									Y _{fa}							k _{m, fa} *S _{fa} /(K _s +S _{fa})*X _{fa} *I ₂	
C _{ph} -(1-Y _{ph})*f _{bnz, ph} *C _{bnz} -Y _{ph} *C _{biom}	-(Y _{ph})*N _{biom}												Y _{ph}				k _{m, ph} *S _{ph} /(K _{s, ph} +(S _{bnz} ² /K _{i, ph}))*X _{Bph}	
C _{bnz} -(1-Y _{bnz})*C _{ac} *f _{ac, bnz} -Y _{bnz} *C _{biom}	-(Y _{bnz})*N _{biom}													Y _{bnz}			k _{m, bnz} *S _{bnz} /(K _{s, bnz} +S _{bnz})*X _{B, bnz} *I ₂	
-ΣC _i *V _{i,8}	-(Y _{c4})*N _{bac}										Y _{c4}						k _{m, c4} *S _{c4} /(K _s +S _{c4})*X _{c4} *S _{c4} /(S _{c4} +S _{bu} +e ⁻⁶)*I ₂	
-ΣC _i *V _{i,9}	-(Y _{c4})*N _{bac}										Y _{c4}						k _{m, c4} *S _{bu} /(K _s +S _{bu})*X _{c4} *S _{bu} /(S _{bu} +S _{c4} +e ⁻⁶)*I ₂	
-ΣC _i *V _{i,10}	-(Y _{pro})*N _{bac}											Y _{pro}					k _{m, pro} *S _{pro} /(K _s +S _{pro})*X _{pro} *I ₂	
-ΣC _i *V _{i,11}	-(Y _{ac})*N _{bac}												Y _{ac}				k _{m, ac} *S _{ac} /(K _s +S _{ac})*X _{ac} *I ₃	
-ΣC _i *V _{i,12}	-(Y _{h2})*N _{bac}													Y _{h2}			k _{m, h2} *S _{h2} /(K _s +S _{h2})*X _{h2} *I ₁	
C _{biom} -C _{Xc}	N _{bac} -N _{Xc}	1						-1									k _{dec, Xsu} *X _{Su}	
C _{biom} -C _{Xc}	N _{bac} -N _{Xc}	1							-1								k _{dec, Xaa} *X _{aa}	
C _{biom} -C _{Xc}	N _{bac} -N _{Xc}	1								-1							k _{dec, Xfa} *X _{fa}	
C _{biom} -C _{Xc}	N _{bac} -N _{Xc}	1									-1						k _{dec, Xc4} *X _{c4}	
C _{biom} -C _{Xc}	N _{bac} -N _{Xc}	1										-1					k _{dec, Xpro} *X _{pro}	
C _{biom} -C _{Xc}	N _{bac} -N _{Xc}	1											-1				k _{dec, Xac} *X _{ac}	
C _{biom} -C _{Xc}	N _{bac} -N _{Xc}	1												-1			k _{dec, Xh2} *X _{h2}	
C _{biom} -C _{Xc}	N _{bac} -N _{Xc}	1													-1		k _{dec, Bph} *X _{Bph}	
C _{biom} -C _{Xc}	N _{bac} -N _{Xc}	1														-1	k _{dec, Bbnz} *X _{B, bnz}	

Συστατικό i	1	2	3	4	5	6	7	7a	7b	8	9
Διεργασία j	S_{su}	S_{aa}	S_{fa}	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{ph}	S_{bnz}	S_{h2}	S_{chl4}
1. Διάσπαση											
2. Υδρόλυση υδατανθράκων	1										
3. Υδρόλυση πρωτεϊνών		1									
4. Υδρόλυση λιπιδίων	$1-f_{fa,li}$		$f_{fa,li}$								
4a. Υδρόλυση σωματιδιακών φαινολών								$f_{sph,xph}$			
5. Κατανάλωση σακχάρων	-1				$(1-Y_{su})*f_{bu,su}$	$(1-Y_{su})*f_{pro,su}$	$(1-Y_{su})*f_{ac,su}$			$(1-Y_{su})*f_{h2,su}$	
6. Κατανάλωση αμινοξέων		-1		$(1-Y_{aa})*f_{va,aa}$	$(1-Y_{aa})*f_{bu,aa}$	$(1-Y_{aa})*f_{pro,aa}$	$(1-Y_{aa})*f_{ac,aa}$			$(1-Y_{aa})*f_{h2,aa}$	
7. Κατανάλωση λιπαρών οξέων (LCFA)			-1				$(1-Y_{fa})*0.7$			$0.3*(1-Y_{fa})$	
7a. Κατανάλωση φαινολών								-1	$f_{bnz,ph}*(1-Y_{ph})$	$f_{h2,ph}*(1-Y_{ph})$	
7b. Κατανάλωση βενζοϊκού οξέος							$f_{ac,bnz}*(1-Y_{bnz})$	-1	-1	$f_{h2,bnz}*(1-Y_{bnz})$	
8. Κατανάλωση πεντανοϊκού οξέος				-1		$(1-Y_{ca})*0.54$	$(1-Y_{ca})*0.31$			$(1-Y_{ca})*0.15$	
9. Κατανάλωση βουτυρικού οξέος					-1		$(1-Y_{ca})*0.8$			$(1-Y_{ca})*0.2$	
10. Κατανάλωση προπιονικού οξέος						-1	$(1-Y_{pro})*0.57$			$(1-Y_{pro})*0.43$	
11. Κατανάλωση οξικού οξέος							-1				$(1-Y_{ac})$
12. Κατανάλωση υδρογόνου										-1	$(1-Y_{h2})$
13. Φθορά βιομάζας X_{su}											
14. Φθορά βιομάζας X_{aa}											
15. Φθορά βιομάζας X_{li}											
16. Φθορά βιομάζας X_{c4}											
17. Φθορά βιομάζας X_{pro}											
18. Φθορά οξικοτροφικής βιομάζας (X_{ac})											
19. Φθορά υδρογονοτροφικής βιομάζας (X_{h2})											
20. Φθορά βιομάζας X_{ph}											
21. Φθορά βιομάζας X_{bnz}											

Πίνακας B.2.3: Συντελεστές βιοχημικών ρυθμών ($v_{i,j}$) και κινητικοί ρυθμοί ισορροπίας (p_j) για σωματιδιακά συστατικά (φαίνονται όλες οι διεργασίες και οι ουσίες, αυτές που προστέθηκαν στο ADM1 και αυτές που προϋπήρχαν).

α/α	Συμβολισμός	Όνομα	Μονάδες
1	S_{su}	Μονοσακχαρίτες	kg COD*m ⁻³
2	S_{aa}	Αμινοξέα	kg COD*m ⁻³
3	S_{fa}	Μακρομοριακά λιπαρά οξέα (LCFA)	kg COD*m ⁻³
4	S_{va}	Ολικό πεντανοϊκό	kg COD*m ⁻³
5	S_{bu}	Ολικό βουτυρικό	kg COD*m ⁻³
6	S_{pro}	Ολικό προπιονικό	kg COD*m ⁻³
7	S_{ac}	Ολικό οξικό	kg COD*m ⁻³
7a	S_{ph}	Ολικές φαινόλες	kg COD*m ⁻³
7b	S_{bnz}	Ολικό βενζοϊκό	kg COD*m ⁻³
8	S_{h2}	Αέριο υδρογόνο	kg COD*m ⁻³
9	S_{ch4}	Αέριο μεθάνιο	kg COD*m ⁻³
10	S_{IC}	Ανόργανος άνθρακας	kmole C*m ⁻³
11	S_{IN}	Ανόργανο άζωτο	kmole N*m ⁻³
12	S_I	Διαλυτά αδρανή	kg COD*m ⁻³
13	X_c	Σωματιδιακό υλικό	kg COD*m ⁻³
14	X_{ch}	Υδατάνθρακες	kg COD*m ⁻³
15	X_{pr}	Πρωτεΐνες	kg COD*m ⁻³
16	X_{li}	Λιπίδια	kg COD*m ⁻³
16a	X_{ph}	Σωματιδιακές φαινόλες	kg COD*m ⁻³
17	X_{su}	Αποδομητές σακχάρων	kg COD*m ⁻³
18	X_{aa}	Αποδομητές αμινοξέων	kg COD*m ⁻³
19	X_{fa}	Αποδομητές LCFA	kg COD*m ⁻³
20	X_{c4}	Αποδομητές βουτυρικού και πεντανοϊκού οξέος	kg COD*m ⁻³
21	X_{pro}	Αποδομητές προπιονικού οξέος	kg COD*m ⁻³
22	X_{ac}	Αποδομητές οξικού οξέος	kg COD*m ⁻³
23	X_{h2}	Αποδομητές υδρογόνου	kg COD*m ⁻³
23a	X_{Bph}	Αποδομητές των φαινολών στη βιομάζα	kg COD*m ⁻³
23b	$X_{B,bnz}$	Αποδομητές βενζοϊκού οξέος στη βιομάζα	kg COD*m ⁻³
24	X_I	Σωματιδιακά αδρανή	kg COD*m ⁻³

Πίνακας Β.2.4: Συμβολισμοί (Boubaker F. and Ridha B. C., 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β.3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΩΝ BOUBAKER F. ΚΑΙ RIDHA B.C. (2009)

Β.3.1: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ

Οι συγκεντρώσεις των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου (OMW) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 24, 56 και 80 gCOD/L. Η ποσότητα των ξηρών στερεών αποβλήτων (OMSW) ήταν 56 g για κάθε λίτρο OMW. Σε κάθε πείραμα, προστέθηκε αλκαλικότητα στην μορφή του υδροξειδίου του ασβεστίου ($Ca(OH)_2$) σε ποσότητα 5-25 g/L OMW, ώστε να υπάρχει ένα ουδέτερο pH (7.0-7.4) για την ανάπτυξη των μεθανογόνων βακτηρίων. Έγιναν πειράματα για τις τρεις διαφορετικές τιμές των συγκεντρώσεων που αναφέρθηκαν και για τρεις διαφορετικές τιμές του υδραυλικού χρόνου παραμονής (HRT), 12, 24 και 36 ημέρες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β.4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΤΩΝ BOUBAKER F. ΚΑΙ RIDHA B.C. (2009)

Β.4.1: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Οι Πίνακες Β.4.1 και Β.4.2 δείχνουν τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου (OMW) και των στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείου (OMSW) που χρησιμοποιήθηκαν για να καθοριστούν οι τιμές εισόδου για τις μεταβλητές σταθερής κατάστασης του εκτεταμένου μοντέλου ADM1 και τις προσομοιώσεις για υπόστρωμα OMW αναμεμειγμένο με OMSW. Αναφέρονται επίσης οι αρχικές συνθήκες της ιλύος στην έξοδο. Κάθε τιμή είναι αποτέλεσμα 3 επαναλήψεων, για αυτό και αναφέρεται η μέση τιμή και το σφάλμα της μέτρησης.

Παράμετρος	Μονάδες	OMW	Ιλύς (t=0)
pH	-	7.5 ± 0.3	7.5 ± 0.1
TCOD	g COD/L	80 ± 2.5	20.5 ± 1.5
SCOD	g COD/L	60 ± 2.5	0.72 ± 0.1
Σωματιδιακοί υδατάνθρακες	g COD/L	21 ± 1.5	0.5
Σωματιδιακές πρωτεΐνες	g COD/L	14 ± 1.5	0.45
Σωματιδιακά λιπίδια	g COD/L	17 ± 1.5	0.3
Σωματιδιακές φαινόλες	g COD/L	24 ± 1.2	0
Σωματιδιακά αδρανή	g COD/L	4 ± 1.5	19
Σάκχαρα (μονοσακχαρίτες)	g COD/L	13 ± 1.5	0.005
Αμινοξέα	g COD/L	4.5 ± 1.5	0.02
LCFA	g COD/L	7 ± 1.5	0.004
Διαλυτές φαινόλες	g COD/L	17	0
Διαλυτά αδρανή	g COD/L	7.5 ± 1.5	0.65
Οξικό οξύ	g COD/L	5.5 ± 0.5	0.01
Προπιονικό οξύ	g COD/L	1.75 ± 0.5	0.01
Βουτυρικό οξύ	g COD/L	2.85 ± 0.5	0.01
Πεντανοϊκό οξύ	g COD/L	0.85 ± 0.5	0.01
Αλκαλικότητα	g CaCO ₃ /L	3.67 ± 0.25	2.5 ± 0.5
NH ₄ ⁺ -N	mg N/L	470 ± 50	1300 ± 70
Ανιόντα	mol/L	0.053 ± 0.002	0.091 ± 0.002
Κατιόντα	mol/L	0.343 ± 0.02	0.027 ± 0.004

Πίνακας Β.4.1: Χαρακτηριστικά των OMW και της ιλύος που χρησιμοποιούνται στο ADM1 ως είσοδος και αρχικές συνθήκες αντίστοιχα (Boubaker F. and Ridha B. C., 2009).

Παράμετρος	Μονάδες	OMSW (*)
TCOD	g/kg TS	1100 ± 25
Υδατάνθρακες	g/kg TS	345 ± 5
Ολική λιγνίνη	g/kg TS	440 ± 5
Ολικές πρωτεΐνες	g/kg TS	72 ± 5
Ολικά λιπίδια	g/kg TS	100 ± 5
Ολικές πολυφαινόλες	g/kg TS	18 ± 5
TKN	g N/kg TS	12 ± 1.5

Πίνακας Β.4.2: Χαρακτηριστικά των OMSW που χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα (Boubaker F. and Ridha B. C., 2009). Κάθε τιμή είναι ο μέσος όρος τριών επαναλήψεων.

B.4.2: ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Στο μοντέλο, ενσωματώθηκε η λύση για τα συστήματα ODE (διαφορικών εξισώσεων), όπως προτείνονται από τους *Rosen et al.*

B.4.3: ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

B.4.3.1: Αρχικές συνθήκες

Για την καλύτερη βαθμονόμηση του μοντέλου, χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα για τη μεσοφιλική αναερόβια συγχώνευση των ΟΜΩ (TCOD=56 g/L) και των ΟΜΣΩ για χρόνο παραμονής HRT ίσο με 36 ημέρες. Οι αρχικές τιμές των παραμέτρων που υπάρχουν και στο πρωτότυπο μοντέλο ADM1 προτείνονται από τους *Rosen και Jerpsson*. Οι αρχικές τιμές των μεταβλητών κατάστασης του μοντέλου υπολογίστηκαν από την μέση σύσταση της ιλύος. Οι αρχικές τιμές των παραμέτρων που προστέθηκαν λόγω της επέκτασης του μοντέλου προέκυψαν από τη βιβλιογραφία. Οι αρχικές τιμές των συντελεστών παραγωγής βιομάζας από τις φαινόλες και το βενζοϊκό οξύ υπολογίστηκαν από τις αντιδράσεις του **Πίνακα B.2.1**.

B.4.3.2: Επανεκτίμηση τιμών των παραμέτρων

Για τον καθορισμό των νέων παραμέτρων που προκύπτουν από την επέκταση του ADM1, δόθηκαν αρχικές τιμές σε όλες τις παραμέτρους του μοντέλου και στη συνέχεια έγινε η προσαρμογή των νέων παραμέτρων, μέχρι τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την προσομοίωση του μοντέλου να ταιριάζουν με τα αντίστοιχα πειραματικά. Για τις παραμέτρους που είχαν χαμηλότερη ευαισθησία σχετικά με την έξοδο των φαινολών στο μοντέλο δεν έγινε κάποια τροποποίηση. Στον **Πίνακα B.4.3** παρουσιάζονται οι τροποποιημένοι στοιχειομετρικοί συντελεστές του εκτεταμένου ADM1 και στον **Πίνακα B.4.4** οι εκτιμώμενες τιμές των παραμέτρων που ταιριάζουν καλύτερα με τη συγκέντρωση των φαινολών στην έξοδο, έτσι όπως προκύπτουν από το πείραμα.

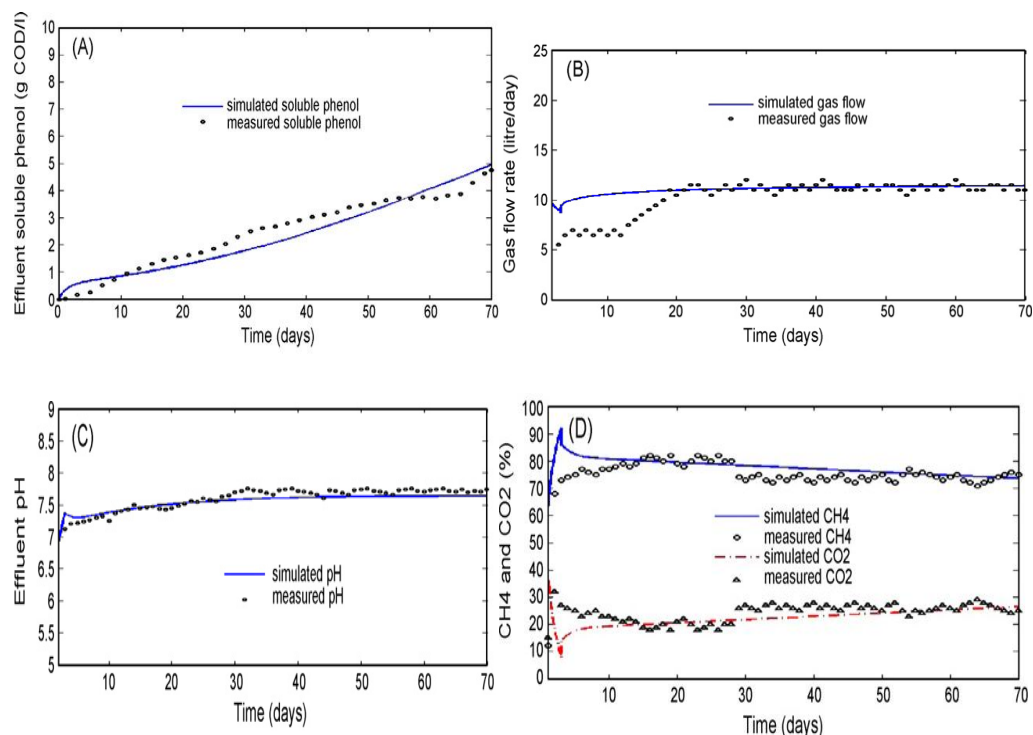
Στοιχειομετρική παράμετρος	Όνομα	Μονάδες	Αρχικές προτεινόμενες τιμές	Εκτιμώμενες τιμές
$f_{SI,Xc}$	Διαλυτό αδρανές κλάσμα στα OMSW	-	0.1	0.013
$f_{XI,Xc}$	Σωματιδιακό αδρανές κλάσμα στα OMSW	-	0.2	0.45
$f_{ch,Xc}$	Κλάσμα υδατανθράκων στα OMSW	-	0.2	0.35
$f_{pr,Xc}$	Κλάσμα πρωτεϊνών στα OMSW	-	0.2	0.074
$f_{li,Xc}$	Κλάσμα λιπιδίων στα OMSW	-	0.3	0.1
$f_{Xph,Xc}$	Σωματιδιακό κλάσμα φαινολών στα OMSW	-	-	0.026
$f_{Sph,Xph}$	Κλάσμα διαλυτών φαινολών που προκύπτει από την αποδόμηση των σωματιδιακών φαινολών	-	-	1
$f_{bnz,ph}$	Κλάσμα βενζοϊκού οξέος που προκύπτει από την αποδόμηση των διαλυτών φαινολών	-	-	0.87
$f_{ac,bnz}$	Κλάσμα οξικού οξέος που προκύπτει από την αποδόμηση των διαλυτών φαινολών	-	-	0.51
$f_{h2,Xc}$	Κλάσμα υδρογόνου που προκύπτει από την αποδόμηση των διαλυτών φαινολών	-	-	0.51
$f_{h2,bnz}$	Κλάσμα υδρογόνου που προκύπτει από την αποδόμηση του βενζοϊκού οξέος	K mol N/g COD	-	0.51
N_{Xc}	Περιεχόμενο των OMSW σε άζωτο	K mol N/g COD	0.0376/14	0.0107/14
N_i	Περιεχόμενο των αδρανών υποστρωμάτων των OMSW σε άζωτο	K mol N/g COD	0.06/14	0
C_{Xph}	Περιεχόμενο των σωματιδιακών φαινολικών ενώσεων σε άνθρακα	K mol C/g COD	-	0.033
C_{ph}	Περιεχόμενο των διαλυτών φαινολικών ενώσεων σε άνθρακα	K mol C/g COD	-	0.0319
$K_{a,ph}$	Σταθερά ισορροπίας του φαινολικού οξέος	mol/L	-	$3.16 \cdot e^{-10}$
$K_{B,ph}$	Κινητική σταθερά ρυθμού της αντίδρασης οξέος-βάσης των φαινολών	mol/L/d	-	e^{10}
C_{bnz}	Περιεχόμενο του βενζοϊκού ιόντος σε άνθρακα	K mol C/kg COD	-	0.034
$K_{a,bnz}$	Σταθερά ισορροπίας του βενζοϊκού οξέος	mol/L	-	$3.16 \cdot e^{-10}$
$K_{B,bnz}$	Κινητική σταθερά ρυθμού για την αντίδραση του βενζοϊκού οξέος-βάσης	mol/L/d	-	e^{10}

Πίνακας Β.4.3: Αρχικές και εκτιμώμενες τιμές των στοιχειομετρικών παραμέτρων (Boubaker F. and Ridha B. C., 2009).

Κινητική παράμετρος	Όνομα	Μονάδες	Αρχική τιμή	Εκτιμώμενη τιμή
k_{dis}	Σταθερά διάσπασης	d^{-1}	0.5	0.001
$k_{hyd,ph}$	Σταθερά υδρόλυσης για τις φαινόλες	d^{-1}	0.007	0.0015
$k_{m,ph}$	Μέγιστος ειδικός ρυθμός Monod για την πρόσληψη φαινολών	d^{-1}	3.43	15
$k_{s,ph}$	Σταθερά ημικορεσμού για την πρόσληψη φαινολών	$kg\ COD \cdot m^{-3}$	0.175	30.5
$k_{I,ph}$	Σταθερά αναχαίτισης για την πρόσληψη φαινολών	$kg\ COD \cdot m^{-3}$	0.214	50
$k_{dec,Bph}$	Σταθερά μείωσης των φαινολών στη βιομάζα	d^{-1}	0.02	0.02
Y_{ph}	Συντελεστής απόδοσης φαινολών	$kg\ COD_x/kg\ COD_s$	0.025	0.01
$k_{m,bnz}$	Μέγιστος ειδικός ρυθμός Monod για την πρόσληψη βενζοϊκού οξέος	d^{-1}	3.43	8
$k_{s,bnz}$	Σταθερά ημικορεσμού για την πρόσληψη βενζοϊκού οξέος	$kg\ COD \cdot m^{-3}$	0.175	15.5
$k_{dec,Bbnz}$	Σταθερά μείωσης του βενζοϊκού οξέος στη βιομάζα	d^{-1}	0.02	0.02
Y_{bnz}	Συντελεστής απόδοσης του βενζοϊκού οξέος	$kg\ COD_x/kg\ COD_s$	0.025	0.0135
$k_{I,TVFA}$	Σταθερά αναχαίτισης των VTFA για τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούν το οξικό οξύ	$kg\ COD \cdot m^{-3}$	-	47.5
$k_{I,NH3}$	Σταθερά αναχαίτισης της αμμωνίας για τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούν το οξικό οξύ	$Kmol \cdot m^{-3}$	0.0018	$2.4 \cdot 10^{-3}$

Πίνακας B.4.4: Αρχικές και εκτιμώμενες τιμές για τις κινητικές παραμέτρους που εφαρμόζονται στο εκτεταμένο ADM1 (Boubaker F. and Ridha B. C., 2009).

Το **Διάγραμμα B.4.1** δείχνει τα αποτελέσματα των μετρήσεων και της προσομοίωσης για τις αρχικές συνθήκες που αναφέρονται στο πείραμα.



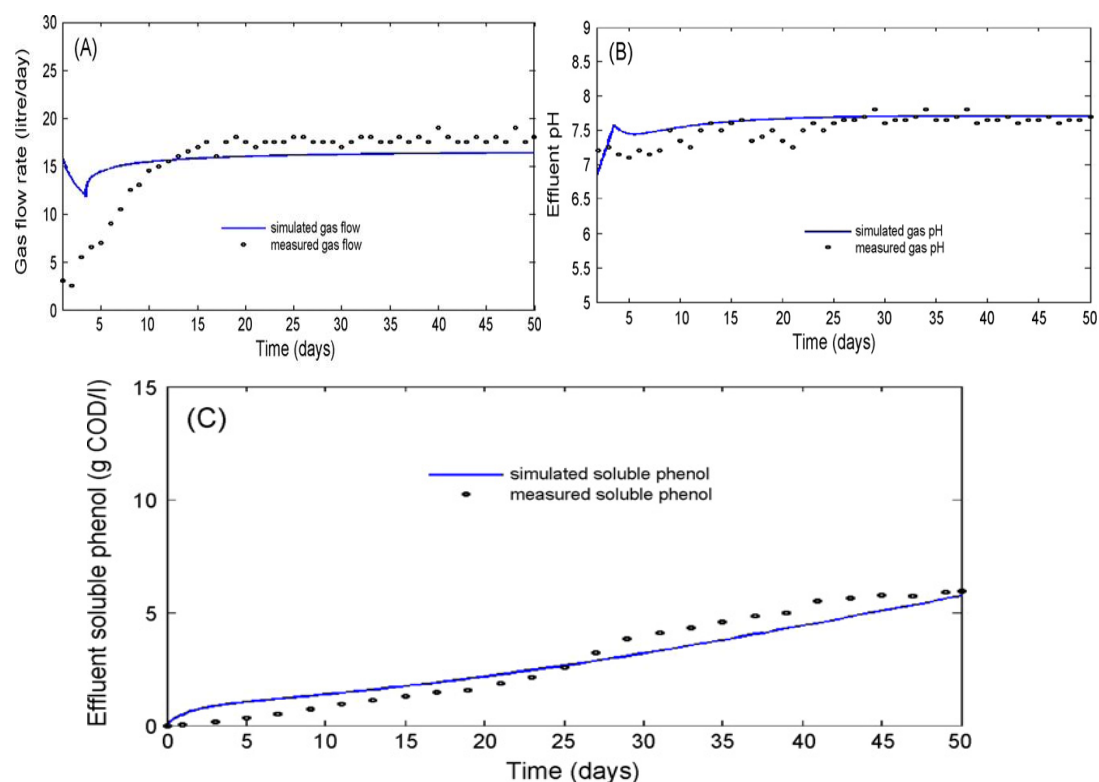
Διάγραμμα B.4.1: Συγκέντρωση των διαλυτών φαινολών στην έξοδο (A). Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων και των αποτελεσμάτων του προγράμματος. Συγκέντρωση του TCO₂ 56 gCOD/L για HRT 36 ημερών. Αντίστοιχα, τα διαγράμματα για: Ροή βιοαερίου (B), pH (C) και ποσοστά του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα στο βιοαέριο (D). (Boubaker F. and Ridha B. C., 2009).

B.4.4: ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Η επικύρωση του βαθμονομημένου μοντέλου έγινε με τρεις διαφορετικές εκδοχές. Στην πρώτη, υπήρξε εισροή TCOD με συγκέντρωση 56 gCOD/L, με υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) ίσο με 24 ημέρες. Στη δεύτερη εκδοχή, η συγκέντρωση του TCOD ήταν 24 gCOD/L και τα HRT ήταν 24 και 12 ημέρες αντίστοιχα. Τέλος, στην τρίτη εκδοχή, το εισρέον TCOD είχε συγκέντρωση 80 gCOD/L και τα HRT ήταν 36 και 24 ημέρες αντίστοιχα.

Σενάριο 1: Τροφοδοσία μεσαίας συγκέντρωσης

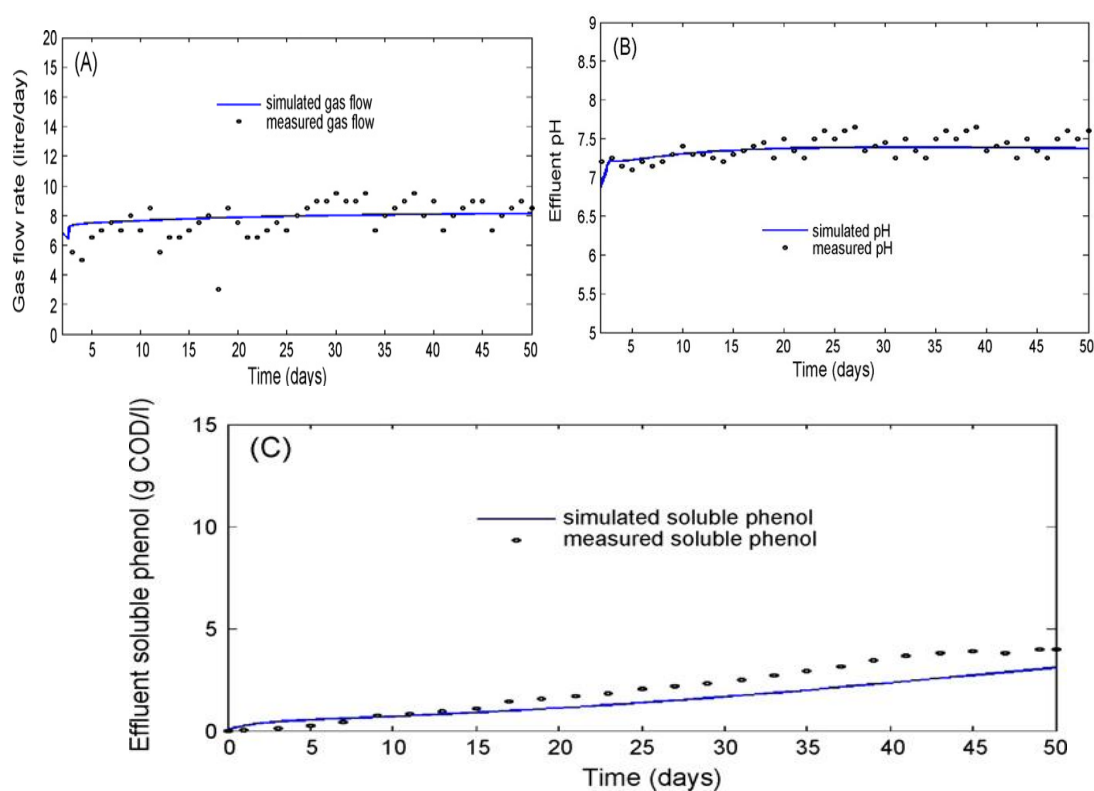
Το **Διάγραμμα B.4.2** δείχνει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του μοντέλου και τα αντίστοιχα πειραματικά για τη ροή του εκρέοντος βιοαερίου, το pH και τη συγκέντρωση των διαλυτών φαινολών στην έξοδο για συγκέντρωση του TCOD στην είσοδο ίση με 56 gCOD/L και HRT ίσο με 24 ημέρες. Η πρόβλεψη του pH και της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών στην έξοδο ήταν καλή, με μικρές παρεκκλίσεις. Η ροή του βιοαερίου στην έξοδο προβλέφθηκε με ακρίβεια από το μοντέλο για την περίοδο σταθερής κατάστασης, με κάποιες παρεκκλίσεις για την περίοδο που η παροχή του βιοαερίου μεταβάλλεται.



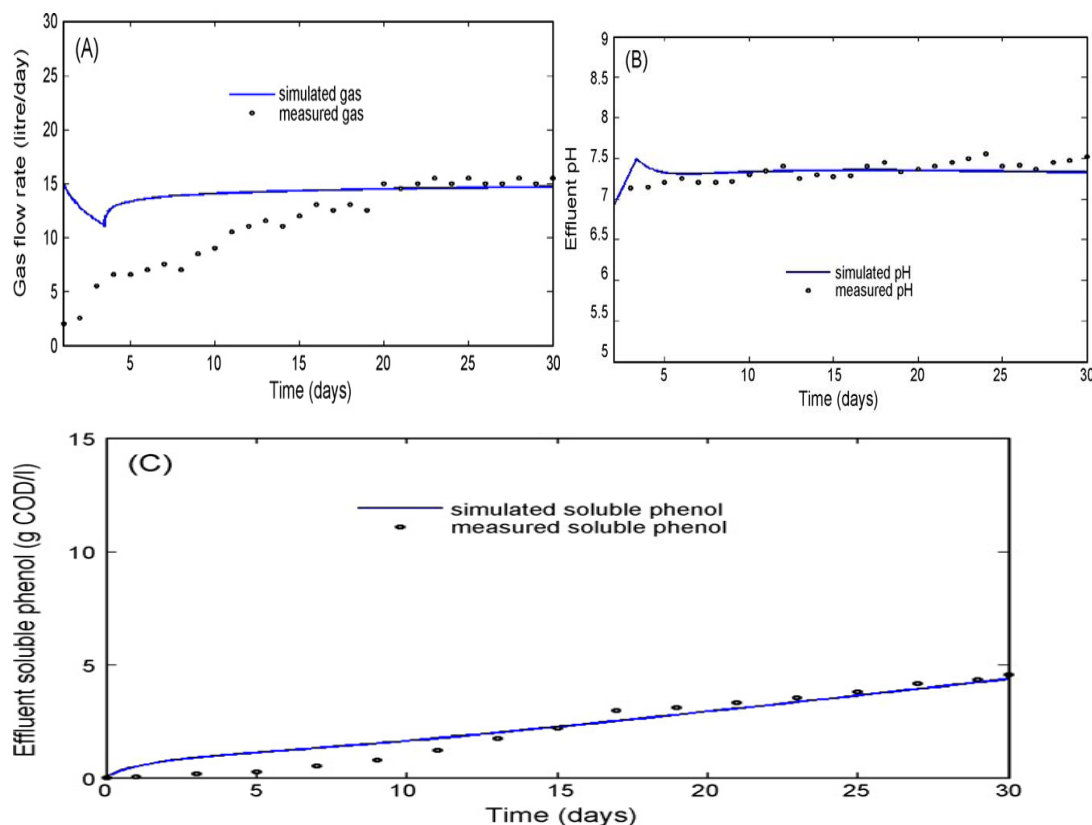
Διάγραμμα B.4.2: Αποτελέσματα των προσομοιώσεων και των πειραματικών δεδομένων για συγκέντρωση εισρέοντος COD ίση με 56 gCOD/L για HRT ίσο με 24 ημέρες. Ροή του βιοαερίου (A), pH (B) και συγκέντρωση των διαλυτών φαινολών (C). (Boubaker F. and Ridha B.C., 2009).

Σενάριο 2: Τροφοδοσία χαμηλής συγκέντρωσης

Τα **Διαγράμματα B.4.3 και B.4.4** δείχνουν τα αποτελέσματα που προήλθαν από τις προσομοιώσεις και τα πειράματα για τη ροή του βιοαερίου, το pH και τη συγκέντρωση των διαλυτών φαινολών για συγκέντρωση του εισρέοντος TCOD 24 gCOD/L και HRT με τιμές 24 και 12 ημέρες αντίστοιχα. Έγινε καλή πρόβλεψη του pH. Η ροή του βιοαερίου προβλέφθηκε με μεγάλη ακρίβεια για τις περιόδους των μεταβαλλόμενων τιμών και για τις περιόδους όπου οι τιμές παραμένουν σταθερές και για HRT ίσο με 24 ημέρες, αλλά υπήρχαν εμφανείς διαφορές στην περίοδο δυναμικής κατάστασης και για HRT 12 ημέρες. Επίσης, υπήρχαν κάποιες παρεκκλίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων για το επίπεδο των διαλυτών φαινολών στις περιόδους σταθερής κατάστασης, και για τα δύο HRT.



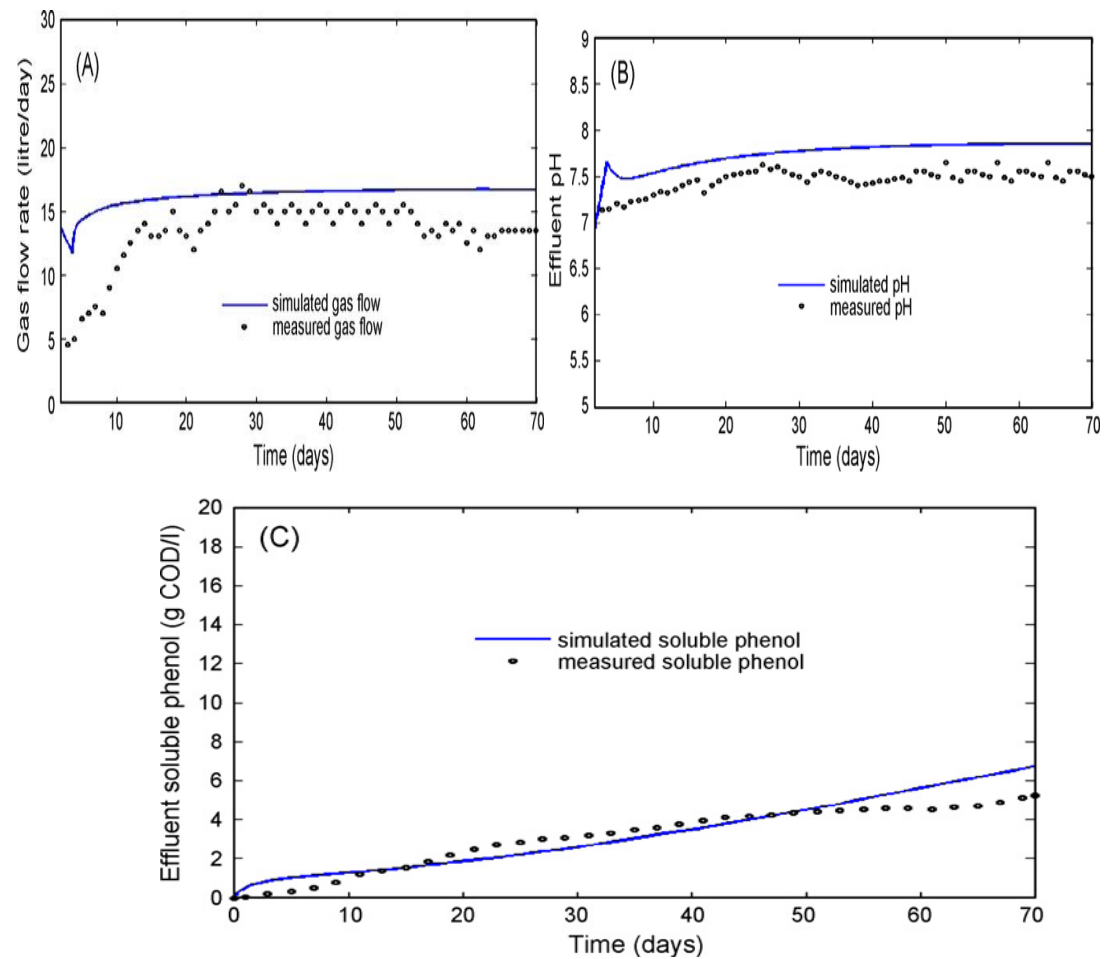
Διάγραμμα B.4.3: Επικύρωση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τα πειραματικά δεδομένα για συγκέντρωση εισρέοντος COD 24 gCOD/L και HRT ίσο με 24 ημέρες. Ροή του αερίου (A), pH (B) και συγκέντρωση διαλυτών φαινολών στην έξοδο (C). (Boubaker F. and Ridha B. C., 2009).



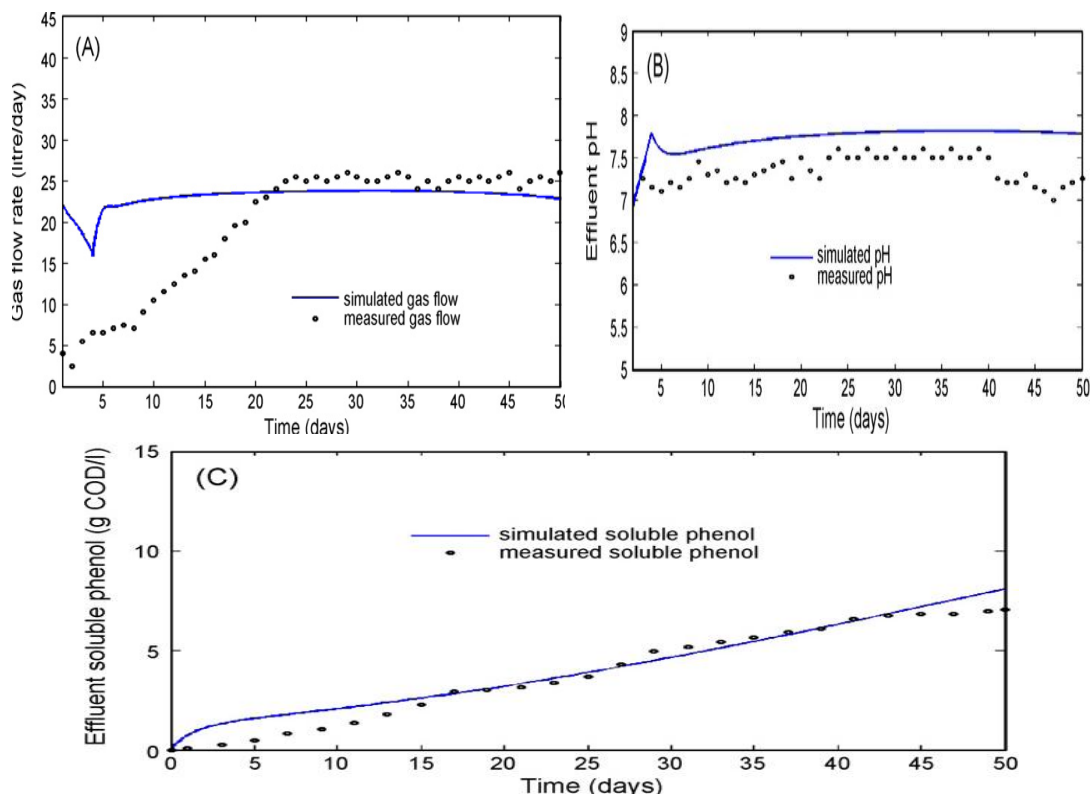
Διάγραμμα B.4.4: Επικύρωση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τα πειραματικά δεδομένα για συγκέντρωση εισρέοντος COD 24 gCOD/L και HRT ίσο με 12 ημέρες. Ροή του αερίου (A), pH (B) και συγκέντρωση διαλυτών φαινολών στην έξοδο (C). (Boubaker F. and Ridha B. C., 2009).

Σενάριο 3: Τροφοδοσία υψηλής συγκέντρωσης

Τα **Διαγράμματα B.4.5** και **B.4.6** δείχνουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων και των προσομοιώσεων του ρυθμού της ροής των αερίων, του pH και της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών, για συγκέντρωση TCOD εισόδου 80 gCOD/L και υδραυλικούς χρόνους παραμονής ίσους με 36 και 24 ημέρες αντίστοιχα. Το μοντέλο προέβλεψε τις τιμές της ροής του βιοαερίου και του pH στην έξοδο με κάποιες μικρές παρεκκλίσεις στις περιόδους σταθερής κατάστασης, και για τις δύο τιμές του HRT. Η πρόβλεψη για τις συγκεντρώσεις των διαλυτών φαινολών στην έξοδο ήταν αρκετά καλή, με πολύ μικρές διαφοροποιήσεις.



Διάγραμμα B.4.5: Επικύρωση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τα πειραματικά δεδομένα για συγκέντρωση εισρέοντος COD 80 gCOD/L και HRT ίσο με 36 ημέρες. Ροή του αερίου (A), pH (B) και συγκέντρωση διαλυτών φαινολών στην έξοδο (C). (Boubaker F. and Ridha B. C., 2009).



Διάγραμμα B.4.6: Επικύρωση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τα πειραματικά δεδομένα για συγκέντρωση εισρέοντος COD 80 gCOD/L και HRT ίσο με 24 ημέρες. Ροή του αερίου (A), pH (B) και συγκέντρωση διαλυτών φαινολών στην έξοδο (C). (Boubaker F. and Ridha B. C., 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ B.5: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΤΩΝ BOUBAKER F. ΚΑΙ RIDHA B.C. (2008)

B.5.1: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΕΙΣ

Το 2008, οι Boubaker F. και Ridha B.C. προσομοίωσαν με βάση το ADM1 διάφορα πειράματα αναερόβιας χώνευσης με συγχώνευση OMW και OMSW, τα οποία θα αναλυθούν παρακάτω. Σε αντίθεση με το αντίστοιχη σειρά πειραμάτων που διεξήχθη το 2009 και αναλύεται στα **Κεφάλαια B.3 και B.4**, το στο πείραμα αυτό και την προσομοίωσή του δεν ελήφθησαν υπόψη οι ενώσεις των φαινολών και το βενζοϊκό οξύ που προκύπτει από αυτές. Η μόνη διαφορά σε σχέση με τις εξισώσεις που προκύπτουν από το αρχικό ADM1, είναι η μη ανταγωνιστική αναχαίτιση της πρόσληψης του οξικού οξέος, λόγω της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων. Η αναχαίτιση αυτή εκφράζεται από τον όρο I_{TVFA} , ο οποίος υπολογίζεται ως εξής:

$$I_{TVFA} = \frac{1}{1 + \frac{S_{TVFA}}{K_{I,TVFA}}}$$

Η αναχαίτιση για την πρόσληψη του οξικού οξέος γίνεται ως εξής:

$$I_5 = I_{pH,ac} * I_{IN,lim} * I_{NH_3} * I_{TVFA}$$

Η πρόσθεση αυτού του όρου έγινε για την καλύτερη πρόβλεψη του μοντέλου για την περίπτωση μικρού υδραυλικού χρόνου παραμονής. Επιπλέον, έγινε εφαρμογή του όρου I_{TVFA} στα στη συγκέντρωση του ανόργανου αζώτου (S_{IN}) για την ακριβέστερη προσομοίωση του αζώτου στις εκρέουσες από το χωνευτή ουσίες (Boubaker F. και Ridha B.C., 2008^[1]).

B.5.2: ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΟΥ ADM1

Οι τιμές για τις κινητικές, στοιχειομετρικές και φυσικοχημικές παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις ήταν αυτές που συστήνονται από το αρχικό μοντέλο ADM1 (Batstone et al., 2002) και χρησιμοποιήθηκαν και από τους Rosen & Jeppsson (2006).

Όλες οι τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων, καθώς και οι περισσότερες κινητικές και στοιχειομετρικές παράμετροι προέκυψαν από το αρχικό μοντέλο ADM1, χωρίς καμία αλλαγή. Μετά από την προσομοίωση έγινε η επανεκτίμηση των τιμών κάποιων από τις παραμέτρους, οι νέες τιμές των οποίων φαίνονται πιο κάτω, στους Πίνακες B.5.3 και B.5.4. Η διαδικασία για την επανεκτίμηση των τιμών των παραμέτρων φαίνεται στο **Κεφάλαιο B.4**. Οι τιμές για τις σταθερές υδρόλυσης θεωρήθηκαν αρχικά αυτές που δίνονται από τους Gavala et al. (1999) και Stamatelatos et al. (2006), δηλαδή 0.35 d^{-1} για την υδρόλυση των υδατανθράκων, 0.2 για τις πρωτεΐνες και 0.063 για τα λιπίδια. Τελικά όμως, στο μοντέλο συμπεριλήφθηκαν οι τιμές που δίνονται από το ADM1. Για τη σταθερά διάσπασης, θεωρήθηκε αρχική τιμή ίση με 0.115 d^{-1} , η τελική εκτιμώμενη τιμή όμως ήταν ίση με 0.006 d^{-1} .

B.5.3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Τα πειράματα για την αναερόβια συγχώνευση των OMW και των OMSW έγιναν σε χωνευτές ημισυνεχούς λειτουργίας, που λειτουργούν σε μεσοφιλικές θερμοκρασίες (37°C). Στους χωνευτές υπήρχε πλήρης ανάμιξη και ο ενεργός όγκος ήταν ίσος με 18 L . Στους χωνευτές τοποθετήθηκε ποσότητα ενεργοποιημένης ιλύος και πραγματοποιήθηκε η ζύμωση μέχρι να γίνει η παραγωγή βιοαερίου. Στη συνέχεια, κάθε χωνευτής τροφοδοτήθηκε με υπόστρωμα συγκέντρωσης 24 , 56 και 80 g COD/L και παροχές ίσες με 0.5 , 0.75 και 1.5 L/ημέρα που αντιστοιχούν σε υδραυλικούς χρόνους παραμονής ίσους με 36 , 24 και 12 ημέρες. Η ποσότητα των OMSW που χρησιμοποιήθηκαν στη συγχώνευση ήταν ίση με 56 g TS ανά λίτρο OMW.

Σε όλες τις εκρέουσες ουσίες προστέθηκε αλκαλικότητα στη μορφή του υδροξειδίου του ασβεστίου (Ca(OH)_2) σε ποσότητες από 3 έως 10 g ανά L OMW , ώστε να υπάρχει μια ουδέτερη τιμή του pH (από 7.0 έως 8.0 για την ανάπτυξη των μεθανογόνων οργανισμών). Επιπλέον, η ποσότητα του αμμωνιακού αζώτου εντός του χωνευτή διατηρήθηκε σταθερή και περίπου ίση με 1.3 g N/L , με την προσθήκη NH_4Cl , ώστε να μειωθεί ο κίνδυνος της αναχαίτισης λόγω έλλειψης αμμωνιακού αζώτου (Boubaker F. και Ridha B.C., 2008^[1]).

Η σύνθεση των OMW που εισέρχονται στο χωνευτή, η σύνθεση της υλός στην έξοδο τη στιγμή $t=0$ (έναρξη της διεργασίας), καθώς και η σύνθεση των OMSW φαίνονται στους Πίνακες B.5.1 και B.5.2.

Παράμετρος	Μονάδες	OMW	Ιλός ($t=0$)
pH	-	7.5 ± 0.3	7.5 ± 0.1
TCOD	g COD/L	80 ± 2.5	20.5 ± 1.5
SCOD	g COD/L	60 ± 2.5	0.72 ± 0.1
Σωματιδιακοί υδατάνθρακες	g COD/L	21 ± 1.5	0.5
Σωματιδιακές πρωτεΐνες	g COD/L	14 ± 1.5	0.45
Σωματιδιακά λιπίδια	g COD/L	17 ± 1.5	0.3
Σωματιδιακά αδρανή	g COD/L	9 ± 1.5	19
Σάκχαρα (μονοσακχαρίτες)	g COD/L	13 ± 1.5	0.005
Αμινοξέα	g COD/L	4.5 ± 1.5	0.004
LCFA	g COD/L	7 ± 1.5	0.02
Διαλυτά αδρανή	g COD/L	7.5 ± 1.5	0.65
Οξικό οξύ	g COD/L	5.5 ± 0.5	0.01
Προπιονικό οξύ	g COD/L	1.75 ± 0.5	0.01
Βουτυρικό οξύ	g COD/L	2.85 ± 0.5	0.01
Πεντανοϊκό οξύ	g COD/L	0.85 ± 0.5	0.01
Αλκαλικότητα	g CaCO_3/L	3.67 ± 0.25	2.5 ± 0.5
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	mg N/L	470 ± 50	1300 ± 70
Ανιόντα	mol/L	0.053 ± 0.002	0.091 ± 0.002
Κατιόντα	mol/L	0.343 ± 0.02	0.027 ± 0.004

Πίνακας B.5.1: Χαρακτηριστικά των OMW και της υλός που χρησιμοποιήθηκαν ως είσοδος και ως αρχικές συνθήκες αντίστοιχα. (Boubaker F. και Ridha B.C., 2008^[1]). Κάθε τιμή είναι αποτέλεσμα 3 μετρήσεων, οπότε καταγράφονται οι μέσες τιμές και οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις.

Παράμετρος	Μονάδες	Μέσες τιμές (OMSW)
TS	%	98 ± 2
VS	g/kg TS	975 ± 10
TCOD	g/kg TS	1100 ± 25
Υδατάνθρακες	g/kg TS	345 ± 5
Λιγνίνη	g/kg TS	440 ± 5
Πρωτεΐνες	g/kg TS	72 ± 5
Λιπίδια	g/kg TS	100 ± 5
Πολυφαινόλες	g/kg TS	18 ± 5
TK-N	g N/kg TS	12 ± 1.5

Πίνακας B.5.2: Χαρακτηριστικά των OMSW που χρησιμοποιούνται στη συγχώνευση (Boubaker F. και Ridha B.C., 2008^[1]). Κάθε τιμή προκύπτει από 3 μετρήσεις.

Παράμετρος	Όνομα	Μονάδες	Αρχική τιμή	Εκτιμώμενη τιμή
k_{dis}	Σταθερά διάσπασης	d^{-1}	0.115	0.006
$k_{m,ac}$	Σταθερά πρόσληψης του οξικού οξέος	d^{-1}	8	9
$k_{S,ac}$	Σταθερά ημικορεσμού για το οξικό οξύ	$\text{kgCOD} \cdot \text{m}^{-3}$	0.15	0.65
$k_{I,TVFA}$	Σταθερά αναχαίτισης των TVFA	$\text{kgCOD} \cdot \text{m}^{-3}$	-	5.2
k_{I,NH_3}	Σταθερά αναχαίτισης από την αμμωνία	$\text{Kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	0.0018	0.0028

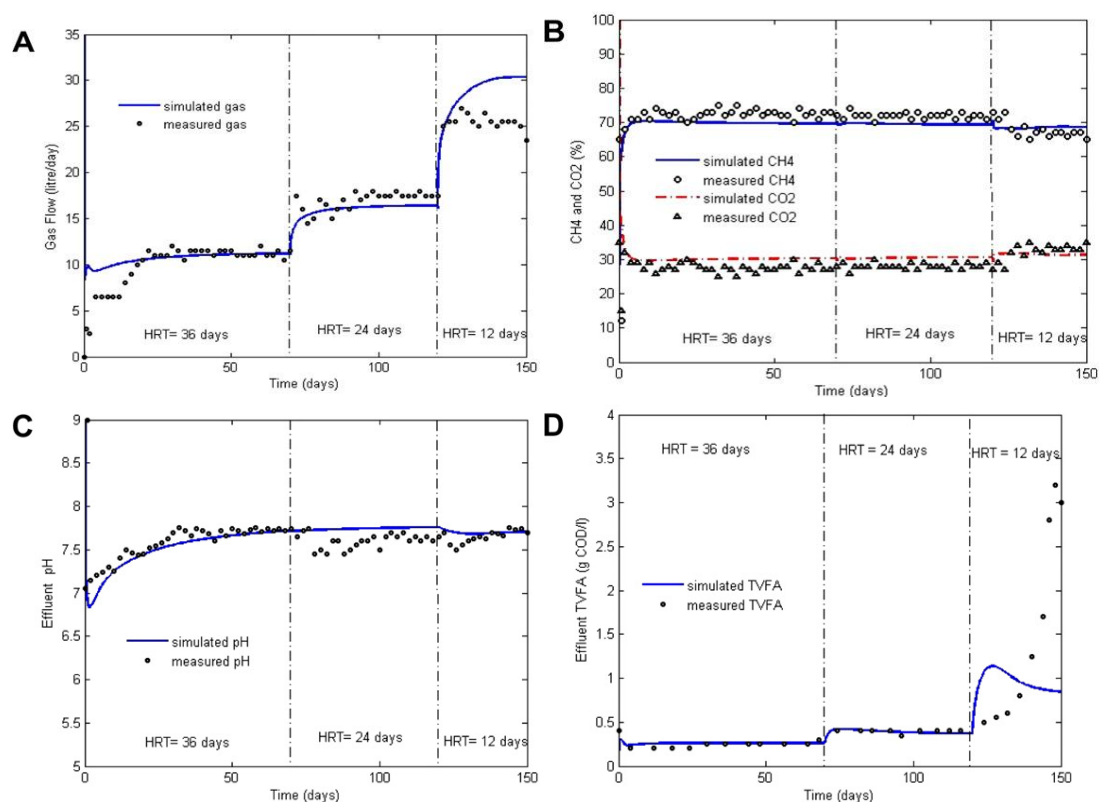
Πίνακας B.5.3: Αρχικές και εκτιμώμενες τιμές για τις κινητικές παραμέτρους (Boubaker F. και Ridha B.C., 2008^[1]).

Στοιχειομετρική παράμετρος	Όνομα	Μονάδα	Αρχική τιμή	Εκτιμώμενη τιμή
$f_{SI,Xc}$	Κλάσμα διαλυτών αδρανών στα OMSW	%	10	0
$f_{XI,Xc}$	Κλάσμα σωματιδιακών αδρανών στα OMSW	%	20	45
$f_{ch,Xc}$	Κλάσμα υδατανθράκων στα OMSW	%	20	35
$f_{pr,Xc}$	Κλάσμα πρωτεϊνών στα OMSW	%	20	7.4
$f_{li,Xc}$	Κλάσμα λιπιδίων στα OMSW	%	30	10
N_{Xc}	Περιεχόμενο των OMSW σε άζωτο	kmoleN/kgCOD	0.0376/14	0.0107/14
N_i	Περιεχόμενο των αδρανών των OMSW σε άζωτο	kmoleN/kgCOD	0.06/14	0

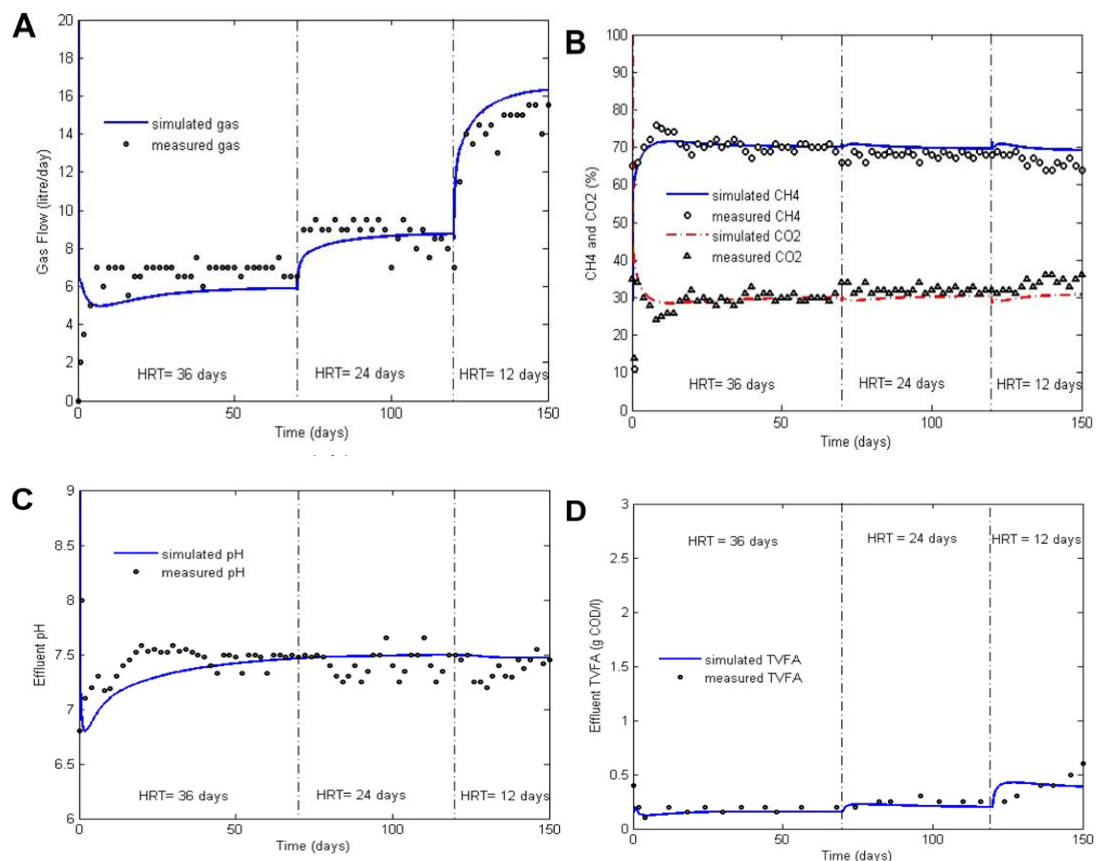
Πίνακας B.5.4: Αρχικές και εκτιμώμενες τιμές των στοιχειομετρικών παραμέτρων (Boubaker F. και Ridha B.C., 2008^[1]).

B.5.3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

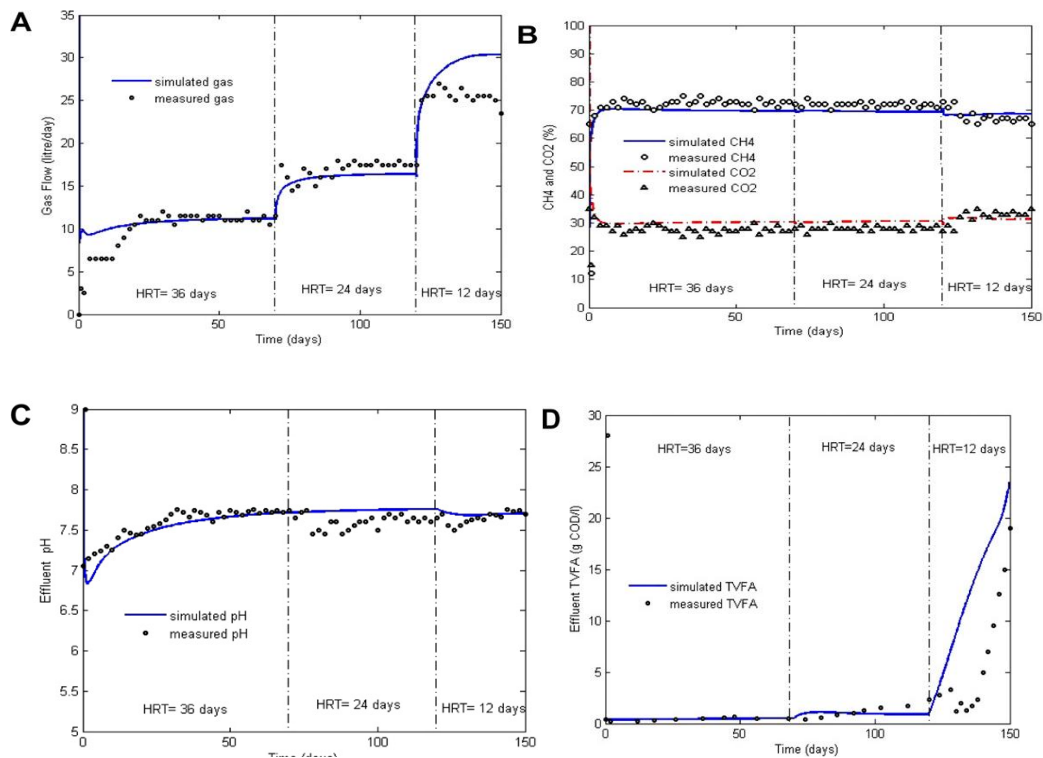
Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα για την παροχή του βιοαερίου, την περιεκτικότητα του παραγόμενου αερίου σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, τη διακύμανση του pH και τη συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (VFA). Παρατίθενται τα αποτελέσματα και για τις τρεις διαφορετικές τιμές της φόρτισης (TCOD= 56, 24 και 80 gCOD/L) και για τους 3 χρόνους παραμονής κάθε φορά (HRT=36, 24 και 12 ημέρες).



Διάγραμμα B.5.1: Ροή αερίου (A), σύσταση του αερίου (B), εκρέον pH (C) και συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων για TCOD=56 gCOD/L για HRT=36, 24 και 12 ημέρες (Boubaker F. και Ridha B.C., 2008^[1]).



Διάγραμμα B.5.2: Ροή αερίου (Α), σύσταση του αερίου (Β), εκρέον pH (C) και συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων για TCOD=24 gCOD/L για HRT=36, 24 και 12 ημέρες (Boubaker F. και Ridha B.C., 2008^[1]).



Διάγραμμα B.5.3: Ροή αερίου (Α), σύσταση του αερίου (Β), εκρέον pH (C) και συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων για TCOD=80 gCOD/L για HRT=36, 24 και 12 ημέρες. (Boubaker F. και Ridha B.C., 2008^[1]).

ΤΜΗΜΑ Γ: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΤΟΥ SIEGRIST

Ο *Siegrist* ανέπτυξε ένα μαθηματικό μοντέλο για την περιγραφή της δυναμικής συμπεριφοράς της μεσοφιλικής και της θερμοφιλικής χώνευσης. Θεώρησε ότι η οξικοτροφική μεθανογένεση και η αποδόμηση του προπιονικού οξέος είναι τα καθοριστικά βήματα για τη σταθερότητα της αναερόβιας χώνευσης. Για υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) από 6 έως 20 ημέρες (για μεσοφιλικές συνθήκες) ή μεταξύ 2 και 8 ημερών (για θερμοφιλικές συνθήκες), οι μέγιστοι ρυθμοί ανάπτυξης που παρατηρήθηκαν για τους οξικοτροφικούς μεθανογόνους μικροοργανισμούς είναι 0,33 και 1,3 d⁻¹ αντίστοιχα, με ρυθμό αποδόμησης γύρω στο 15%. Στο μοντέλο περιλαμβάνονται η εξάρτηση από τη θερμοκρασία και το pH και η αναχαίτιση από την αμμωνία για την μετατροπή του οξικού και του προπιονικού οξέος. Κατά τα πειράματα, δεν παρατηρήθηκε καμία αναχαίτιση στην μετατροπή του υδρογόνου. Η βέλτιστη τιμή του pH είναι μεταξύ 6.6 και 7.3. Η οξικοτροφική μεθανογένεση αναχαιτίζεται σε μεγάλο βαθμό για τιμές του pH κάτω από το 6.2, όταν για τιμές πάνω από 7.4 αναχαιτίζεται από την ελεύθερη αμμωνία. Η σταθερά της υδρόλυσης παίρνει τιμές 0.25 και 0.4 d⁻¹ αντίστοιχα. Το μοντέλο επικυρώνεται με εργαστηριακά πειράματα όπου υπάρχει διακύμανση του φορτίου και χωνευτές πλήρους κλίμακας.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο στόχος της μελέτης του *Siegrist* ήταν η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου που θα περιγράφει τη δυναμική συμπεριφορά της μεσοφιλικής και θερμοφιλικής χώνευσης. Η προσέγγιση του μοντέλου είναι παρόμοια με αυτή των μοντέλων ενεργού ιλύος της IWA, και οι φυσικές, βιολογικές και χημικές διεργασίες του μοντέλου περιγράφονται στον **Πίνακα Γ.2**. Το αναερόβιο μοντέλο βασίζεται στο σχήμα της αντίδρασης που περιγράφεται από τους *Gujer και Zehnder*. Δίνεται έμφαση στην μεταφορά των αερίων, καθώς και στην αποδόμηση του οξικού και του προπιονικού οξέος, στην υδρόλυση του σωματιδιακού αποδομήσιμου COD και στην αναχαίτιση λόγω του pH, της ελεύθερης αμμωνίας, του υδρογόνου και του οξικού οξέος.

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΤΗΣ ΙΛΥΟΣ

Στο μοντέλο χρησιμοποιείται ένας χωνευτής CSTR (πλήρους ανάμιξης). Περιλαμβάνονται διεργασίες που περιγράφουν την μεταφορά των αερίων (**Πίνακας Γ.1**), την υδρόλυση του σωματιδιακού COD, έξι διεργασίες αποδόμησης του υποστρώματος (**Σχήμα Γ.1** και **Πίνακας Γ.2**), μαζί με έξι εγγενή φαινόμενα φθοράς της βιομάζας. Τέσσερις επιπλέον χημικές διεργασίες περιγράφουν την ισορροπία οξέος/βάσης των ζευγών CO₂/HCO₃⁻, NH₄⁺/NH₃, οξικού οξέος/οξικού ιόντος και προπιονικού οξέος/προπιονικού ιόντος, ώστε να προβλεφθεί το pH.

Έτσι, η κατάσταση του χωνευτή περιγράφεται από 23 μεταβλητές κατάστασης (**Πίνακας Γ.2**): 15 διαλυτά συστατικά (S_i) και 8 σωματιδιακά (X_i). Η σύσταση του βιοαερίου περιγράφεται από τις μερικές πιέσεις του μεθανίου (p_{CH₄}), του διοξειδίου του άνθρακα (p_{CO₂}) και του υδρογόνου (p_{H₂}).

Γ.1.1: ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΑΕΡΙΩΝ

Σχετικά με τη μεταφορά των αερίων (**Πίνακας Γ.1**), η μάζα του αερίου i που μεταφέρεται από την υγρή στην αέρια φάση (ρ_{1i}) υπολογίζεται από την εξίσωση Γ.1.1.

$$\rho_{1i} = k_L * a_i * (S_i - S_{S,i}) \quad (\Gamma.1)$$

$$S_{S,i} = p_i * \frac{MG_i}{K_{Hi} * R * T_{abs}} \quad (\Gamma.2)$$

Ως K_{Hi} ορίζουμε τη σταθερά του νόμου του Henry για θερμοκρασίες 30-60 °C ($K_{H,CH_4}=38 * e^{0,008*(T-35)}$, $K_{H,CO_2}=1,65 * e^{0,017*(T-35)}$, και $K_{H,H_2}=58 * e^{-0,002*(T-35)}$, όπως τα μετέτρεψαν οι *Metcalf* και *Eddy*, με αύξηση της τιμής κατά 10% λόγω των διαλυμένων αλάτων και οργανικών ενώσεων στο υγρό τμήμα του χωνευτή). R είναι η σταθερά των αερίων, T_{abs} είναι η θερμοκρασία (K) και MG_i το μοριακό βάρος ($MG_{CO_2}=1$ gCOD/mol, $MG_{CH_4}=64$ gCOD/mol, $MG_{H_2}=16$ g COD/mol, (βλ. **Πίνακα Γ.2.**)

Ο συντελεστής $k_L * a$ για το μεθάνιο και το υδρογόνο, μπορεί να εκτιμηθεί από τη σχέση:

$$k_L * a_i = k_L * a_{CO_2} * (D_i / D_{CO_2}) \quad (\Gamma.3)$$

Οι *Pauss et al.* εκτίμησαν ότι οι τιμές των $(k_L * a)_{CH_4}$ και $(k_L * a)_{H_2}$ είναι 2 και 4 d⁻¹ αντίστοιχα. Στους χωνευτές όπου έγιναν οι μετρήσεις για το μοντέλο, η τιμή της σταθεράς $(k_L * a)_{CO_2}$ είχε τιμή μεγαλύτερη από 100 d⁻¹.

Ο συνολικός όγκος της ειδικής ροής ξηρού βιοαερίου q_{tot} ($m_{gas}^3 / (m_{reactor}^3 * d^{-1})$) υπολογίζεται με ένα βρόχο ελέγχου της πίεσης ο οποίος κρατάει το άθροισμα των μερικών πιέσεων του αερίου όσο πιο κοντά γίνεται στην ολική πίεση του ξηρού αερίου ($p_{tot} - p_{H_2O}$):

$$q_{tot} = K_p * (\sum p_i - (p_{tot} - p_{H_2O})) \quad (\Gamma.4)$$

Το K_p είναι ο συντελεστής της αντλίας ώστε να κρατήσει τη διαφορά πίεσης χαμηλή, ($\Delta p < 0.01$ bar) και $p_{H_2O} = 0.008 * e^{0.054 * T}$ είναι η πίεση των υδρατμών σε bar (για θερμοκρασίες 30-60 °C).

Στην προσέγγιση του *Siegrist*, η ολική πίεση p_{tot} είναι το στοιχείο εισόδου. Εξαρτάται από τη βαλβίδα πίεσης της συσκευής της εργαστηριακής κλίμακας ή το πάχος του καλύμματος του χωνευτή, και το μέσο βάθος της λάσπης στο χωνευτή. Η συνολική παραγωγή ξηρού αερίου στη θερμοκρασία του χωνευτή και σε πίεση 1 bar είναι:

$$q_{tot,1bar} = q_{tot} * \sum p_i \quad (\Gamma.5)$$

Γ.1.2: ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ

Το **Σχήμα Γ.1** δείχνει τη ροή του COD στο μοντέλο της αποδόμησης του υποστρώματος. Περιλαμβάνει τους αριθμούς των διεργασιών, καθώς και τα αντιδρώντα και προϊόντα κάθε φορά. Η αντίδραση 1 είναι η μεταφορά των αερίων. Οι επτά διεργασίες 2-8 είναι οι παρακάτω:

Διεργασία 2: Η υδρόλυση της σωματιδιακής οργανικής ύλης και της φθαρμένης βιομάζας, από υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια, σε αμινοξέα, σάκχαρα και μακρομοριακά λιπαρά οξέα (LCFA):

$$\rho_2 = k_H * X_S \quad (\Gamma.6)$$

Διεργασίες 3 και 4: Ζύμωση των αμινοξέων και σακχάρων αντίστοιχα:

$$\rho_3 = \mu_{\max,3} * \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} * I_{pH,3} * X_{aa} \quad (\Gamma.7)$$

$$\rho_4 = \mu_{\max,4} * \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} * I_{pH,4} * X_{su} \quad (\Gamma.8)$$

Διεργασία 5: Αναερόβια οξείδωση των μακρομοριακών λιπαρών οξέων (LCFA):

$$\rho_5 = \mu_{\max,5} * \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} * I_{ac,5} * I_{H_2,5} * I_{pH,5} * X_{fa} \quad (\Gamma.9)$$

Διεργασία 6: Αναερόβια οξείδωση των ενδιάμεσων προϊόντων (εδώ συμπεριλαμβάνεται μόνο το προπιονικό ιόν):

$$\rho_6 = \mu_{\max,6} * \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} * I_{ac,6} * I_{H_2,6} * I_{pH,6} * I_{NH_3,6} * X_{pro} \quad (\Gamma.10)$$

Διεργασία 7: Οξικοτροφική μεθανογένεση:

$$\rho_7 = \mu_{\max,7} * \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} * I_{pH,7} * I_{NH_3,7} * X_{ac} \quad (\Gamma.11)$$

Διεργασία 8: Υδρογονοτροφική μεθανογένεση:

$$\rho_8 = \mu_{\max,8} * \frac{S_{H_2}}{K_{S,H_2} + S_{H_2}} * I_{pH,8} * X_{H_2} \quad (\Gamma.12)$$

Οι κινητικές εξισώσεις των αντιδράσεων των παραπάνω διεργασιών είναι πρώτης τάξης για την υδρόλυση και τύπου Monod για τις υπόλοιπες διεργασίες. Η

αναερόβια οξείδωση των LCFA (ρ_5) και του προπιονικού ιόντος (ρ_6) επηρεάζονται από την αναχαίτιση από το υδρογόνο και το οξικό οξύ. Περιλαμβάνονται επίσης συναρτήσεις αναχαίτισης για συνθήκες χαμηλού pH. Τα ανεκτά επίπεδα για το pH είναι χαμηλότερα για τη ζύμωση (ρ_3 και ρ_4) σε σχέση με την κατανάλωση των LCFA, του προπιονικού οξέος, του οξικού οξέος και του υδρογόνου.

Το μοντέλο περιλαμβάνει έναν όρο για την αναχαίτιση από την ελεύθερη αμμωνία για την οξικοτροφική μεθανογένεση και την αποδόμηση του προπιονικού ιόντος.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στις κινητικές εκφράσεις (ρυθμός ανάπτυξης, σταθερές Monod και σταθερές αναχαίτισης), έχει υποτεθεί είναι εκθετικής μορφής $F(T)=e^{\theta(T-T_0)}$, όπου το θ είναι ο θερμοκρασιακός συντελεστής στις μεσοφιλικές και τις θερμοφιλικές συνθήκες (**Πίνακας Γ.4**). Για τους κινητικούς συντελεστές για θερμοφιλικές συνθήκες χρησιμοποιούνται οι ίδιες τιμές.

Οι μη-ανταγωνιστικές εκφράσεις της αναχαίτισης λόγω του οξικού οξέος και του H_2 αντίστοιχα, είναι:

$$I_{ac,j} = \frac{K_{I,ac,j}}{K_{I,ac,j} + S_{ac}} \text{ και } I_{H_2,j} = \frac{K_{I,H_2,j}}{K_{I,H_2,j} + S_{H_2}} \quad (\Gamma.13)$$

Τα $K_{I,ac,j}$ και τα $K_{I,H_2,j}$ είναι οι σταθερές της μη-ανταγωνιστικής αναχαίτισης.

Για την αναχαίτιση της ελεύθερης αμμωνίας και του pH επιλέχθηκαν τα κάτωθι μοντέλα αναχαίτισης:

$$I_{NH_3,j} = \frac{K_{I,NH_3,j}^2}{K_{I,NH_3,j}^2 + S_{NH_3}^2} \text{ και } I_{pH,j} = \frac{K_{I,H,j}^2}{K_{I,H,j}^2 + S_H^2} \quad (\Gamma.14)$$

Τα $K_{I,NH_3,j}$ και $K_{I,H,j}$ είναι οι σταθερές αναχαίτισης. Οι συναρτήσεις που χρησιμοποιούν τα τετράγωνα περιγράφουν την μεγάλη αύξηση της αναχαίτισης με την αύξηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας.

Γ.1.3: ΦΘΟΡΑ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

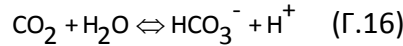
Το φαινόμενο της φθοράς επηρεάζει τους έξι τύπους των μικροοργανισμών που περιλαμβάνονται στις διεργασίες από 3 έως 8. Οι κινητικές εκφράσεις των διεργασιών φθοράς (από 9 έως 14) είναι πρώτης τάξης:

$$\rho_j = k_{d,j} * X_i \quad (\Gamma.15)$$

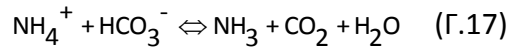
Έχουμε υποθέσει ότι η εξάρτηση από τη θερμοκρασία είναι ίδια με την αντίστοιχη διαδικασία ανάπτυξης.

Γ.1.4: ΠΡΩΤΟΝΙΩΣΗ-ΑΠΟΠΡΩΤΟΝΙΩΣΗ

Οι ακόλουθες αντιδράσεις υπολογίζουν την ισορροπία του διττανθρακικού οξέος με το διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα και της ελεύθερης αμμωνίας με το αμμώνιο αντίστοιχα.



και



Οι διεργασίες 16 και 17 είναι οι διεργασίες της ψευδό-ισορροπίας για τον υπολογισμό της ισορροπίας των ζευγών των $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ και NH_4/NH_3 αντίστοιχα. Αυτό μας δίνει τις παρακάτω κινητικές εξισώσεις:

$$\rho_{15} = k_{eq, \text{CO}_2/\text{HCO}_3^-} * (S_{\text{HCO}_3^-} * S_{\text{H}} - S_{\text{CO}_2} * K_{\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-}) \quad (\text{Γ.18})$$

και

$$\rho_6 = k_{eq, \text{NH}_4/\text{NH}_3} * (S_{\text{NH}_3} * S_{\text{CO}_2} - S_{\text{NH}_4} * S_{\text{HCO}_3^-} * \frac{K_{\text{NH}_4/\text{NH}_3}}{K_{\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-}}) \quad (\text{Γ.19})$$

Για την μοντελοποίηση της οξύνισης και της πρόσθεσης των VFA, πρέπει να οριστούν άλλες δύο διεργασίες ψευδό-ισορροπίας, οι Γ.20 και Γ.21, έτσι ώστε να εκφραστεί η απόκτηση ενός κατιόντος υδρογόνου από το οξικό και το προπιονικό ιόν:

$$\rho_{17} = k_{eq, hac/ac} * (S_{ac} * S_{\text{CO}_2} - S_{hac} * S_{\text{HCO}_3^-} * \frac{K_{hac/ac}}{K_{\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-}}) \quad (\text{Γ.20})$$

$$\rho_{18} = k_{eq, hpro/pro} * (S_{pro} * S_{\text{CO}_2} - S_{hpro} * S_{\text{HCO}_3^-} * \frac{K_{hpro/pro}}{K_{\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-}}) \quad (\text{Γ.21})$$

Όλες οι στοιχειομετρικές και κινητικές παράμετροι παρουσιάζονται στους **Πίνακες Γ.1 έως Γ.3**.

Γ.1.5: ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

Ο **Πίνακας Γ.2** κατασκευάστηκε με βάση το **Σχήμα Γ.1**. Ο ρυθμός της διεργασίας για τις διεργασίες ανάπτυξης είναι ίσος με το ρυθμό ανάπτυξης της βιομάζας. Για αυτό το λόγο, ο στοιχειομετρικός συντελεστής για τη βιομάζα είναι ίσος με 1. Το υπόστρωμα ο συντελεστής είναι η αρνητική αντίστροφη τιμή του συντελεστή παραγωγής βιομάζας ($-1/Y_j$). Πρέπει να ικανοποιούνται οι εξισώσεις διατήρησης για τις θεωρητικές ανάγκες σε οξυγόνο (theoretical oxygen demand, ThOD), το άζωτο, το ηλεκτρικό φορτίο και τον άνθρακα. Σχετικά με τις εξισώσεις διατήρησης, τα περιεχόμενα του ThOD ($i_{\text{ThOD},i}$), του αζώτου ($i_{\text{N},i}$), του ηλεκτρικού φορτίου ($i_{\text{L},i}$) και του άνθρακα ($i_{\text{C},i}$) είναι αναγκαία για κάθε συστατικό του **Πίνακα Γ.3**

Διεργασία	no.	S_{H_2} (mgCOD/m ³)	S_{CH_4} (gCOD/m ³)	S_{CO_2} (mol/m ³)	p_{H_2} (bar)	p_{CH_4} (bar)	p_{CO_2} (bar)	Σp_i (bar)	Κινητική έκφραση
Ροή βιοαερίου	0				$-p_{H_2}/\Sigma p_i$	$-p_{CH_4}/\Sigma p_i$	$-p_{CO_2}/\Sigma p_i$	-1	$K_p \cdot (\Sigma p_i - (p_{tot} - p_{H_2O}))$
Μεταφορά CH ₄	1 _{CH₄}		-1			R^*T_{abs}/MG_{CH_4}		R^*T_{abs}/MG_{CH_4}	$(k_L \cdot a)_{CH_4} \cdot (S_{CH_4} - S_{S,CH_4})$
Μεταφορά CO ₂	1 _{CO₂}			-1			R^*T_{abs}	R^*T_{abs}	$(k_L \cdot a)_{CO_2} \cdot (S_{CO_2} - S_{S,CO_2})$
Μεταφορά H ₂	1 _{H₂}	-1			R^*T_{abs}/MG_{H_2}			R^*T_{abs}/MG_{H_2}	$(k_L \cdot a)_{H_2} \cdot (S_{H_2} - S_{S,H_2})$

Πίνακας Γ.1: Διεργασίες μεταφοράς του βιοαερίου και ροή του βιοαερίου υπολογισμένη με τη χρήση του θρόχου ελέγχου της πίεσης (Siegrist et al., 2002).

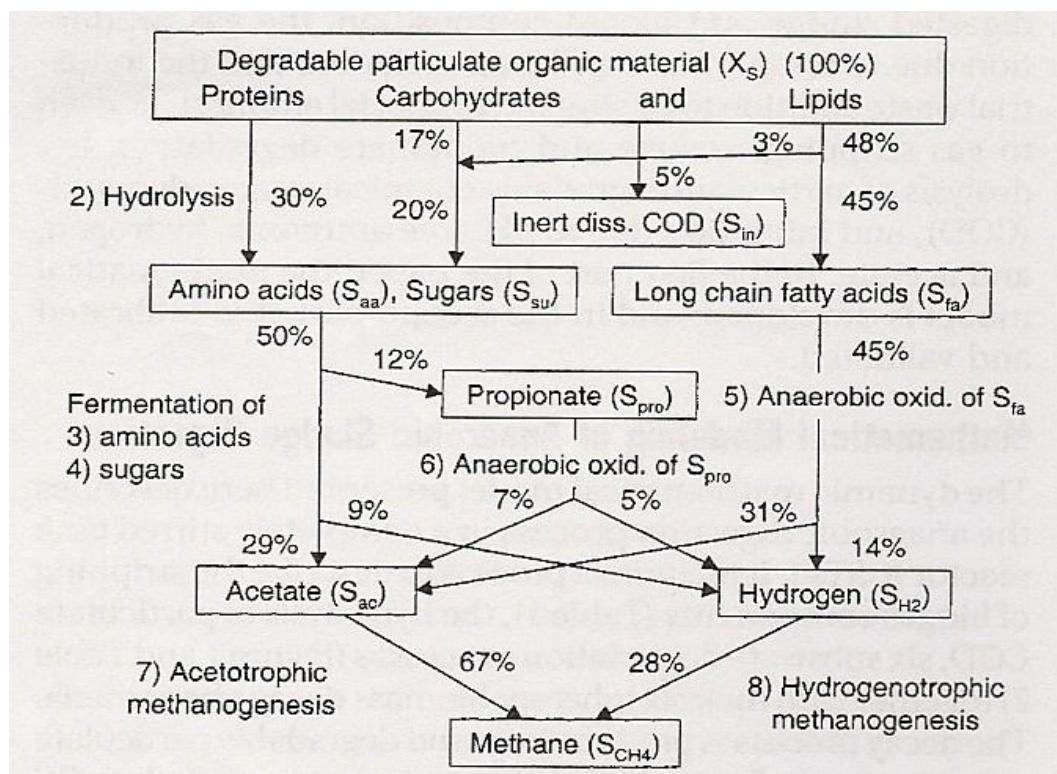
Σημείωση: S_i =συγκέντρωση διαλυμένου αερίου.

P_i =μέση μερική πίεση στην ανερχόμενη φυσαλίδα του αερίου.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Διεργασία	n_o	S_H	S_{CH_4}	S_{CO_2}	S_{HCO_3}	S_{NH_4}	S_{NH_3}	S_{ac}	S_{hac}	S_{pro}	S_{hpro}	S_{aa}	S_{su}	S_{fa}	S_{in}	X_S	X_{aa}	X_{su}	X_{fa}	X_{pro}	X_{ac}	X_{H_2}	X_{in}
Υδρόλυση	2			0.0004	-0.0005	0						0.3	0.2	0.45	0.05	-1							
Ζύμωση αμινοξέων	3	0.96		0.043	-0.022	0.587		3.29		1.42		-6.67			1								
Ζύμωση σακχάρων	4	0.96		0.091	-0.07	-0.08		3.29		1.42		-6.67			1								
Αναερόβια οξείδωση των LCFA	5	6.7		0.199	-0.202	-0.08		14.3						-22					1				
Οξείδωση προπιονικού οξέος	6	8.2		0.162	0.004	-0.08		10.8		-20									1				
Οξικτοτροφική μεθανογένεση	7		39	-0.006	0.618	-0.08		-40												1			
Υδρογονοτροφική μεθανογένεση	8	-22	21	-0.353	-0.006	-0.08															1		
Φθορά του Xaa	9				0.003	0.045										0.8	-1						0.2
Φθορά του Xsu	10				0.003	0.045										0.8		-1					0.2
Φθορά του Xfa	11				0.003	0.045										0.8			-1				0.2
Φθορά του Xpro	12				0.003	0.045										0.8				-1			0.2
Φθορά του Xac	13				0.003	0.045										0.8					-1		0.2
Φθορά του XH2	14				0.003	0.045										0.8						-1	0.2
Ισορροπία των CO2/HCO3	15	-1		1	-1																		
Ισορροπία των NH4/NH3	16			-1	1	14	-14																
Ισορροπία των Hac/Ac	17			-1	1			-64	64														
Ισορροπία των Hpro/Pro	18			-1	1					-112	112												
Συντελεστής (CODβιομάζας/CODυποστρώματος)								0.025		0.05		0.15	0.15	0.045									

Πίνακας Γ.2: Πίνακας στοιχειομετρικών συντελεστών ($v_{i,j}$) και κλασμάτων βιομάζας (Y_i) των διεργασιών που ορίστηκαν για το μοντέλο αναερόβιας χώνευσης της λάσπης (Anaerobic Sludge Digestion Model) (Siegrist et al., 2002).

- Σημειώσεις: α) 1-15: Διαλυμένα συστατικά, 16-23: Σωματιδιακή οργανική ύλη και βιομάζα.
 β) Μονάδες: 1: mol/m^3 , 2-3: gCOD/m^3 ή mgCOD/m^3 , 4-5: mol/m^3 , 6-7: gN/m^3 , 8-23: gCOD/m^3 .
 γ) Οι στοιχειομετρικοί συντελεστές για το υπόστρωμα, τα προϊόντα που περιέχουν COD, το αμμώνιο, το διττανθρακικό οξύ και το διοξείδιο του άνθρακα υπολογίζονται από την αρνητική αντίστροφη τιμή του κλάσματος βιομάζας ($-1/Y_i$), τη διατήρηση του ThOD ($\sum v_{j,i} \cdot i_{\text{ThOD},i} = 0$), του αζώτου ($\sum v_{j,i} \cdot i_{\text{N},i} = 0$), φορτίου ($\sum v_{j,i} \cdot i_{\text{L},i} = 0$) και του άνθρακα ($\sum v_{j,i} \cdot i_{\text{C},i} = 0$). Τα διαλυμένα συστατικά: Πρωτόνια (S_{H}), υδρογόνο (S_{H_2}), μεθάνιο (S_{CH_4}), διοξείδιο του άνθρακα (S_{CO_2}), διττανθρακικό οξύ (S_{HCO_3}), αμμώνιο (S_{NH_4}), ελεύθερη αμμωνία (S_{NH_3}), οξικό ιόν (S_{ac}), οξικό οξύ (S_{hac}), προπιονικό ιόν (S_{pro}), προπιονικό οξύ (S_{hpro}), αμινοξέα (S_{aa}), σάκχαρα (S_{su}), μακρομοριακά λιπαρά οξέα (S_{fa}) και αδρανής διαλυτή ύλη (S_{in}). Σωματιδιακά συστατικά: Βιοαποδομήσιμη σωματιδιακή οργανική ύλη (X_{s}), βιομάζα που λαμβάνει μέρος στη ζύμωση των αμινοξέων και των σακχάρων (X_{aa} και X_{su} αντίστοιχα), αποδομητές μακρομοριακών λιπαρών οξέων (X_{fa}), αποδομητές του προπιονικού ιόντος (X_{pro}), οξικοτροφικά μεθανογόνα βακτήρια (X_{ac}), υδρογονοτροφικά μεθανογόνα (X_{h_2}) και σωματιδιακή αδρανής ύλη (X_{in}).
 δ) Ο αριθμός του συστατικού δίνεται πάνω από την ένδειξη του συστατικού.



Σχήμα Γ.1: Το σύνολο των προτεινόμενων αντιδράσεων για την αναερόβια χώνευση της αστικής λυματολάσσης, βασισμένο στους Gujer και Zehnder. Τα ποσοστά δείχνουν τη ροή του COD του υποστρώματος, μη λαμβάνοντας υπόψη την παραγωγή βιομάζας. Οι αριθμοί 2 έως 8 αντιστοιχούν στις διεργασίες (η διεργασία 1 είναι η μεταφορά του αερίου) (Siegrist et al., 2002).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Διατήρηση	S_H	S_{H2}	S_{CH4}	S_{CO2}	S_{HCO3}	S_{NH4}	S_{NH3}	S_{ac}	S_{hac}	S_{pro}	S_{hpro}	S_{aa}	S_{su}	S_{fa}	S_{in}	X_S	X_{aa}	X_{su}	X_{fa}	X_{pro}	X_{ac}	X_{H2}	X_{in}
g ThOD/g COD	1	1						1	1	1	1	1	1	1	1	1				1			1
g N/g COD ή g N						1	1					0.1			0.02	0.031				0.08			0.05
mol equ/g COD, g N ή mol	1				-1	1/14	-1/64	-1/64	-1/112					-0.0012									
mol C/g COD ή mol			0.0156	1	1		0.0313	0.0268	0.029	0.031	0.0216	0.03	0.026	0.03									0.03

Πίνακας Γ.3: Πίνακας σχετικά με τη διατήρηση ($i_{ThOD,ir}$, $i_{N,ir}$, $i_{C,ir}$) στο μοντέλο (Siegrist et al., 2002).

Διεργασία	Συντελεστής	Μονάδες	Μεσοφιλική (35 °C)	Θερμοφιλική (55 °C)	θ (°C ⁻¹)
Υδρόλυση	k_H	d ⁻¹	0.25	0.4	0.024
<i>Μέγιστοι ρυθμοί ανάπτυξης</i>					
Ζύμωση των αμινοξέων	$\mu_{\max,3}$	d ⁻¹	4.0	16	0.069
Ζύμωση των σακχάρων	$\mu_{\max,4}$	d ⁻¹	4.0	16	0.069
Αναερόβια οξείδωση των LCFA	$\mu_{\max,5}$	d ⁻¹	0.60	1.8	0.055
Αναερόβια οξείδωση του προπιονικού ιόντος	$\mu_{\max,6}$	d ⁻¹	0.60	1.8	0.055
Οξικотροφικά μεθανογόνα	$\mu_{\max,7}$	d ⁻¹	0.37	1.47	0.069
Υδρογονοτροφικά μεθανογόνα	$\mu_{\max,8}$	d ⁻¹	2.0	8	0.069
<i>Ρυθμοί φθοράς</i>					
Ζύμωση αμινοξέων	$k_{d,9}$	d ⁻¹	0.8	3.2	0.069
Ζύμωση σακχάρων	$k_{d,10}$	d ⁻¹	0.8	3.2	0.069
Αναερόβια οξείδωση των LCFA	$k_{d,11}$	d ⁻¹	0.06	0.18	0.055
Αναερόβια οξείδωση του προπιονικού ιόντος	$k_{d,12}$	d ⁻¹	0.06	0.18	0.055
Οξικотροφικά μεθανογόνα	$k_{d,13}$	d ⁻¹	0.05	0.2	0.069
Υδρογονοτροφικά μεθανογόνα	$k_{d,14}$	d ⁻¹	0.3	1.2	0.069
Σταθερές ημικορεσμού	$K_{S,aa}$	gCOD/m ³	50	200	0.069
	$K_{S,su}$	gCOD/m ³	50	200	0.069
	$K_{S,fa}$	gCOD/m ³	1000	2000	0.035
	$K_{S,pro}$	gCOD/m ³	20	150	0.10
	$K_{S,ac}$	gCOD/m ³	40	300	0.10
	K_{S,H_2}	mgCOD/m ³	1	5	0.08
<i>Σταθερές αναχαίτισης²</i>					
Οξικό ιόν (αναερόβια οξείδωση)	$K_{I,ac,5+6}$	gCOD/m ³	1500	1500	
H ₂ (αποδόμηση LCFA)	$K_{I,H_2,5}$	mgCOD/m ³	3	15	0.08
H ₂ (αποδόμηση προπιονικού ιόντος)	$K_{I,H_2,6}$	mgCOD/m ³	1	5	0.08
pH (ζύμωση)	$K_{I,H,3-4}$	mol/m ³	0.01	0.01	
pH (μεθανογόνος και αναερόβια οξείδωση)	$K_{I,H,5-8}$	mol/m ³	5*10 ⁻⁴	5*10 ⁻⁴	
NH ₃ (αποδόμηση προπιονικού ιόντος)	$K_{I,NH_3,6}$	gN/m ³	25	85	0.061
NH ₃ (οξικотροφικά μεθανογόνα)	$K_{I,NH_3,7}$	gN/m ³	17	95	0.086
Κινητική παράμετρος ισορροπίας CO ₂ /HCO ₃	$k_{eq,CO_2/HCO_3}$	m ³ /(mol*d)	10	10	
Συντελεστής ισορροπίας CO ₂ /HCO ₃	K_{CO_2/HCO_3} ³	mol/m ³	7.1*10 ⁻⁴	7.7*10 ⁻⁴	0.004
Κινητική παράμετρος ισορροπίας NH ₄ /NH ₃	$k_{eq,NH_4/NH_3}$	m ³ /(g _N *d)	10.0	10.0	0.063
Συντελεστής ισορροπίας NH ₄ /NH ₃	K_{NH_4/NH_3} ³	mol/m ³	1.0*10 ⁻⁶	3.5*10 ⁻⁶	
Κινητική παράμετρος ισορροπίας HAc/Ac	$k_{eq,HAc/ac}$	m ³ /(g _{COD} *d)	10.0	10.0	-0.004
Συντελεστής ισορροπίας HAc/Ac	$K_{HAc/ac}$ ³	mol/m ³	0.025	0.023	
Κινητική παράμετρος ισορροπίας HPro/Pro	$k_{eq,Hpro/pro}$	m ³ /(g _{COD} *d)	10.0	10.0	-0.004
Συντελεστής ισορροπίας Hpro/Pro	$K_{Hpro/pro}$ ³	mol/m ³	0.019	0.0175	

Πίνακας Γ.4: Τιμές των κινητικών παραμέτρων για μεσοφιλικές (35 ± 5 °C) και θερμοφιλικές (55 ± 5 °C) θερμοκρασίες¹ (Siegrist et al., 2002).

Σημειώσεις: 1) Όλοι οι κινητικοί συντελεστές για το εύρος των μεσοφιλικών και των θερμοφιλικών θερμοκρασιών υπολογίζονται με βάση τις μεσοφιλικές τιμές στη θερμοκρασία των 35 °C ($e^{\theta*(T-35)}$). Χρειάζεται μόνο μια ομάδα κινητικών παραμέτρων.

2) Συνάρτηση αναχαίτισης για το οξικό οξύ και το υδρογόνο: $I_i = K_{1,i}/(K_{1,i} + S_i)$ και για τα pH και NH_3 : $I_i = K_{1,i}^2/(K_{1,i}^2 + S_i^2)$.

3) Οι συντελεστές ισορροπίας των οξέων που δίνονται από τους Stumm και Morgan ($K_{\text{CO}_2/\text{HCO}_3}$, $K_{\text{NH}_4/\text{NH}_3}$), και Sillen και Martel ($K_{\text{hac/ac}}$, $K_{\text{hpro.pro}}$) βασίζονται στη δραστηριότητα και όχι στη συγκέντρωση. Για υγρό στο χωνευτή με ιοντική δύναμη $I=0.05-0.1$ mol/L, οι συντελεστές δραστηριότητας f_A για τα ιόντα του αμμωνίου, του διττανθρακικού οξέος, του οξικού οξέος και του προπιονικού οξέος έχουν τιμή γύρω στο 0.8 και το f_A για τα πρωτόνια είναι 0.85. Για αυτό το λόγο, οι συντελεστές ισορροπίας στον πίνακα έχουν διορθωθεί ώστε να έχουν μια σωστή τιμή για τις συγκεντρώσεις. Ο θερμοκρασιακός συντελεστής θ για το $K_{\text{NH}_4/\text{NH}_3}$ υπολογίζεται με την εξίσωση του Van't Hoff ($\theta = -\Delta H^0/(R \cdot T_{\text{abs}}^2)$) και η τιμή του ΔH^0 λαμβάνεται από τους Stumm και Morgan. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία των υπολοίπων συντελεστών ισορροπίας λαμβάνονται από τους Stumm και Morgan, καθώς και από τους Sillen και Martel.

ΤΜΗΜΑ Δ: ΙΟΝΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ

Στο σημείο αυτό, θα αναφερθούν κάποια πράγματα σχετικά με την ιοντική δραστικότητα, με βάση την εργασία των *Solow* και *Volcke* του Πανεπιστημίου της Γάνδης.

Τα ιόντα σε ένα διάλυμα αντιδρούν μεταξύ τους όπως και με τα μόρια του νερού. Σε απείρως αραιά συστήματα, οι αντιδράσεις του πρώτου είδους μπορούν να αγνοηθούν, αλλά σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τα ιόντα συμπεριφέρονται σαν να έχουν μικρότερη συγκέντρωση απ' ό,τι στην πραγματικότητα. Στην περίπτωση αυτή, οι υπολογισμοί που περιλαμβάνουν τα ιόντα θα πρέπει να χρησιμοποιούν τις δραστικότητες στη θέση των συγκεντρώσεων. Η ιοντική δραστικότητα μπορεί να συσχετιστεί με τη συγκέντρωση του ιόντος μέσω της εξίσωσης:

$$\{i\} = \gamma_i \cdot [i] \quad (\Delta.1)$$

Με $\{i\}$ συμβολίζεται η δραστικότητα του ιόντος i , με γ_i ο συντελεστής δραστικότητας του ιόντος και με $[i]$ η συγκέντρωση του ιόντος, εκφρασμένη ως μοριακή συγκέντρωση (*Wang*, 2006)

Σε μια χημική αντίδραση ισορροπίας της παρακάτω μορφής:



Η σταθερά ισορροπίας K υπολογίζεται ως:

$$K = \frac{\{D\}^d}{\{B\}^b \cdot \{C\}^c} \quad (\Delta.2)$$

Τα $\{B\}$, $\{C\}$ και $\{D\}$ υποδηλώνουν τις δραστικότητες των συστατικών B, C και D αντίστοιχα. Παρομοίως, οι υπολογισμοί για το pH θα πρέπει να χρησιμοποιούν επίσης δραστικότητες αντί για συγκεντρώσεις.

Σε απείρως αραιά διαλύματα, οι συντελεστές δραστικότητας προσεγγίζουν την μονάδα (*Ure & Davidson*, 2002). Η σταθερά ισορροπίας μπορεί σε αυτή την περίπτωση να εκφραστεί ως

$$K = \frac{[D]^d}{[B]^b \cdot [C]^c} \quad (\Delta.3)$$

Ένας πρώτος λόγος για τον οποίον η δραστικότητα των ιόντων δεν είναι ίση με την συγκέντρωσή τους, αφορά τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Τα ιόντα του διαλύματος έχουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με άλλα ιόντα. Το φορτίο των ιόντων έλκει ή απωθεί άλλα είδη ιόντων όπως και πολικά είδη. Υποθέτουμε ότι τα ιόντα θα αντιδράσουν μόνο με μόρια του διαλύτη σε ένα αραιό διάλυμα (*Ferreira & Marshall*, 1985). Όταν το ιόν έλκει πολικά μόρια νερού, ενυδατώνεται και σχηματίζει μια σφαίρα ενυδάτωσης. Αν αυξηθεί η συγκέντρωση του ιόντος στο διάλυμα, μειώνεται η απόσταση μεταξύ δύο αντίθετα φορτισμένων ιόντων, το οποίο διευκολύνει την αλληλεπίδρασή τους, διαταράσσοντας έτσι τη σφαίρα ενυδάτωσης (*Nobel*, 2009).

Ο δεύτερος λόγος για τη διαφορά μεταξύ της δραστικότητας των ιόντων και της συγκέντρωσής τους προκύπτει από το συγκρότηση των ιόντων σε κρυσταλλικά πλέγματα, ή όπως αλλιώς λέγεται, **την ειδική αλληλεπίδραση**. Σε πολλές περιπτώσεις, υπάρχουν ειδικές μη ηλεκτροστατικές αντιδράσεις μεταξύ ιόντων, έτσι ώστε όταν έρχονται αρκετά κοντά μεταξύ τους, μπορούν να κάνουν άμεση επαφή και να θεωρηθούν ως νέα είδη (Brown, 2005). Αυτά καλούνται ζεύγη ή κρυσταλλικά πλέγματα ιόντων. Παραδείγματα τέτοιων πλεγμάτων είναι τα: Na-SO₄, Na-Cl, K-SO₄, Ca-Cl και Mg-SO₄ (Reed *et al.*, 1999).

Δ.1.1: ΙΟΝΤΙΚΗ ΔΥΝΑΜΗ

Η συγκέντρωση του φορτίου σε ένα διάλυμα μπορεί να περιγραφεί από τη δύναμη των ιόντων, η οποία μπορεί να υπολογιστεί από τον παρακάτω τύπο:

$$I = \frac{1}{2} * \sum [i] * z_i^2 \quad (\Delta.4)$$

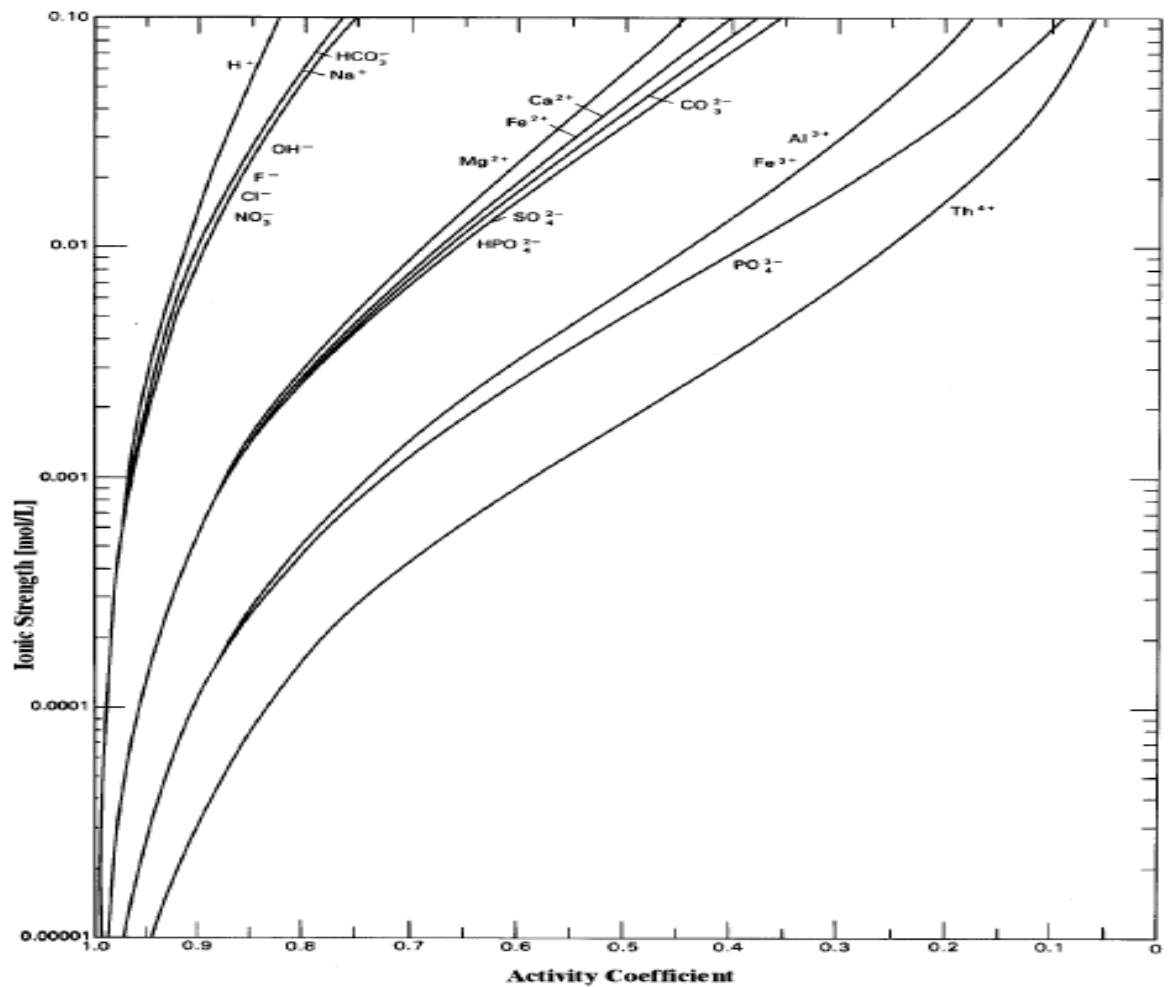
Με I συμβολίζεται η ιοντική δύναμη, [i] είναι η μοριακή συγκέντρωση του ιόντος και z_i το φορτίο του ιόντος.

Η παράμετρος αυτή είναι ένας τρόπος μέτρησης της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου σε ένα διάλυμα, ή αλλιώς της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης, η οποία επηρεάζει την αποτελεσματική συγκέντρωση των ιόντων σε ένα διάλυμα και μπορεί ως εκ τούτου να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της ιοντικής δραστικότητας (Zeebe & Wolf-Gladrow, 2005).

Δ.1.2: ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και τα ιοντικά πλέγματα, ή τα αποτελέσματα της ειδικής αλληλεπίδρασης μπορούν να αντιπροσωπευθούν με τη χρήση συντελεστών ιοντικής δραστικότητας. Λειτουργούν ως παράγοντες διόρθωσης, έτσι ώστε οι σταθερές ισορροπίας που μετρώνται σε ένα ιδανικό διάλυμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να προβλεφθούν οι ισορροπίες σε μη ιδανικά διαλύματα.

Ο συντελεστής δραστικότητας του ιόντος εξαρτάται γενικά από την ιοντική δύναμη του διαλύματος και τα φορτία του ιόντος στο διάλυμα. Σε απείρως αραιά διαλύματα (τα οποία καλούνται ιδανικά) οι συντελεστές ιοντικής δραστικότητας είναι ίσοι με τη μονάδα. Έτσι, σε ιδανικές συνθήκες η δραστικότητα και η μοριακή συγκέντρωση ενός είδους είναι ίσες (Merkel & Planer-Friedrich, 2008). Παρόλα αυτά, σε μη ιδανικά διαλύματα έχει παρατηρηθεί μια τάση κατά την οποία ο συντελεστής ιοντικής δραστικότητας μειώνεται με την αύξηση της ιοντικής δύναμης, όπως φαίνεται στο **Σχήμα Δ.1**.



Σχήμα Δ.1: Συσχέτιση μεταξύ της ιοντικής δύναμης και του συντελεστή δραστηριότητας για διάφορα διαλυμένα ιόντα σε θερμοκρασία ίση με 25 °C (Hem, 1985).

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι προσέγγισης για τον υπολογισμό των συντελεστών ιοντικής δραστηριότητας: Η εξίσωση των Debye-Hueckel, η εκτεταμένη εξίσωση των Debye-Hueckel, η εξίσωση του Guentelberg, η εξίσωση του Davies και η εξίσωση «WATEQ» των Debye-Hueckel. Όλες αυτές οι μέθοδοι προέρχονται από την εξίσωση των Debye-Hueckel και κάθε εξίσωση χρησιμοποιείται για συγκεκριμένο διάστημα τιμών της ιοντικής δύναμης. Ο **Πίνακας Δ.1** δείχνει τις διάφορες μεθοδολογίες για τη διόρθωση της ιοντικής δραστηριότητας, η επιλογή των οποίων κάθε φορά εξαρτάται από την ιοντική δύναμη του συστήματος, έτσι ώστε να μπορεί να επιτευχθεί ένα σφάλμα για το pH μικρότερο του 5%.

Επίπεδο	Ιονική δύναμη (M)	Τύπος λυμάτων	Προσέγγιση
1	<0.001	Πόσιμο νερό, καθαρό φυσικό νερό	Δεν χρειάζεται διόρθωση, υποθέτουμε ιδανικές συνθήκες
2	<0.1	Αραιά βιομηχανικά και αστικά λύματα	Δεν έχουμε επαναληπτική απλή διόρθωση, $K_{a,corr} = \gamma * K_a^{-1}$
3	<1 (μόνο ιοντική δραστικότητα)	Θαλασσινό νερό, αναερόβιοι χωνευτές	Πλήρης επαναληπτικός υπολογισμός της ιοντικής δραστικότητας, με χρήση του κατάλληλου υπολογισμού της δραστικότητας

Πίνακας Δ.1: Διορθώσεις σε μη ιδανικές συνθήκες (Batstone et al., 2010).

Σημείωση: 1: Ως γ ορίζουμε τη διόρθωση της δραστικότητας για ιόντα μονού σθένος κατάλληλα για το K_a (γενικά μονοσθενή για απλές διορθώσεις).

Ο Πίνακας Δ.2 δείχνει τον τρόπο υπολογισμού για το συντελεστή δραστικότητας γ_i για τις 5 μεθόδους προσέγγισης που αναφέραμε πιο πάνω, καθώς και δυνατό εύρος εφαρμογής για την κάθε προσέγγιση σχετικά με την τιμή της ιοντικής δύναμης.

Όνομα εξίσωσης	Εξίσωση	Περίπτωση εφαρμογής
Debye-Hueckel	$\log \gamma_i = -A * z_i^2 * \sqrt{I}$	$I < 0.005 \text{ mol/L}$
Εκτεταμένη Debye-Hueckel	$\log \gamma_i = -A * z_i^2 * \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + B * \alpha_i * \sqrt{I}} \right)$	$I < 0.1 \text{ mol/L}$
Guentelberg	$\log \gamma_i = -A * z_i^2 * \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right)$	$I < 0.1 \text{ mol/L}$
Davies	$\log \gamma_i = -A * z_i^2 * \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 * I \right)$	$I < 0.5 \text{ mol/L}$
«WATEQ» Debye-Hueckel	$\log \gamma_i = -A * z_i^2 * \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + B * \alpha_i * \sqrt{I}} + \beta_i * I \right)$	$I < 1 \text{ mol/L}$

Πίνακας Δ.2: Εκφράσεις για τους συντελεστές δραστικότητας με βάση την ιοντική δύναμη και το εύρος σχετικά με την εφαρμογή του (Merkel & Planer-Friedrich, 2008).

Συμβολισμοί:

γ_i : συντελεστής δραστικότητας του ιόντος i .

A, B: σταθερές εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία.

z_i : Φορτίο του ιόντος i .

α_i, β_i : Ειδικοί Παράμετροι για ιόντα. Οι τρόπος υπολογισμού τους δίνεται για την κάθε περίπτωση, όμως ξεφεύγει από τα όρια της παρούσας εργασίας.

I: Ιοντική δύναμη.

Ως επιπλέον συμπέρασμα, προκύπτει ότι τα ιόντα με χαμηλότερο ηλεκτρικό σθένος (απόλυτη τιμή του φορτίου) έχουν, για την ίδια ιοντική δύναμη, υψηλότερους συντελεστές δραστικότητας. Αυτό σημαίνει ότι για ίδια ιοντική δύναμη (όταν αυτή είναι διάφορη του μηδενός), ο συντελεστής δραστικότητας για το PO_4^{3-} είναι χαμηλότερος από τους αντίστοιχους των HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} και Mg^{2+} . Παρομοίως, για την ίδια ιοντική δύναμη (και διάφορη του μηδενός), οι συντελεστές δραστικότητας για τα HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} είναι χαμηλότεροι από τους αντίστοιχους των K^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , Na^+ , HCO_3^- , H_2PO_4^- , H^+ .

Για τη σύγκριση των 5 διαφορετικών εκφράσεων, υπολογίστηκαν οι τυπικές αποκλίσεις μεταξύ των συντελεστών δραστικότητας για διαφορετικές τιμές της ιοντικής δύναμης. Στον **πίνακα Δ.3** έχουν καταχωρηθεί οι μέσες τιμές των συντελεστών δραστικότητας και οι τυπικές αποκλίσεις στα όρια των 0.005 mol/L, 0.1 mol/L, 0.5 mol/L και 1 mol/L για διάφορα ιόντα.

Ιόντα	0.005 mol/L		0.1 mol/L		0.5 mol/L		1 mol/L	
	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση
NO ₃ ⁻	0.9205	0.0027	0.7342	0.0141	0.5857	0.0866	0.5361	0.1716
K ⁺ , Cl ⁻	0.9206	0.0028	0.7348	0.0147	0.5828	0.1112	0.5274	0.2208
Na ⁺	0.9211	0.0030	0.7394	0.0119	0.5953	0.0798	0.5456	0.1733
H ₂ PO ₄ ⁻	0.9215	0.0033	0.7438	0.0129	0.6078	0.0475	0.5645	0.1213
HCO ₃ ⁻	0.9220	0.0048	0.7488	0.0174	0.6184	0.0288	0.5778	0.0978
H ⁺	0.9240	0.0061	0.7644	0.0373	0.6485	0.0244	0.6144	0.0332
HPO ₄ ²⁻	0.7200	0.0094	0.3048	0.0200	0.1508	0.0743	0.1396	0.1776
SO ₄ ²⁻	0.7222	0.0112	0.3168	0.0279	0.1691	0.0345	0.1609	-0.1278
Ca ²⁺	0.7214	0.0106	0.3097	0.0247	0.1515	0.0966	0.1367	-0.2133
Mg ²⁺	0.7222	0.0113	0.3133	0.0184	0.1549	0.0970	0.1395	-0.2164
PO ₄ ³⁻	0.4776	0.0139	0.0717	0.0111	0.0193	0.0247	0.0254	0.0696

Πίνακας Δ.3: Μέσες τιμές για τους συντελεστές δραστικότητας και τυπικές αποκλίσεις για κάθε ιόν, σε διαφορετικά όρια ιοντικής δύναμης (Solon, 2011).

Από τον πίνακα αυτόν, συμπεραίνουμε ότι υπάρχει μεγαλύτερη τυπική απόκλιση για τον υπολογισμένο συντελεστή δραστικότητας για μεγαλύτερη ιοντική δύναμη, εκτός της περίπτωσης του H⁺, όπου η τυπική απόκλιση του συντελεστή αυξάνεται για ιοντική δύναμη μεταξύ 0 και 0.22 mol/L, μειώνεται μεταξύ των τιμών 0.22 και 0.74 mol/L, και στη συνέχεια αυξάνεται στο διάστημα 0.74 με 1 mol/L.

ΤΜΗΜΑ Ε: ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΩΝΕΥΤΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ε.1: ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΣΧΕΤΙΚΟΙ ΜΕ ΤΟΝ ΧΩΝΕΥΤΗ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ

Ένας διαχωρισμός που θα μπορούσε να γίνει σχετικά με τους παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης είναι αυτός ανάμεσα σε φυσικούς και χημικούς παράγοντες:

Οι φυσικοί παράγοντες είναι:

- Θερμοκρασία
- Χρόνος παραμονής στερεών
- Ανάδευση
- Φόρτιση οργανικών στερεών

Οι χημικοί παράγοντες είναι:

- pH
- Αλκαλικότητα
- Πτητικά λιπαρά οξέα
- Θρεπτικά
- Τοξικότητα

Ε.1.1: ΦΥΣΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

Ε.1.1.1: Θερμοκρασία

Πολλά από τα προβλήματα που εμφανίζονται κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης είναι συνδεδεμένα με την απώλεια της θερμαντικής ικανότητας του χωνευτή και τη δυσκολία για διατήρηση της βέλτιστης θερμοκρασίας. Για να αποφεύγεται η εμφάνιση περιοχών στο εσωτερικό του με διαφορετική θερμοκρασία και για να μη διαταράσσεται η βακτηριακή δραστηριότητα, θα πρέπει να υπάρχει στο εσωτερικό του χωνευτή μία αποδεκτή και ομοιόμορφη θερμοκρασία. Ακόμα και μεταβολές λίγων βαθμών στη θερμοκρασία μπορούν να οδηγήσουν στην αναχαίτιση ορισμένων αναερόβιων μικροοργανισμών, και ειδικότερα των μεθανογόνων. Συνίσταται να αποφεύγονται διακυμάνσεις μεγαλύτερες των 0.6 °C ανά ημέρα.

Η ανάπτυξη και η δραστηριότητα των μικροοργανισμών επιταχύνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 60 °C και συντελεί στην υιοθέτηση μικρότερων όγκων χωνευτών και μικρότερος χρόνων παραμονής. Αυτό βέβαια αντισταθμίζεται από τις μεγαλύτερες ενεργειακές απαιτήσεις που έχει η αύξηση της θερμοκρασίας και η διατήρησή της σε υψηλά επίπεδα (Οικονομόπουλος, 2012).

Η συντριπτική πλειοψηφία των διεργασιών αναερόβιας χώνευσης, γίνονται σε θερμοφιλικές και μεσοφιλικές θερμοκρασίες, όπως και τα πειράματα που προσομοιώνει η παρούσα διπλωματική εργασία. Η ψυχροφιλική χώνευση (5-20 °C), δεν αποτελεί αντικείμενο της παρούσας εργασίας.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μεσοφιλική χώνευση αναφέρεται σε θερμοκρασίες 30-35 °C. Το σημαντικότερο πλεονέκτημά της είναι ότι έχει χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις σε σχέση με τη θερμοφιλική χώνευση. Αντιθέτως, κατά τη μεσοφιλική χώνευση απαιτούνται μεγαλύτεροι όγκοι χωνευτών, λόγω των βραδύτερων ρυθμών των αντιδράσεων.

Η θερμοφιλική χώνευση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 55-60 °C. Χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων, όπου τα λύματα βρίσκονται ήδη σε υψηλές θερμοκρασίες, οπότε είναι ευκολότερη η θέρμανσή τους. Η θερμοφιλική χώνευση παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως είναι οι ταχύτεροι ρυθμοί των μεταβολικών δραστηριοτήτων (σε σχέση με την μεσοφιλική χώνευση) λόγω των μεγαλύτερων θερμοκρασιών, γρήγορη παραγωγή μεθανίου, απαίτησή για μικρότερο όγκο του αντιδραστήρα και πλήρης αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών. Η μέθοδος αυτή όμως, έχει υψηλότερο λειτουργικό κόστος σε σχέση με την μεσοφιλική χώνευση, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι τα θερμόφιλα βακτήρια έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία στις μεταβολές της θερμοκρασίας, αλλά και σε άλλες παραμέτρους, όπως είναι οι περιβαλλοντικές συνθήκες, το οργανικό φορτίο και τα χαρακτηριστικά της εισερχόμενης ιλύος στο σύστημα. Αυτό οδηγεί στην μείωση του ρυθμού ανάπτυξης των βακτηρίων.

Ο **Πίνακας Ε.1.1** δείχνει συνοπτικά τις πιο σημαντικές διαφορές μεταξύ της μεσοφιλικής και της θερμοφιλικής χώνευσης (Οικονομόπουλος, 2012):

Χαρακτηριστικό	Μεσοφιλική χώνευση	Θερμοφιλική χώνευση
Ρυθμός φόρτισης	Χαμηλός	Υψηλός
Αδρανοποίηση παθογόνων μ/ο	Μικρή	Μεγάλη
Ευαισθησία σε τοξικές ουσίες	Μικρή	Μεγάλη
Κόστος λειτουργίας	Χαμηλό	Υψηλό
Διατήρηση θερμοκρασίας	Λιγότερο δύσκολη	Περισσότερο δύσκολη

Πίνακας Ε.1.1: Σύγκριση θερμοφιλικής και μεσοφιλικής χώνευσης (Οικονομόπουλος, 2012).

Ε.1.1.2: Χρόνος παραμονής

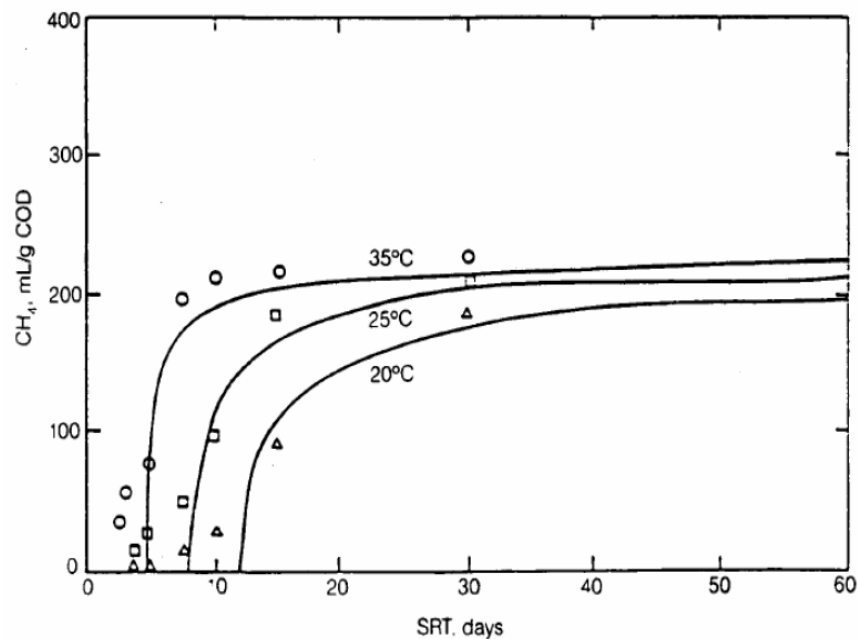
Ορίζονται δύο χρόνοι:

- Ο χρόνος παραμονής στερεών (Solids Retention Time, SRT): Ο μέσος χρόνος που τα βακτήρια βρίσκονται στο χωνευτή
- Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT): Ο χρόνος που η ιλύς παραμένει στο χωνευτή.

Οι δύο αυτοί χρόνοι, μπορούν να ταυτίζονται ανάλογα το σύστημα ή να διαφέρουν σημαντικά (όταν έχουμε ανακυκλοφορία ιλύος). Πιο συγκεκριμένες πληροφορίες για αυτό το θέμα αναφέρονται παρακάτω.

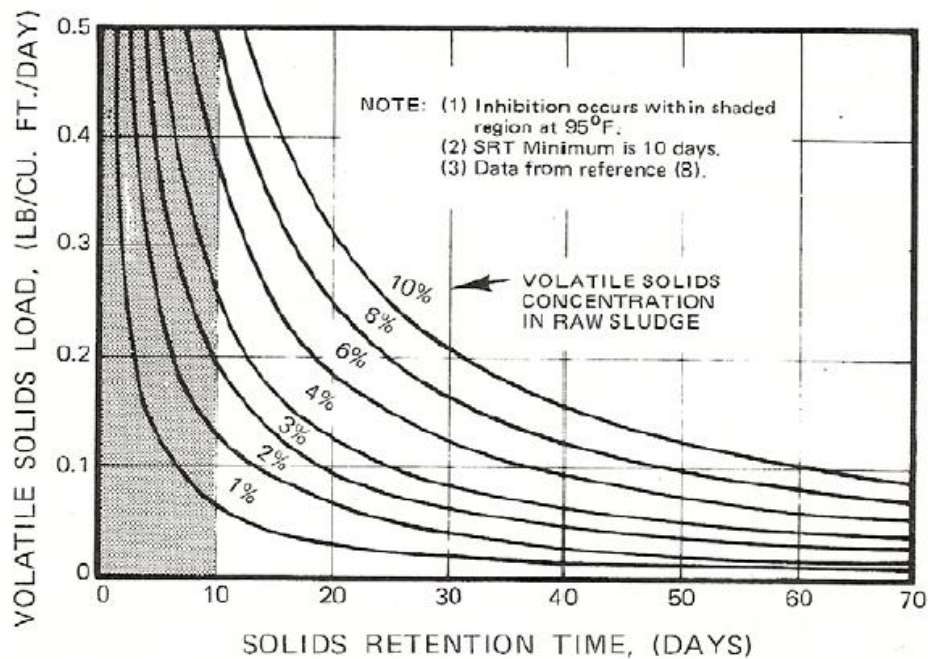
Κάθε φορά που αντλείται ιλύς από τον χωνευτή, απομακρύνεται από το σύστημα ένα τμήμα του βακτηριακού πληθυσμού. Ο σκοπός είναι να προσδιοριστεί ο κατάλληλος χρόνος παραμονής, ώστε να αναπαραχθούν και να αναπτυχθούν οι μικροοργανισμοί.

Στο **Σχήμα Ε.1.1** φαίνεται η συνδυασμένη επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής των στερεών. Υπάρχει μια οριακή τιμή, πέραν της οποίας παρατηρείται πολύ μικρή επιπρόσθετη αύξηση του ποσοστού διάσπασης των οργανικών (Οικονομόπουλος, 2012).



Σχήμα Ε.1.1: Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής στερεών (SRT) στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης (Οικονομόπουλος, 2012).

Επιπλέον, υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του χρόνου παραμονής των στερεών, της οργανικής φόρτισης του χωνευτή και του ποσοστού των οργανικών στερεών ως προς τα ολικά στερεά και τη συγκέντρωση των στερεών, όπως δείχνει το **Σχήμα Ε.1.2**.



Σχήμα Ε.1.2: Συσχέτιση του χρόνου παραμονής φόρτισης και των οργανικών στερεών στην τροφοδοσία (Οικονομόπουλος, 2012).

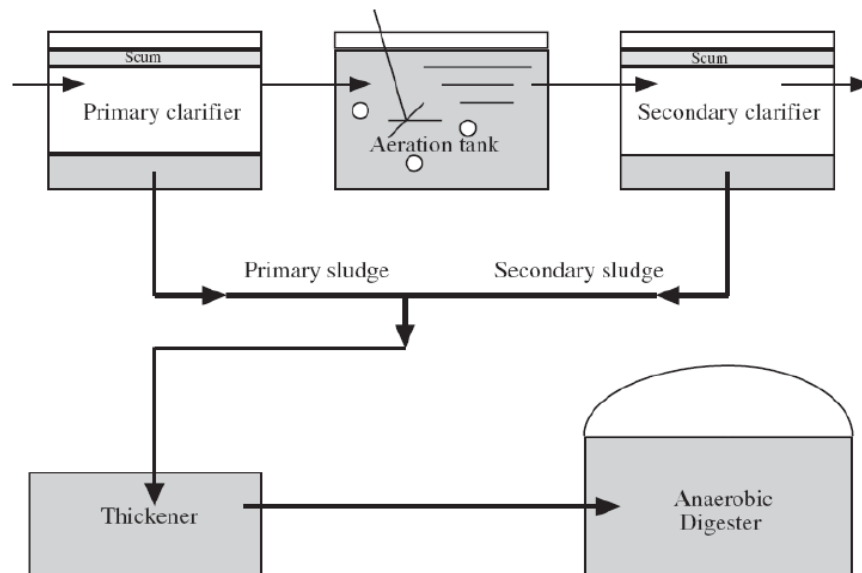
Τέλος, οι τιμές του υδραυλικού χρόνου παραμονής επηρεάζουν το ρυθμό και την έκταση της παραγωγής του μεθανίου. Η επιλογή του εξαρτάται από την τελική διάθεση της ιλύος.

Ε.1.1.3: Φόρτιση οργανικών στερεών

Για να είναι οικονομικά αποδεκτή η λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης, η επιθυμητή τιμή για τη συγκέντρωση των στερεών στην προς χώνευση ιλύ είναι της τάξης του 5-7%, και σίγουρα μεγαλύτερη από 3%. Έτσι, η οργανική φόρτιση καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την απόδοση των δεξαμενών πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης, αλλά και από την απόδοση της πάχυνσης της ιλύος.

Η εισερχόμενη ιλύς είναι συνήθως ένα μίγμα πρωτοβάθμιας και βιολογικής ιλύος. Έχει παρατηρηθεί ότι για μίγμα πρωτοβάθμιας-βιολογικής ιλύος, έχουμε τη βέλτιστη αναερόβια χώνευση και επιτυγχάνεται ποσοστό διάσπασης 40-50%. Η πρωτοβάθμια ιλύς μπορεί να συνδυαστεί με παχυμένη βιολογική ιλύ, ή το μίγμα της πρωτοβάθμιας και της βιολογικής ιλύος μπορεί να οδηγηθεί στην πάχυνση (**Σχήμα Ε.1.3**).

Η τροφοδοσία μπορεί να είναι είτε συνεχής, είτε διακοπτόμενη. Στη διακοπτόμενη τροφοδοσία, εισάγεται ιλύς στον χωνευτή έως και τρεις φορές την ημέρα. Η διαδικασία αυτή είναι πιο βολική και φθηνή, αλλά παρουσιάζει και αρκετά μειονεκτήματα. Μια ενδιαμέση μέθοδος είναι η διακοπτόμενη με συχνούς κύκλους φόρτιση του χωνευτή, όπου εισέρχεται ιλύς ανά μία ώρα, για 10 με 15 λεπτά. Ανεξάρτητα με την μέθοδο που χρησιμοποιείται, είναι απαραίτητος ο έλεγχος της συμπίκνωσης της προς χώνευση ιλύος και η αποφυγή της άντλησης ιλύος με πολύ μικρά ποσοστά συγκέντρωσης στερεών. (Οικονομόπουλος, 2012)



Σχήμα Ε.1.3: Μίξη πρωτοβάθμιας και βιολογικής ιλύος (Οικονομόπουλος, 2012).

Ε.1.1.4: Ανάδευση

Βασικός στόχος της ανάδευσης είναι η εξασφάλιση ενός ομοιόμορφου περιβάλλοντος στο χωνευτή. Με την ανάδευση, η εισερχόμενη ιλύς και οι μικροοργανισμοί στο χωνευτή εκτίθενται στις ίδιες συνθήκες. Επιμέρους στόχοι της ανάδευσης είναι η χρησιμοποίηση ολόκληρου του διαθέσιμου όγκου του χωνευτή, η αποφυγή της στρωμάτωσης, του αφρισμού και της δημιουργίας περιοχών με διαφορετικές θερμοκρασίες, η επαρκής διάχυση του υποστρώματος, η εξασφάλιση της επαφής των μικροοργανισμών με το υπόστρωμα, η διάλυση των τοξικών ουσιών της εισερχόμενης ιλύος, καθώς και η διατήρηση των αναχαιτιστικών ουσιών σε χαμηλά επίπεδα.

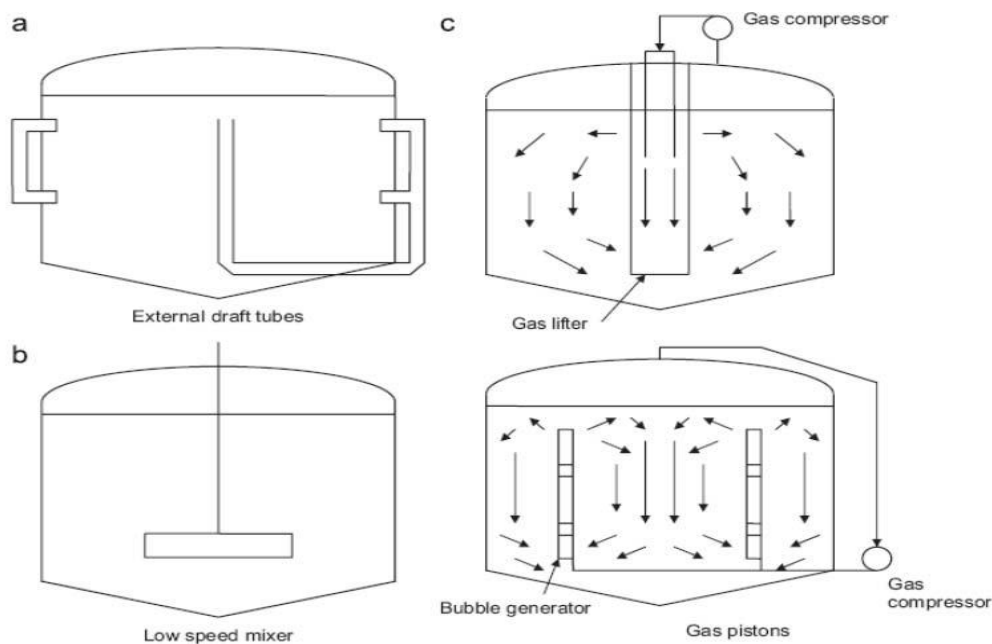
Εάν υπάρχει ελλιπής ή καθόλου ανάδευση, τότε στις ζώνες οι οποίες δεν αναδεύονται επαρκώς δεν πραγματοποιείται σταθεροποίηση της ιλύος και μειώνεται ο όγκος του χωνευτή. Επίσης, η επαρκής ανάδευση συμβάλλει στην υδρόλυση των συστατικών της εισερχόμενης ιλύος, καθώς και στις μεταβολικές δραστηριότητες των οξεογόνων και των μεθανογόνων βακτηρίων, για τις οποίες πρέπει να υπάρχει επαφή μεταξύ των μικροοργανισμών και των υποστρωμάτων τους.

Παρά το ότι η παραγωγή αέριων φυσαλίδων εντός του χωνευτή, αλλά και η δημιουργία θερμικών ρευμάτων κατά την τροφοδοσία ευνοούν μια φυσική ανάμιξη στο χωνευτή, απαιτείται μηχανική ανάδευση. Κάποιοι τρόποι για να γίνει μηχανική ανάδευση είναι:

- Ανακυκλοφορία με εξωτερική αντλία: Ένα μέρος της ιλύος εντός του χωνευτή αντλείται από το κέντρο του, αναμιγνύεται με το υπόστρωμα, θερμαίνεται και εισέρχεται ξανά στο χωνευτή. Η μέθοδος αυτή έχει υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις
- Εσωτερική μηχανική ανάδευση: Η ανάδευση πραγματοποιείται με τη βοήθεια διάφορων τύπων μηχανικών αναδευτήρων, όπως είναι οι προπέλες και οι

τουρμπίνες με επίπεδες φτερωτές που έχουν χαμηλές ταχύτητες περιστροφής. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι η ανάγκη για εκκένωση του χωνευτή όταν πρέπει να γίνει συντήρηση των αναδευτήρων.

- Εσωτερική ανάδευση με βιοαέριο: Το αέριο συλλέγεται, συμπιέζεται και ελευθερώνεται μέσω διαχυτήρων στο εσωτερικό του χωνευτή. Αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται πιο συχνά από όλες τις υπόλοιπες και είναι ιδιαίτερα επιτυχής για την αντιμετώπιση του φαινομένου του αφρισμού.



Σχήμα Ε.1.4: Μηχανισμοί ανάδευσης: α) Ανακυκλοφορία με εξωτερική αντλία, β) Εσωτερική μηχανική ανάδευση και γ) Εσωτερική ανάδευση με βιοαέριο (Οικονομόπουλος, 2012).

Η ανάδευση πραγματοποιείται συνήθως σε συχνούς διακοπτόμενους κύκλους, για παράδειγμα 3 έως 6 φορές την ημέρα, από 1 έως 3 ώρες κάθε φορά. Είναι σημαντικό να γίνεται η ανάδευση κάθε φορά με την κατάλληλη ταχύτητα (Οικονομόπουλος, 2012).

Ε.1.2: ΧΗΜΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

Ε.1.2.1: pH και αλκαλικότητα

Οι περισσότερες διεργασίες αναερόβιας επεξεργασίας λειτουργούν σε σχετικά ουδέτερο pH. Η συσσώρευση όξινων ή βασικών μεταβολικών προϊόντων, όπως είναι τα λιπαρά οξέα και η αμμωνία, προκαλούν αστάθεια στο σύστημα. Η αύξηση των λιπαρών οξέων είναι αποτέλεσμα της αδυναμίας των οξικογόνων και των μεθανογόνων μικροοργανισμών να τα καταναλώσουν.

Κάθε ομάδα μικροοργανισμών διατηρεί το δικό της εύρος τιμών του pH όπου αποδίδει καλύτερα. Τα μεθανογόνα βακτήρια είναι πολύ ευαίσθητα σε μεταβολές του pH, και το βέλτιστο εύρος για την απόδοσή τους είναι μεταξύ των τιμών 6.8 και

7.5. Από την άλλη, τα οξεογόνα βακτήρια αποδίδουν σε ένα μεγαλύτερο εύρος τιμών, οι οποίες πρέπει να είναι μεγαλύτερες του 5. Βέβαια, μπορούν να παραχθούν πολύ μικρές ποσότητες μεθανίου σε όξινο ή βασικό περιβάλλον. Επίσης, οι διακυμάνσεις στο pH επιδρούν σημαντικά στη σύσταση των πτητικών λιπαρών οξέων που παράγονται, αλλά όχι και στο ποσοστό του οξικού οξέος.

Η ικανότητα ενός διαλύματος να εξουδετερώνει οξέα λέγεται αλκαλικότητα. Η αλκαλικότητα λειτουργεί προστατευτικά και προλαμβάνει ραγδαίες μεταβολές στο pH, για αυτό και η επαρκής αλκαλικότητα είναι απαραίτητη για τη διατήρηση του pH στα επιθυμητά επίπεδα. Η αλκαλικότητα μπορεί να μειωθεί από τη συσσώρευση των πτητικών λιπαρών οξέων, είτε από την υπερβολική φόρτιση του χωνευτή με οξέα ή τοξικές ουσίες κατά την τροφοδοσία.

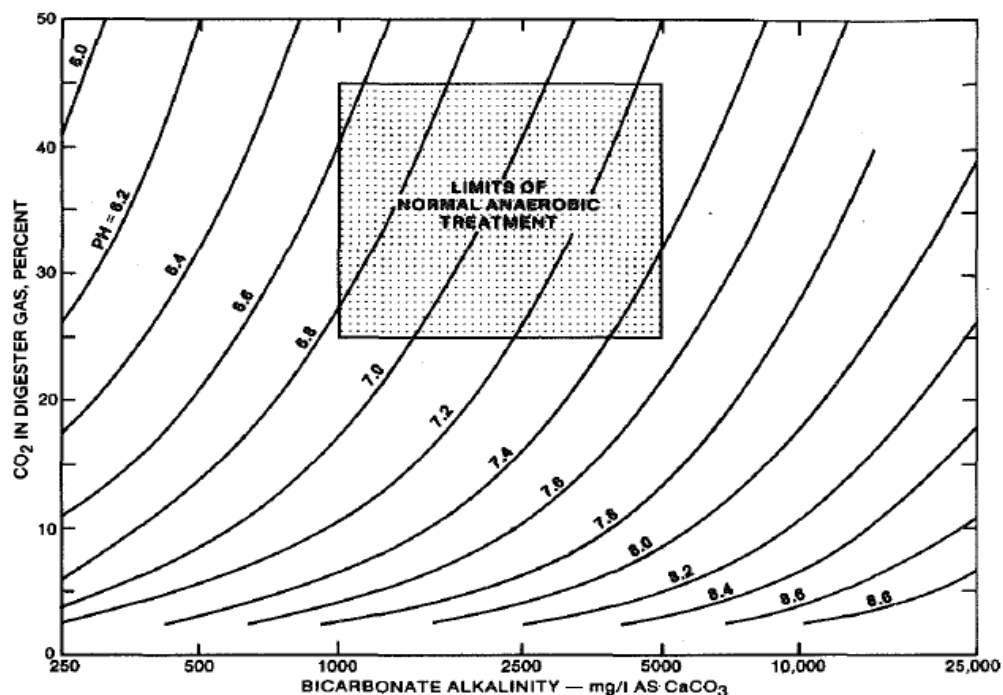
Η παραγωγή αλκαλικότητας στο χωνευτή είναι αποτέλεσμα της απελευθέρωσης αμινοομάδων ($-NH_2$) και της παραγωγής αμμωνίας (NH_3). Η αλκαλικότητα επηρεάζεται άμεσα από τη συγκέντρωση της τροφής, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι οι παχυμένες ιλύες έχουν υψηλότερη αλκαλικότητα.

Η αλκαλικότητα συναντάται κυρίως σε μορφή διττανθρακικών, τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία με το διοξείδιο του άνθρακα στην αέρια φάση.

Εάν μετρηθεί η διττανθρακική αλκαλικότητα, $Balk$ (mg/L $CaCO_3$) και η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων VFAs (mg/L ως οξικό οξύ), προτάθηκε από τους *Parkin και Owen* (1986) η παρακάτω σχέση για τον προσδιορισμό της ολικής αλκαλικότητας (Talk):

$$Balk = Talk - 0.71 * (VFAs)$$

Όταν η συγκέντρωση των λιπαρών οξέων είναι μικρή, η ολική αλκαλικότητα είναι σχεδόν ίση με τη διττανθρακική αλκαλικότητα. Γενικότερα, για τιμές pH 6.6-7.4 και σύσταση διοξειδίου του άνθρακα στην αέρια φάση 30-40%, η αλκαλικότητα κυμαίνεται από 1000 έως 5000 mg/l $CaCO_3$.



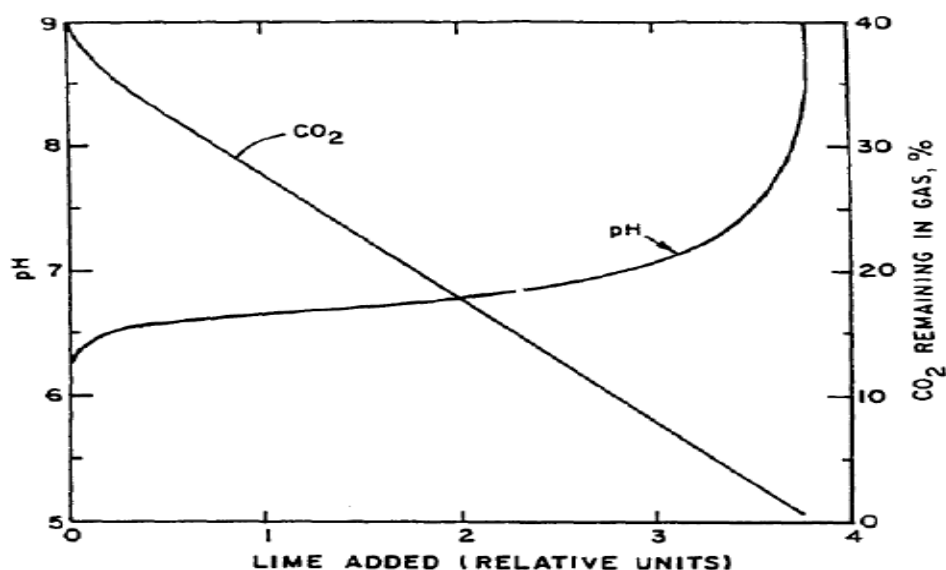
Σχήμα Ε.1.5: Σχέση μεταξύ της διττανθρακικής αλκαλικότητας, του pH και του ποσοστού του διοξειδίου του άνθρακα στο βιοαέριο, για θερμοκρασία 35 °C (Οικονομόπουλος, 2012).

Η αλκαλικότητα του συστήματος μπορεί να μειωθεί όταν η εισερχόμενη ιλύς δεν έχει επαρκή αλκαλικότητα ή σε περίπτωση που αυτή χαθεί λόγω αύξησης της θερμοκρασίας, η οποία συνεπάγεται και αύξηση της μικροβιολογικής δραστηριότητας. Σε μια τέτοια περίπτωση πρέπει να προστεθεί εξωτερική αλκαλικότητα. Οι συνηθέστερες εξωτερικές πηγές αλκαλικότητας είναι:

- Διττανθρακικό νάτριο (NaHCO_3)
- Διττανθρακικό κάλιο (KHCO_3)
- Ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3)
- Ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3)
- Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3)
- Υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)_2)
- Άνυδρη αμμωνία (NH_3)
- Νιτρικό νάτριο (NaNO_3)

Από αυτά, προτιμώνται οι χημικές ενώσεις που απελευθερώνουν απευθείας διττανθρακική αλκαλικότητα, δηλαδή το διττανθρακικό νάτριο (NaHCO_3) και το διττανθρακικό κάλιο (KHCO_3). Αυτές οι ουσίες είναι οικονομικές, χαρακτηρίζονται από υψηλή διαλυτότητα και δεν προκαλούν μεγάλη αύξηση του pH πάνω από το επιθυμητό, ακόμα και σε μεγάλες ποσότητες. Από την άλλη, το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) και το υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)_2) δεν είναι αρκετά διαλυτά και μπορούν να προκαλέσουν ανεξέλεγκτη αύξηση του pH, όμως λόγω της εύκολης προμήθειάς τους παραμένουν οι συχνότερα χρησιμοποιούμενες πηγές αλκαλικότητας.

Άσχετα με την τελική επιλογή του χημικού, η προσθήκη του θα πρέπει να γίνει αργά και με δόσεις για να μη διαταραχθεί η μικροβιολογική δραστηριότητα λόγω της ραγδαίας αλλαγής της αλκαλικότητας και, συνεπώς, του pH. Αρκετές φορές προστίθεται κάποιο μίγμα από τα χημικά που αναφέρονται παραπάνω (Οικονομόπουλος, 2012).



Σχήμα Ε.1.6: Αποτέλεσμα της προσθήκης μιας εξωτερικής πηγής αλκαλικότητας στο pH και στο ποσοστό του CO_2 (Οικονομόπουλος, 2012).

E.1.2.2: Θρεπτικές ουσίες

Είναι απαραίτητη η ύπαρξη κάποιων απαραίτητων θρεπτικών συστατικών στον αναερόβιο αντιδραστήρα, για να γίνει η διάσπαση των οργανικών μορίων και να παραχθεί μεθάνιο. Τα θρεπτικά αυτά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε μακροθρεπτικά και μικροθρεπτικά.

Τα μακροθρεπτικά απαιτούνται από τους μικροοργανισμούς σε μεγάλες ποσότητες. Τα δύο πιο σημαντικά από αυτά είναι το άζωτο και ο φώσφορος. Τα θρεπτικά αυτά προσλαμβάνονται από τα βακτήρια σε μορφή αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) και ορθοφωσφορικών ($\text{HPO}_4^{2-} - \text{P}$). Είναι διαθέσιμα στα βακτήρια μόνο σε διαλυτή μορφή.

Οι απαιτούμενες ποσότητες αζώτου και φωσφόρου μπορούν να προσδιορισθούν είτε με τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των θρεπτικών ουσιών στην προς χώνευση ιλύ και την επιπλέον προσθήκη θρεπτικών εάν χρειαστεί, είτε με τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των θρεπτικών στην έξοδο του χωνευτή. Στην πρώτη μέθοδο συνίσταται μια αναλογία COD:N:P μεταξύ των 400:7:1 (υψηλές οργανικές φορτίσεις) και 1000:7:1 (μικρές οργανικές φορτίσεις).

Εάν απαιτηθεί προσθήκη αζώτου ή φωσφόρου στο σύστημα, κάποιες εξωτερικές πηγές θρεπτικών είναι το χλωριούχο αμμώνιο και η αμμωνία σε υδατικό διάλυμα (για το άζωτο), ή το φωσφορικό άλας ή το φωσφορικό οξύ (για τον φώσφορο).

Τα μικροθρεπτικά (ή ιχνοστοιχεία) είναι κυρίως ο σίδηρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο, το θείο, αλλά σε μικρότερες ποσότητες και το ασβέστιο, το βάριο, το βολφράμιο, ο μόλυβδος, το σελήνιο και το μαγνήσιο. Οι ουσίες αυτές βρίσκονται σε επαρκείς ποσότητες στα λύματα, αλλά πολλές φορές δεν είναι σε μορφή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τους μικροοργανισμούς (Οικονομόπουλος, 2012).

E.1.2.3: Ανασταλτικοί παράγοντες και τοξικές ουσίες

Η επίδραση των τοξικών και των ανασταλτικών παραγόντων στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης έγκειται στη δυνατότητα των ουσιών αυτών να επιδρούν στο ρυθμό της αποσύνθεσης του οργανικού υλικού. Η τοξικότητα μπορεί να διαιρεθεί σε στιγμιαία και χρόνια, ανάλογα το διάστημα της έκθεσης των μικροοργανισμών του χωνευτή σε τοξικές ουσίες που εισέρχονται με την τροφοδοσία. Κάποιες ενδείξεις τοξικότητας μπορεί να είναι η απουσία του υδρογόνου, η μείωση του παραγόμενου μεθανίου, η μείωση της αλκαλικότητας, η πτώση του pH και η αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων.

Έχει παρατηρηθεί ότι ακόμα και όταν η μεθανογένεση φθάσει σε μηδενικό επίπεδο λόγω τοξικότητας, μπορεί να επανέλθει στα αρχικά επίπεδα μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα, που μπορεί να φθάσει και τις 50 ημέρες. Αυτό δείχνει τη σημασία που έχει η σωστή επιλογή του χρόνου παραμονής των στερεών (SRT) (Οικονομόπουλος, 2012).

Οι σημαντικότερες τοξικές ουσίες για την αναερόβια χώνευση είναι:

- **Αμμωνία:** Η αμμωνία μπορεί να μεταφερθεί στο χωνευτή κατά την τροφοδοσία, ή να παραχθεί εντός αυτού. Συναντάται σε δύο κυρίαρχες μορφές: ως αμμώνιο (NH_4^+) και ως ελεύθερη αμμωνία (NH_3). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις (50-200 mg/L), η αμμωνία δρα ευεργετικά ως πηγή αζώτου για τους μικροοργανισμούς. Για

συγκέντρωση μεταξύ των τιμών 1500 και 3000 mg/L παρεμποδίζεται η παραγωγή του μεθανίου, ενώ για μεγαλύτερες τιμές η διεργασία σταματά. Οι θερμοφιλικοί χωνευτές είναι πιο ευαίσθητοι στην τοξικότητα από αμμωνία.

- **Κατιόντα μετάλλων:** Κατά τη διάσπαση του οργανικού υλικού απελευθερώνονται διάφορα κατιόντα μετάλλων, όπως είναι τα κατιόντα ασβεστίου, μαγνησίου, νατρίου και καλίου. Επίσης, όπως προαναφέρθηκε, μπορούν να προστεθούν για την αύξηση της αλκαλικότητας. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις (3000 mg/L για το Mg^{2+} , 12000 mg/L για το K^{+} και 8000 mg/L για τα Ca^{+} και Na^{+}) δρουν ανασταλτικά έως και τοξικά,

- **Βαρέα μέταλλα:** Τα βαρέα μέταλλα που συναντάμε συχνότερα στα λύματα είναι το κοβάλτιο (Co), ο χαλκός (Cu), ο σίδηρος (Fe), το νικέλιο (Ni) και ο ψευδάργυρος (Zn). Έχουν ανεπιθύμητη επίδραση στην επεξεργασία των λυμάτων, αλλά απαιτούν και μεγάλο κόστος για την απομάκρυνσή τους. Η παρουσία τους σε μικρές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητη για τη λειτουργία πολλών βακτηρίων σε μεγάλες συγκεντρώσεις, όμως επιδρούν αρνητικά στη διεργασία. Είναι όμως δύσκολο να προσδιορισθούν επακριβώς τα επίπεδα των συγκεντρώσεων, πάνω από τις οποίες τα βαρέα μέταλλα είναι τοξικά.

- **Σουλφίδια:** Τα σουλφίδια εισέρχονται στον χωνευτή ή παράγονται από την μείωση του θεικού οξέος και την αποδόμηση θειούχων ανόργανων ενώσεων ή των πρωτεϊνών. Βρίσκονται σε διαλυτή ή αδιάλυτη μορφή, ενώ η πιο τοξική μορφή τους είναι το υδρόθειο. Ένα μέρος αυτού διαφεύγει με το παραγόμενο βιοαέριο. Συνεπώς, όσο περισσότερο βιοαέριο παράγεται, τόσο μικρότερο είναι το ποσοστό των σουλφιδίων που παραμένουν μέσα στο διάλυμα. Οι συγκεντρώσεις του υδρόθειου πάνω από 200 mg/l είναι τοξικές, ακόμα και για μικροοργανισμούς που σε βάθος χρόνου έχουν εγκλιματιστεί σε συνθήκες υψηλής συγκέντρωσης υδρόθειου.

- **Πτητικά και μακρομοριακά λιπαρά οξέα:** Τα μακρομοριακά λιπαρά οξέα (LCFA) μετατρέπονται σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFA), τα οποία έχουν τη δυνατότητα να διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη και να διαταράσσουν την ομοιόσταση του κυττάρου, τις ενέργειες δηλαδή που κάνει ένας ζωντανός οργανισμός και είναι χρήσιμες για τη σωστή λειτουργία του. Τα VFAs εμφανίζουν τοξικότητα ακόμα και σε ουδέτερο pH. Η υψηλή συσσώρευσή τους δείχνει ανισορροπία μεταξύ των σταδίων παραγωγής και κατανάλωσής των, και οδηγεί σε απώλεια αλκαλικότητας και πτώση του pH. Για αυτό, η συγκέντρωση των VFA έχει προταθεί ως η κυριότερη παράμετρος ελέγχου της διαδικασίας. Αν και δεν υπάρχει συγκεκριμένη τιμή στη βιβλιογραφία, μια τιμή της συγκέντρωσης των VFA άνω των 6000 mg/L είναι σίγουρα τοξική. Τότε, πρέπει να προστεθεί εξωτερική πηγή αλκαλικότητας, για τη διατήρηση του pH στα επιθυμητά επίπεδα (Οικονομόπουλος, 2012).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ε.2: ΔΕΙΚΤΕΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΚΑΙ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΟΥ ΧΩΝΕΥΤΗ

Για τη σταθερότητα και τη βέλτιστη λειτουργία ενός συστήματος απαιτείται συνεχής εποπτεία και παρακολούθηση. Στην έλλειψη αυτών οφείλονται συχνά οι αστοχίες στα συστήματα, καθώς και η ύπαρξη χρονοβόρων διαδικασιών χωνευτή:

- 1) Το ποσοστό μεθανίου στο βιοαέριο.
- 2) Η συγκέντρωση των πτητικών οξέων (VFA) και η τιμή του λόγου της συγκέντρωσης των VFA προς την αλκαλικότητα.
- 3) Η αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών (Οικονομόπουλος, 2012).

Ε.2.1: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΚΑΙ ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

Το βιοαέριο παράγεται κατά το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης και διαθέτει υψηλή ενεργειακή αξία, ανάλογα με το ποσοστό μεθανίου που περιέχει, κατά προσέγγιση 23000 KJ/m^3 . Αυτό το ποσό συνήθως επαρκεί για τις ενεργειακές ανάγκες της εγκατάστασης και το υπόλοιπο διατίθεται στο δίκτυο για χρήση. Το κατώτερο βιοαέριο χρησιμοποιείται σε αεριοστροβίλους, σε λέβητες, για τη θέρμανση νερού ή για τη θέρμανση θερμοκηπίων. Το επεξεργασμένο βιοαέριο, μπορεί να εγχυθεί στο δημόσιο δίκτυο αερίου ή να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο οχημάτων μετά από συμπίεση.

Το βιοαέριο αποτελείται, όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω, κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ υπάρχουν σε πολύ μικρότερες ποσότητες υδρατμοί, οξυγόνο, υδρογόνο, άζωτο και υδρόθειο.

Η ενεργειακή του αξία μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού του διοξειδίου του άνθρακα και του υδρόθειου, το οποίο είναι τοξικό και, εάν αντιδράσει με υδρατμούς και μετατραπεί σε θειικό οξύ είναι διαβρωτικό για τον χωνευτή. Γι' αυτό χρησιμοποιούνται μέθοδοι όπως η προσρόφηση, η ξήρανση, η χρήση μεμβρανών και η αποθείωση για την απομάκρυνση του CO_2 και των υπόλοιπων προσμίξεων. Επίσης, μια ξαφνική μείωση της παραγόμενης ποσότητας του βιοαερίου μπορεί να αποτελεί ένδειξη προβλήματος στον χωνευτή. (Οικονομόπουλος, 2012).

Ε.2.2: ΠΤΗΤΙΚΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ

Η συγκέντρωση των VFA στο σύστημα προτείνεται από πολλούς ερευνητές (όπως οι McCarty, 1964 και Angelidaki, 1994) ως η κρίσιμότερη παράμετρος για τον έλεγχο της διαδικασίας. Η συσσώρευση των VFA δείχνει ανισορροπία μεταξύ της παραγωγής και της κατανάλωσής των. Αυτό οδηγεί σε απώλεια αλκαλικότητας και πτώση του pH, αναχαιτίζοντας έτσι την μεθανογένεση. Οι συγκεντρώσεις αυτές εξαρτώνται από τις συνθήκες χώνευσης (θερμοκρασία, χρόνος παραμονής) και από τα χαρακτηριστικά της ιλύος με την οποία τροφοδοτείται ο χωνευτής.

Μια πρώτη ένδειξη για ανισορροπία στο σύστημα είναι η αύξηση στη συγκέντρωση των VFA που δεν ακολουθείται και από αντίστοιχη αύξηση της αλκαλικότητας. Τυπικοί λόγοι VFAs/αλκαλικότητα είναι 0.07-0.2, ενώ πρόβλημα υπάρχει για τιμές άνω του 0.5. Σε περίπτωση αστάθειας, μπορούμε να διακόψουμε την τροφοδοσία, ή να προσθέσουμε κάποια εξωτερική πηγή αλκαλικότητας. (Οικονομόπουλος, 2012).

Ε.2.3: ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΘΟΓΟΝΩΝ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ

Η ιλύς περιέχει ένα πλήθος παθογόνων μικροοργανισμών, διαφορετικού είδους και αριθμού κάθε φορά, η αδρανοποίηση των οποίων είναι βασική επιδίωξη. Η επιβίωση των μικροοργανισμών αυτών εξαρτάται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, οι ανταγωνιστικές συνθήκες που επικρατούν και τα χαρακτηριστικά του κάθε είδους. Όμως οι δυσμενείς συνθήκες για τον πολλαπλασιασμό των βακτηρίων εντός του χωνευτή δεν είναι απαραίτητα θανατηφόρες. Η αδρανοποίηση των μικροοργανισμών αυτών γίνεται με έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες, μεγαλύτερες από τη βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξής τους.

Κατά τη θερμοφιλική χώνευση, η αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών επιτυγχάνεται σε μερικές ώρες. Ως εκ τούτου, θεωρούμε ότι η ιλύς έχει μηδενικές συγκεντρώσεις παθογόνων. Αντιθέτως, κατά την μεσοφιλική χώνευση, έχουμε μικρότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερους χρόνους. Κατά τη διάρκεια της χώνευσης δημιουργούνται οξέα και άλλες ανταγωνιστικές ενώσεις, οι οποίες επιδρούν στην επιβίωση των μικροοργανισμών. Παρόλα αυτά, θεωρείται αδύνατον να παραχθεί ιλύς υπό μεσοφιλικές συνθήκες, η οποία δεν περιέχει παθογόνους μικροοργανισμούς. Αυτό οφείλεται στους διαφορετικούς χρόνους επιβίωσης των μικροοργανισμών και στην ποικιλία του φορτίου των παθογόνων μικροοργανισμών στην ιλύ (Οικονομόπουλος, 2012).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ε.3: ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

Λόγω της ευαίσθητης και πολύπλοκης βιοχημικής φύσης της διαδικασίας, η ισορροπία ενός συστήματος αναερόβιας χώνευσης διαταράσσεται συχνά. Η αλλαγή μίας παραμέτρου του συστήματος μπορεί να προκαλέσει προβλήματα αστάθειας. Εκτός από τους παράγοντες που αναφέρθηκαν στο **Κεφάλαιο Ε.2** και αξιολογούν την απόδοση του χωνευτή, υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα στη λειτουργία του, όπως θα φανεί παρακάτω:

Ε.3.1: ΥΨΗΛΗ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ

Η υψηλή υδραυλική φόρτιση μειώνει το λειτουργικό χρόνο παραμονής, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να αναπτυχθούν αρκετά γρήγορα οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί. Η υπερβολική φόρτιση είναι αποτέλεσμα της τροφοδοσίας αραιωμένης ιλύος, της τροφοδοσίας του χωνευτή με ποσότητα ιλύος μεγαλύτερη από τη χωρητικότητά του ή της μείωσης του ενεργού όγκου του χωνευτή λόγω επικαθήσεων ή μη επαρκούς ανάδευσης. Η αλκαλικότητα μειώνεται με την υψηλή υδραυλική φόρτιση και αλλάζει ο λόγος VFA/Αλκαλικότητας. Λόγω της υψηλής υδραυλικής φόρτισης, αυξάνονται οι απαιτήσεις του χωνευτή για θέρμανση, μειώνεται η ποσότητα του παραγόμενου μεθανίου και μειώνεται η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών.

Ανάλογα με το αίτιο που την προκάλεσε, η αντιμετώπιση μπορεί να είναι ο καθαρισμός του χωνευτή σε περίπτωση επικαθήσεων ή η αύξηση του χρόνου παραμονής για τροφοδοσία αραιωμένης ιλύος. (Οικονομόπουλος, 2012).

Ε.3.2: ΥΨΗΛΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ

Υψηλή οργανική φόρτιση εμφανίζεται όταν ο ρυθμός τροφοδοσίας σε οργανικά στερεά υπερβαίνει το ρυθμό με τον οποίον οι μικροοργανισμοί μπορούν να καταναλώσουν, οπότε δημιουργούνται συνθήκες ανισορροπίας. Αυτό συμβαίνει όταν υπάρχει αιφνίδια αύξηση του ρυθμού τροφοδοσίας σε στερεά. Λόγω της υψηλής οργανικής φόρτισης, αυξάνονται τα τοξικά παραπροϊόντα, όπως η μη-ιονισμένη αμμωνία. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος, μειώνεται ο ρυθμός απομάκρυνσης της χωνεμένης ιλύος. Σε άλλη περίπτωση, μειώνεται η τροφοδοσία των στερεών. (Οικονομόπουλος, 2012).

Ε.3.3: ΑΦΡΙΣΜΟΣ

Ο αφρισμός είναι ένα συχνό και σύνθετο πρόβλημα στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οφείλεται στις ασταθείς συνθήκες στον χωνευτή, στην ύπαρξη νηματοειδών μικροοργανισμών αλλά και σε άλλες αιτίες όπως είναι τα συστήματα μίξης, η υπερβολική ή η ανεπαρκής ανάμιξη, η υψηλή συγκέντρωση λιπών στη λάσπη τροφοδοσίας, το υψηλό ποσοστό ενεργού ιλύος στην εισερχόμενη ιλύ, η υπερβολική αλκαλικότητα και το μεγάλο ποσοστό CO₂ στο βιοαέριο.

Η παραγωγή και η συσσώρευση του αφρισμού επιφέρουν ανεπιθύμητες καταστάσεις που σχετίζονται με προβλήματα άντλησης και επανακυκλοφορίας της ιλύος, μείωσης του λειτουργικού όγκου του χωνευτή και δημιουργία στρωμάτωσης στον χωνευτή. Ο αφρός πρόκειται ουσιαστικά για μια διασπορά αέριων φυσαλιδίων σε ένα μικρό όγκο του υγρού. Οι φυσαλίδες αποτελούνται από επιφανειοδραστικούς παράγοντες, δηλαδή ουσίες που μειώνουν την επιφανειακή τάση του νερού, επιτρέποντας στον αφρό να σταθεροποιηθεί και βρίσκονται συχνά στα αστικά λύματα. Περιέχουν αέρια όπως το διοξείδιο του άνθρακα, το υδροθείο, το μεθάνιο και το άζωτο.

Για την αποφυγή του κινδύνου στρωμάτωσης και την ομογενοποίηση του περιεχομένου του χωνευτή, είναι απαραίτητη η κατάλληλη ανάδευση. Η υπερβολική ανάδευση όμως, οδηγεί στη δημιουργία φυσαλίδων και στον εγκλωβισμό βιοαερίου. Τέλος, για τα συστήματα ανάμειξης με βιοαέριο πρέπει να προσεχθεί η ένταση και το μέγεθος των παραγόμενων φυσαλίδων (Οικονομόπουλος, 2012).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ε.4: ΕΙΔΗ ΧΩΝΕΥΤΩΝ

Η επιλογή του κατάλληλου βιοαντιδραστήρα είναι πολύ σημαντική για την ανάπτυξη αποτελεσματικών αναερόβιων διεργασιών και εξαρτάται από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων. Ένα αποτελεσματικό αναερόβιο σύστημα πρέπει να καλύπτει πέντε βασικές συνθήκες (Lettinga, 1979b): 1) Μεγάλο χρόνο παραμονής της βιομάζας, 2) καλή επαφή μεταξύ βιομάζας και υποστρώματος, 3) υψηλά ποσοστά αντίδρασης, 4) ικανότητα εγκλιματισμού της βιομάζας σε διάφορους τύπους αποβλήτων και 5) επικράτηση ευνοϊκών περιβαλλοντικών συνθηκών για όλους τους μικροοργανισμούς κατά τη διάρκεια διαφορετικών συνθηκών λειτουργίας (Γεωργιοπούλου, 2007).

Οι αναερόβιοι χωνευτές προσφέρουν τη δυνατότητα επεξεργασίας αδιάλυτων και διαλυτών αποβλήτων. Οι αδιάλυτες ουσίες (σωματιδιακά και κολλοειδή οργανικά συστατικά) απαιτούν μεγαλύτερες περιόδους χώνευσης για την επιτυχή υδρόλυση και διαλυτοποίησή τους. Για τέτοιου είδους ουσίες ο χρόνος παραμονής σε έναν αναερόβιο χωνευτή είναι 15-20 ημέρες. Οι αναερόβιοι χωνευτές είναι κατά κανόνα κλειστές κυλινδρικές δεξαμενές κατασκευασμένες από οπλισμένο σκυρόδεμα. Οι διάμετροί τους κυμαίνονται από 6 έως 35 μέτρα και τα πλευρικά τους βάθη από 6 έως 14 μέτρα. Η βάση του κυλινδρικού χωνευτή έχει συνήθως κωνικό σχήμα, αλλά σπανιότερα είναι ορθογωνική ή ωοειδής. (Οικονομόπουλος, 2012)

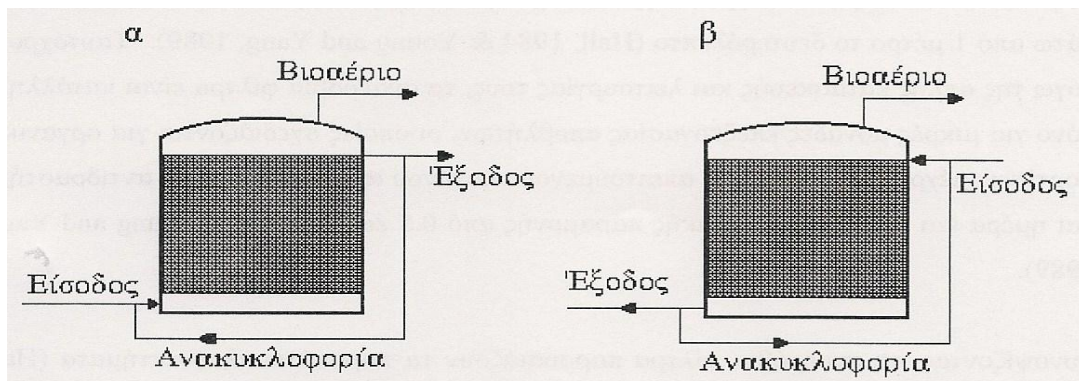
Αν και δεν υπάρχει ένας μοναδικός τρόπος ομαδοποίησης, συνήθως οι χωνευτές διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: 1) συστήματα που η λειτουργία τους βασίζεται στην ανάπτυξη αιωρούμενων μικροοργανισμών σε υγρό μέσο (**συμβατική αναερόβια χώνευση**), 2) συστήματα στα οποία οι μικροοργανισμοί προσκολλώνται σε κάποιο στερεό πληρωτικό υλικό (**ταχύρρυθμη αναερόβια χώνευση**) και 3) συστήματα που αποτελούν συνδυασμό των δύο προηγούμενων περιπτώσεων, ή λειτουργούν με τρόπο που ευνοεί το σχηματισμό κοκκώδους λάσπης στο εσωτερικό τους και τα οποία λέγονται **υβριδικοί αναερόβιοι χωνευτές** (Κάλφας, 2007). Τα συστήματα στα οποία έγιναν οι υπολογισμοί της εργασίας ανήκουν στην κατηγορία της συμβατικής αναερόβιας χώνευσης, την οποία κυρίως θα αναλύσουμε. Οι άλλες δύο κατηγορίες θα αναφερθούν επιγραμματικά. Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει επίσης αναφορά στα διβάθμια συστήματα, καθώς και στα μέρη και τις λειτουργίες των χωνευτών.

E.4.1: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΤΑΧΥΡΡΥΘΜΗΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

Η ταχύρρυθμη αναερόβια χώνευση βασίζεται στην ανάπτυξη μικροοργανισμών που είναι προσκολλημένοι σε πληρωτικό υλικό. Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται στην επιφάνεια του υλικού και δεν παρασύρονται προς την εκροή του χωνευτή. Συνεπώς, με τη χρήση αυτών των συστημάτων υπάρχουν υψηλές ταχύτητες ροής με ταυτόχρονα μεγάλες τιμές συγκέντρωσης βιομάζας. Αυτό κάνει την αναερόβια επεξεργασία υγρών αποβλήτων πιο αποτελεσματική. Το πληρωτικό υλικό είτε σχηματίζει σταθερή κλίνη, είτε αιωρείται (σε πολύ μεγάλες ταχύτητες ροής). Και τα δύο είδη συστημάτων είναι σταθερά κατά τις διακυμάνσεις της τροφοδοσίας, δεν απαιτούν μηχανική ανάδευση και έχουν ομοιόμορφες συνθήκες λειτουργίας στο εσωτερικό της κλίνης. Αντιθέτως, δεν ενδείκνυνται για την επεξεργασία αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών και έχουν μεγάλο κόστος, λόγω του πληρωτικού υλικού.

Στην περίπτωση των αναερόβιων φίλτρων (**Σχήμα E.4.1**), το προς επεξεργασία απόβλητο εισέρχεται κατακόρυφα (ανοδικά ή καθοδικά) σε μια στήλη που είναι γεμάτη με κάποιο αδρανές στερεό πληρωτικό υλικό (χαλίκι, γυάλινες χάντρες ή διάτρητος πολυεστέρας). Το πληρωτικό υλικό λειτουργεί ως μια επιφάνεια που καλύπτεται από μικροοργανισμούς, οι οποίοι σχηματίζουν ένα λεπτό βιολογικό στρώμα (βιοφίλμ) που προσκολλάται πάνω στο υλικό. Επίσης, ένα μεγάλο μέρος της δραστηρικής βιομάζας εγκλωβίζεται λόγω καθίζησης στο χώρο ανάμεσα στα σωματίδια του πληρωτικού υλικού, συμβάλλοντας έτσι στην αποδόμηση του οργανικού υλικού. Ο κενός χώρος του φίλτρου μπορεί να αυξηθεί με τη χρήση συνθετικού πληρωτικού μέσου, κάτι το οποίο συνεπάγεται και αύξηση του κόστους.

Ένα σύστημα με φίλτρα είναι σε θέση να δέχεται υψηλούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης σε χωνευτές μικρού όγκου. Λειτουργούν με υψηλή συγκέντρωση βιομάζας και μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών, ενώ λόγω της έκλυσης του βιοαερίου και της ανακυκλοφορίας εξασφαλίζονται ομοιόμορφες συνθήκες λειτουργίας. Από την άλλη, η υπερβολική συσσώρευση της βιομάζας είναι επικίνδυνη για τη λειτουργία του φίλτρου. Για το λόγο αυτό, η βιομάζα πρέπει να απομακρύνεται περιοδικά. Επίσης, λόγω της απλής κατασκευής και λειτουργίας τους, τα αναερόβια φίλτρα είναι κατάλληλα μόνο για μικρές μονάδες επεξεργασίας. (Κάλφας, 2007)



Σχήμα Ε.4.1: Αναερόβιο φίλτρο: α) ανοδικής ροής και β) καθοδικής ροής (Κάλφας, 2007).

Όσον αφορά τις διαστελλόμενες και ρευστοποιημένες κλίνες, ο μικροβιακός πληθυσμός συγκρατείται από πληρωτικό υλικό μικρής διαμέτρου και μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Έτσι γίνεται δυνατή η καλύτερη μεταφορά μάζας από την υγρή φάση προς τη βιολογική μεμβράνη. Ο πυθμένας της κλίνης πρέπει να σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται η ισοκατανομή της ροής στην επιφάνειά της και να είναι εφικτή η επαναρρευστοποίηση της κλίνης μετά από παύσεις της λειτουργίας της. Το υλικό του πυθμένα και των τοιχωμάτων πρέπει να είναι ανθεκτικό στη διάβρωση από άμμο. Λόγω των υψηλών ρυθμών ανακυκλοφορίας, δεν αναπτύσσονται υψηλές συγκεντρώσεις πτητικών λιπαρών οξέων στην είσοδο της κλίνης, παρά τους υψηλούς ρυθμούς οργανικής φόρτισης.

Με τη χρήση των διαστελλόμενων και ρευστοποιημένων κλινών δημιουργούνται ευνοϊκές συνθήκες για την μεταφορά μάζας και δίνεται η δυνατότητα για την μεγαλύτερη απόδοση αφαίρεσης οργανικού υλικού σε σχέση με τα αναερόβια φίλτρα. Επίσης, τα συστήματα αυτά λειτουργούν με υψηλή συγκέντρωση βιομάζας και μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών, ενώ δεν απαιτούν μεγάλους όγκους χωνευτών. Από την άλλη, είναι ενεργοβόρες, εκκινούν δύσκολα και υπάρχει ο κίνδυνος έκπλυσης της ενεργού βιομάζας. (Κάλφας, 2007).

Ε.4.2: ΥΒΡΙΔΙΚΟΙ ΑΝΑΕΡΟΒΙΟΙ ΧΩΝΕΥΤΕΣ

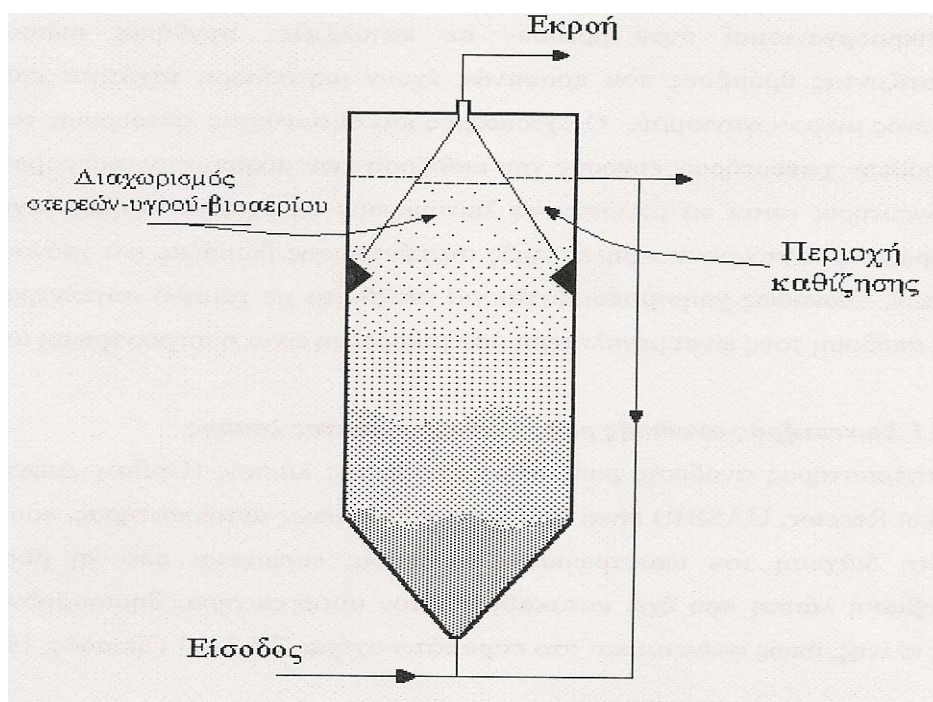
Ο σχεδιασμός και οι συνθήκες λειτουργίας αυτής της κατηγορίας των χωνευτών ευνοούν την καθίζηση των μικροοργανισμών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη λειτουργία τους σε σχετικά υψηλές ταχύτητες ροής και με υψηλές τιμές συγκέντρωσης βιομάζας. Επίσης, ο χρόνος παραμονής των στερεών είναι υψηλός για τους χωνευτές αυτού του τύπου. Χρησιμοποιούνται για απόβλητα με χαμηλή συγκέντρωση στερεών. Η απόδοση των χωνευτών γίνεται μεγαλύτερη όσο

μειώνεται η συγκέντρωση των στερεών. Γενικά, τα συστήματα αυτά έχουν απλό σχεδιασμό.

Υπάρχουν δύο κύρια είδη αναερόβιων χωνευτών: Ο αντιδραστήρας UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, Ανοδικής Ροής μέσω Κουβέρας Ιλύος) και ο αναερόβιος αντιδραστήρας εναλλασσόμενης καθοδικής και ανοδικής ροής με ανακλαστήρες (Anaerobic Baffled Reactor, ABR).

Ο UASBR είναι ένας μη αναδευόμενος αντιδραστήρας, που επιτρέπει τη στρωτή διάχυση του υποστρώματος. Το υπόστρωμα εισέρχεται από τη βάση του και δημιουργεί ένα είδος κλίνης (**Σχήμα Ε.4.2**). Σε συνθήκες ομαλής λειτουργίας, διακρίνονται στο εσωτερικό του τέσσερις περιοχές: η περιοχή του πυθμένα, η ενδιάμεση περιοχή, η περιοχή διαχωρισμού στερεών-αερίου-υγρού και η περιοχή καθίζησης. Η λειτουργία του UASBR δεν προϋποθέτει την ύπαρξη κόκκων βιομάζας, αλλά ο σχηματισμός τους βελτιώνει σημαντικά τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του. Ένας UASBR με κλίνη από κοκκώδη λάσπη μπορεί να δεχθεί μεγαλύτερες υδραυλικές και οργανικές φορτίσεις.

Σε αντίθεση με τα αναερόβια φίλτρα, ο UASBR δεν παρουσιάζει προβλήματα νεκρών όγκων και ανομοιόμορφης ροής μέσα από την κλίνη. Σε περιπτώσεις αραιών αποβλήτων συνίσταται η ανακυκλοφορία του βιοαερίου, έτσι ώστε η υγρή φάση να είναι ομοιόμορφη σε όλο το ύψος του αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας αυτός είναι κατάλληλος για απόβλητα μέσης ισχύος και υδροδυναμικά προσεγγίζει τον αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με ανάδευση (CSTR). Οι αντιδραστήρες αυτοί, εκτός από τα γενικά χαρακτηριστικά των υβριδικών αντιδραστήρων που αναφέρθηκαν πιο πάνω, έχουν απλό σχεδιασμό, δημιουργούν ευνοϊκές συνθήκες για μεταφορά μάζας, απαιτούν μικρό όγκο χωνευτή, έχουν ομοιόμορφη λειτουργία και παρουσιάζουν σταθερότητα στις διακυμάνσεις της τροφοδοσίας. Από την άλλη, δεν είναι κατάλληλοι για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση στερεών, ενώ τα χαρακτηριστικά της καθίζησης επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας (Κάλφας, 2007).



Σχήμα Ε.4.2: Χωνευτήρας ανοδικής ροής μέσω στρώματος λάσπης (UASBR) (Κάλφας, 2007).

Ο ABR έχει την ίδια αρχή λειτουργίας με τον UASBR, δηλαδή την κατακράτηση της βιομάζας. Χρησιμοποιεί μια σειρά από κατακόρυφους ανακλαστήρες για να εξαναγκάσει το απόβλητο να ρέει πάνω και κάτω από αυτούς, καθώς κατευθύνεται από την είσοδο στην έξοδο του χωνευτή. Οι μικροοργανισμοί συσσωρεύονται ανάμεσα στους ανακλαστήρες, ενώ μπορούν να ανέρχονται και στη συνέχεια να καθιζάνουν, χωρίς να συμπαρασύρονται προς την έξοδο. Με τον τρόπο αυτό,, το απόβλητο έρχεται σε επαφή με μεγαλύτερη ποσότητα ενεργού ιλύος και αυτός ο τύπος αντιδραστήρα εξασφαλίζει μεγαλύτερη μετατροπή οργανικού υλικού σε βιοαέριο. Είναι κατάλληλος για την επεξεργασία διαλυτών αποβλήτων και για περιπτώσεις που υπάρχουν μικρές ποσότητες βιοαποδομήσιμων αιωρούμενων στερεών. Ο σχεδιασμός του ABR είναι απλός στην κατασκευή, αφού δεν έχει κινούμενα μέρη ή μηχανικά συστήματα ανάδευσης και εξασφαλίζει μεγάλο χρόνο παραμονής του μικροβιακού πληθυσμού, αλλά και την επαρκή επαφή των μικροοργανισμών με το υπόστρωμα λόγω της καλής ανάμιξης.

Πλεονεκτήματα των αντιδραστήρων αυτού του τύπου είναι η φθηνή κατασκευή και ο φθηνός σχεδιασμός τους. Δεν χρειάζεται κάποια ιδιαίτερη κατασκευή για το διαχωρισμό βιοαερίου-στερεών-υγρού, με την εναλλασσόμενη ανοδική και καθοδική ροή ελαχιστοποιείται η έκπλυση της βιομάζας, είναι σταθερός σε διαταραχές της φόρτισης και λειτουργεί για μεγάλα χρονικά διαστήματα χωρίς να χρειάζεται αφαίρεση της περίσσειας ιλύος. Μειονεκτήματά του είναι ότι είναι κατάλληλος μόνο για απόβλητα με μικρή συγκέντρωση στερεών, ο χρόνος παραμονής των στερεών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, ενώ η συμπεριφορά του έχει μελετηθεί κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα, και όχι στη βιομηχανία. (Κάλφας, 2007).

E.4.3: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

Η συμβατική αναερόβια χώνευση βασίζεται στην ανάπτυξη αιωρούμενων μικροοργανισμών σε υγρό μέσο και παρουσιάζει πλεονεκτήματα στην επεξεργασία αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση βιοαποδομήσιμων ή μη αιωρούμενων στερεών. Η συμβατική αναερόβια χώνευση συντελείται σε ένα στάδιο (μονοβάθμιος χωνευτής), ή δύο στάδια (διβάθμιος). (Κάλφας, 2007).

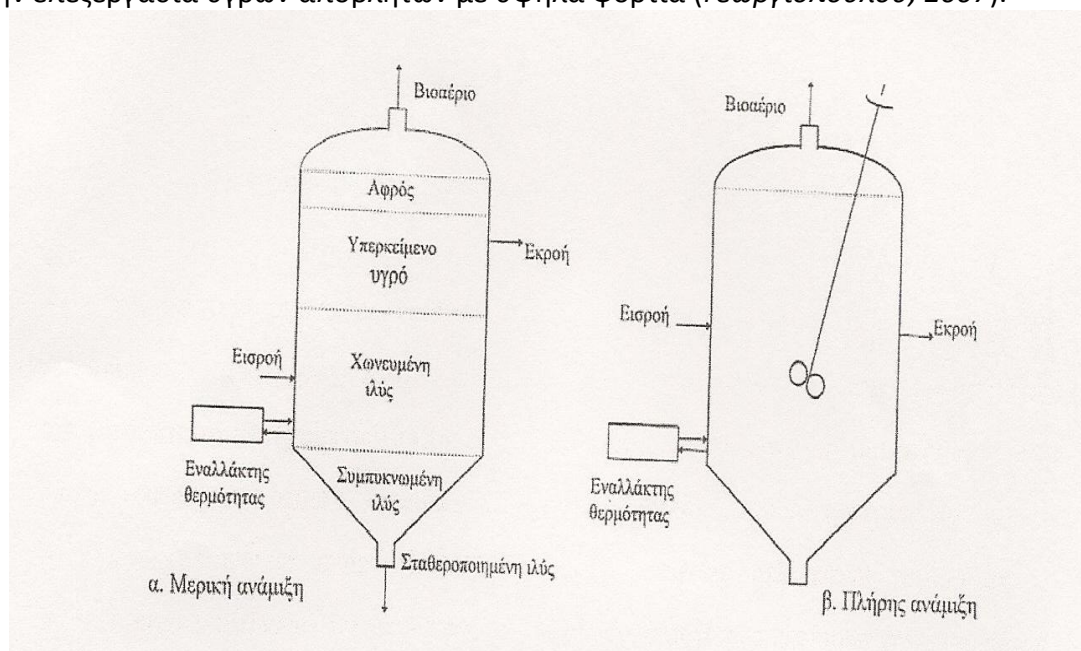
E.4.3.1: Συμβατική χώνευση ενός σταδίου

Πρόκειται για τον απλούστερο σχεδιασμό ενός αναερόβιου χωνευτή, ο οποίος αποτελείται συνήθως από μία κυλινδρική δεξαμενή ή έναν αντιδραστήρα, όπως φαίνεται στο **Σχήμα E.4.3**.

Οι χωνευτήρες αυτού του τύπου ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποιήθηκαν. Μια πρώτη εκδοχή τους ήταν οι αναερόβιοι χωνευτήρες χαμηλής ροής. Χρησιμοποιούνταν για την επεξεργασία μικρών ποσοτήτων που παράγονταν από την επεξεργασία είτε αποβλήτων είτε ιλύος, ή μικρής ποσότητας υγρών αποβλήτων με υψηλό οργανικό φορτίο. Στους χωνευτήρες αυτούς δεν πραγματοποιούνταν θέρμανση και ανάμιξη. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία στρωματοποίησης. Στο εσωτερικό του χωνευτήρα συγκεντρωνόταν το υπερκείμενο υγρό και ο αφρός στο επάνω τμήμα, η ζώνη της αναερόβιας χώνευσης στο μέσον και η

σταθεροποιημένη ιλύς στον πυθμένα. Οι λιπαρές ουσίες συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του υγρού μέσα στο χωνευτήρα και παρασύρονται από τις φυσαλίδες του αερίου που παράγεται. Ο όγκος του αντιδραστήρα σε αυτή την περίπτωση είναι περίπου ο μισός όγκος του χωνευτή (Γεωργιοπούλου, 2007).

Πιο συχνός τύπος συμβατικού χωνευτή είναι αυτοί που χρησιμοποιούν την μέθοδο της αναερόβιας επαφής. Σύμφωνα με αυτή, η εκροή του χωνευτή καθιζάνει υπό αναερόβιες συνθήκες και ένα ποσοστό της ιλύος επιστρέφει στον χωνευτή (ανακυκλοφορία) (Γεωργιοπούλου, 2007). Η ανάμιξη είναι πλήρης ή μερική, και γίνεται με τη χρήση ενός μηχανικού αναδευτήρα, με ανακυκλοφορία του παραγόμενου βιοαερίου ή με ανακυκλοφορία υγρού μέσα από εναλλάκτες θερμότητας. Οι μικροοργανισμοί εξέρχονται από τον χωνευτή μαζί με τις εκρέουσες ουσίες. Η παρουσία των μικροοργανισμών αυτών, αλλά και των αιωρούμενων στερεών που δεν πρόλαβαν να υδρολυθούν στην εκροή αποτελούν αιτία για την μείωση της απόδοσης της μετατροπής του οργανικού υλικού σε βιοαέριο. Η ανακυκλοφορία σταθεροποιημένης ιλύος στον χωνευτή βοηθά στην αύξηση της απόδοσης αυτής (Κάλφας, 2007). Επίσης, στις εγκαταστάσεις αυτές, μεταξύ των δύο μονάδων (χωνευτή και δεξαμενής καθίζησης), παρεμβάλλεται η διάταξη απαερίωσης για την απαλλαγή των αποβλήτων από το παραχθέν αέριο, κάτι που είναι απαραίτητο για να υπάρχει καλή απόδοση κατά την καθίζηση. Η μέθοδος αυτή δεν είναι ευαίσθητη στις διακυμάνσεις του οργανικού φορτίου και είναι κατάλληλη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με υψηλά φορτία (Γεωργιοπούλου, 2007).



Σχήμα Ε.4.3: Συμβατική αναερόβια χώνευση ενός σταδίου, με μερική (α) και πλήρη (β) ανάμιξη. (Κάλφας, 2007).

Ιδανικός καλείται ο αντιδραστήρας όταν το αντιδρών διάλυμα που περιέχεται σε αυτόν είναι πάντα ομογενές ως προς τη σύσταση και τη θερμοκρασία του, κατόπιν αποτελεσματικής ανάδευσης στο χωνευτή. Υπάρχουν τρεις βασικοί τρόποι λειτουργίας:

1) Χωνευτής **μη-συνεχούς λειτουργίας ή διαλειπόντος έργου (batch)**. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του δεν πραγματοποιείται μεταφορά μάζας, η σύσταση των αντιδρώντων μεταβάλλεται με το χρόνο, ενώ τα προϊόντα συλλέγονται μετά το τέλος όλων των αντιδράσεων. Η παραγωγή του βιοαερίου αυξάνεται με το πέρασμα του χρόνου λειτουργίας. Συνήθως αναφερόμαστε σε λειτουργία διαλειπόντος έργου όταν δεν υπάρχει υγρή τροφοδοσία και απορροή σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα, αν και παράγεται συνεχώς βιοαέριο (Κάλφας, 2007).

Οι αντιδραστήρες αυτοί λειτουργούν με τη μέθοδο της τροφοδότησης και της μετέπειτα επεξεργασίας. Η πλήρης τροφοδότηση της δεξαμενής ακολουθείται από μια περίοδο όπου πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις και παράγεται βιομάζα. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, το υπόστρωμα καθιζάνει στο δάπεδο του αντιδραστήρα και τα στερεά διαχωρίζονται από το εκρέον υγρό. Κατόπιν αυτού, απομακρύνονται το υπερκείμενο υγρό και το χωνευμένο υπόστρωμα, εκτός από ένα μικρό τμήμα του υποστρώματος που διατηρείται στον χωνευτή για να υπάρχει παροχή ενεργών μικροοργανισμών κατά την επόμενη τροφοδότηση του αντιδραστήρα (Schoen, 2009).

2) Σε περίπτωση όπου δεν έχουμε υγρή τροφοδοσία και απορροή σε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα παρά την συνεχή παραγωγή βιοαερίου, χρησιμοποιούμε το δεύτερο τύπο αντιδραστήρα, αυτόν της **ημι-συνεχούς λειτουργίας ή ημιδιαλειπόντος έργου (semi-batch)**. Εδώ τα αντιδρώντα προστίθενται κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του και συνεπώς, ο όγκος του αντιδρώντος διαλύματος μεταβάλλεται με το χρόνο.

3) Αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας (CSTR, Continuous Stirred Tank Reactor). Ο αντιδραστήρας αυτός λειτουργεί με συνεχή τροφοδοσία και απορροή, ενώ ο όγκος του και η σύστασή του παραμένουν σταθερές με το χρόνο. Προσεγγιστικά, είναι σταθερή και η παραγωγή του βιοαερίου. Αυτός ο τρόπος λειτουργίας του χωνευτή αναφέρεται και ως **μόνιμη κατάσταση (steady state)**.

Ο χωνευτής CSTR αποτελείται από ένα κλειστό δοχείο, το οποίο περιλαμβάνει επίσης και συσκευές για την ανάμιξη των ουσιών που περιέχονται σε αυτό. Λόγω της συνεχούς τροφοδοσίας του αντιδραστήρα και της ανάμιξης που πραγματοποιείται, μπορούμε να υποθέσουμε ότι οι συγκεντρώσεις των ουσιών εντός του δοχείου είναι ίσες με τις συγκεντρώσεις της εκρέουσας ουσίας. Σε ένα χωνευτή CSTR, ο μέσος χρόνος παραμονής των μικροοργανισμών (SRT) είναι ίσος με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT), διότι δεν υπάρχει κανένας διαχωρισμός των υγρών από τα στερεά, ενώ δεν υπάρχει και στρωματοποίηση. Επειδή η βιομάζα αιωρείται στο κύριο υγρό και θα απομακρυνθεί ταυτόχρονα με τις εκρέουσες ουσίες, οι χωνευτές αυτοί σχεδιάζονται με υδραυλικό χρόνο παραμονής τουλάχιστον 10 ημερών (συνήθως 20-30 ημερών), για την αποφυγή της έκπλυσης των αργά αναπτυσσόμενων μεθανογόνων βακτηρίων (Schoen, 2009).

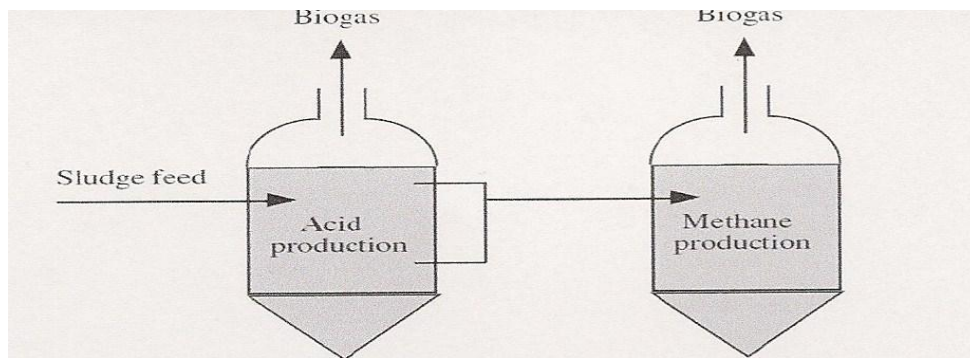
Όταν ο χωνευτής είναι μερικώς αναδευόμενος, υπάρχει κίνδυνος καθίζησης των αιωρούμενων στερεών της τροφοδοσίας τα οποία συσσωρεύονται στο εσωτερικό του χωνευτή και έτσι δημιουργούνται νεκρές ζώνες στο εσωτερικό του χωνευτή και μειώνεται η απόδοσή του. Αυτό αντιμετωπίζεται με αύξηση του χρόνου παραμονής σε σχέση με τους πλήρως αναδευόμενους αντιδραστήρες. Άλλα προβλήματα στη λειτουργία των αναερόβιων χωνευτών ενός σταδίου είναι η ανάγκη για μεγάλο όγκο του αντιδραστήρα, η χαμηλή απόδοση του αντιδραστήρα,

η δύσκολη ανάδευση και ανάμιξη για απόβλητα με μεγάλη συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών και η ευαισθησία σε τοξικές ουσίες. Αντιθέτως, η χώνευση ενός σταδίου είναι απλή λειτουργία και κατάλληλη για πολύ ισχυρά απόβλητα και απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση στερεών. Τέλος, με πλήρη ανάδευση ελαχιστοποιούνται οι νεκροί όγκοι (Κάλφας, 2007).

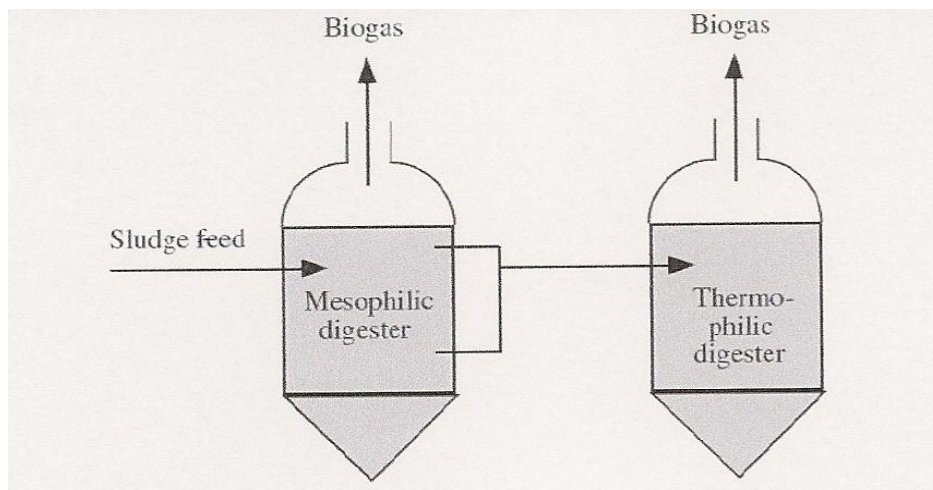
Ε.4.3.2: Συμβατική χώνευση δύο σταδίων

Η χώνευση με συστήματα δύο σταδίων εφαρμόζεται σε περιπτώσεις ισχυρών υγρών αποβλήτων (Κάλφας, 2007). Εφαρμόζεται και σε στερεά ή ημιστερεά απόβλητα, καθώς θεωρείται αποδοτικότερη από τη χώνευση ενός σταδίου. (Γεωργιοπούλου, 2007). Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές σχετικά με το διαχωρισμό των σταδίων της αναερόβιας χώνευσης, όπως δείχνουν τα **Σχήματα Ε.4.4, Ε.4.5 και Ε.4.6**. Όπως δείχνει το **Σχήμα Ε.4.4**, ο διαχωρισμός γίνεται σύμφωνα με το στάδιο της οξεογένεσης (στον πρώτο στη σειρά χωνευτή) και της μεθανογένεσης (στο δεύτερο χωνευτή). Άλλος συνδυασμός είναι η θερμοφιλική χώνευση που ακολουθείται από τη μεσοφιλική χώνευση (**Σχήμα Ε.4.5**). Έτσι, επιτυγχάνεται η επιθυμητή αδρανοποίηση των παθογόνων και αφυδατώνεται η χωνεμένη ιλύς. Σύμφωνα με μία διαφορετική διαμόρφωση, στην πρώτη δεξαμενή συμβαίνει το κυρίως μέρος της διεργασίας (χώνευση και παραγωγή μεθανίου), ενώ ο δεύτερος χωνευτής διαχωρίζει τα στερεά (βιομάζα και αιωρούμενα στερεά που δεν πρόλαβαν να υδρολυθούν) από το υγρό, λειτουργώντας ουσιαστικά σαν δεξαμενή καθίζησης (**Σχήμα Ε.4.6**). Στην περίπτωση αυτή έχουμε ανάδευση στον πρώτο στη σειρά χωνευτή, ο οποίος θερμαίνεται συνεχώς (Οικονομόπουλος, 2012). Βασικά πλεονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης δύο σταδίων είναι οι χαμηλοί υδραυλικοί χρόνοι παραμονής και η επιβολή υψηλότερης οργανικής φόρτισης. Άλλα πλεονεκτήματα της διαδικασίας αυτής είναι ότι απαιτείται μικρότερος όγκος χωνευτών και ότι ο χρόνος παραμονής στερεών είναι αυξημένος σε σχέση με τη χώνευση ενός σταδίου. Γενικότερα, οι διβάθμιοι χωνευτές είναι πιο αποδοτικοί από τους μονοβάθμιους, αν και η απόδοση δεν είναι το μόνο κριτήριο επιλογής, καθώς λαμβάνεται υπόψη και το κόστος κατασκευής κατά περίπτωση.

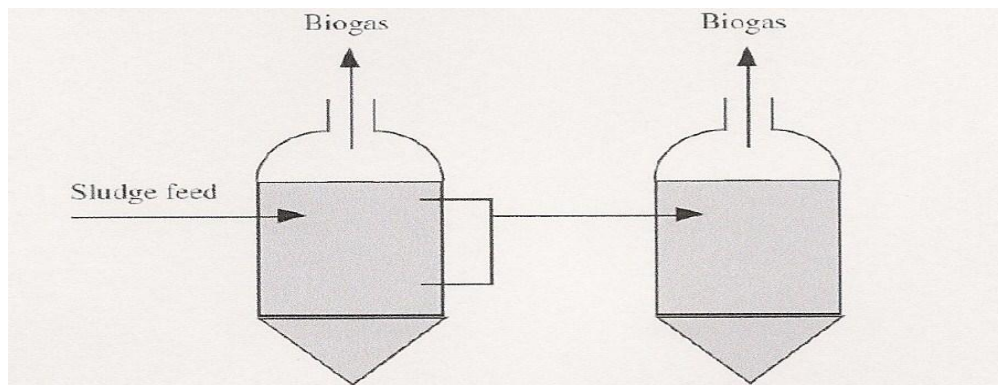
Η συμβατική χώνευση δύο σταδίων δεν είναι κατάλληλη για απόβλητα με υψηλή συγκέντρωση βιομάζας. Τα χαρακτηριστικά καθίζησης της βιομάζας επηρεάζουν την απόδοση του χωνευτή, διότι πολλές φορές δεν επιτρέπουν τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των στερεών από το υγρό κατά το δεύτερο στάδιο (Κάλφας, 2007).



Σχήμα Ε.4.4: Διαχωρισμός με βάση τα στάδια της οξεογένεσης και της μεθανογένεσης (Οικονομόπουλος, 2012).



Σχήμα Ε.4.5: Συνδυασμός θερμοφιλικής και μεσοφιλικής χώνευσης (Οικονομόπουλος, 2012).



Σχήμα Ε.4.6: Συνδυασμός χώνευσης και πάχυνσης: Πρώτος χωνευτής: Χώνευση της ιλύος και παραγωγή μεθανίου. Δεύτερος χωνευτής: Πάχυνση και αφυδάτωση (Οικονομόπουλος, 2012).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ε.5: ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΧΩΝΕΥΤΕΣ

Ε.5.1: ΔΙΑΤΑΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR

Στο σημείο αυτό θα περιγραφούν τα κυριότερα τμήματα ενός αντιδραστήρα CSTR σε μία πειραματική διάταξη. Επιλέχθηκε ο τύπος αυτός διότι είναι πολύ συχνά χρησιμοποιούμενος και διότι είναι ο τύπος αντιδραστήρα στον οποίον πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή των τύπων στην παρουσίαση του ADM1.

Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα. Το μεγαλύτερο κομμάτι του αποτελεί τον ενεργό όγκο, στον οποίον πραγματοποιείται η διεργασία. Πολλές φορές, όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, η ανάδευση και η τροφοδοσία μπορεί να μην είναι συνεχόμενες, αλλά να γίνονται περιοδικά στη διάρκεια της ημέρας, οπότε οι αντιδραστήρες αυτοί θεωρούνται τύπου CSTR. Ότι αναφερθεί από εδώ και μπρος για τη διάταξη του αντιδραστήρα, φαίνεται στο **Σχήμα Ε.5.1**. Ο αντιδραστήρας είναι κυλινδρικός και έχει διπλότοιχα τοιχώματα, στο εσωτερικό των οποίων ρέει νερό το οποίο προέρχεται από υδατόλουτρο με ανακυκλοφορία. Το νερό θα είναι θερμοκρασίας γύρω στους 35 °C για μεσοφιλική χώνευση και 55 °C για θερμοφιλική. Εξωτερικά, υπάρχει θερμομονωτικό υλικό, για την ελαχιστοποίηση των απωλειών θερμότητας. Η ανάδευση γίνεται με τη βοήθεια μηχανικού αναδευτήρα, ο οποίος βρίσκεται στο επάνω μέρος του αντιδραστήρα και συνδέεται με χρονοδιακόπτη.

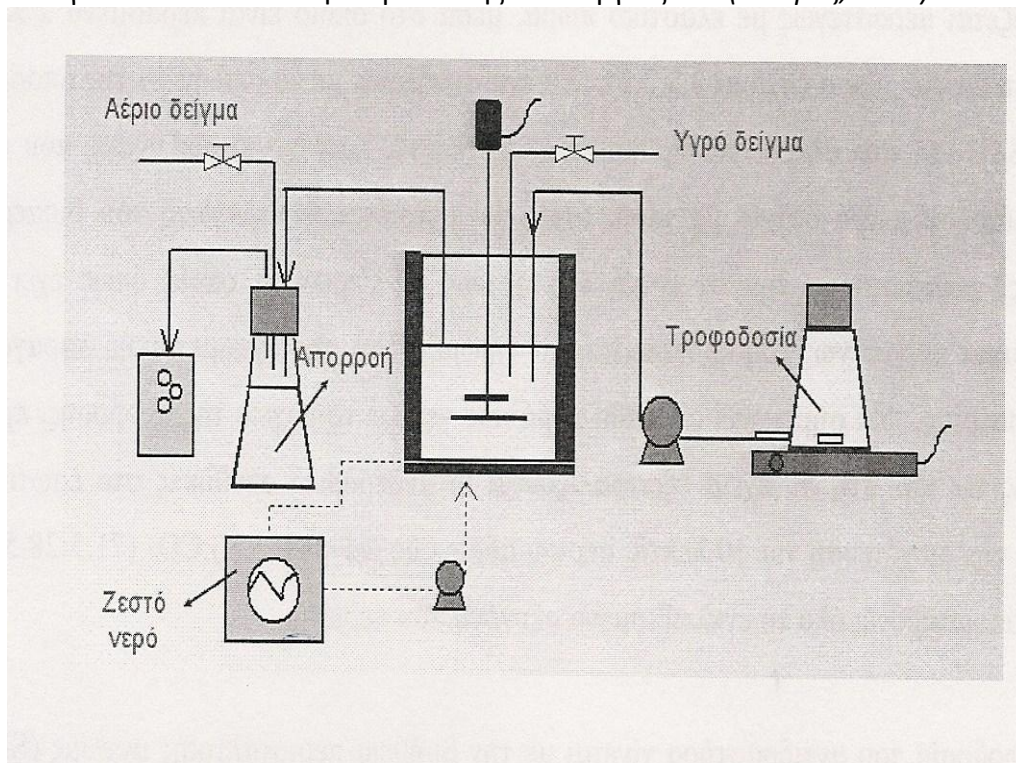
Στο επάνω μέρος του αντιδραστήρα υπάρχουν τρεις έξοδοι με τρία λεπτά ανοξείδωτα σωληνάκια και μία βοηθητική βαλβίδα εκτόνωσης για την περίπτωση που θα ανέβει η πίεση στο εσωτερικό του αναδευτήρα. Η μία έξοδος είναι συνδεδεμένη με την αντλία της τροφοδοσίας και η άλλη χρησιμεύει για τη λήψη δειγμάτων από το εσωτερικό του αντιδραστήρα. Η τρίτη έξοδος χρησιμεύει για την απομάκρυνση του βιοαερίου και για την απορροή του χωνευτήρα. Η απορροή του χωνευτήρα πραγματοποιείται με φυσική ροή του υπερκείμενου όγκου του χωνευτή, λόγω της αύξησης της πίεσης στο εσωτερικό από την παραγωγή βιοαερίου.

Το δοχείο απορροής είναι μια απλή, γυάλινη, κωνική φιάλη, η οποία κλείνει αεροστεγώς με ένα ελαστικό πώμα. Μέσα από αυτό είναι περασμένα δύο λεπτά μεταλλικά σωληνάκια. Το ένα συνδέεται με το σωληνάκι της απορροής του CSTR και στο άλλο είναι προσαρμοσμένο ένα λεπτό, λαστιχένιο σωληνάκι, που είναι βυθισμένο σε ένα μικρό δοχείο νερού όταν δεν μετράται η παραγωγή του βιοαερίου. Αλλιώς, συνδέεται με το σύστημα που χρησιμοποιείται κάθε φορά για την μέτρηση του παραγόμενου βιοαερίου. Κάθε φορά που πρέπει να γεμίσει το δοχείο της απορροής, πρέπει αρχικά να καθαριστεί και στη συνέχεια εξασφαλίζονται οι αναερόβιες συνθήκες στο εσωτερικό του. Αυτό γίνεται με τη διοχέτευση για 10 λεπτά αέριου αδρανούς μίγματος $N_2:CO_2$ (71.5:28.5), για την απομάκρυνση όλου του εγκλωβισμένου οξυγόνου που περιέχεται.

Η μέτρηση της ποσότητας του βιοαερίου σε ένα πείραμα γίνεται συνήθως ογκομετρικά, με το σύστημα απομάκρυνσης του νερού. Με την είσοδο του βιοαερίου στο δοχείο, απομακρύνεται ίση ποσότητα νερού. Η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου προσδιορίζεται τότε από την ελεύθερη επιφάνεια του νερού μέσα στα δοχεία. Η μέτρηση της ποσότητας του παραγόμενου μεθανίου γίνεται επίσης ογκομετρικά, καθώς και με τη χρήση ενός διαχωριστή αερίου που συγκρατεί το διοξείδιο του άνθρακα που περιέχεται στο αέριο

Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα γίνεται με τη βοήθεια μίας περιστατικής αντλίας. Το ένα άκρο της συνδέεται με το σωληνάκι του αντιδραστήρα, που καταλήγει στον ενεργό όγκο του, και το άλλο συνδέεται με το δοχείο τροφοδοσίας του χωνευτή. Το δοχείο τροφοδοσίας είναι ένα κυλινδρικό, γυάλινο δοχείο το οποίο αναδεύεται λίγο πριν και μετά την καθημερινή τροφοδοσία. Για τη διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται χρονοδιακόπτης. Πρέπει να τονιστεί ότι όλοι οι χρονοδιακόπτες πρέπει να είναι συντονισμένοι έτσι, ώστε κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της αντλίας να λειτουργούν ο αναδευτήρας της τροφοδοσίας και ο μηχανισμός ανάδευσης του CSTR. Στο εσωτερικό του τοποθετούνται παγοκύστες, με στόχο τη διατήρηση της θερμοκρασίας του δοχείου στους 5-10 °C.

Τέλος, πριν την έναρξη της λειτουργίας του αντιδραστήρα πρέπει να γίνει έλεγχος για την ύπαρξη υγρών ή αέριων διαρροών από αυτόν. Τέτοιοι έλεγχοι πρέπει να γίνονται και κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του (Κάλφας, 2007).



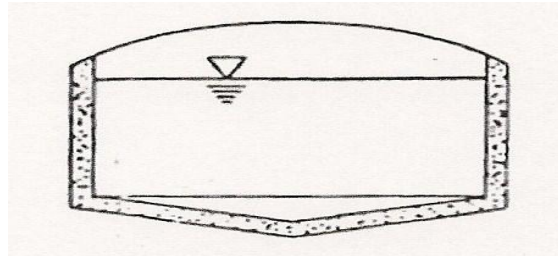
Σχήμα Ε.5.1: Πειραματική διάταξη αντιδραστήρα CSTR (Κάλφας, 2007).

Ε.5.2: ΟΡΟΦΗ ΧΩΝΕΥΤΗ

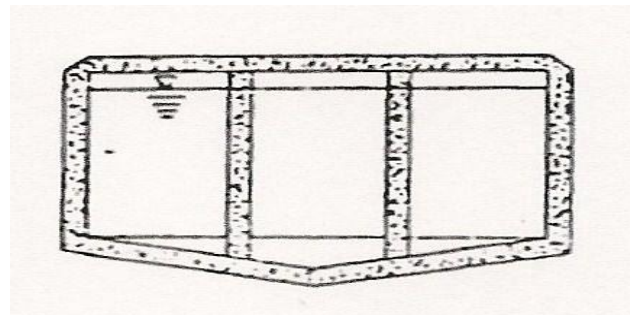
Οι αναερόβιοι χωνευτές καλύπτονται αεροστεγώς γιατί πρέπει να διατηρούνται οι αναερόβιες συνθήκες και η απαιτούμενη θερμοκρασία, ενώ έτσι μπορεί να γίνει και η συλλογή του βιοαερίου που παράγεται. Υπάρχουν δύο είδη οροφών στους αναερόβιους χωνευτές, οι κινητές και οι σταθερές (Σχήμα Ε.5.2).

Οι κινητές οροφές (Σχήμα Ε.5.2.γ) κατασκευάζονται συνήθως από χάλυβα και έχουν τη δυνατότητα να παρακολουθούν τις διακυμάνσεις της στάθμης του νερού κατά την απομάκρυνση και κατά την τροφοδότηση της ιλύος, καθώς επίσης και τις μεταβολές του αερίου που έχει αποθηκευτεί. Με αυτό τον τρόπο, η πίεση του βιοαερίου είναι σε κάθε στιγμή λίγο μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική και αποφεύγεται η είσοδος ατμοσφαιρικού αέρα. Η κατακόρυφη διαδρομή της οροφής κυμαίνεται από 0.6 έως 2.5 μέτρα.

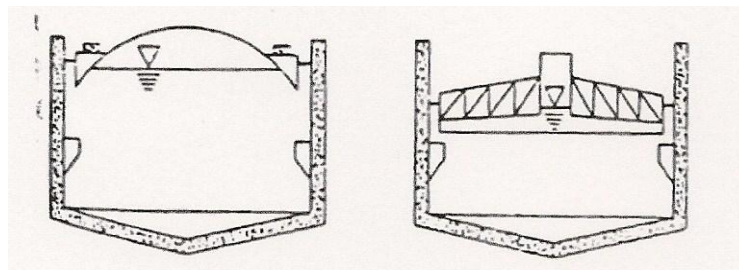
Οι σταθερές οροφές κατασκευάζονται συνήθως από οπλισμένο σκυρόδεμα ως κελύφη (**Σχήμα Ε.5.2.α**) ή επίπεδες πλάκες (**Σχήμα Ε.5.2.β**), ανάλογα με τη διάμετρο του χωνευτή. Συνήθως κατασκευάζονται από χάλυβα. Μια πιο πρόσφατη μέθοδος είναι η κατασκευή των οροφών από πολυεστέρα ενισχυμένο με ίνες γυαλιού. Για τη συλλογή του βιοαερίου διατηρείται ένα διάστημα 0.3-0.6 μέτρων μεταξύ της στάθμης του υγρού και της σταθερής οροφής (Οικονομόπουλος, 2012).



Σχήμα Ε.5.2.α: Χωνευτής με σταθερή θολωτή οροφή (Οικονομόπουλος, 2012).



Σχήμα Ε.5.2.β: Χωνευτής με σταθερή επίπεδη οροφή (Οικονομόπουλος, 2012).



Σχήμα Ε.5.2.γ: Χωνευτές με κινητή οροφή (Οικονομόπουλος, 2012).

ΤΜΗΜΑ ΣΤ: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στην παρούσα διπλωματική θα παρουσιασθούν προσομοιωμένα με βάση το μοντέλο ADM1 τα εξής πρωτόκολλα:

- Το πρωτόκολλο που προκύπτει από τα δεδομένα που δίνουν οι *Rosen & Jeppsson* (2006). Τα δεδομένα φαίνονται στον αντίστοιχο πίνακα στο **Τμήμα Ζ (Κεφάλαιο Ζ.1)** και οι συντελεστές που χρησιμοποιούνται βρίσκονται στους **Πίνακες Α.6.1 και Α.6.2** της εργασίας. Η παρουσίαση θα γίνει στο **Κεφάλαιο ΣΤ.1**.

- Τα πρωτόκολλα που προκύπτουν από την εργασία των *Boubaker F.* και *Ridha B.C.* (2009) και παρουσιάζεται στο **Τμήμα Β** και ειδικότερα στα **Κεφάλαια Β.3 και Β.4** της εργασίας. Τα δεδομένα εισόδου και εξόδου βρίσκονται στους **Πίνακες Β.4.1 και Β.4.2**. Οι έξι περιπτώσεις σχετικά με την είσοδο των υγρών αποβλήτων και τον υδραυλικό χρόνο παραμονής είναι αυτές που αναφέρονται στα **Διαγράμματα Β.4.1 έως Β.4.6**. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσής μας κάθε φορά θα συγκριθούν με τα διαγράμματα αυτά και θα σχολιασθούν τυχόν ομοιότητες ή διαφορές. Η παρουσίαση θα γίνει στο **Κεφάλαιο ΣΤ.2**, στην αρχή του οποίου θα αναφερθούν και οι παραδοχές οι οποίες ελήφθησαν υπόψη. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε εδώ ότι το pH δεν θεωρήθηκε άγνωστη μεταβλητή, αλλά θεωρήσαμε ότι μεταβάλλεται όπως και στο πείραμα που περιγράφεται στο **Κεφάλαιο Β.3**. Στις τέσσερις **Παραγράφους** του κεφαλαίου αυτού θα περιγραφούν 4 διαφορετικά σενάρια:

- ΣΤ.2.1: Προσομοίωση με τα δεδομένα των **Πινάκων Β.4.1 και Β.4.2** για την είσοδο. Οι συντελεστές ελήφθησαν από τους **Πίνακες Β.4.3 και Β.4.4**, που δίνουν τις τροποποιήσεις που έκαναν οι *Boubaker F.* και *Ridha B.C.*. Για όπου δεν έχουμε τιμές, τις λαμβάνουμε από τους **Πίνακες Α.6.1 και Α.6.2** του ADM1. Το pH θεωρήθηκε ότι μεταβάλλεται γραμμικά κατά τις πρώτες ημέρες και ύστερα παραμένει σταθερό.

- ΣΤ.2.2: Τα δεδομένα ελήφθησαν από τους **Πίνακες Β.4.1 και Β.4.2**. Οι συντελεστές ελήφθησαν από το μοντέλο του Siegrist και τον **Πίνακα Γ.4**. Θεωρήσαμε ίδιες τιμές των σταθερών για τα ενδιάμεσα οξέα (προπιονικό, βουτυρικό και πεντανοϊκό), αφού το μοντέλο αυτό λαμβάνει υπόψη μόνο το προπιονικό οξύ. Για τις ουσίες που προστίθενται από την επέκταση του μοντέλου, πήραμε τις τιμές των **Πινάκων Β.4.3 και Β.4.4**. Για το pH θεωρήθηκε η γραμμική μεταβολή της προηγούμενης περίπτωσης.

- ΣΤ.2.3: Τα δεδομένα ελήφθησαν από τους **Πίνακες Β.4.1 και Β.4.2** αλλά στην περίπτωση αυτή θεωρήσαμε ότι δεν λαμβάνονται υπόψη οι φαινολικές ενώσεις και το βενζοϊκό οξύ. Για τις σταθερές, θεωρήσαμε ότι ισχύουν οι τιμές που δίνονται από το πρωτότυπο μοντέλο ADM1, που δίνονται από τους **Πίνακες Α.6.1 και Α.6.2**. Το pH μεταβάλλεται και εδώ όπως στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις.

- ΣΤ.2.4: Στην περίπτωση αυτή, η προσομοίωση έγινε με βάση τα δεδομένα των **Πινάκων Β.4.1 και Β.4.2**. Οι συντελεστές ελήφθησαν από τους **Πίνακες Β.4.3 και Β.4.4**, ενώ οι υπόλοιπες τιμές ελήφθησαν από τους **Πίνακες Α.6.1 και Α.6.2**. Το pH θεωρήθηκε ότι μεταβάλλεται παρόμοια με τα **Διαγράμματα Β.4.1 έως Β.4.6**, και για την προσομοίωση αυτής της μεταβολής χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των σειρών Fourier, έπειτα από μια ακριβέστερη γραμμική προσομοίωση του pH συναρτήσει του χρόνου.

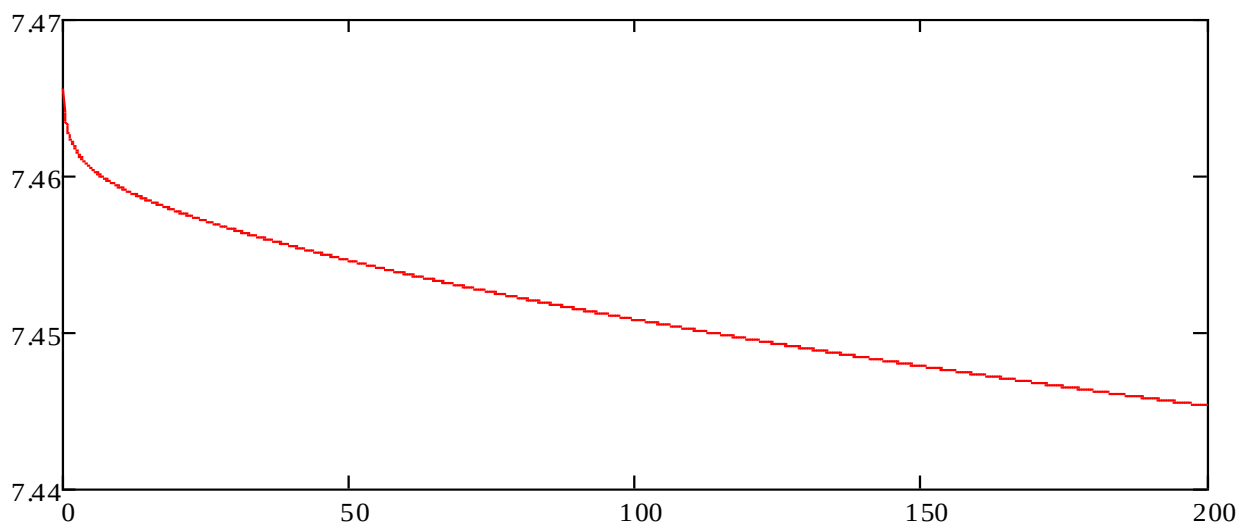
- Τα πρωτόκολλα που προκύπτουν από την εργασία των *Boubaker F.* και *Ridha B.C.* (2008) και παρουσιάζεται στο **Κεφάλαιο B.5** της εργασίας. Τα δεδομένα εισόδου και εξόδου βρίσκονται στους **Πίνακες B.5.1** και **B.5.2**. Οι έξι περιπτώσεις σχετικά με την είσοδο των υγρών αποβλήτων και τον υδραυλικό χρόνο παραμονής είναι αυτές που αναφέρονται στα **Διαγράμματα B.5.1** έως **B.5.3**. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης αυτής θα παρουσιασθούν στο **Κεφάλαιο ΣΤ.3** και θα συγκριθούν με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τα διαγράμματα αυτά, καθώς και με αυτά της προσομοίωσης ενός από τα προηγούμενα πειράματα των ερευνητών αυτών (που παρουσιάζεται αρχικά στην **Παράγραφο ΣΤ.2.3**), στο οποίο είχε και σε εκείνη την περίπτωση η ύπαρξη των φαινολικών ουσιών. Η παρουσίαση θα γίνει στο **Κεφάλαιο ΣΤ.3**, στην αρχή του οποίου θα αναφερθούν και οι παραδοχές οι οποίες ελήφθησαν υπόψη. Όπως και στις περιπτώσεις των **Παραγράφων ΣΤ.2.1, ΣΤ.2.2 και ΣΤ.2.3**, το pH δεν θεωρήθηκε άγνωστη μεταβλητή, αλλά θεωρήσαμε ότι μεταβάλλεται με έναν τρόπο παρόμοιο με αυτόν που προκύπτει από το πείραμα που περιγράφεται στο **Κεφάλαιο B.5**.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΣΤ.1: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ROSEN & JEPSSON (2006)

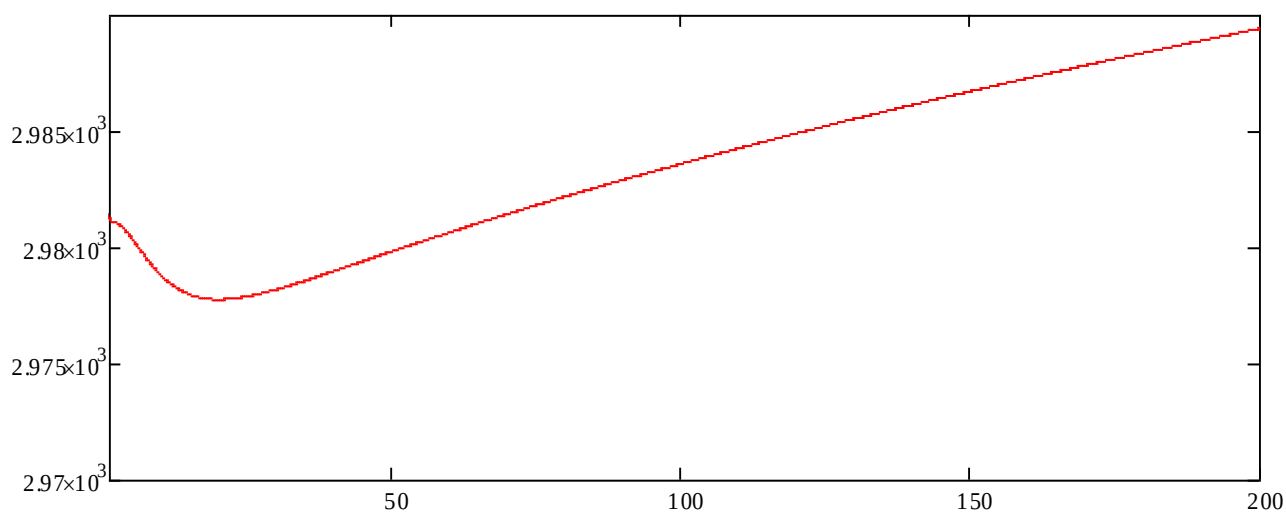
Θα αναφερθούν πρώτα κάποια στοιχεία για την προσομοιωμένη διεργασία:

- Θεωρήθηκε ότι πραγματοποιείται σε μεσοφιλική θερμοκρασία, 35° C
- Ο όγκος του υγρού στο χωνευτή (V_{liq}) θεωρήθηκε ίσος με 3400 m³ και ο αντίστοιχος όγκος του αερίου (V_{gas}) θεωρήθηκε ίσος με 300 m³.
- Η παροχή εισόδου στο χωνευτή θεωρήθηκε ίση με 170 m³ ανά ημέρα.
- Από αυτά προκύπτει ότι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής HRT (που ταυτίζεται με τον χρόνο κατακράτησης στερεών SRT είναι ίσος με 20 ημέρες.

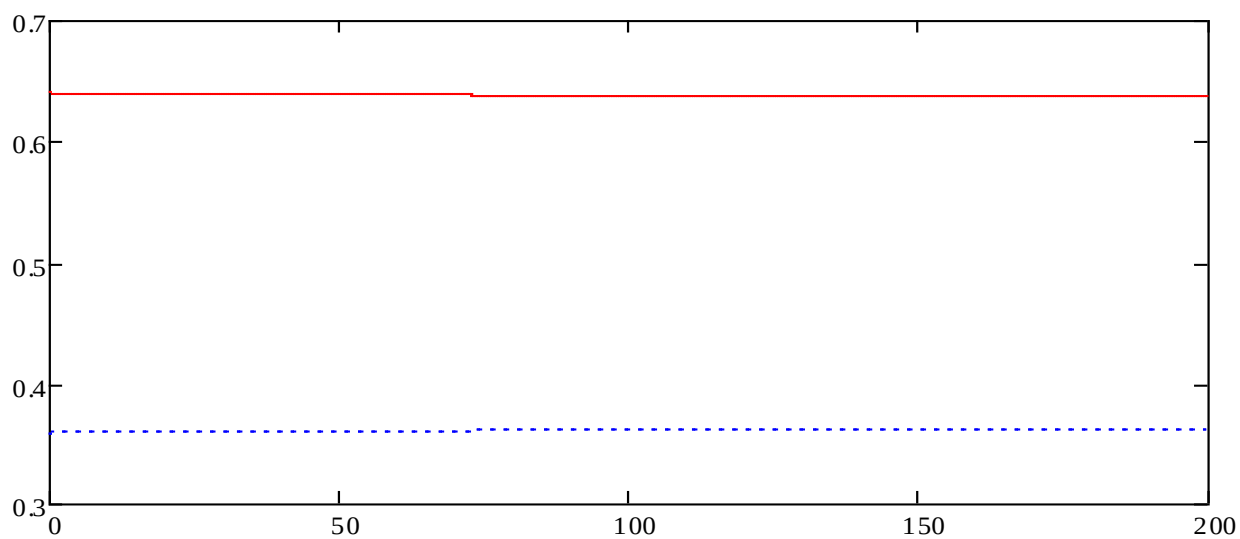
Τα αποτελέσματα που προκύπτουν σχετικά με το pH, την παροχή του βιοαερίου και την αναλογία του μεθανίου προς το διοξείδιο του άνθρακα φαίνονται στα Σχήματα **ΣΤ.1.α έως ΣΤ.1.γ**. Το pH μεταβάλλεται μεταξύ των τιμών 7.465 και 7.445. Το βιοαέριο που παράγεται ημερησίως είναι ίσο με 2990 m³ την τελευταία ημέρα. Προφανώς, δεν μπορεί να γίνει σύγκριση της παραγόμενης ποσότητας με την αντίστοιχη ποσότητα του βιοαερίου που παράγεται στις επόμενες προσομοιώσεις, λόγω της πολύ μεγάλης διαφοράς των όγκων των χωνευτών. Τα μεγέθη που μπορούν να συγκριθούν είναι το κλάσμα του μεθανίου στο βιοαέριο σε κάθε περίπτωση. Στη προσομοίωση των Rosen & Jerpsson (2006), η αναλογία μεταξύ CH₄ και CO₂ είναι σταθερή και ίση με 64%-36%.



Διάγραμμα ΣΤ.1.α: Μεταβολή του pH συναρτήσει του χρόνου (ημέρες).



Διάγραμμα ΣΤ.1.β: Μεταβολή του παραγόμενου βιοαερίου ($m^3/ημέρα$) συναρτήσει του χρόνου (ημέρες).



Διάγραμμα ΣΤ.1.γ: Αναλογία μεταξύ CH_4 (κόκκινο χρώμα) και CO_2 (μπλε χρώμα) στο παραγόμενο βιοαέριο συναρτήσει του χρόνου (ημέρες).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΣΤ.2: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΤΩΝ BOUBAKER F. ΚΑΙ RIDHA B.C. (2009)

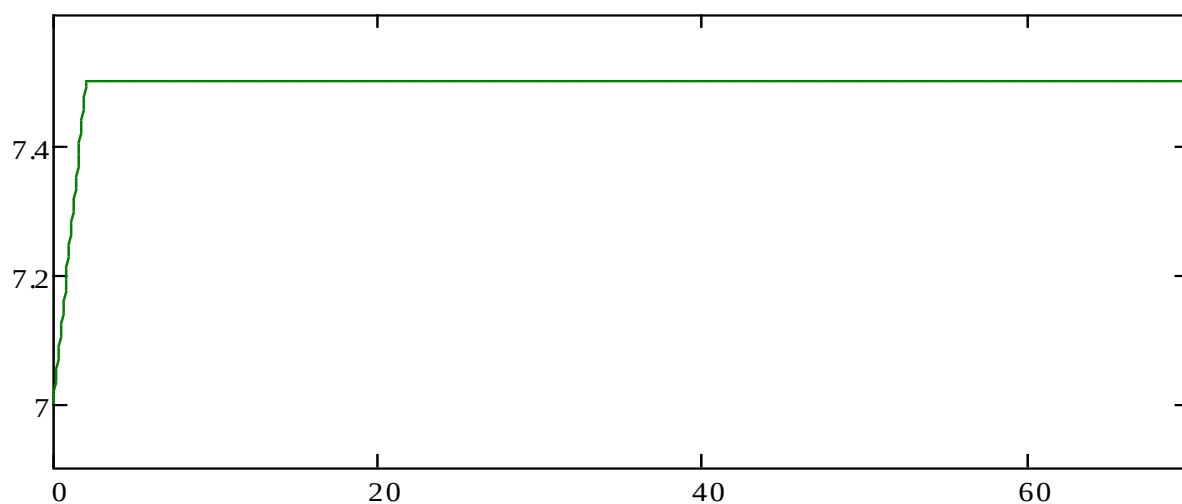
Πριν παρουσιασθούν τα αποτελέσματα για την κάθε περίπτωση, θα αναφερθούν κάποιες παραδοχές που έγιναν κατά την προσομοίωση της διεργασίας:

- Ο χωνευτής στον οποίον πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα σύμφωνα με την εργασία των *Boubaker F.* και *Ridha B.C.* είχε όγκο 22L. Θεωρήθηκε ότι τα 22 L αποτελούν τον ενεργό όγκο του χωνευτή (V_{liq}) και θεωρήσαμε και 2.2 L (ίση με το 1/10 της τιμής του νεκρού όγκου) που αντιστοιχούν στον όγκο για το αέριο (V_{gas}). Αυτό έγινε για να κρατηθεί μια αντίστοιχη αναλογία με αυτήν που προτάθηκε από τους *Rosen & Jerppsson*, όπου ο όγκος για το αέριο ήταν σχεδόν το ένα δέκατο αυτού για το υγρό. Υπενθυμίζουμε ότι στην προσομοίωση των *Rosen & Jerppsson*, $V_{liq}=3400 \text{ m}^3$ και $V_{gas}=300 \text{ m}^3$.
- Θεωρήθηκε ότι στην είσοδο, οι συγκεντρώσεις της βιομάζας είναι μηδενικές.
- Θεωρήθηκε ότι τα στερεά απόβλητα των ελαιοτριβείων (OMSW) περιέχουν σωματιδιακή και όχι διαλυτή οργανική ύλη. Η λιγνίνη η οποία αναφέρεται στην εργασία ελήφθη υπόψη ως υπόστρωμα.
- Θεωρήθηκε ότι τα οξέα (οξικό, προπιονικό, πεντανοϊκό και βουτυρικό) στην έξοδο είχαν σχεδόν την ίδια συγκέντρωση με τις αντίστοιχες ιοντικές τους μορφές (99%). Δηλαδή, για την έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, $S_{ac-}/S_{ac}=S_{pro-}/S_{pro}=S_{bu-}/S_{bu}=S_{va-}/S_{va}=0.99$. Για την είσοδο, η αντίστοιχη αναλογία θεωρήθηκε ότι είναι ίση με 0.1 (10%).
- Για τη συγκέντρωση της βιομάζας στην έξοδο τη στιγμή $t=0$ δόθηκαν πολύ μικρές τιμές, το άθροισμα των οποίων δεν ξεπέρασε τα 2.0 gCOD/L, με εισροή υγρών αποβλήτων ίση με 80 gCOD/L. Το όριο αυτό μεταβλήθηκε αναλογικά για τις προσομοιώσεις με μικρότερες συγκεντρώσεις, 56 και 24 gCOD/L.
- Τα δεδομένα εισόδου και εξόδου τη χρονική στιγμή 0 δίνονται από τους ερευνητές για εισροή OMW ίση με 80 gCOD/L. Σε περιπτώσεις μικρότερων συγκεντρώσεων, οι επιμέρους συγκεντρώσεις μεταβλήθηκαν αναλογικά. Το ίδιο έγινε και για την έξοδο για $t=0$, αφού όμως ελήφθη υπόψη και η είσοδος των στερεών αποβλήτων (OMSW), η οποία παρέμεινε σταθερή κάθε φορά. Η αναλογία αυτή δεν εφαρμόστηκε στην περίπτωση των ανιόντων, των κατιόντων και της αλκαλικότητας, αφού το pH θεωρήθηκε γνωστό, οπότε οι συγκεντρώσεις των ανιόντων και των κατιόντων δεν επηρέασαν τα αποτελέσματα.
- Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η διεργασία θεωρήθηκε ότι είναι ίση με 37 °C, αφού και πειραματικά πραγματοποιήθηκε μεσοφιλική και όχι θερμοφιλική χώνευση.

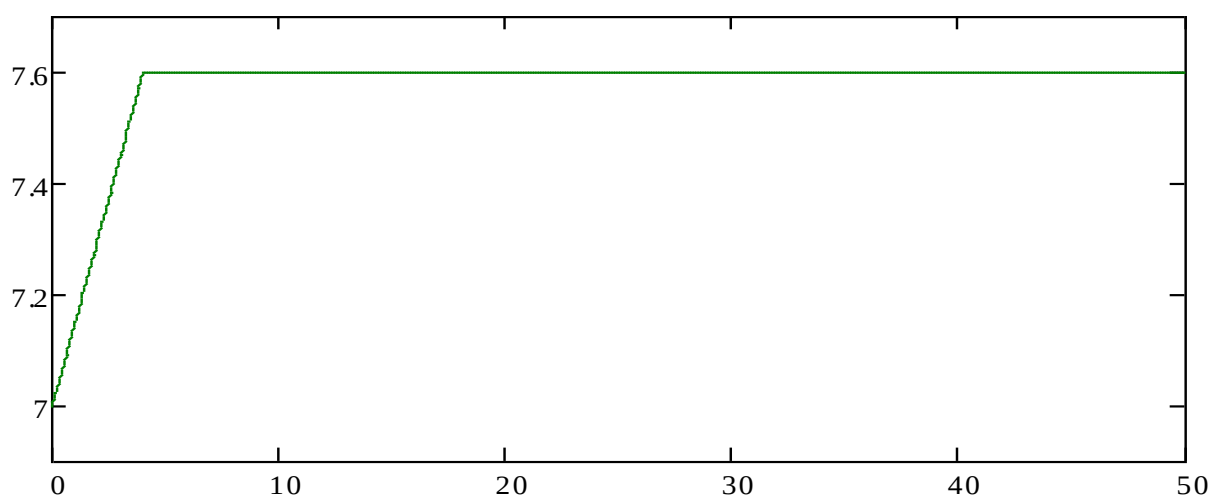
Η γραμμική μεταβολή του pH η οποία υποτέθηκε για τα αποτελέσματα που θα παρουσιασθούν στις **Παραγράφους ΣΤ.2.1, ΣΤ.2.2 και ΣΤ.2.3** αποτελεί μια προσομοίωση της μεταβολής του pH που φαίνεται στα **Διαγράμματα Β.4.1 έως Β.4.6**. Σε όλες τις περιπτώσεις θεωρήσαμε ότι το pH στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$ είναι ίσο με 7.0.

- Για $\text{TCOD}=56 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=36$ ημέρες (**Διάγραμμα B.4.1, Περίπτωση α**): Η τιμή του pH μεταβάλλεται γραμμικά έως την 2^η ημέρα, όπου και παίρνει την τιμή 7.5. Από εκεί και έπειτα, θεωρούμε ότι παραμένει σταθερό.
- Για $\text{TCOD}=56 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=24$ ημέρες (**Διάγραμμα B.4.2, Περίπτωση β**): Το pH μεταβάλλεται γραμμικά έως την 4^η ημέρα, όπου και παίρνει την τιμή 7.6, η οποία διατηρείται σταθερή από εκεί και έπειτα.
- Για $\text{TCOD}=24 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=24$ ημέρες (**Διάγραμμα B.4.3, Περίπτωση γ**): Η τιμή του pH μεταβάλλεται γραμμικά έως την 2^η ημέρα, όπου και παίρνει την τιμή 7.35. Από εκεί και έπειτα, θεωρούμε ότι παραμένει σταθερό.
- Για $\text{TCOD}=24 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=12$ ημέρες (**Διάγραμμα B.4.4, Περίπτωση δ**): Η τιμή του pH μεταβάλλεται γραμμικά έως την 3^η ημέρα, όπου και παίρνει την τιμή 7.4. Από εκεί και μετά, παραμένει σταθερό.
- Για $\text{TCOD}=80 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=36$ ημέρες (**Διάγραμμα B.4.5, Περίπτωση ε**): Η τιμή του pH μεταβάλλεται γραμμικά έως την 3^η ημέρα, όπου και παίρνει την τιμή 7.65, η οποία διατηρείται σταθερή από εκεί και έπειτα.
- Για $\text{TCOD}=80 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=24$ ημέρες (**Διάγραμμα B.4.6, Περίπτωση στ**): Η τιμή του pH μεταβάλλεται γραμμικά έως την 4^η ημέρα, όπου και παίρνει την τιμή 7.7. Από εκεί και έπειτα, θεωρούμε ότι παραμένει σταθερό.

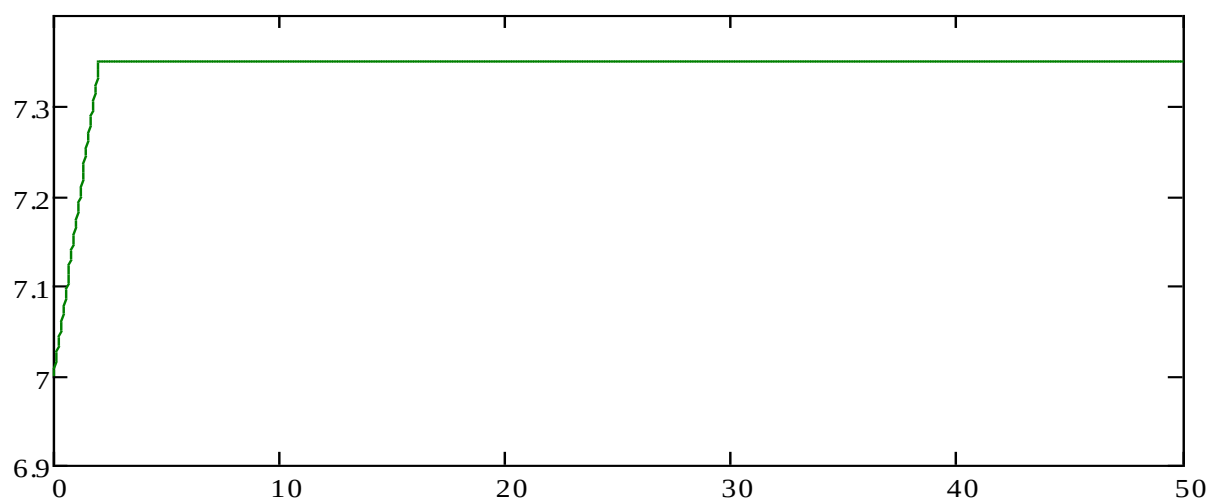
Οι μεταβολές αυτές φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα, **ΣΤ.2.1.α έως ΣΤ.1.στ** (ο χρόνος μετράται σε ημέρες).



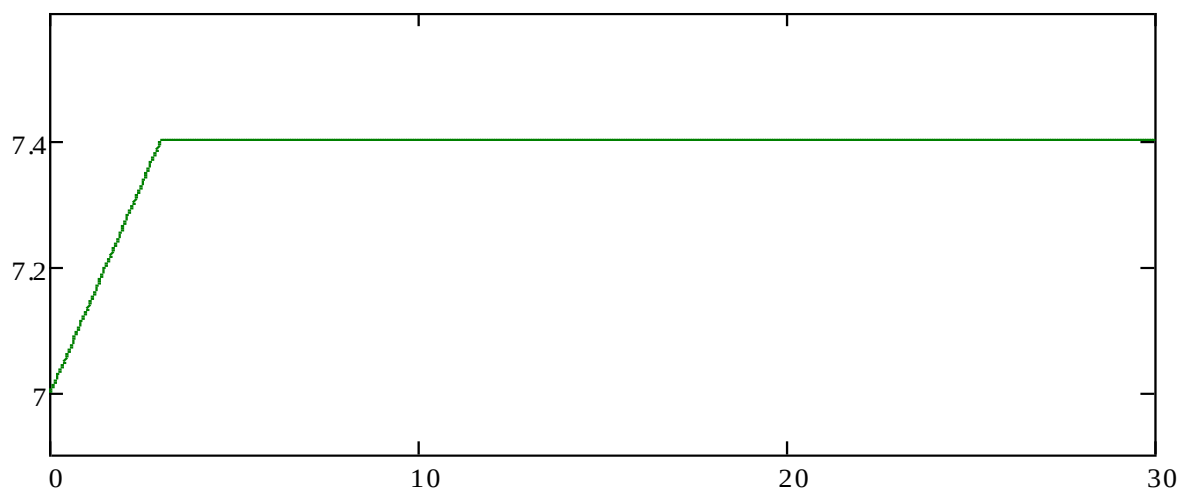
Διάγραμμα ΣΤ.2.1α: Γραμμική μεταβολή του pH για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες.



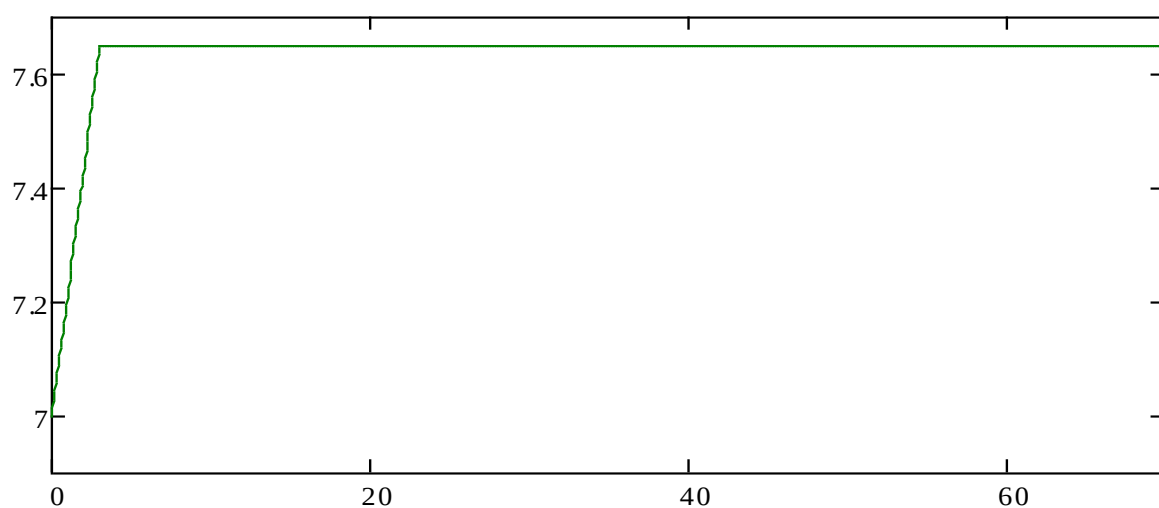
Διάγραμμα ΣΤ.2.1β: Γραμμική μεταβολή του pH για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες.



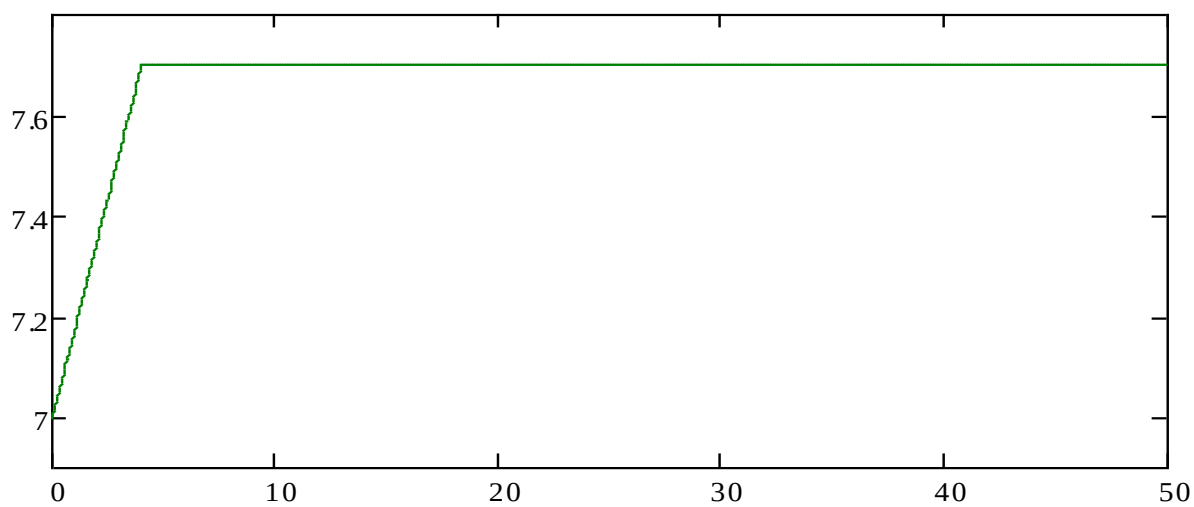
Διάγραμμα ΣΤ.2.1γ: Γραμμική μεταβολή του pH για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες.



Διάγραμμα ΣΤ.2.1.δ: Γραμμική μεταβολή του pH για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες.



Διάγραμμα ΣΤ.2.1.ε: Γραμμική μεταβολή του pH για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες.



Διάγραμμα ΣΤ.2.1.στ: Γραμμική μεταβολή του pH για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες.

ΣΤ.2.1: ΔΕΔΟΜΕΝΑ BOUBAKER ΚΑΙ ADM1 ΜΕ ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ pH

Σε γενικές γραμμές, η συγκέντρωση των διαλυτών φαινολών προσομοιώνεται αρκετά καλά, ενώ σε κάποιες από τις περιπτώσεις η παροχή του αερίου προσομοιώθηκε με μεγάλη ακρίβεια και σε κάποιες άλλες (σε αυτές με μεγαλύτερη εισροή) με λίγο μικρότερη. Για τη σύσταση του αερίου σε όλες τις περιπτώσεις το κλάσμα του μεθανίου έχει τιμές γύρω στο 65%, ή και μεγαλύτερες, που μπορεί σε κάποιες προσομοιώσεις, είτε σε αυτήν την παράγραφο είτε σε κάποια από τις επόμενες, να φθάσουν και το 75%. Γενικά, το κλάσμα του μεθανίου στο αέριο στις προσομοιώσεις αυτές είναι χαμηλότερο από ό,τι στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι όπως και στα αντίστοιχα διαγράμματα των πειραμάτων (**B.4.1 έως B.4.6**) η αρχική απότομη αύξηση της τιμής του pH συνοδευόταν πάντα από μια απότομη αύξηση του κλάσματος του μεθανίου στο βιοαέριο (όπου ο λόγος CH_4/CO_2 παίρνει την μέγιστη τιμή του) και κάποιες φορές από μία μικρή πτώση της ποσότητας του παραγόμενου βιοαερίου. Μετά τη σταθεροποίηση της τιμής του pH, αυξάνεται η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου και μειώνεται το κλάσμα του μεθανίου σε αυτό. Τέλος, σε όλες τις περιπτώσεις, είχαμε στιγμιαίες συσσωρεύσεις των μονοσακχαριτών, των αμινοξέων, των LCFA, του πεντανοϊκού, του βουτυρικού και του προπιονικού ιόντος (και των αντίστοιχων οξέων), ενώ η συγκέντρωση του οξικού οξέος αυξανόταν συνεχώς, χωρίς όμως να φθάσει σε τιμές που μπορούν να παρεμποδίσουν τη διεργασία.

- Για την περίπτωση όπου $\text{TCOD}=56 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=36$ ημέρες, η ποσότητα των διαλυτών φαινολών έφθασε την τιμή των 5.6 gCOD/L. Το παραγόμενο βιοαέριο ακολουθεί το διάγραμμα που προκύπτει από το πείραμα, αλλά παρουσιάζει μια πτώση τις τελευταίες μέρες της τάξης του 0.5 L/ημέρα. Η τελική τιμή της έχει μια τιμή γύρω στα 10 L/ημέρα. Τέλος, ο λόγος της ποσότητας του μεθανίου προς την ποσότητα του CO_2 παίρνει τη μέγιστη τιμή του όταν η τιμή του pH σταθεροποιείται και μετά ακολουθεί μια γρήγορη πτώση του κλάσματος του μεθανίου ως την 20^η ημέρα περίπου. Μετά το κλάσμα μειώνεται πιο αργά και το βιοαέριο στο τέλος αποτελείται περίπου από 65% CH_4 και 35% CO_2 . Εδώ μπορούμε να συγκρίνουμε την αναλογία αυτή με την αναλογία 75% CH_4 -35% CO_2 που φαίνεται ότι προέκυψε ως τελική στο πείραμα που πραγματοποιήθηκε, σύμφωνα με το **Διάγραμμα B.4.1**.

- Για τη δεύτερη περίπτωση της μεσαίας φόρτισης ($\text{TCOD}=56 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=24$ ημέρες), η τελική τιμή της συγκέντρωσης των φαινολών ήταν ίση με 5.9 gCOD/L. Η παραγόμενη ποσότητα του βιοαερίου προσομοιώθηκε καλά μέχρι περίπου την 20^η ημέρα, αλλά στη συνέχεια είχαμε μια μικρή μείωση, με αποτέλεσμα η τιμή της στο τέλος να είναι 15 L/ημέρα, ενώ η αντίστοιχη παροχή στο πείραμα και την προσομοίωσή ήταν ίση με 16.5-17 L/ημέρα. Ο λόγος της παροχής CH_4/CO_2 ακολουθεί την πορεία που περιγράφηκε και προηγουμένως και έχει ως τελική τιμή το 65%-35%.

- Για την πρώτη περίπτωση της χαμηλής φόρτισης ($\text{TCOD}=24 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=24$ ημέρες), η συγκέντρωση των διαλυτών φαινολών προσομοιώνει πολύ

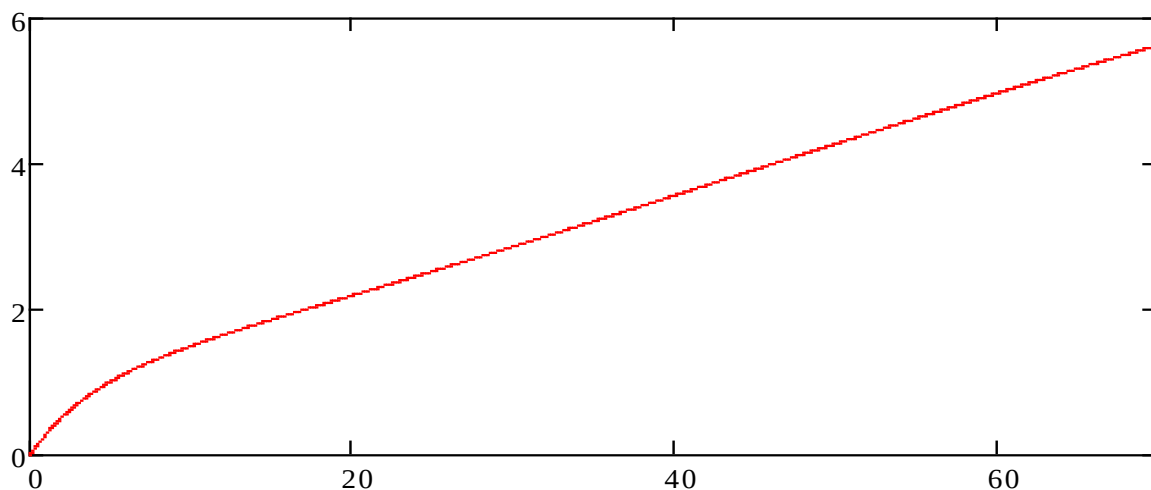
καλά τα πειραματικά δεδομένα. Η τελική τιμή της είναι ίση με 3.7 gCOD/L. Η προσομοίωση της παροχής του αερίου είναι πιο κοντά στα δεδομένα του πειράματος και όχι της προσομοίωσης των *Boubaker F.* και *Ridha B.C.*, αφού μετά τις πρώτες ημέρες δε σταθεροποιείται αλλά αυξάνεται με μικρή κλίση, φθάνοντας την τελευταία ημέρα τα 9 L/ημέρα. Τέλος, το κλάσμα του μεθανίου είναι μεγαλύτερο στην προσομοίωση αυτή, καθώς την τελευταία μέρα είναι ίσο με 72%, με λιγότερο απότομη μείωση της ποσότητας του CH₄.

- Για την περίπτωση που έχουμε TCOD=24 gCOD/L και HRT=12 ημέρες, η συγκέντρωση των φαινολών φθάνει την τελική τιμή των 4.7 gCOD/L. Η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου προσομοιώνεται αρκετά καλά. Η σταθεροποίηση του pH προκαλεί μια απότομη μείωση στην παροχή του αερίου. Όμως, η παροχή αυξάνεται με μικρή κλίση και σταθεροποιείται στα 15 L/ημέρα, όπως και στην εργασία των *Boubaker F.* και *Ridha B.C.* (2009). Όσον αφορά την αναλογία μεταξύ CH₄/CO₂, ξεκινά με μια απότομη αύξηση και στη συνέχεια με μια μείωση, μεγαλύτερη τις πρώτες ημέρες, για να πάρει μια τελική τιμή γύρω στο 70-71% CH₄ στο αέριο.

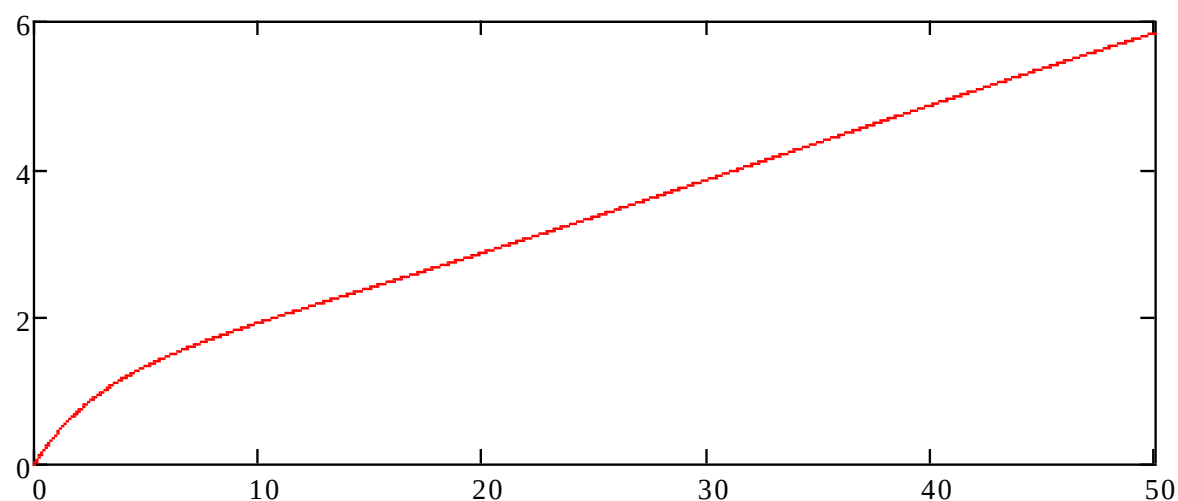
- Για την πρώτη περίπτωση μεγάλης φόρτισης, (TCOD=80 gCOD/L και HRT=36 ημέρες), η συγκέντρωση των διαλυτών φαινολών φθάνει την τιμή των 2 gCOD/L. Η παροχή του αερίου που προέκυψε πλησιάζει πιο πολύ τα πειραματικά δεδομένα, αφού στην αρχή ακολουθεί ανοδική πορεία, όμως στη συνέχεια ελαττώνεται και η τιμή της την τελευταία ημέρα είναι περίπου ίση με 14.5 L/ημέρα. Η αντίστοιχη πειραματική τιμή της εργασίας είναι ίση με 14 L/ημέρα, ενώ η προσομοίωση των *Boubaker* και *Ridha* βγάζει ως τελική τιμή τα 16-16.5 L/ημέρα. Τέλος, ο λόγος του μεθανίου προς το διοξείδιο του άνθρακα φθάνει στο τέλος σε μία τιμή γύρω στο 63%-37%.

- Στην δεύτερη περίπτωση (TCOD=80 gCOD/L, HRT=24 ημέρες), η τελική τιμή από την προσομοίωση της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών προκύπτει λίγο μεγαλύτερη από αυτή που φαίνεται στο **Διάγραμμα Β.4.6** και είναι ίση με 8.1 gCOD/L. Η παροχή του βιοαερίου δεν προσομοιώνεται πολύ καλά, αφού η αύξηση της παροχής του είναι μικρότερη και η τιμή του την τελευταία ημέρα είναι ίση με 20 L/ημέρα, σε σύγκριση με την εργασία των *Boubaker* και *Ridha* (2009), στην οποία το πειραματικό αποτέλεσμα της τελευταίας ημέρας είναι ίσο με 25 L/ημέρα και το αντίστοιχο της προσομοίωσης 22 L/ημέρα. Τέλος, ο λόγος CH₄/CO₂ στο βιοαέριο σταθεροποιείται στο 63%-37%.

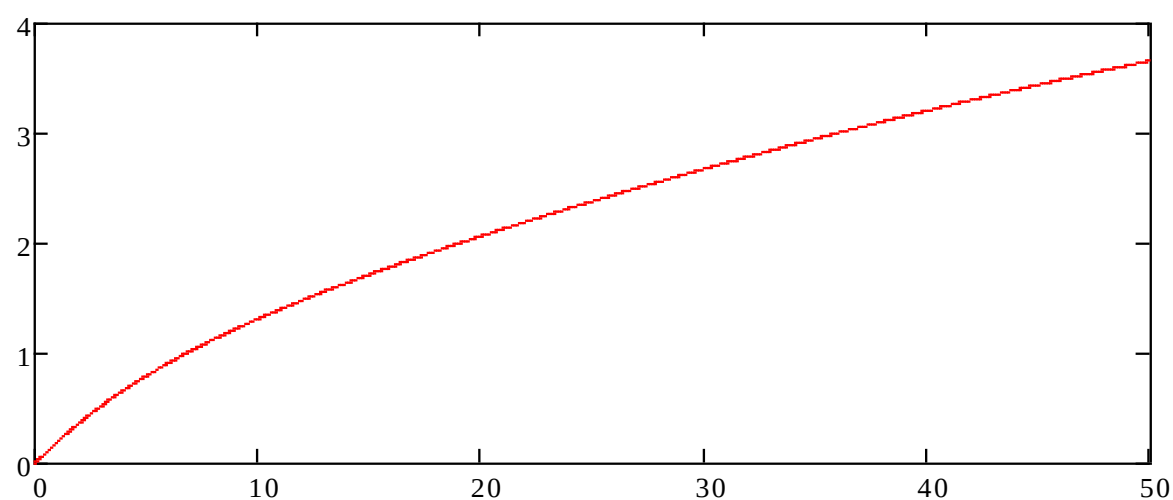
Όλα αυτά, φαίνονται στα παρακάτω Διαγράμματα. **Ο χρόνος στον οριζόντιο άξονα μετράται σε ημέρες, ενώ στα διαγράμματα για τη σύσταση του βιοαερίου, το μεθάνιο συμβολίζεται με κόκκινο χρώμα και το διοξείδιο του άνθρακα με μπλε:**



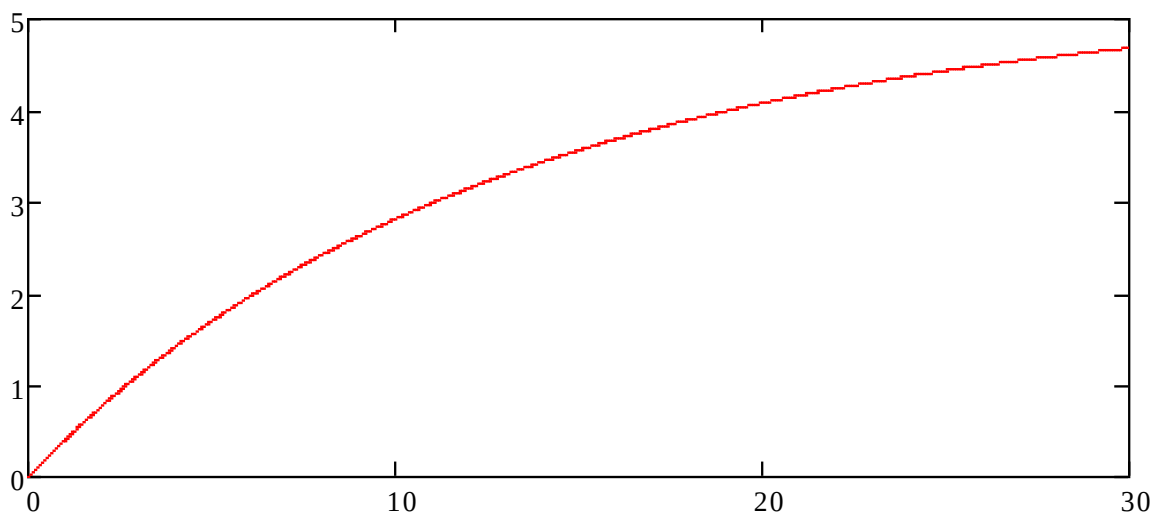
Διάγραμμα ΣΤ.2.2.1.α: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες.



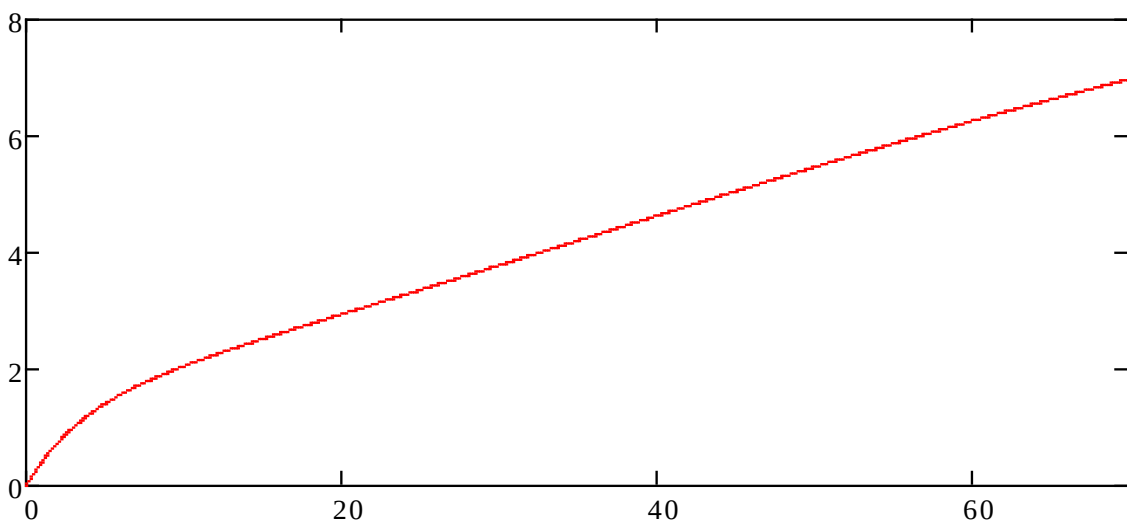
Διάγραμμα ΣΤ.2.2.1.β: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες.



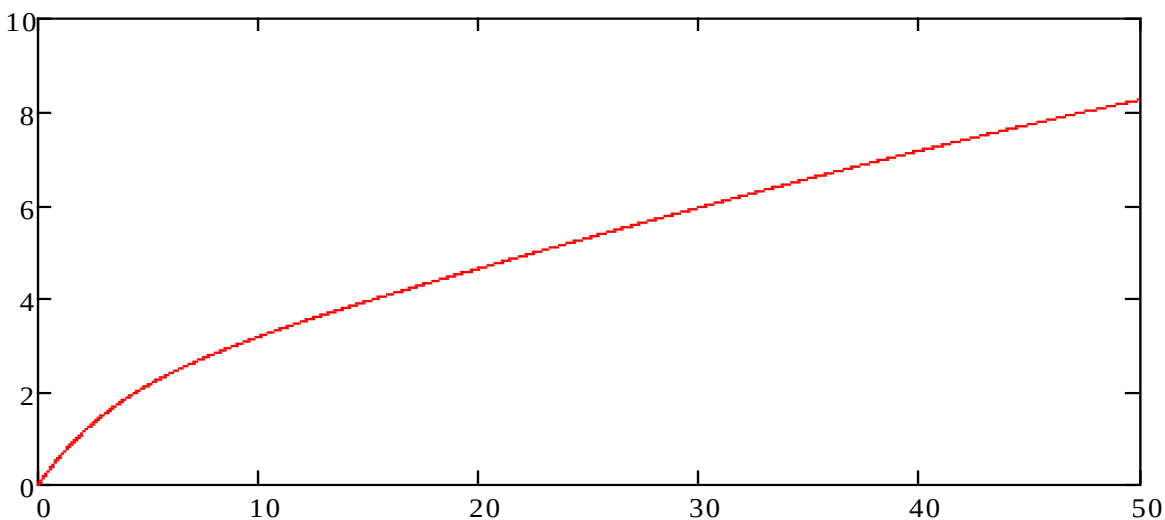
Διάγραμμα ΣΤ.2.2.1.γ: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες.



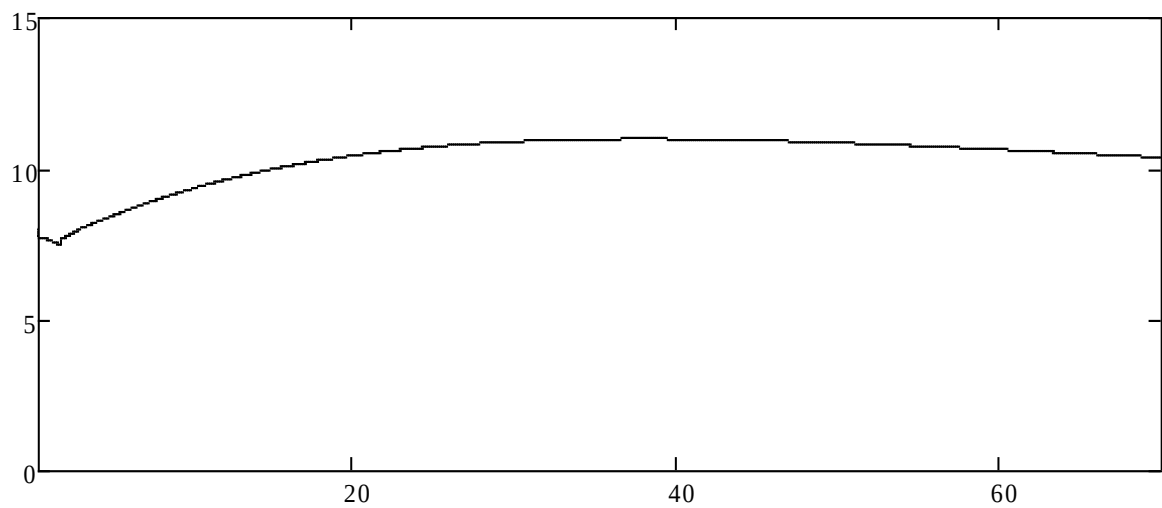
Διάγραμμα ΣΤ.2.2.1.δ: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες.



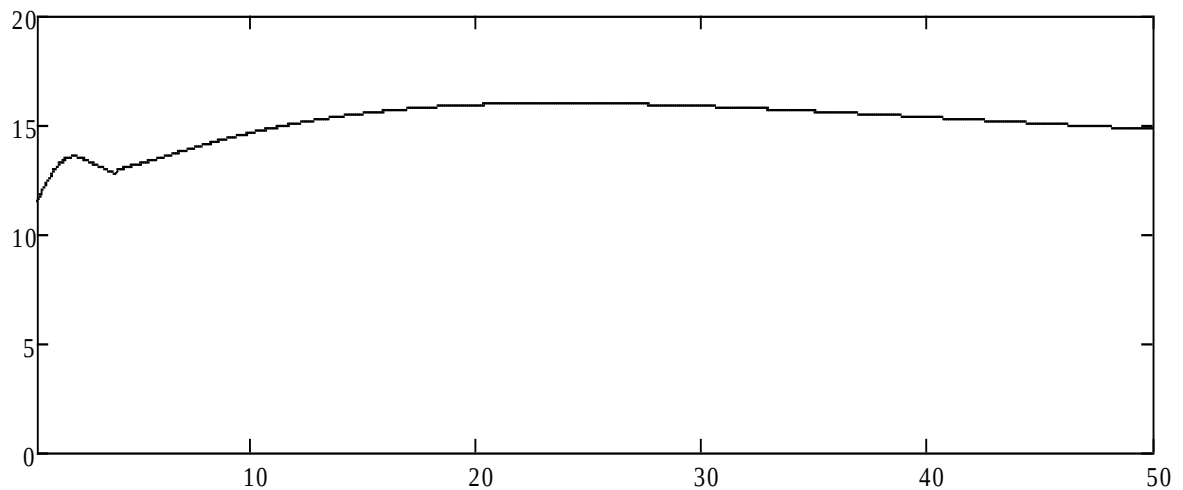
Διάγραμμα ΣΤ.2.2.1.ε: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες.



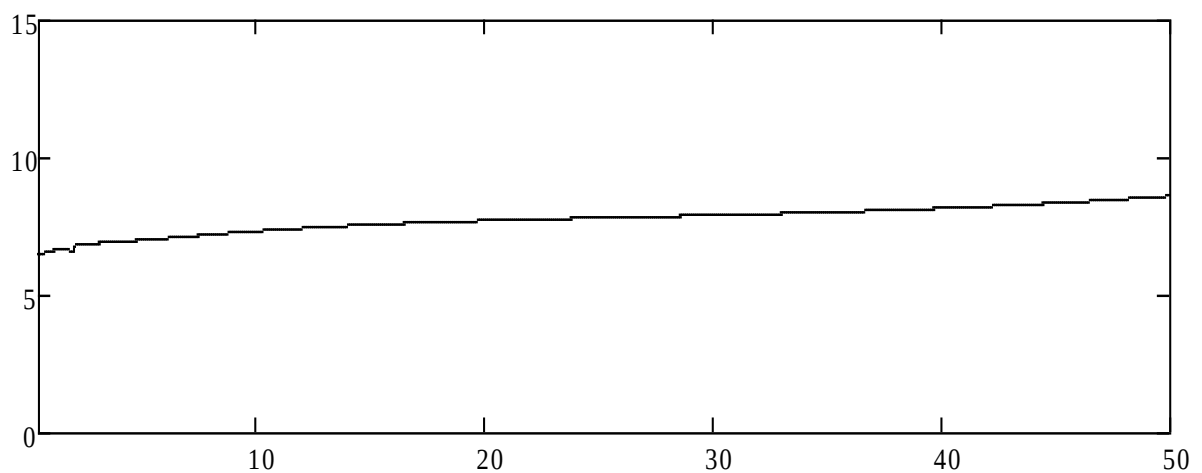
Διάγραμμα ΣΤ.2.2.1.στ: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες.



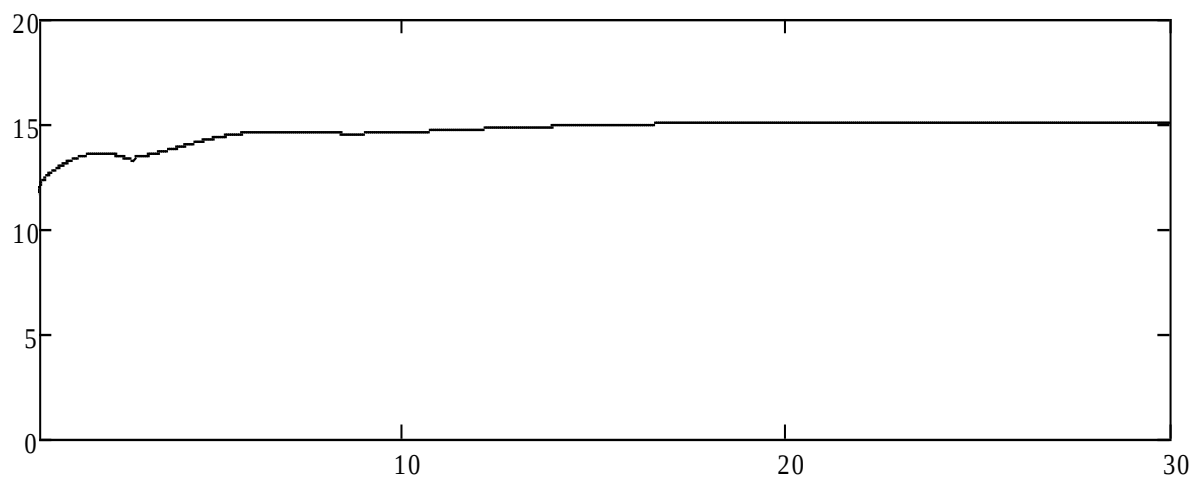
Διάγραμμα ΣΤ.2.2.2.α: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες.



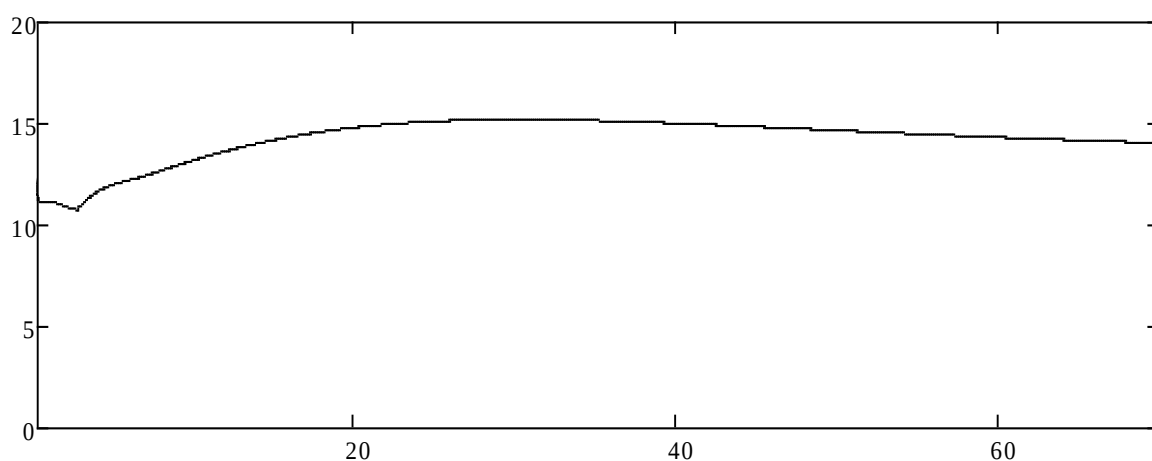
Διάγραμμα ΣΤ.2.2.2.β: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες.



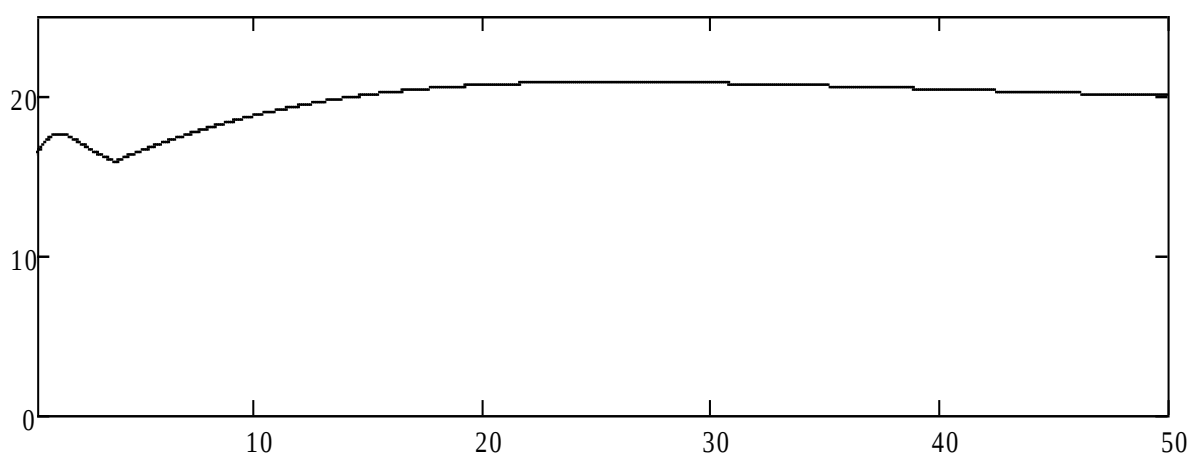
Διάγραμμα ΣΤ.2.2.2.γ: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες.



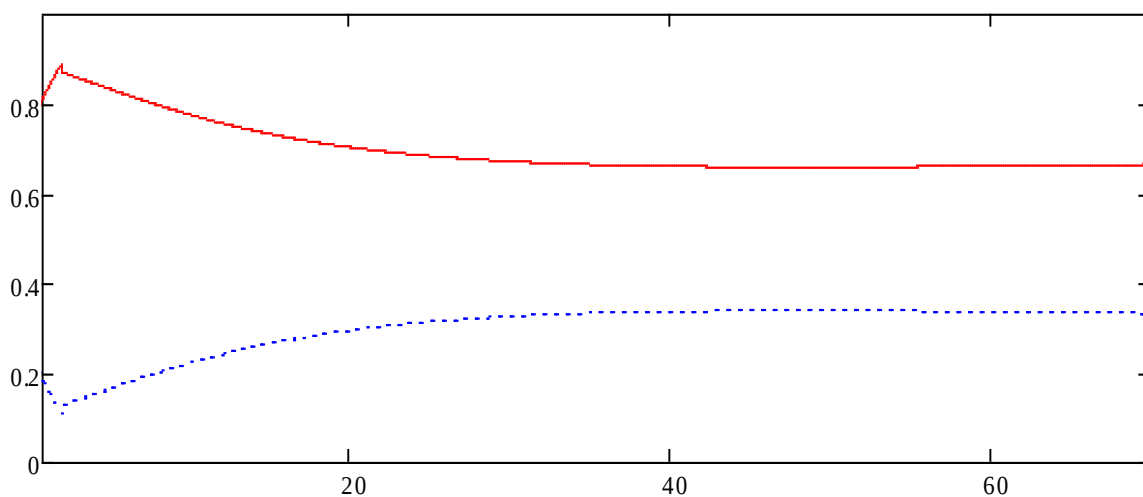
Διάγραμμα ΣΤ.2.2.2.δ: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες.



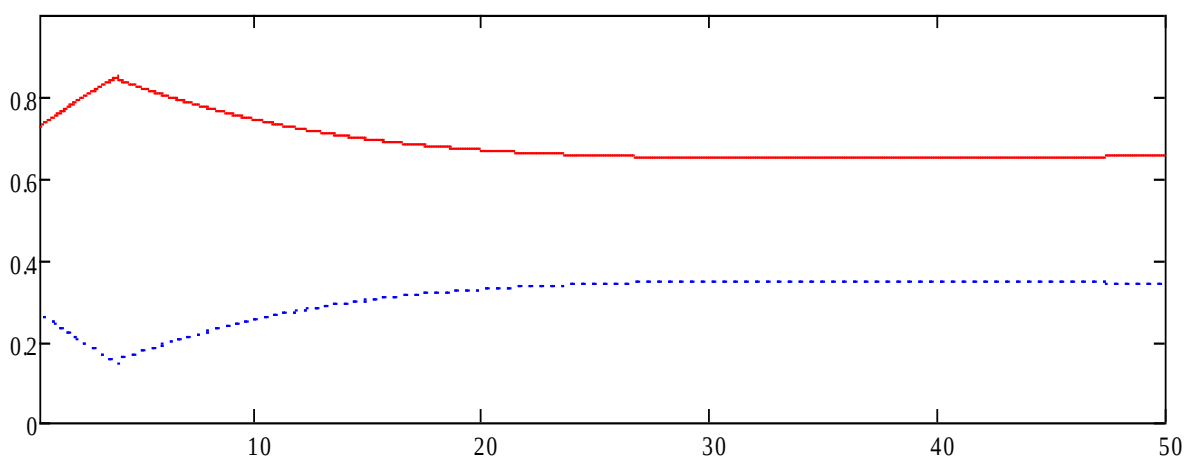
Διάγραμμα ΣΤ.2.2.2.ε: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες.



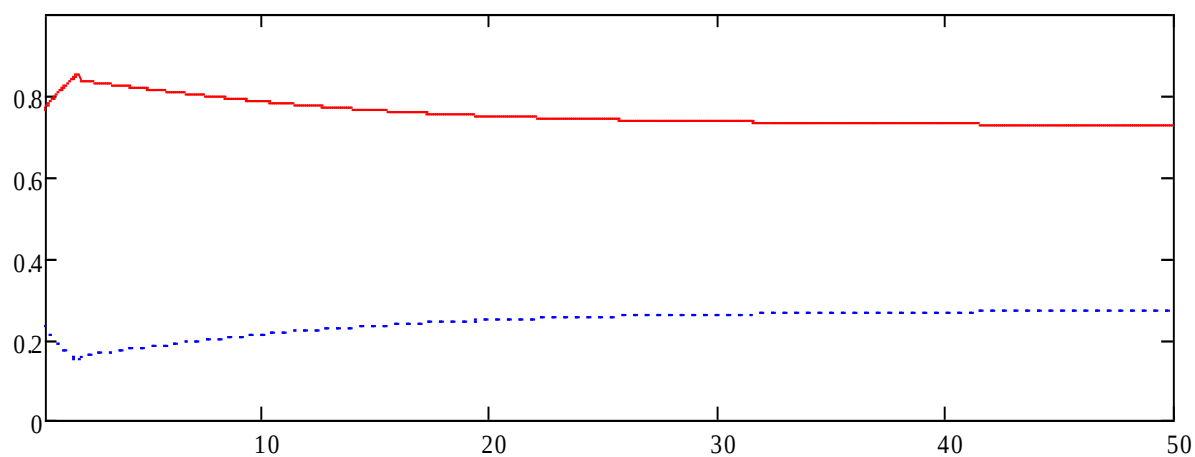
Διάγραμμα ΣΤ.2.2.2.στ: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες.



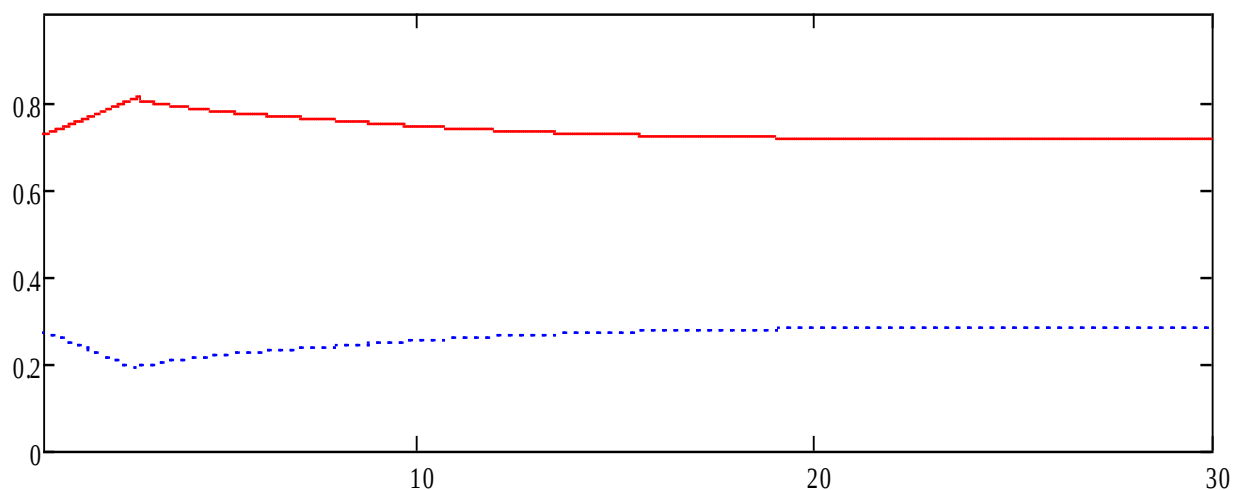
Διάγραμμα ΣΤ.2.2.3.α: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες.



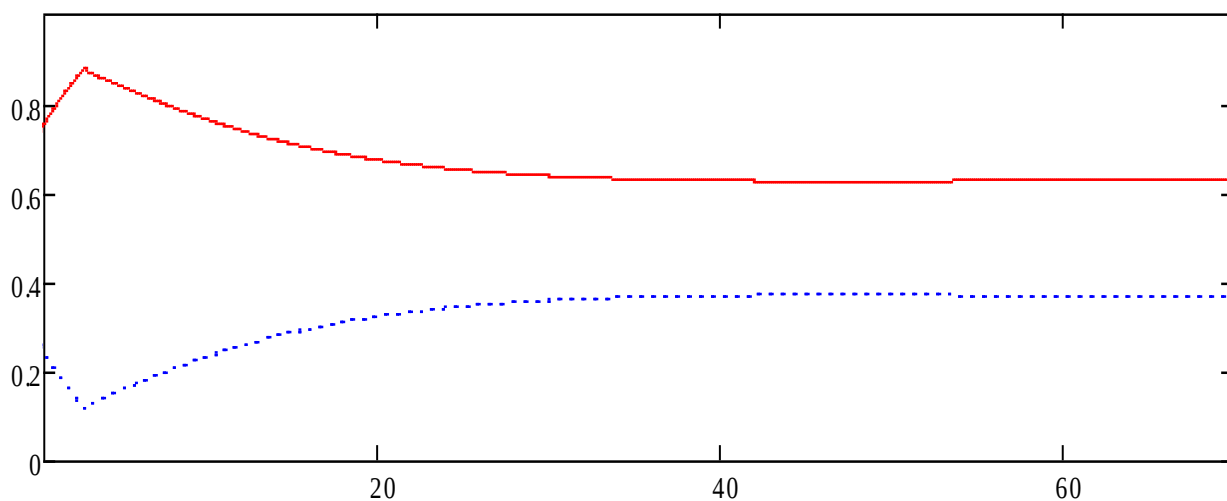
Διάγραμμα ΣΤ.2.2.3.β: Σύσταση συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες.



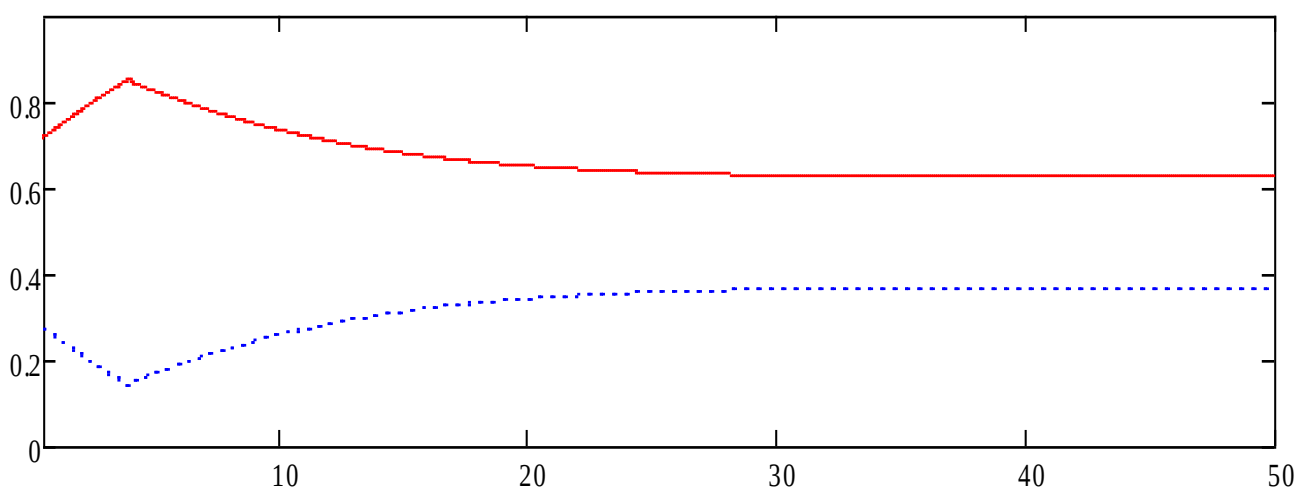
Διάγραμμα ΣΤ.2.2.3.γ: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες.



Διάγραμμα ΣΤ.2.2.3.δ: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες.



Διάγραμμα ΣΤ.2.2.3.ε: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες.



Διάγραμμα ΣΤ.2.2.3.στ: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες.

ΣΤ.2.2: ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΒΟΥΒΑΚΕΡ ΚΑΙ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ SIEGRIST, ΜΕ ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ p_H

Στην ομάδα αυτή των προσομοιώσεων, χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν και στην **Παράγραφο ΣΤ.2.1**, αλλά όπου ήταν δυνατό αντικαταστάθηκαν οι συντελεστές που προτείνονται ADM1 από εκείνους που προτείνονται από το μοντέλο του Siegrist. Για τους συντελεστές που δεν προτείνεται κάποια τιμή από τον Siegrist, διατηρήθηκε η τιμή που δίνεται από το ADM1. Ο στόχος ήταν να δούμε κατά πόσο προσομοιώνονται τα πειράματα των *Boubaker F.* και *Ridha B.C.* με τη χρήση φυσικοχημικών, βιοχημικών και κινητικών συντελεστών που προτείνονται από ένα άλλο μοντέλο, χωρίς να αντικατασταθούν οι εξισώσεις του εκτεταμένου ADM1. Σε γενικές γραμμές, δεν άλλαξε η τιμή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών σε σχέση με τις αντίστοιχες προσομοιώσεις της **Παραγράφου ΣΤ.2.1**. Υποθέσαμε και εδώ ότι ο λόγος της ποσότητας του CH_4 προς την αντίστοιχη του CO_2 στο αέριο έχει μια λογική τιμή, που είναι μεταξύ των 62%-38% και 72%-28%. Η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου για κάθε περίπτωση είναι μικρότερη από ότι στην **Παράγραφο ΣΤ.2.1**, όμως σταθεροποιείται από τις πρώτες ημέρες της διεργασίας στην τελική της τιμή. Τέλος, για μεγάλους χρόνους παραμονής, η ποσότητα του αερίου που παράγεται πλησιάζει περισσότερο τα αποτελέσματα της **Παραγράφου ΣΤ.2.1**.

- Για την περίπτωση όπου $TCOD=56$ gCOD/L και $HRT=36$ ημέρες, η ποσότητα των διαλυτών φαινολών έφθασε την τιμή των 5.6 gCOD/L. Το παραγόμενο βιοαέριο ακολουθεί την πορεία του αντίστοιχου διαγράμματος του πειράματος, και φθάνει τα 9.5 L/ημέρα στο τέλος. Τέλος, ο λόγος της ποσότητας του μεθανίου προς την ποσότητα του CO_2 φθάνει την τελευταία ημέρα μια τιμή γύρω στο 64%-36%, ακολουθώντας την ίδια πορεία με τα αντίστοιχα διαγράμματα της σύστασης του βιοαερίου στην προηγούμενη περίπτωση.

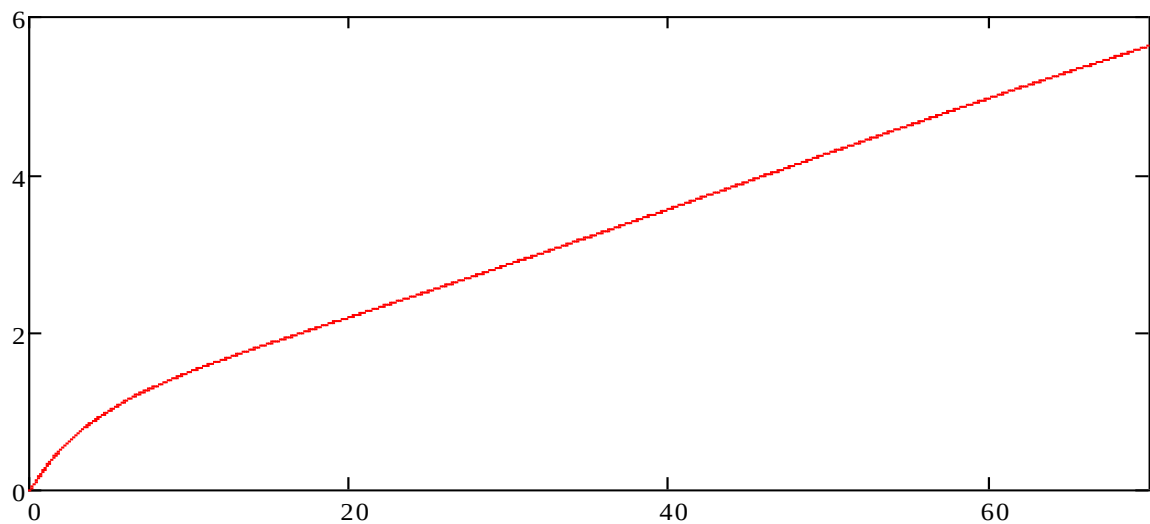
- Για τη δεύτερη περίπτωση της μεσαίας φόρτισης ($TCOD=56$ gCOD/L και $HRT=24$ ημέρες), η τελική τιμή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών ήταν ίση με 6.2 gCOD/L. Η παραγόμενη ποσότητα του βιοαερίου μειώθηκε σε σχέση με την αντίστοιχη περίπτωση της **Παραγράφου ΣΤ.2.2** και είναι ίση με 13 L/ημέρα στο τέλος. Ο λόγος της παροχής CH_4/CO_2 και έχει ως τελική τιμή το 64%-36%.

- Για την πρώτη περίπτωση της χαμηλής φόρτισης ($TCOD=24$ gCOD/L και $HRT=24$ ημέρες), η τελική τιμή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών είναι ίση με 4 gCOD/L. Η παροχή του βιοαερίου φθάνει την τελευταία ημέρα τα 8 L/ημέρα. Το κλάσμα του μεθανίου έχει μια καταληκτική τιμή ίση με 66%.

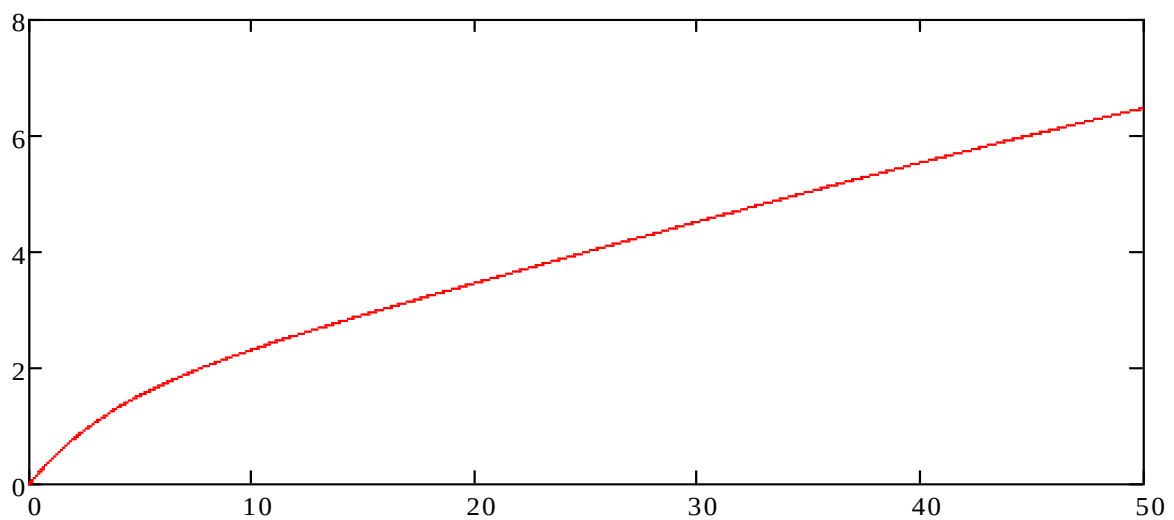
- Για την περίπτωση που έχουμε $TCOD=24$ gCOD/L και $HRT=12$ ημέρες, η συγκέντρωση των φαινολών φθάνει την τελική τιμή των 4.7 gCOD/L. Η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου αυξάνεται με μικρή κλίση και σταθεροποιείται στα 12.5-13 L/ημέρα. Όσον αφορά την αναλογία μεταξύ CH_4/CO_2 , παίρνει μια τελική τιμή γύρω στο 65-66% CH_4 στο αέριο.

- Για την πρώτη περίπτωση μεγάλης φόρτισης, ($TCOD=80$ gCOD/L και $HRT=36$ ημέρες), η συγκέντρωση των διαλυτών φαινολών φθάνει την τιμή των 7.1 gCOD/L. Η παροχή του αερίου το τελευταίο διάστημα είναι ίση περίπου με 13 L/ημέρα. Τέλος, ο λόγος του μεθανίου προς το διοξείδιο του άνθρακα φθάνει στο τέλος σε μία τιμή γύρω στο 63%-37%.

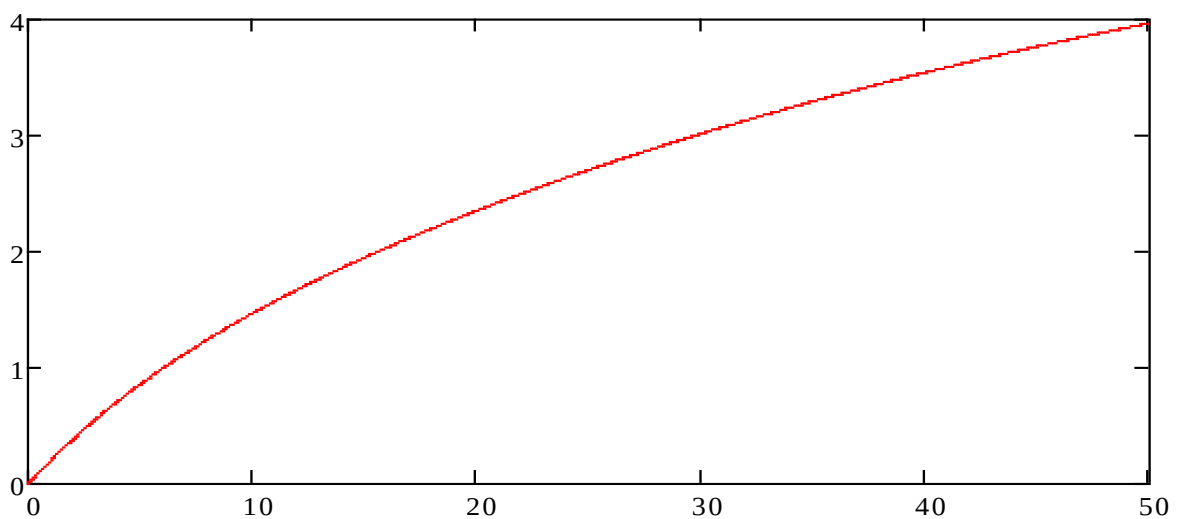
- Στην δεύτερη περίπτωση (TCOD=80 gCOD/L, HRT=24 ημέρες), η τελική τιμή από την προσομοίωση της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών προκύπτει ότι είναι ίση με 8.1 gCOD/L. Η παροχή του βιοαερίου παίρνει την τιμή των 14.5 L/ημέρα. Τέλος, ο λόγος CH_4/CO_2 στο βιοαέριο σταθεροποιείται σε μία τιμή γύρω στο 62%-38%.



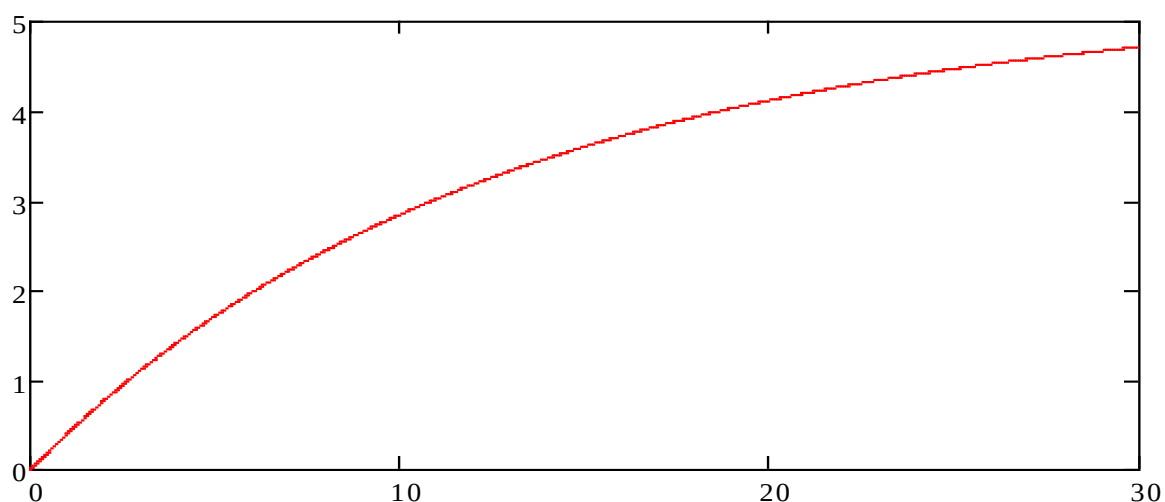
Διάγραμμα ΣΤ.2.3.1.α: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες (Siegrist).



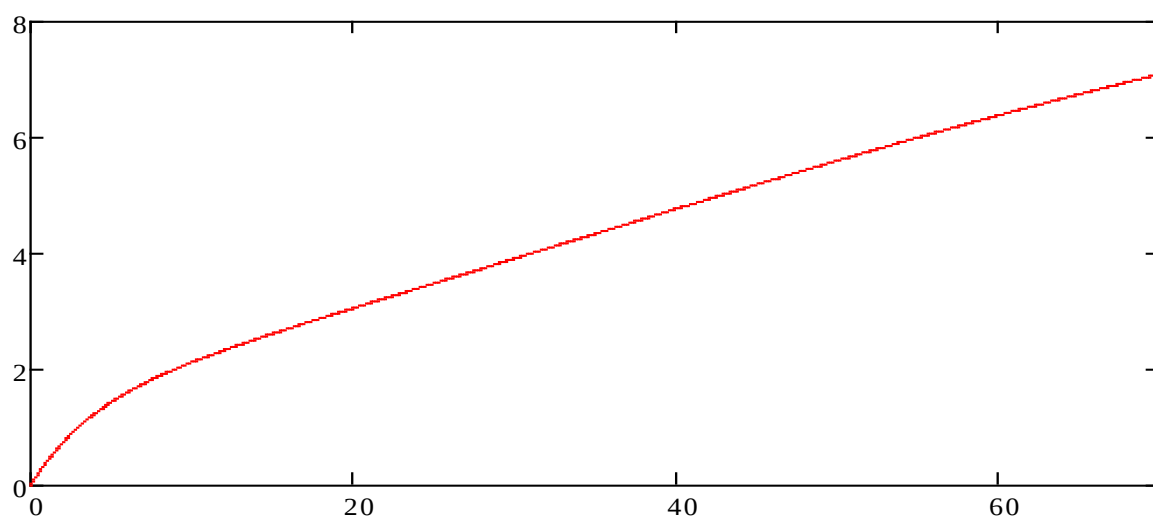
Διάγραμμα ΣΤ.2.3.1.β: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (Siegrist).



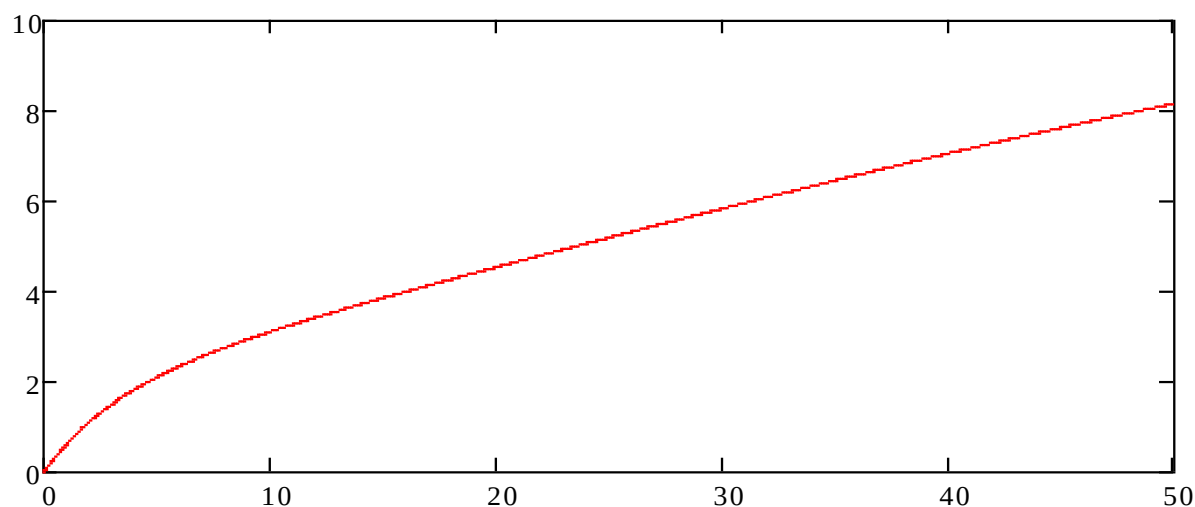
Διάγραμμα ΣΤ.2.3.1.γ: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (Siegrist).



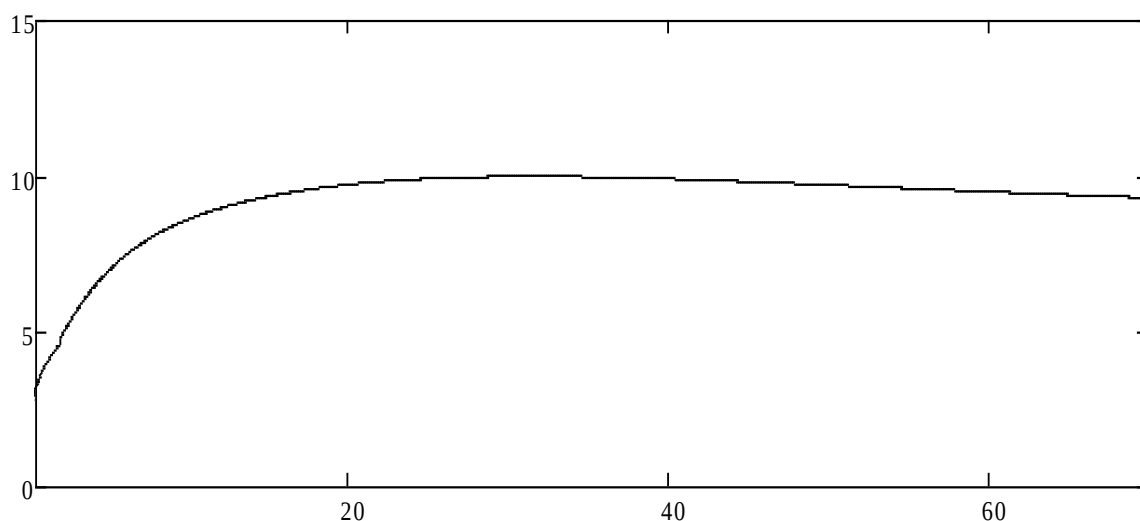
Διάγραμμα ΣΤ.2.3.1.δ: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες (Siegrist).



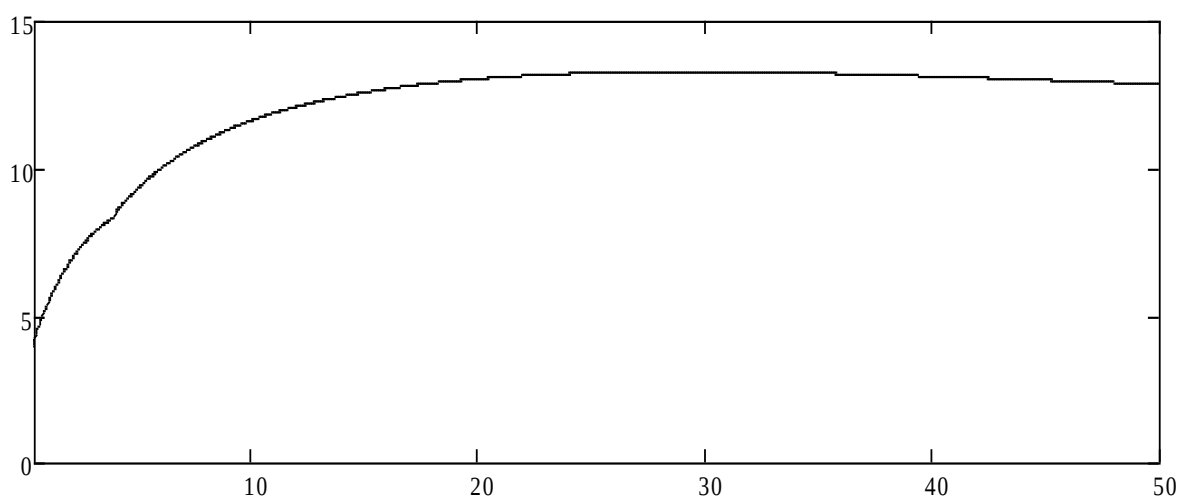
Διάγραμμα ΣΤ.2.3.1.ε: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες (Siegrist).



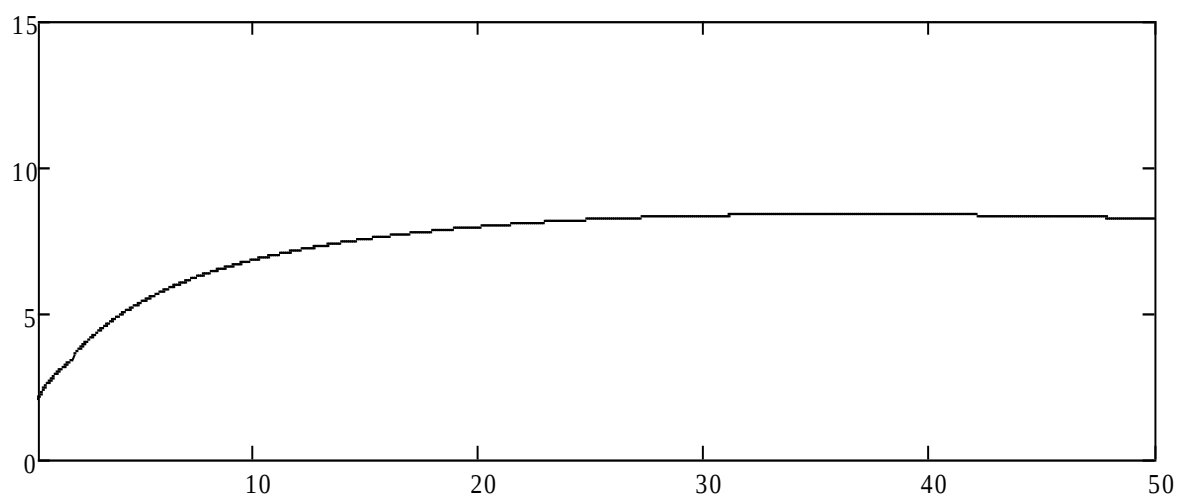
Διάγραμμα ΣΤ.2.3.1.στ: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (Siegrist).



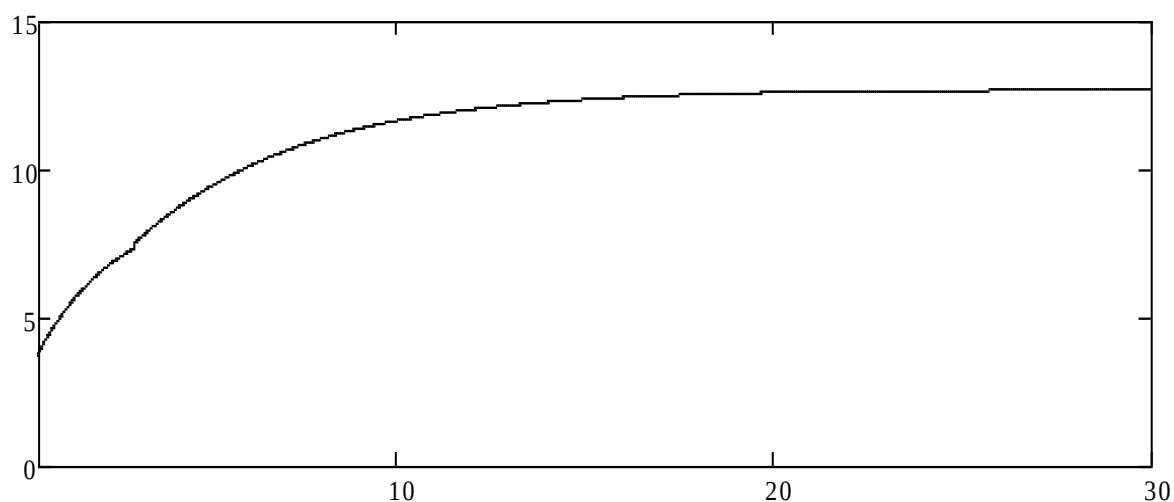
Διάγραμμα ΣΤ.2.3.2.α: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες (Siegrist).



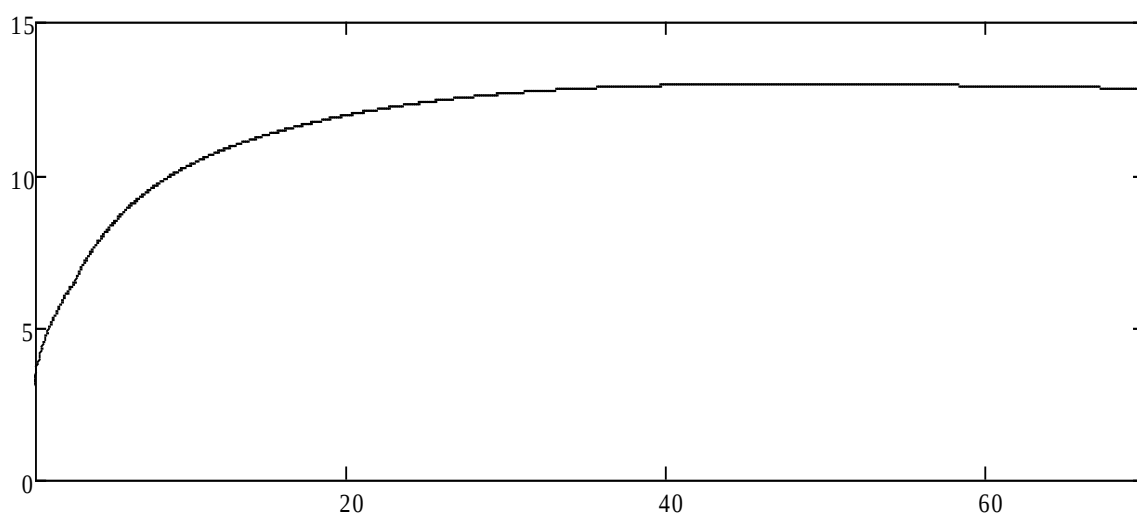
Διάγραμμα ΣΤ.2.3.2.β: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (Siegrist).



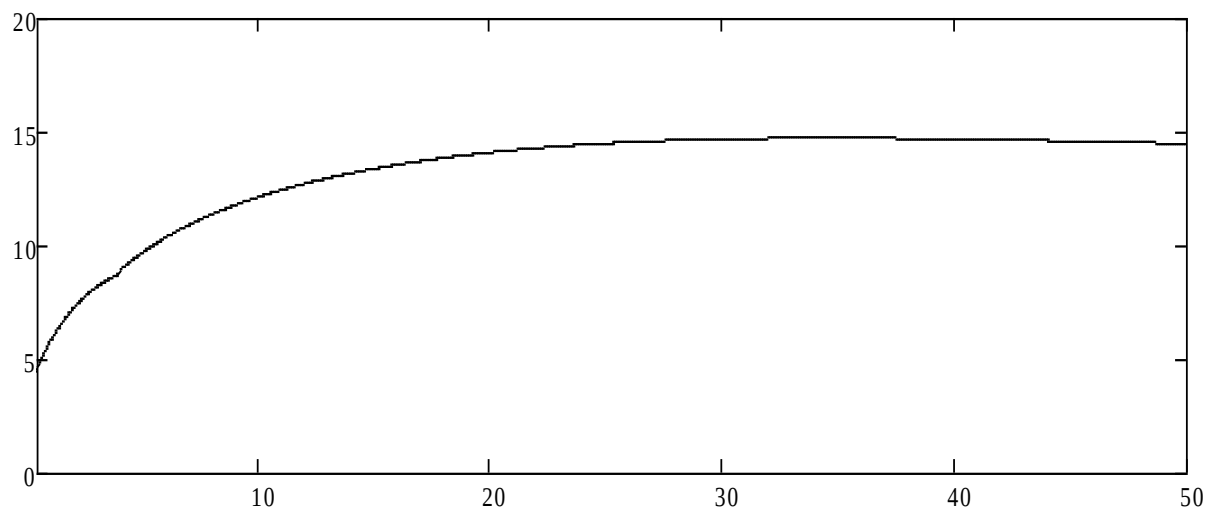
Διάγραμμα ΣΤ.2.3.2.γ: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (Siegrist).



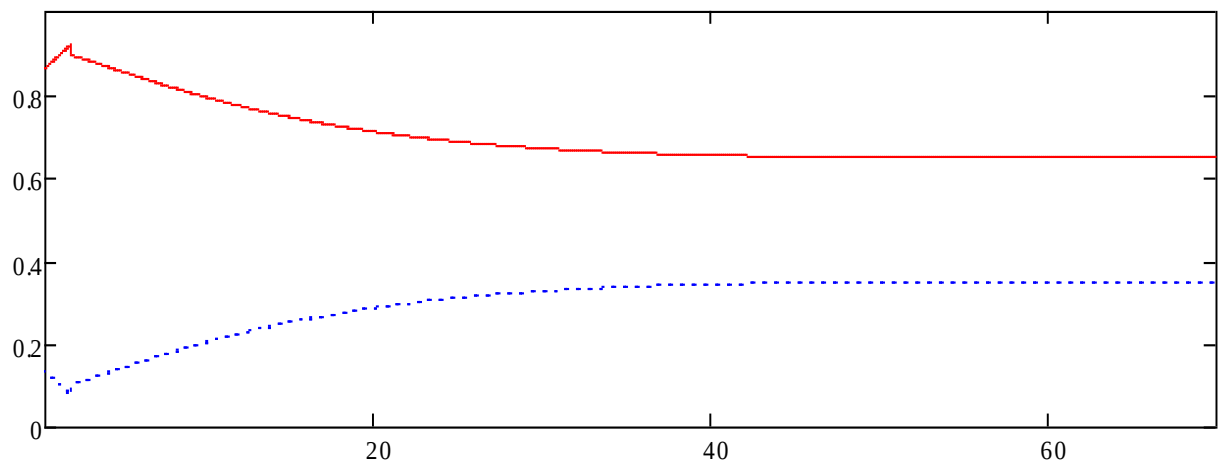
Διάγραμμα ΣΤ.2.3.2.δ: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες (Siegrist).



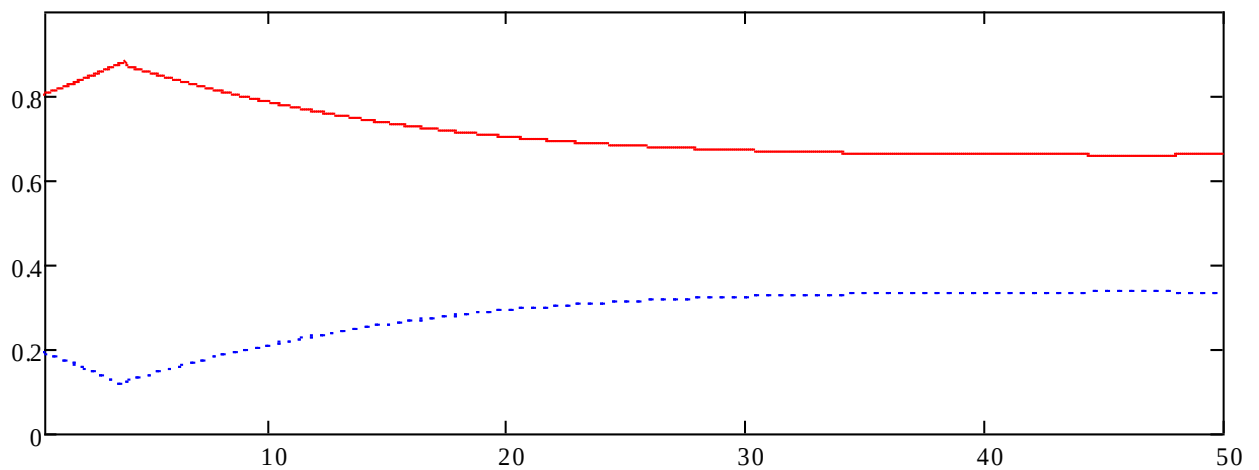
Διάγραμμα ΣΤ.2.3.2.ε: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες (Siegrist).



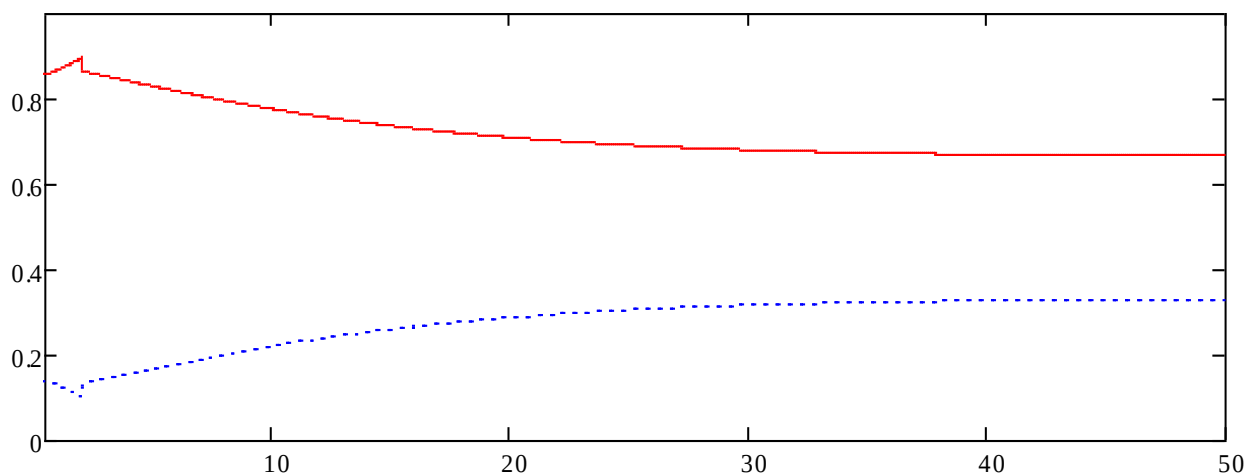
Διάγραμμα ΣΤ.2.3.2.στ: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (Siegrist).



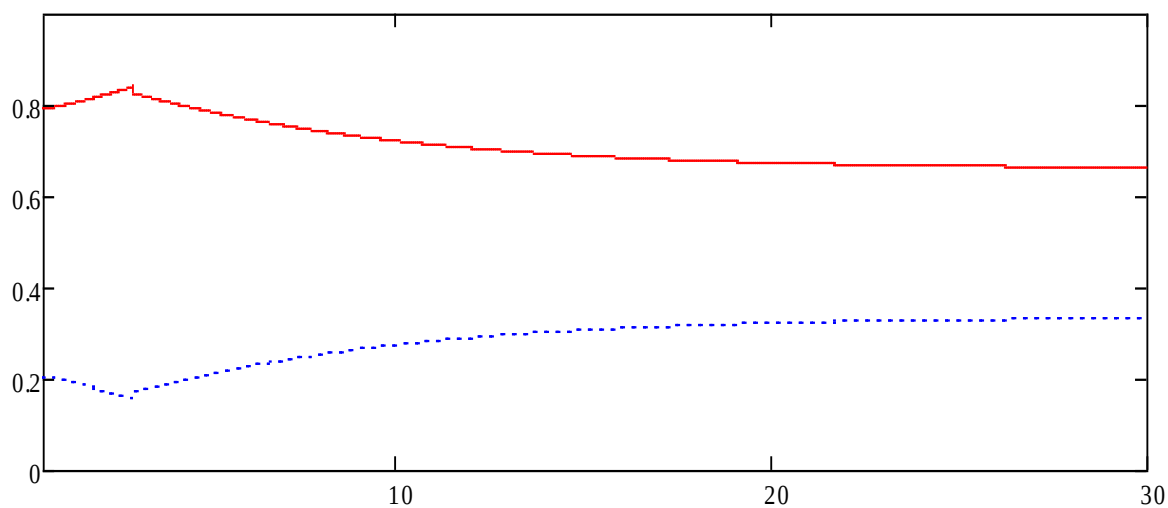
Διάγραμμα ΣΤ.2.3.3.α: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες (Siegrist).



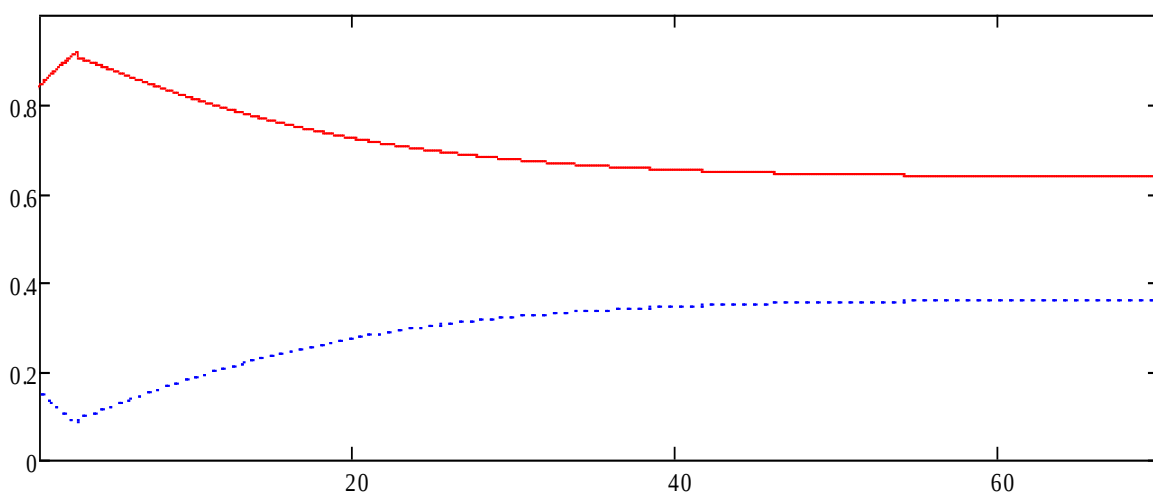
Διάγραμμα ΣΤ.2.3.3.β: Σύσταση συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (Siegrist).



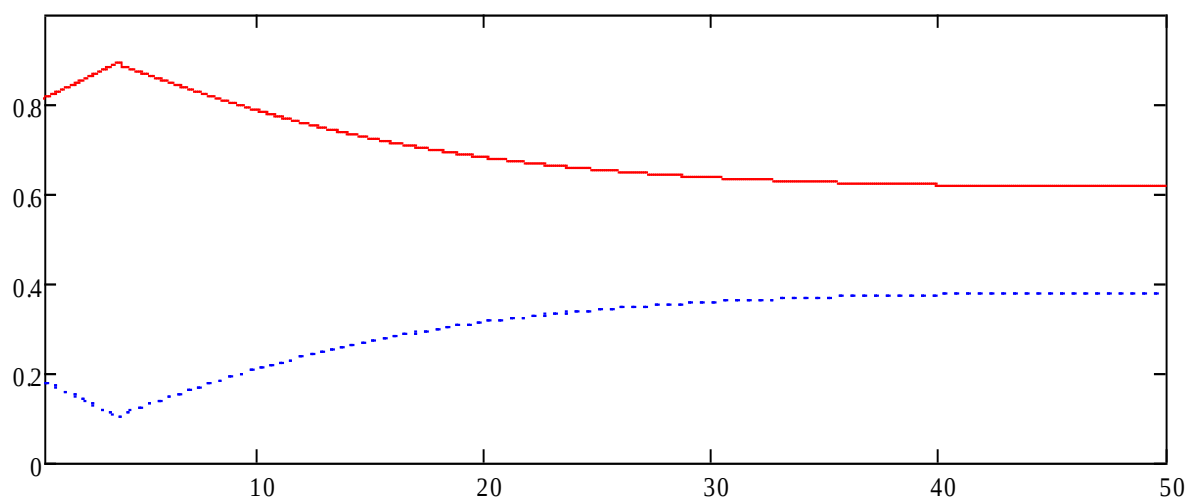
Διάγραμμα ΣΤ.2.3.3.γ: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (Siegrist).



Διάγραμμα ΣΤ.2.3.3.δ: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες (Siegrist).



Διάγραμμα ΣΤ.2.3.3.ε: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες (Siegrist).

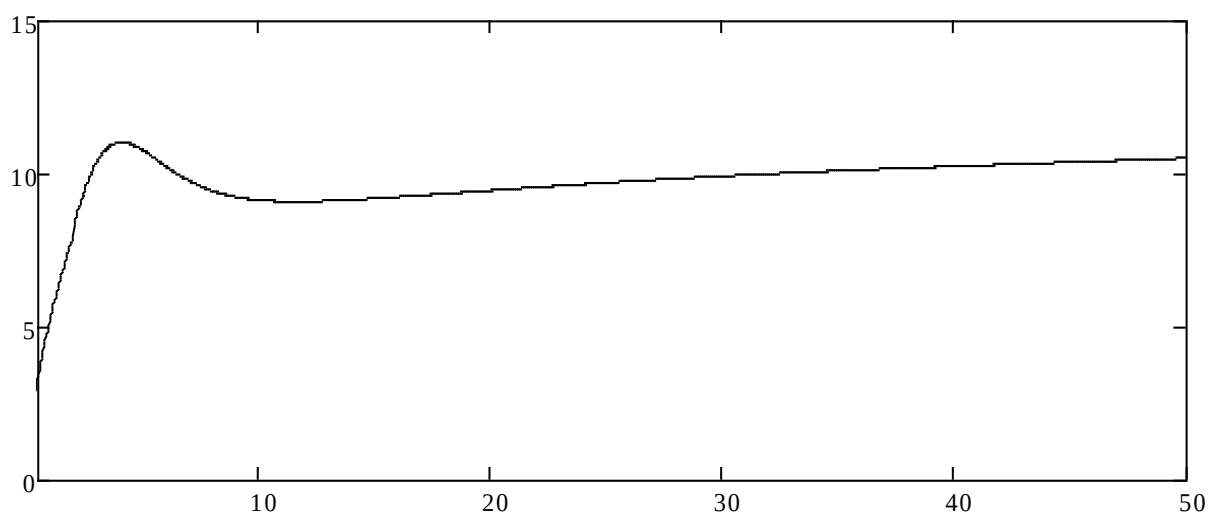


Διάγραμμα ΣΤ.2.3.3.στ: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (Siegrist).

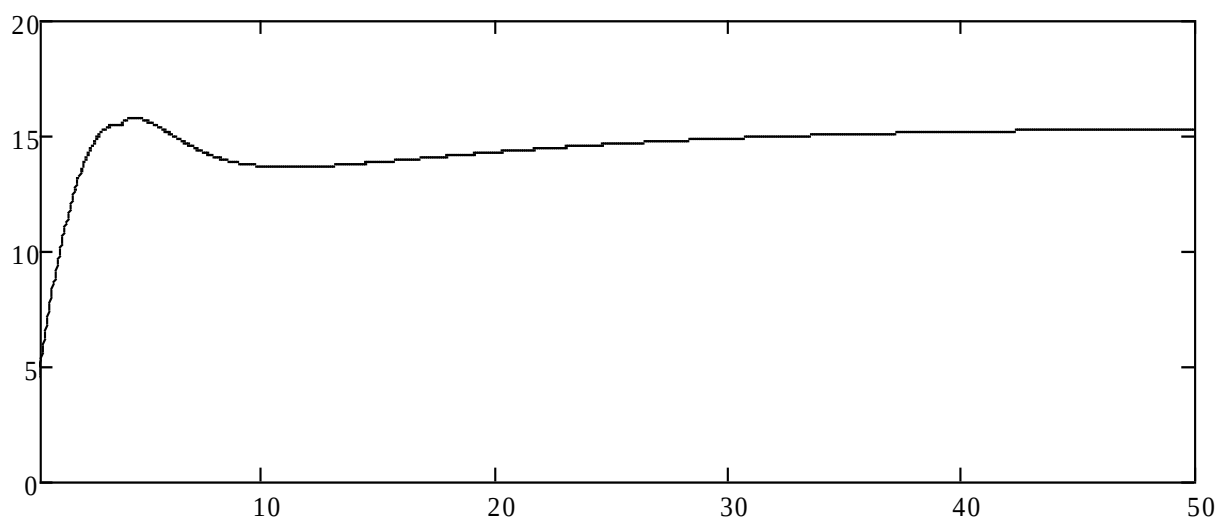
ΣΤ.2.3: ΔΕΔΟΜΕΝΑ BOUBAKER ΚΑΙ ADM1 ΧΩΡΙΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ, ΜΕ ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ pH

Στην παράγραφο αυτή, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με τα πειραματικά δεδομένα εισόδου και εξόδου που δίνονται από τους *Boubaker F.* και *Ridha B.C.* (2009), αλλά χωρίς να λαμβάνουμε υπόψη μας την ύπαρξη των φαινολικών ουσιών στο σύστημα. Οι συντελεστές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αυτοί που προτείνονται στο πρωτότυπο ADM1, χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι τροποποιήσεις που έγιναν από τους *Boubaker* και *Ridha* και φαίνονται στον **Πίνακα Β.4.4**. Ο στόχος ήταν να δούμε πώς επηρεάζει τα αποτελέσματα η παράβλεψη της ύπαρξης των ενώσεων αυτών την παραγωγή του αερίου. Για αυτό, προσπαθήσαμε να κρατήσουμε περίπου την ίδια αναλογία μεταξύ CH_4 και CO_2 σε σχέση με τις προσομοιώσεις τις **Παραγράφου ΣΤ.2.1**. Οι τιμές εισόδου και εξόδου των μεταβλητών ήταν στη συντριπτική τους πλειοψηφία ίδιες με αυτές της **Παραγράφου ΣΤ.2.1**, ώστε να μην υπάρχει αλλαγή κάποιου άλλου παράγοντα στη διεργασία που θα μπορούσε να επηρεάσει τα αποτελέσματα. Με βάση τα αποτελέσματα, φαίνεται ότι δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά στην παραγωγή του βιοαερίου, καθώς για μικρές και μεσαίες φορτίσεις η ποσότητα του αερίου χωρίς την ύπαρξη των φαινολών είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από ό,τι στις αντίστοιχες περιπτώσεις της **Παραγράφου ΣΤ.2.1**, ενώ για μεγάλες φορτίσεις τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων της **Παραγράφου ΣΤ.2.3** έχουν λίγο μικρότερη τιμή από τα αντίστοιχα στη **Παράγραφο ΣΤ.2.1**. Επίσης, στο σενάριο που μελετούμε στην παράγραφο αυτή, βλέπουμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις μικρής και μεσαίας φόρτισης έχουμε αρχικά μια απότομη αύξηση του παραγόμενου βιοαερίου.

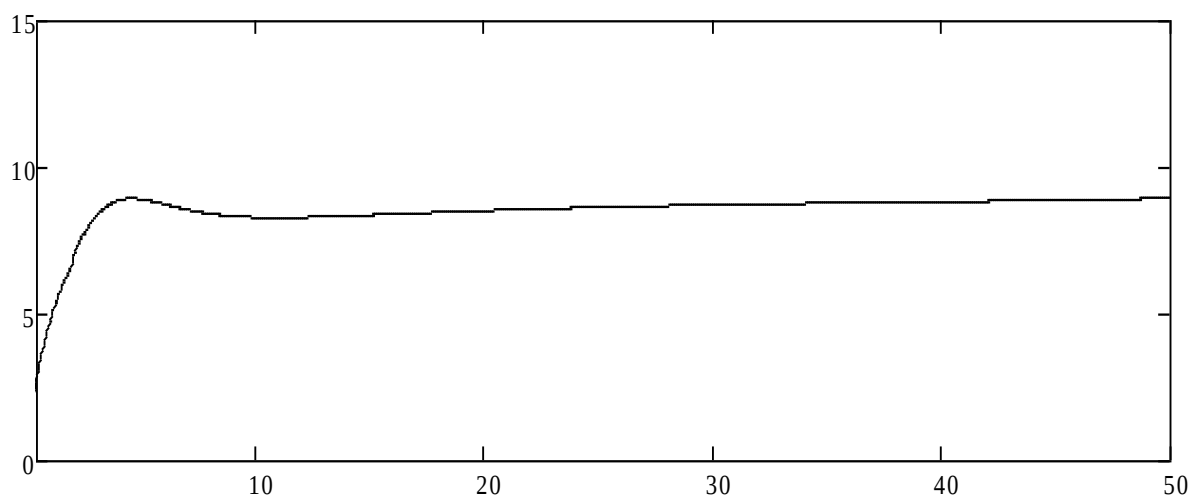
- Για την περίπτωση όπου $\text{TCOD}=56 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=36$ ημέρες, το παραγόμενο βιοαέριο σταθεροποιείται γύρω στα 10.5 L/ημέρα ποσοστό του μεθανίου στο αέριο σταθεροποιείται σε μια τιμή γύρω στο 64%.
- Για τη δεύτερη περίπτωση της μεσαίας φόρτισης ($\text{TCOD}=56 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=24$ ημέρες), η παραγόμενη ποσότητα του βιοαερίου είναι ίση με 15 L/ημέρα, αφού αυξάνεται αρχικά απότομα στα 15.5 L/ημέρα. Ο λόγος της παροχής CH_4/CO_2 και έχει ως τελική τιμή το 64%-36%.
- Για την πρώτη περίπτωση της χαμηλής φόρτισης ($\text{TCOD}=24 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=24$ ημέρες), η παροχή του βιοαερίου φθάνει την τελευταία ημέρα τα 9 L/ημέρα. Το κλάσμα του μεθανίου σταθεροποιείται σε μία τιμή γύρω στο 72%.
- Για την περίπτωση που έχουμε $\text{TCOD}=24 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=12$ ημέρες, η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου αυξάνεται αρχικά απότομα έως τα 20L/ημέρα και σταθεροποιείται στα 15.5 L/ημέρα. Όσον αφορά την αναλογία μεταξύ CH_4/CO_2 , παίρνει μια τελική τιμή γύρω στο 70% CH_4 στο αέριο.
- Για την πρώτη περίπτωση μεγάλης φόρτισης, ($\text{TCOD}=80 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=36$ ημέρες), η παροχή του αερίου το τελευταίο διάστημα είναι ίση περίπου με 13 L/ημέρα. Τέλος, ο λόγος του μεθανίου προς το διοξείδιο του άνθρακα φθάνει στο τέλος σε μία τιμή γύρω στο 63%-37%.
- Στην δεύτερη περίπτωση ($\text{TCOD}=80 \text{ gCOD/L}$, $\text{HRT}=24$ ημέρες), το παραγόμενο αέριο φθάνει μία τιμή γύρω στα 19.5-20 L/ημέρα. Ο λόγος CH_4/CO_2 στο βιοαέριο σταθεροποιείται σε μία τιμή γύρω στο 63%-37%.



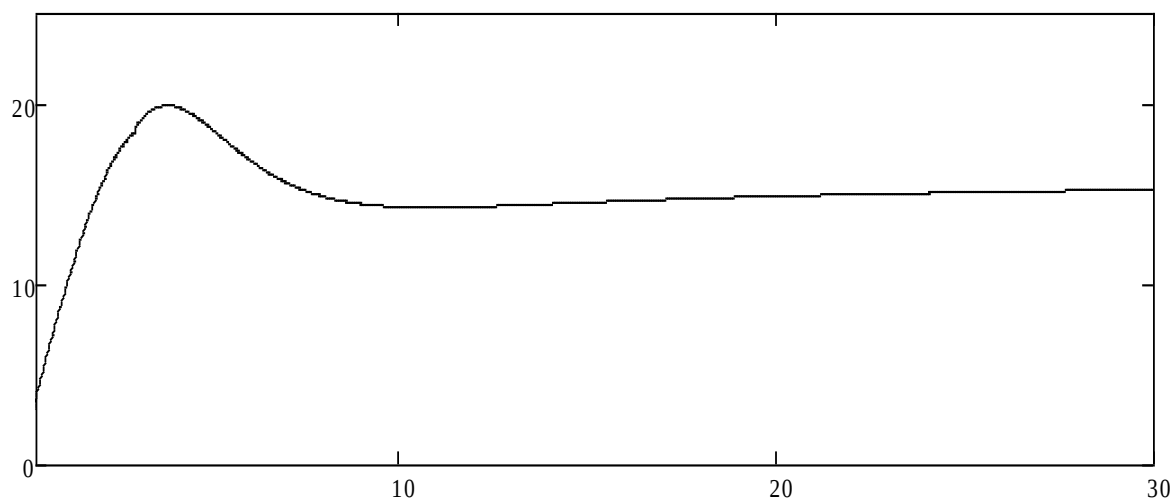
Διάγραμμα ΣΤ.2.4.1.α: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες (χωρίς φαινόλες).



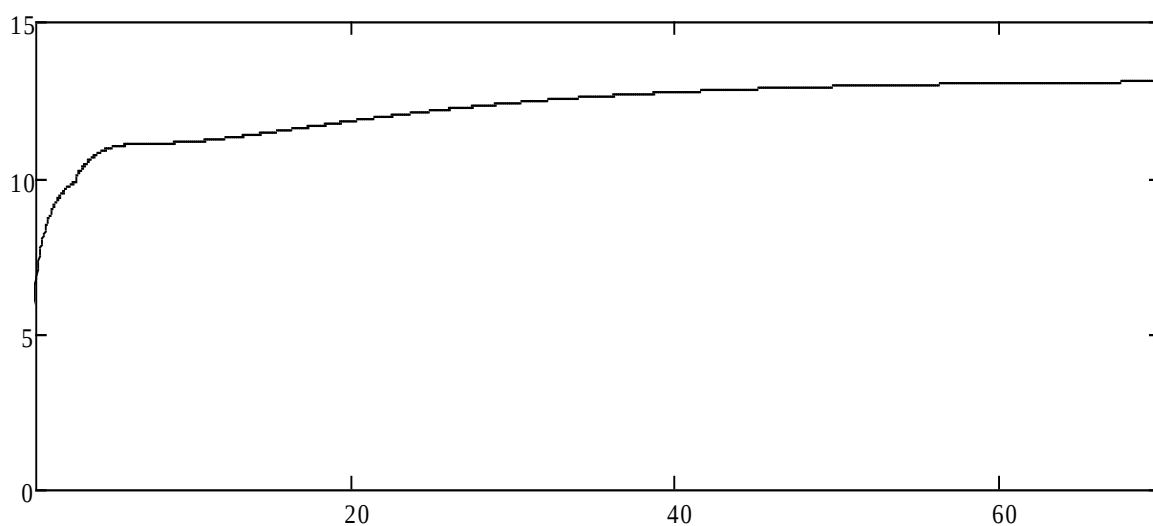
Διάγραμμα ΣΤ.2.4.1.β: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (χωρίς φαινόλες).



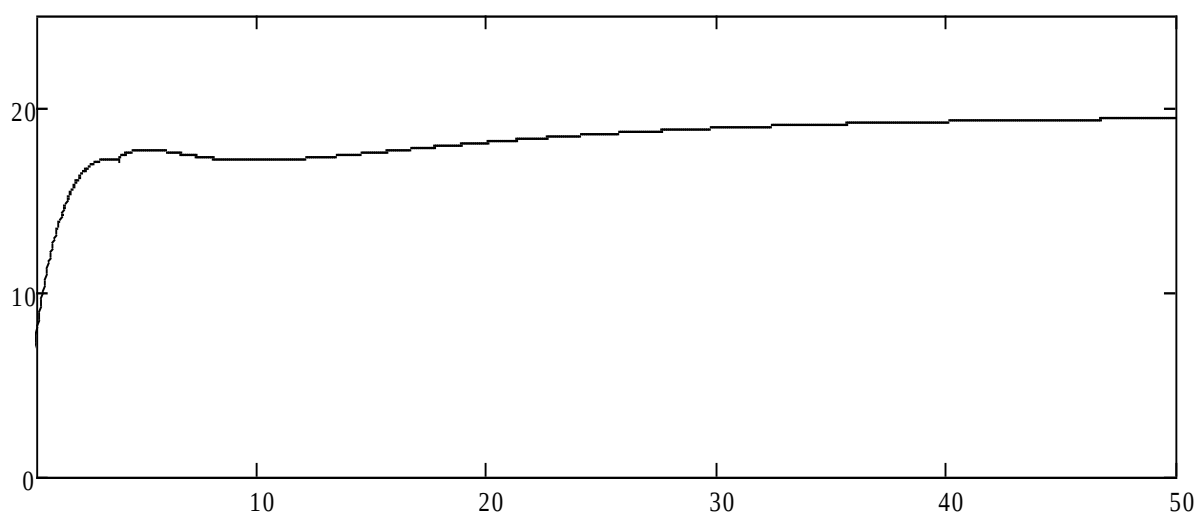
Διάγραμμα ΣΤ.2.4.1.γ: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (χωρίς φαινόλες).



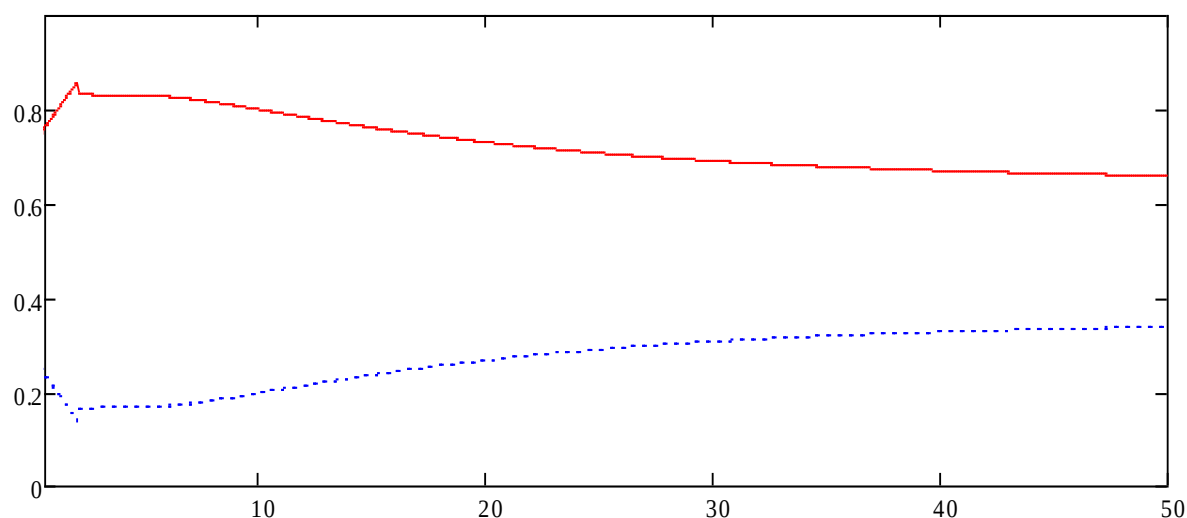
Διάγραμμα ΣΤ.2.4.1.δ: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες (χωρίς φαινόλες).



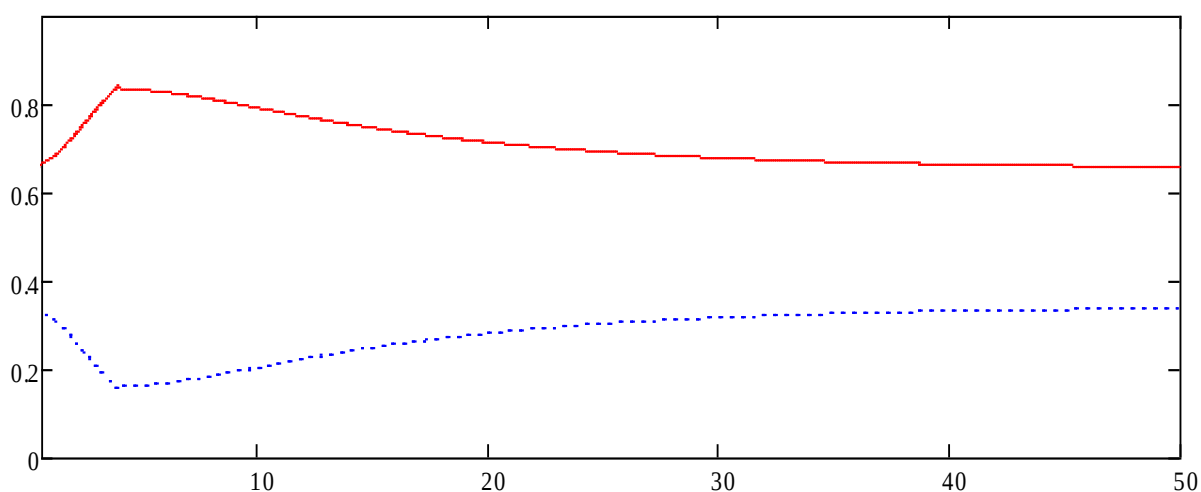
Διάγραμμα ΣΤ.2.4.1.ε: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες (χωρίς φαινόλες).



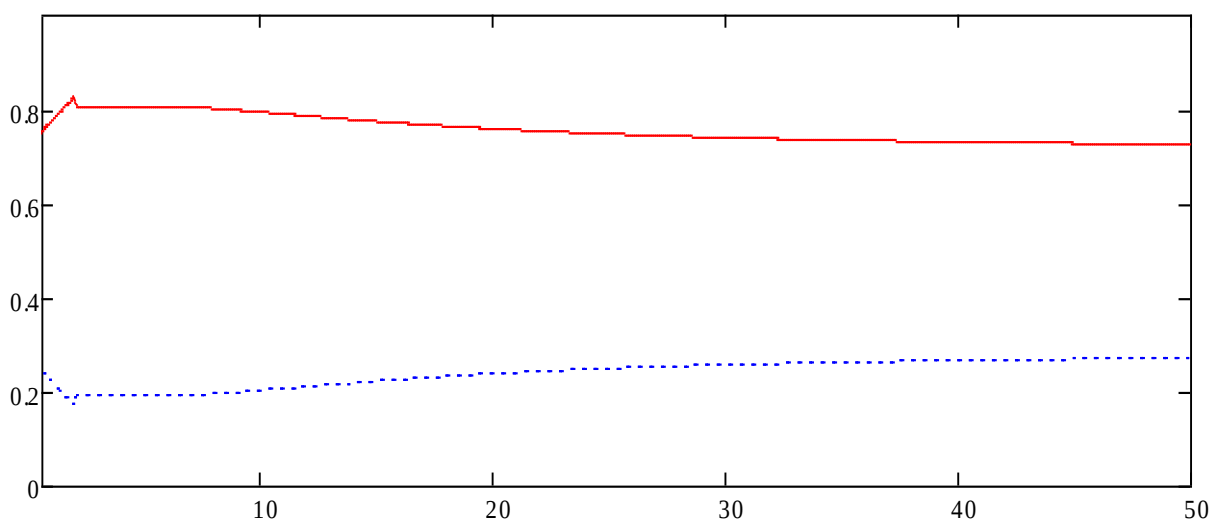
Διάγραμμα ΣΤ.2.4.1.στ: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (χωρίς φαινόλες).



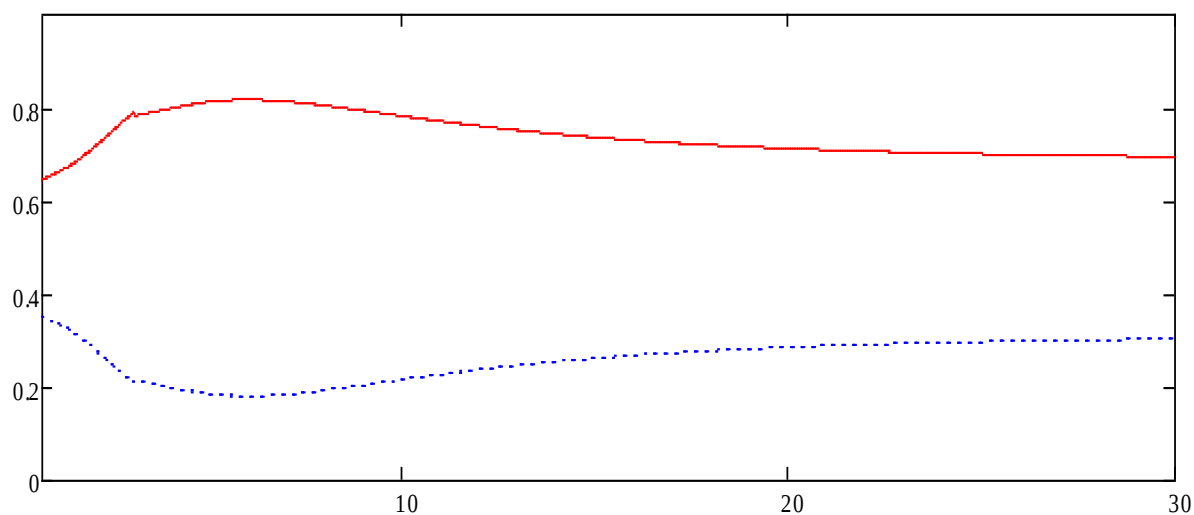
Διάγραμμα ΣΤ.2.4.2.α: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες (χωρίς φαινόλες).



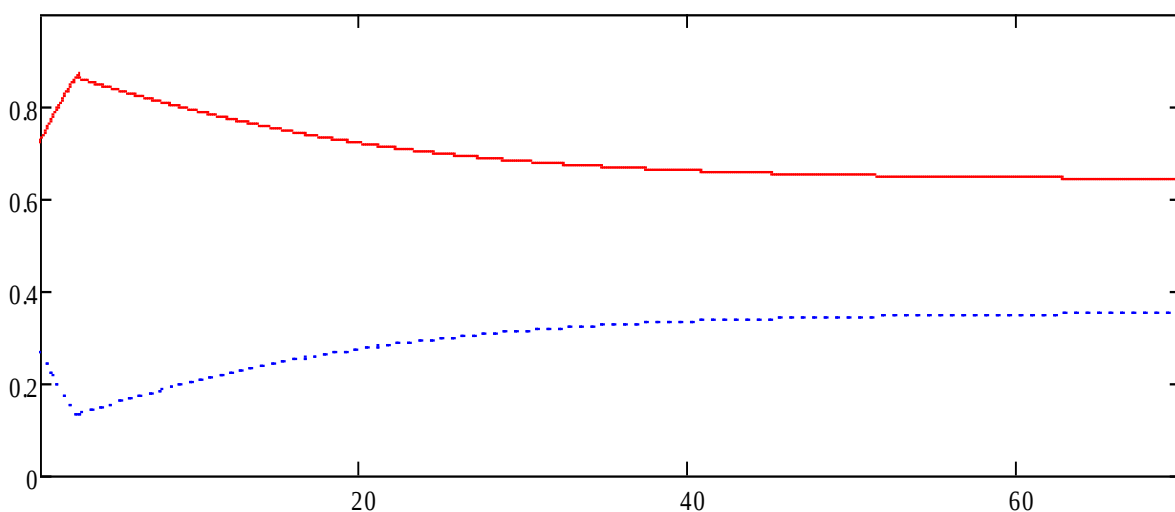
Διάγραμμα ΣΤ.2.4.2.β: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (χωρίς φαινόλες).



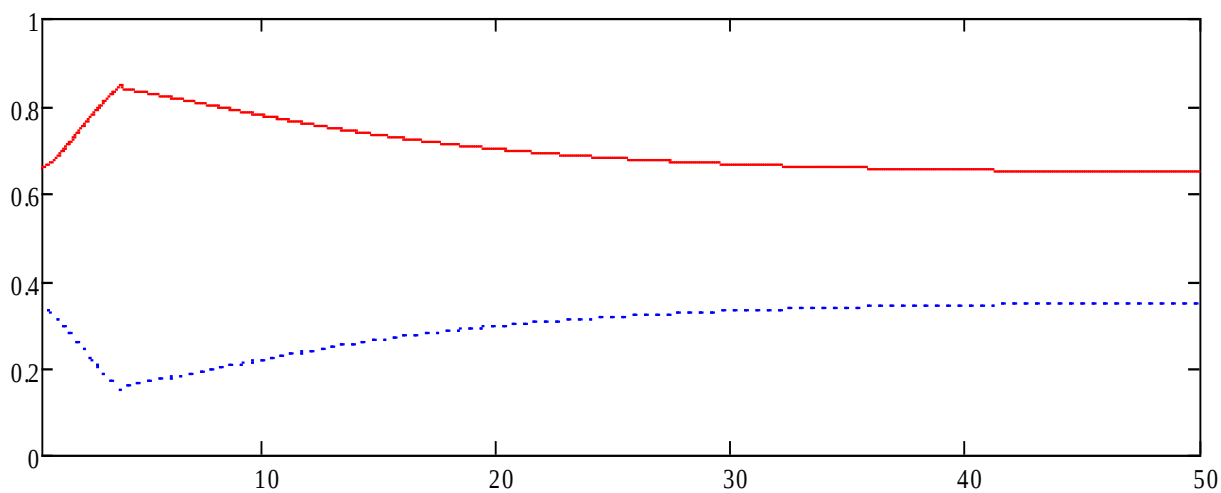
Διάγραμμα ΣΤ.2.4.2.γ: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (χωρίς φαινόλες).



Διάγραμμα ΣΤ.2.4.2.δ: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες (χωρίς φαινόλες).



Διάγραμμα ΣΤ.2.4.2.ε: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες (χωρίς φαινόλες).



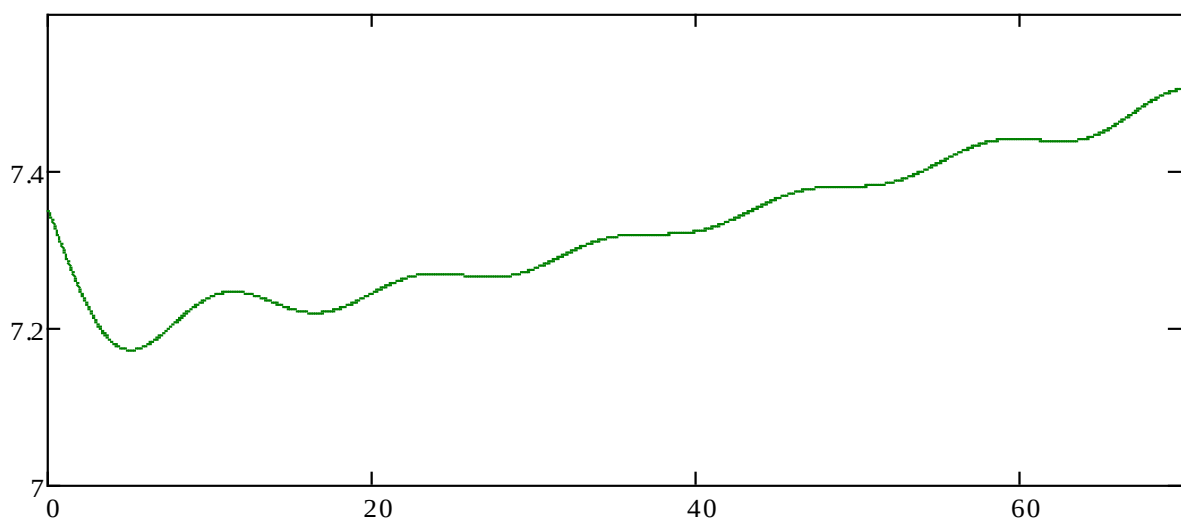
Διάγραμμα ΣΤ.2.4.2.στ: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (χωρίς φαινόλες).

ΣΤ.2.4: ΔΕΔΟΜΕΝΑ BOUBAKER ΚΑΙ ADM1, ΜΕ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ pH ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΣΕΙΡΩΝ FOURIER.

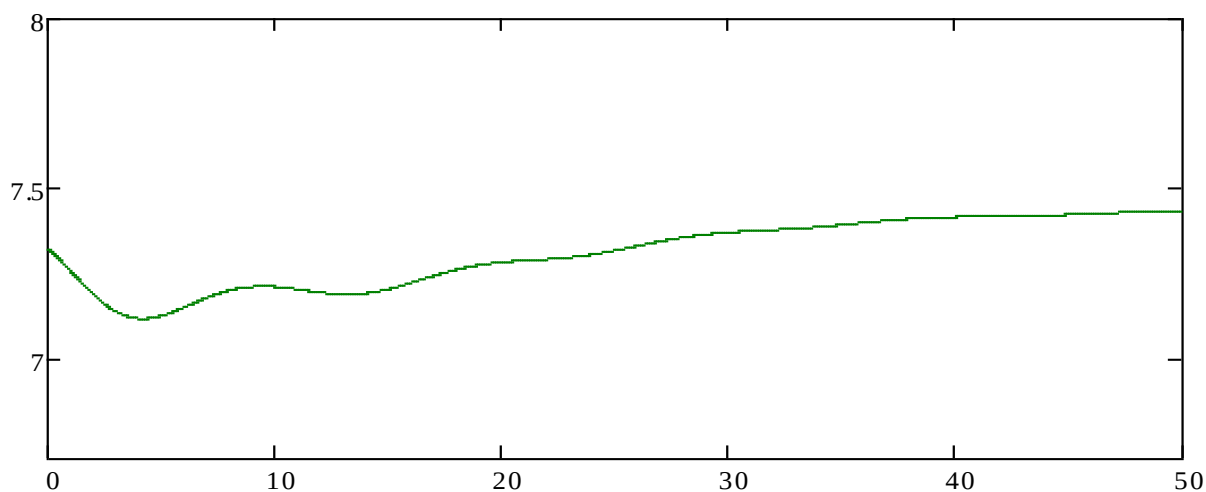
Στα 3 προηγούμενα σενάρια, είχαμε θεωρήσει γραμμική μεταβολή του pH και για τις 6 περιπτώσεις. Όπως μπορούμε να δούμε και από τα **Διαγράμματα ΣΤ.2.1.α-στ**, το pH αυξανόταν γραμμικά έως ένα σημείο και στη συνέχεια παρέμενε σταθερό. Στο τέταρτο σενάριο, που είναι το τελευταίο που θα παρουσιασθεί και βασίζεται στην εργασία των *Boubaker F.* και *Ridha B.C.* το 2009, η μεταβολή του pH έγινε με τη βοήθεια των σειρών Fourier. Η μεταβολή του pH για το **Κεφάλαιο ΣΤ.2.4** φαίνεται στα Διαγράμματα **ΣΤ.2.5.α-στ**. Η εξισώσεις από την οποίες προέκυψαν οι σειρές Fourier για κάθε περίπτωση αποτελούνταν από δύο μέρη: Ένα για τις πρώτες ημέρες στο οποίο το pH μεταβαλλόταν γραμμικά σύμφωνα και με τις προηγούμενες υποθέσεις για το pH, και ένα στο οποίο το pH μεταβαλλόταν ως ένα πολυώνυμο τρίτου βαθμού, του οποίου οι συντελεστές προήλθαν με τη βοήθεια δοκιμών:

- TCOD=56 gCOD/L και HRT=36 ημέρες: $p=38$, $pH(t)=7+0.2*t$ για $t<2$, $pH(t)=7.4+0.000055*(-0.015*t^3+3.25*t^2-20*t)$.
- TCOD=56 gCOD/L και HRT=24 ημέρες: $p=32$, $pH(t)=7+0.2*t$ για $t<3$, $pH(t)=7.6+0.0008*(-0.031*t^3+2.8*t^2-35*t)$.
- TCOD=24 gCOD/L και HRT=24 ημέρες: $p=27$, $pH(t)=7+0.15*t$ για $t<2$, $pH(t)=7.3+0.000015*(-0.015*t^3+10*t^2-10*t)$.
- TCOD=24 gCOD/L και HRT=12 ημέρες: $p=16.5$, $pH(t)=7+0.1125*t$ για $t<4$, $pH(t)=7.45+0.000032*(-0.03*t^3+12*t^2-10*t)$.
- TCOD=80 gCOD/L και HRT=36 ημέρες: $p=38$, $pH(t)=7+0.18*t$ για $t<2.5$, $pH(t)=7.45+0.0002*(-0.02*t^3+2.8*t^2-15*t)$.
- TCOD=80 gCOD/L και HRT=24 ημέρες: $p=29$, $pH(t)=7+0.075*t$ για $t<4$, $pH(t)=7.3+0.00035*(-0.026*t^3+2.5*t^2-35*t)$.

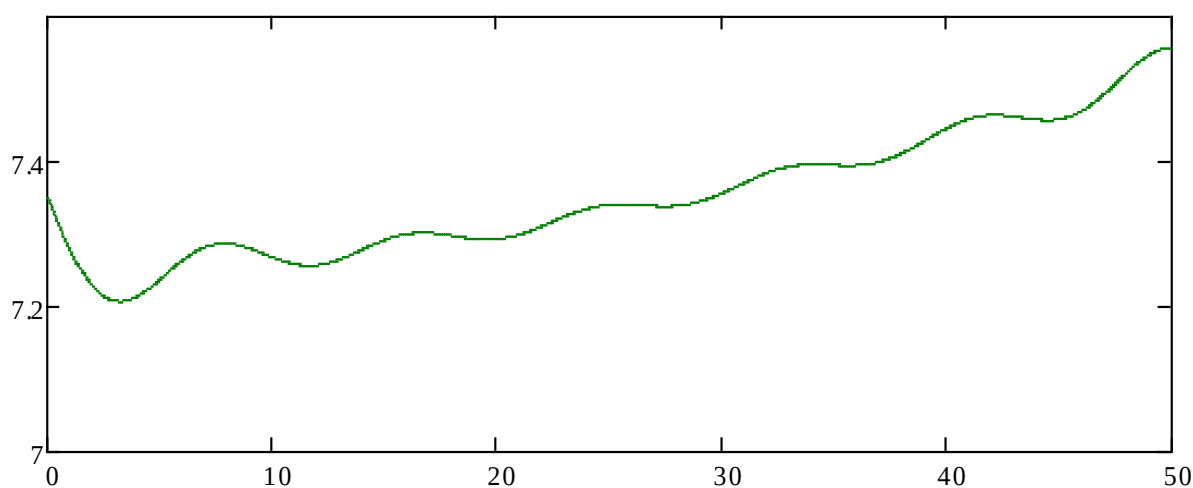
Τα αντίστοιχα διαγράμματα είναι:



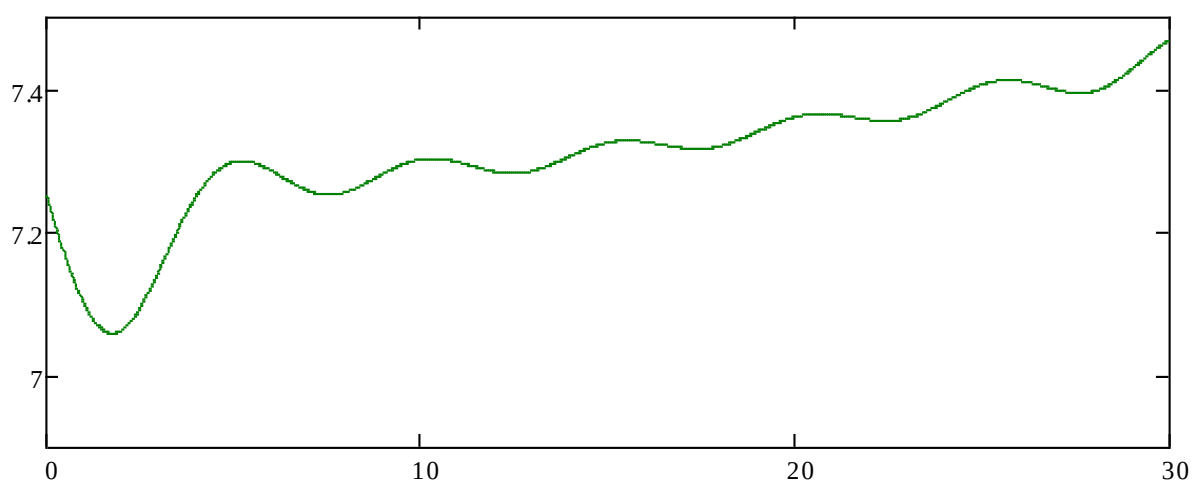
Διάγραμμα ΣΤ.2.5.α: Προσομοίωση της μεταβολής του pH με σειρές Fourier για εισρέον TCOD 56 gCOD/L και HRT ίσο με 36 ημέρες.



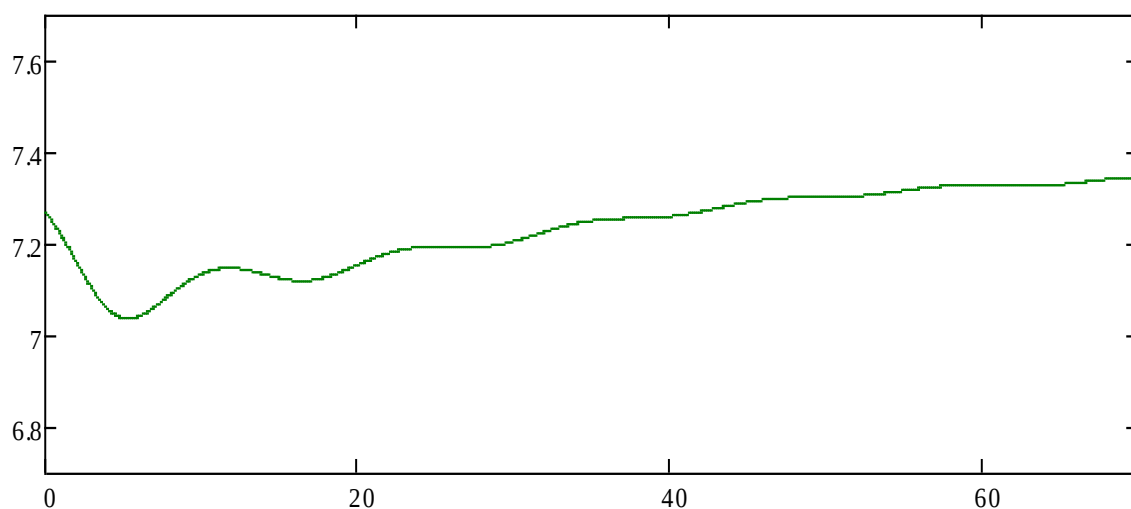
Διάγραμμα ΣΤ.2.5.θ: Προσομοίωση της μεταβολής του pH με σειρές Fourier για εισρέον TCOD 56 gCOD/L και HRT ίσο με 24 ημέρες.



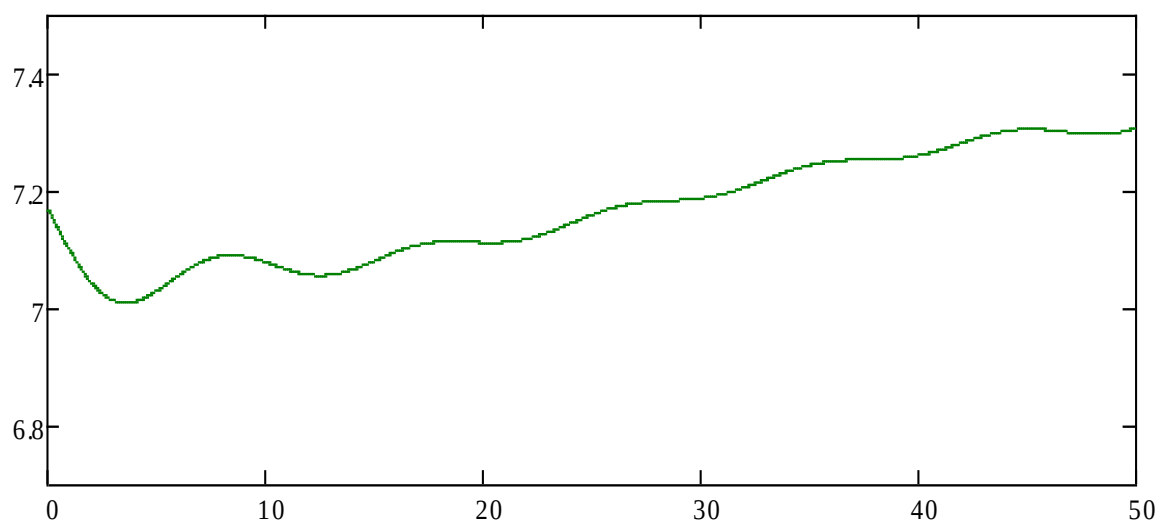
Διάγραμμα ΣΤ.2.5.γ: Προσομοίωση της μεταβολής του pH με σειρές Fourier για εισρέον TCOD 24 gCOD/L και HRT ίσο με 24 ημέρες.



Διάγραμμα ΣΤ.2.5.δ: Προσομοίωση της μεταβολής του pH με σειρές Fourier για εισρέον TCOD 24 gCOD/L και HRT ίσο με 12 ημέρες.



Διάγραμμα ΣΤ.2.5.ε: Προσομοίωση της μεταβολής του pH με σειρές Fourier για εισρέον TCOD 80 gCOD/L και HRT ίσο με 36 ημέρες.



Διάγραμμα ΣΤ.2.5.στ: Προσομοίωση της μεταβολής του pH με σειρές Fourier για εισρέον TCOD 80 gCOD/L και HRT ίσο με 24 ημέρες.

Ως πρώτο συμπέρασμα, μπορούμε να πούμε ότι η προσομοίωση του pH με τη βοήθεια των σειρών Fourier μας έδωσε αποτελέσματα πολύ κοντά σε αυτά της εργασίας των Boubaker F. και Ridha B.C. (2009). Τα αποτελέσματα της **Παραγράφου ΣΤ.2.4** ήταν λίγο πιο κοντά σε αυτά που παρουσιάζονται στο **Κεφάλαιο Β.4**, σε σχέση με αυτά που προκύπτουν στην **Παράγραφο ΣΤ.2.1**, τα οποία προέκυψαν με την υπόθεση της γραμμικής μεταβολής του pH. Επειδή η επιλογή των συναρτήσεων για τις σειρές Fourier έγινε με βάση και τα πειραματικά δεδομένα, η σύγκριση των αποτελεσμάτων θα γίνει και με τα πειραματικά αποτελέσματα, αλλά και με αυτά της προσομοίωσης που αναλύεται στο **Κεφάλαιο Β.4**. Η συγκέντρωση των διαλυτών φαινολών προσομοιώθηκε σε μεγάλο βαθμό επακριβώς. Η ποσότητα του παραγόμενου αερίου προέκυψε όπως και στο πείραμα με μια εξαίρεση στις περιπτώσεις υψηλής φόρτισης, όπου είχαμε μια πτώση της παροχής του βιοαερίου στο τέλος. Τέλος, η σύσταση του παραγόμενου βιοαερίου είχε λογικές τιμές, αφού ο λόγος της παροχής CH_4/CO_2 είχε τιμές από 63%-37% έως 76%-24%. Οι τιμές αυτές

για το περιεχόμενο του βιοαερίου σε μεθάνιο ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν στην **Παράγραφο ΣΤ.2.1**. Τέλος, λόγω της πιο ομαλής μεταβολής του pH, δεν υπήρξαν απότομες αυξήσεις ή μειώσεις στη ποσότητα παραγωγής του αερίου ή στην αναλογία του μεθανίου προς το διοξείδιο του άνθρακα. Πιο αναλυτικά, για κάθε περίπτωση, μπορούμε να πούμε τα εξής:

- Για την περίπτωση όπου $\text{TCOD}=56 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=36$ ημέρες, η συγκέντρωση των διαλυτών φαινολών είχε τελική τιμή τα 5.8 gCOD/L . Το παραγόμενο βιοαέριο σταθεροποιείται στα 10 L/ημέρα . Ο λόγος της ποσότητας του μεθανίου προς την ποσότητα του CO_2 παίρνει μία τιμή γύρω στο $73\%-27\%$, έχοντας στο μεγαλύτερο διάστημα μια τιμή γύρω στο $70\%-30\%$. Η τιμή αυτή είναι πιο κοντά σε αυτή που προκύπτει από το **Διάγραμμα Β.4.1** ($75\% \text{CH}_4-25\% \text{CO}_2$), από ό,τι η τιμή που προκύπτει από την προσομοίωση της **Παραγράφου ΣΤ.2.1** ($65\% \text{CH}_4-35\% \text{CO}_2$).

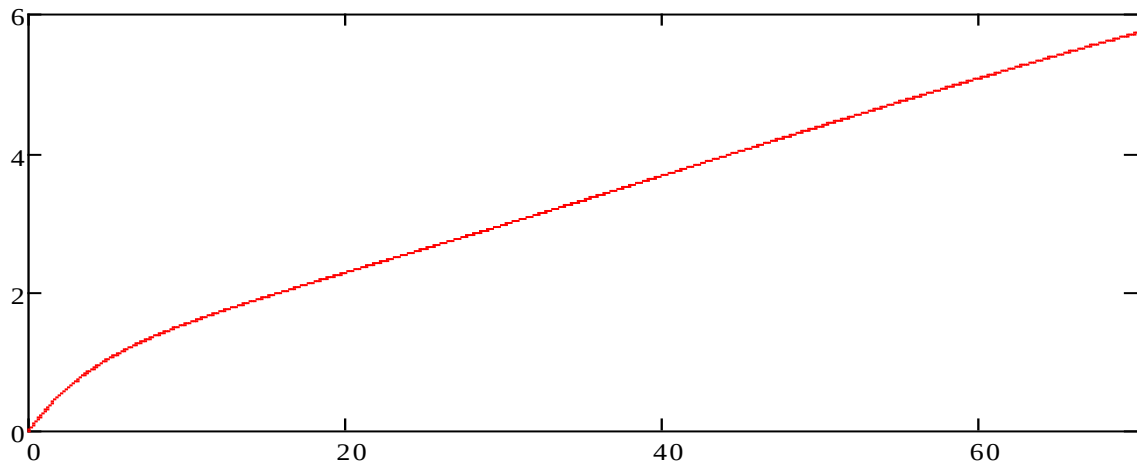
- Για τη δεύτερη περίπτωση της μεσαίας φόρτισης ($\text{TCOD}=56 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=24$ ημέρες), η τελική τιμή της συγκέντρωσης των φαινολών ήταν ίση με 6.1 gCOD/L . Η τελική παραγόμενη ποσότητα του βιοαερίου είναι ίση με 15 L/ημέρα , αν και στο μέσο της διεργασίας φθάνει περίπου τα 18 L/ημέρα . Προς το τέλος της διεργασίας όμως μειώνεται, δίνοντας ως αποτέλεσμα χαμηλότερη τιμή από τα $16-17 \text{ L/ημέρα}$ του πειράματος και της προσομοίωσής του. Ο λόγος της παροχής CH_4/CO_2 και έχει ως τελική τιμή το $66\%-34\%$.

- Για την πρώτη περίπτωση της χαμηλής φόρτισης ($\text{TCOD}=24 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=24$ ημέρες), η τελική τιμή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών είναι ίση με 3.7 gCOD/L . Η παροχή του βιοαερίου φθάνει την τελευταία ημέρα τα $8.5-9 \text{ L/ημέρα}$. Το κλάσμα του μεθανίου έχει μια καταληκτική τιμή περίπου ίση με 75% .

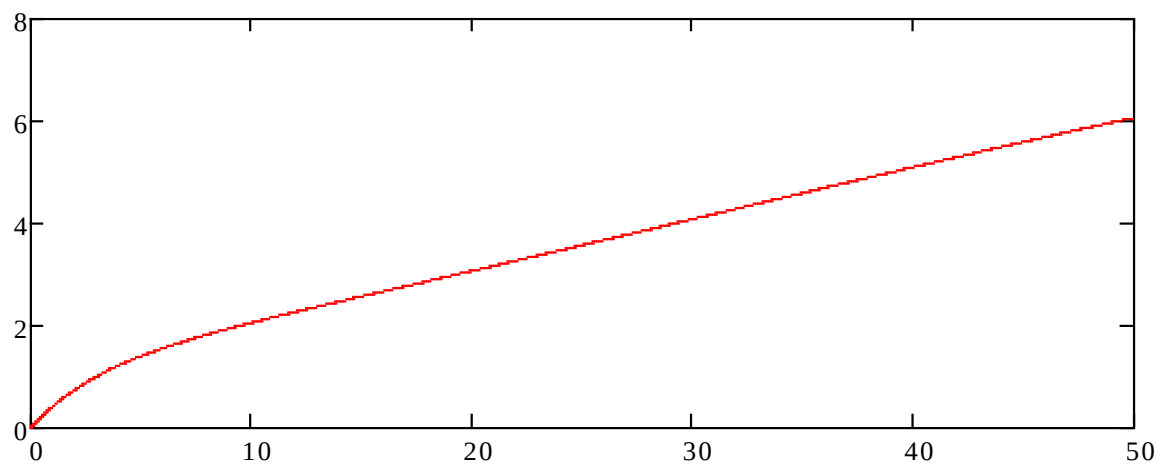
- Για την περίπτωση που έχουμε $\text{TCOD}=24 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=12$ ημέρες, η συγκέντρωση των διαλυτών φαινολών φθάνει την τελική τιμή των 4.7 gCOD/L . Η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου αυξάνεται αρχικά με μεγάλο ρυθμό και σταθεροποιείται γρήγορα στα 15 L/ημέρα . Όσον αφορά την αναλογία μεταξύ CH_4/CO_2 , παίρνει μια τελική τιμή γύρω στο $76-74\% \text{CH}_4$ στο αέριο.

- Για την πρώτη περίπτωση μεγάλης φόρτισης, ($\text{TCOD}=80 \text{ gCOD/L}$ και $\text{HRT}=36$ ημέρες), η συγκέντρωση των διαλυτών φαινολών φθάνει την τιμή των 7.1 gCOD/L . Η παροχή του αερίου το τελευταίο διάστημα είναι ίση περίπου με 15 L/ημέρα , αν και μετά τις πρώτες 10 ημέρες της διεργασίας φθάνει περίπου τα 17.5 L ημερήσιας παροχής. Ενώ όμως στην προσομοίωση του πειράματος η παραγωγή του βιοαερίου μένει σταθερή από εκεί και έπειτα, στην προσομοίωση της **Παραγράφου ΣΤ.2.4** της παρούσας εργασίας pH η τιμή αυτή έπεσε. Πρέπει να πούμε όμως, ότι η τιμή που μας προέκυψε (15 L/ημέρα) είναι αρκετά κοντά στα πειραματικά αποτελέσματα (14 L/ημέρα). Τέλος, ο λόγος του μεθανίου προς το διοξείδιο του άνθρακα φθάνει στο τέλος σε μία τιμή γύρω στο $63\%-37\%$.

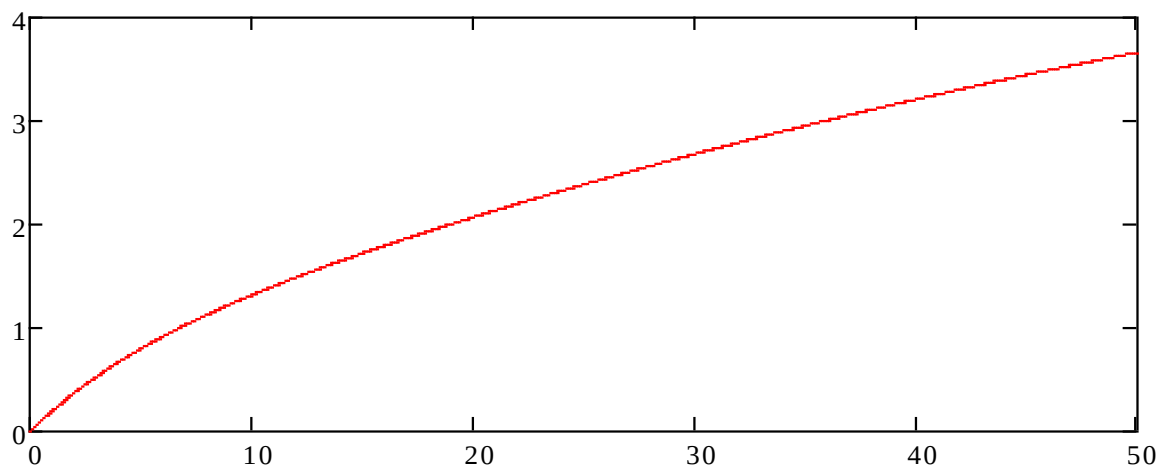
- Στην δεύτερη περίπτωση ($\text{TCOD}=80 \text{ gCOD/L}$, $\text{HRT}=24$ ημέρες), η τελική τιμή από την προσομοίωση της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών προκύπτει ότι είναι ίση με 7.3 gCOD/L , η οποία είναι πιο κοντά στα πειραματικά αποτελέσματα από αυτά της προσομοίωσης. Η παροχή του βιοαερίου έχει τελική τιμή ίση με 20 L/ημέρα , αν και μεταξύ της $10^{\text{ης}}$ και της $20^{\text{ης}}$ ημέρας φθάνει και σε ημερήσια παροχή ίση με 23 L . Μετά όμως η παροχή μειώνεται, και η τελική τιμή της δεν ταυτίζεται με αυτή που προέκυψε στο πείραμα ή την προσομοίωσή του. Τέλος, ο λόγος CH_4/CO_2 στο βιοαέριο σταθεροποιείται σε μία τιμή γύρω στο $64\%-36\%$.



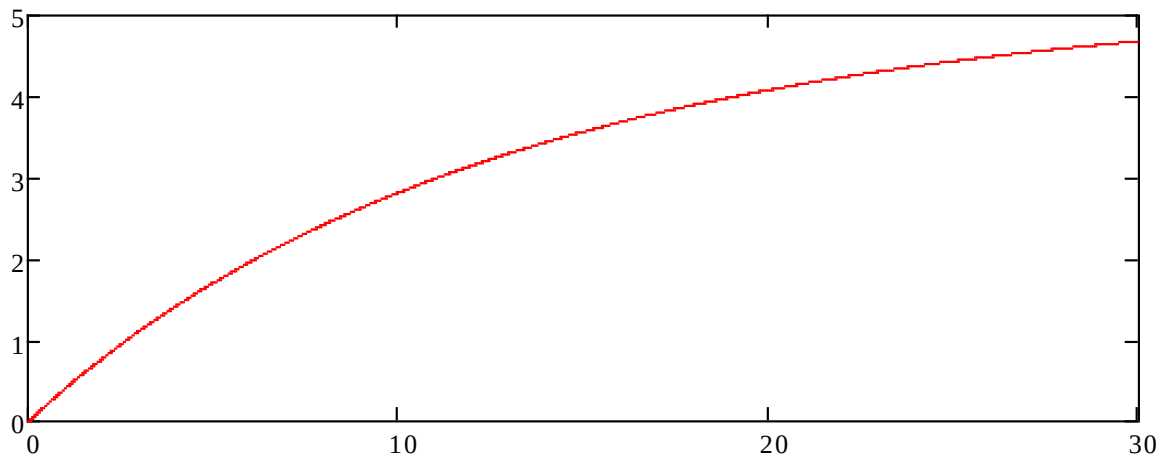
Διάγραμμα ΣΤ.2.6.1.α: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).



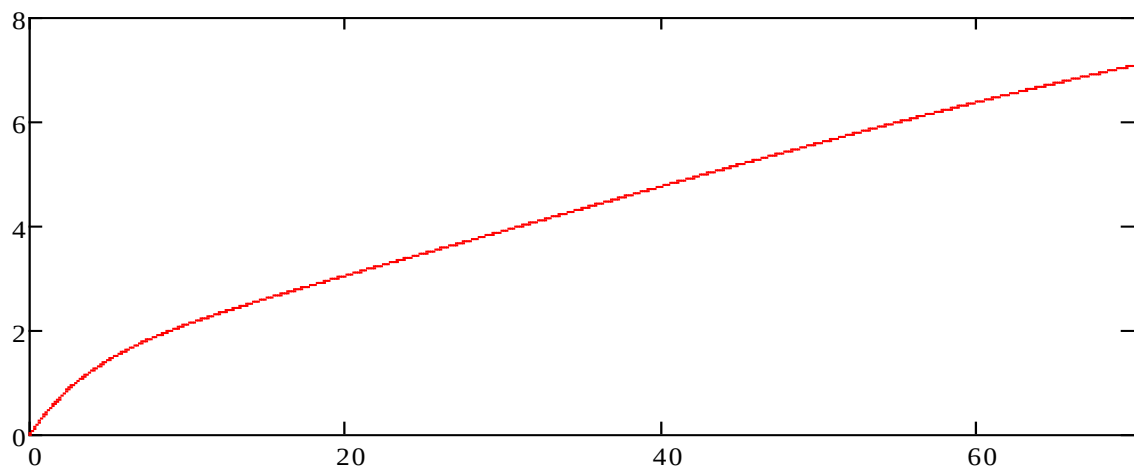
Διάγραμμα ΣΤ.2.6.1.β: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).



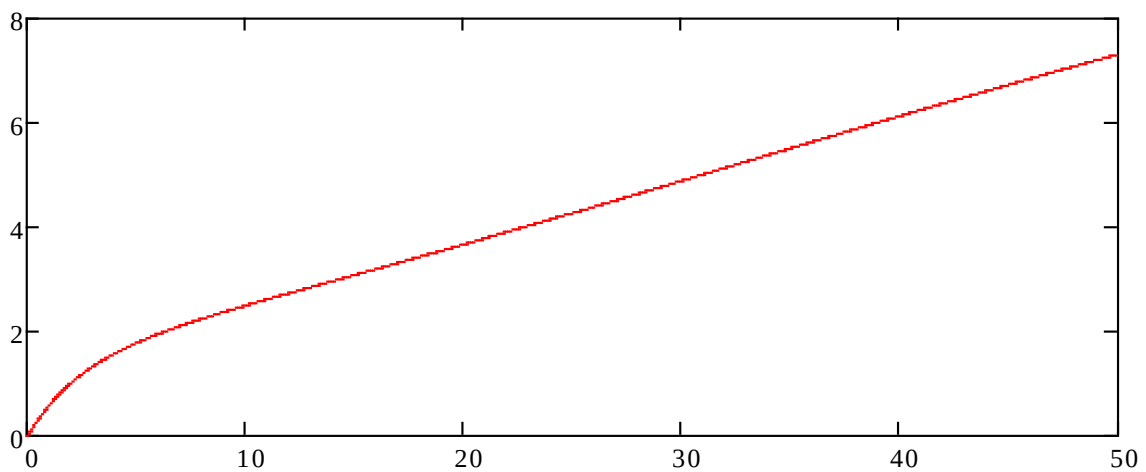
Διάγραμμα ΣΤ.2.6.1.γ: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).



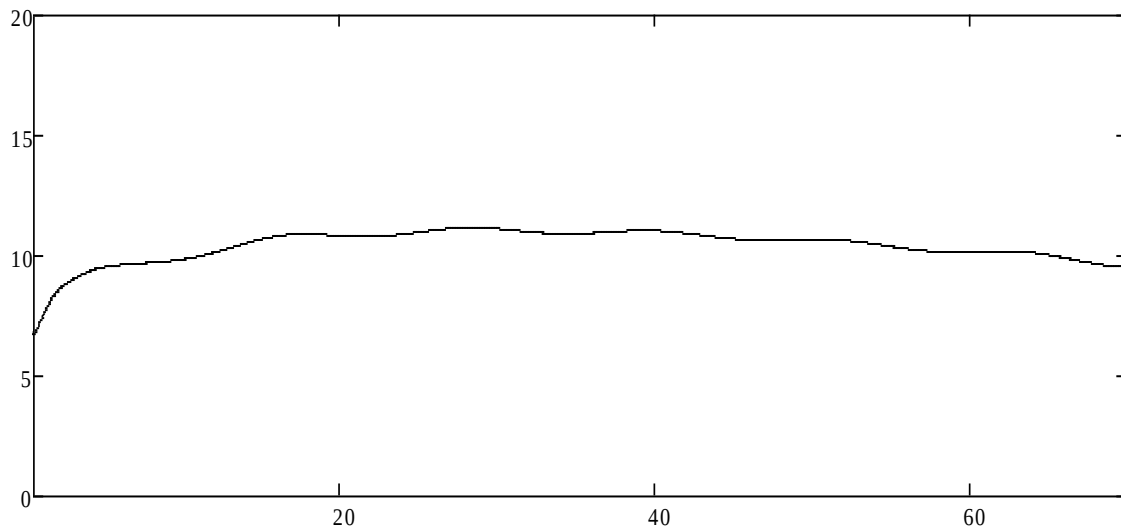
Διάγραμμα ΣΤ.2.6.1.δ: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).



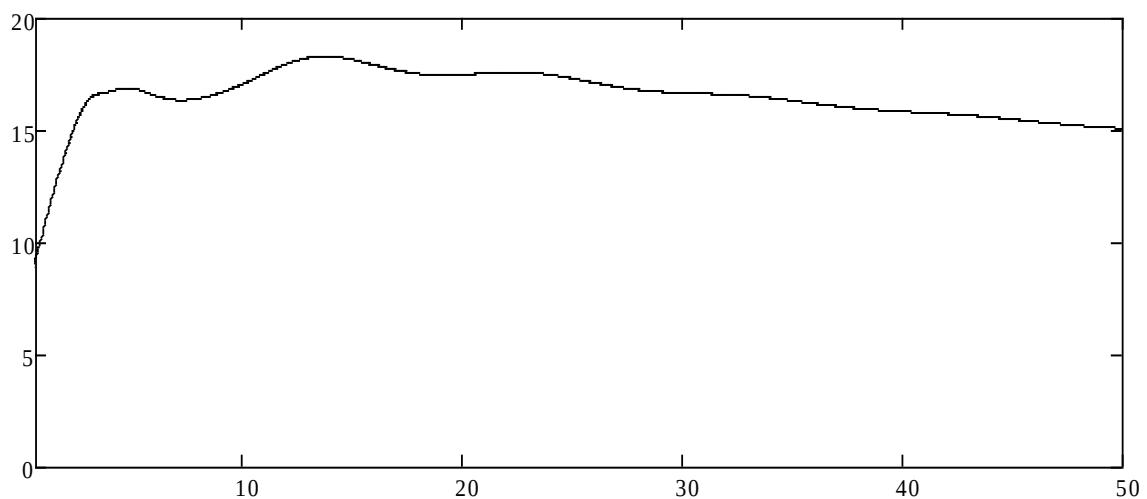
Διάγραμμα ΣΤ.2.6.1.ε: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).



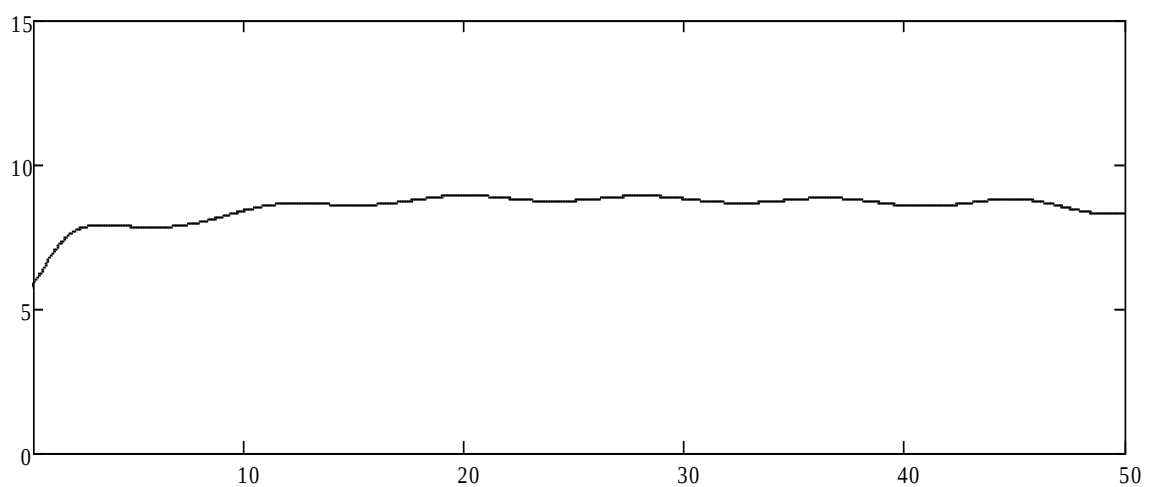
Διάγραμμα ΣΤ.2.6.1.στ: Μεταβολή της συγκέντρωσης των διαλυτών φαινολών (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).



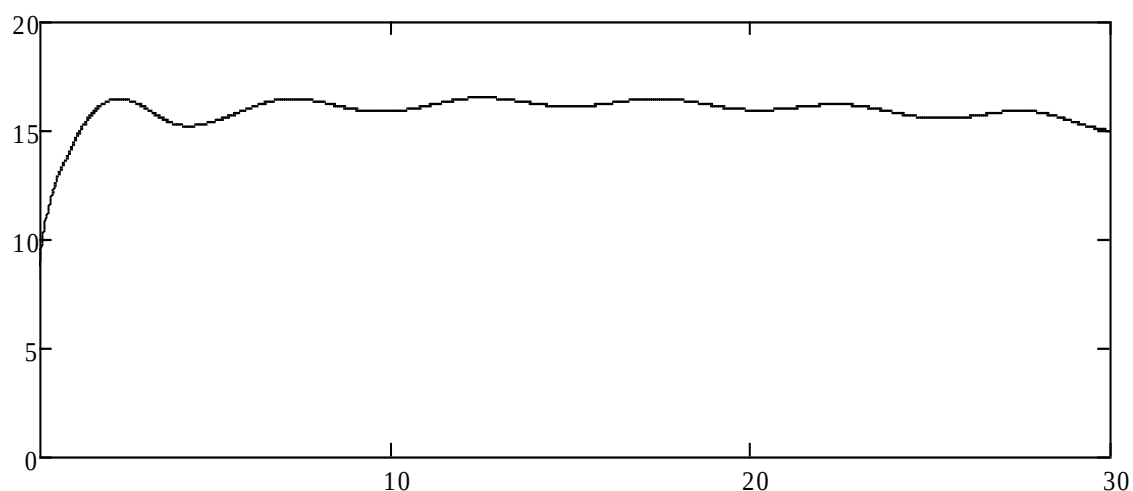
Διάγραμμα ΣΤ.2.6.2.α: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).



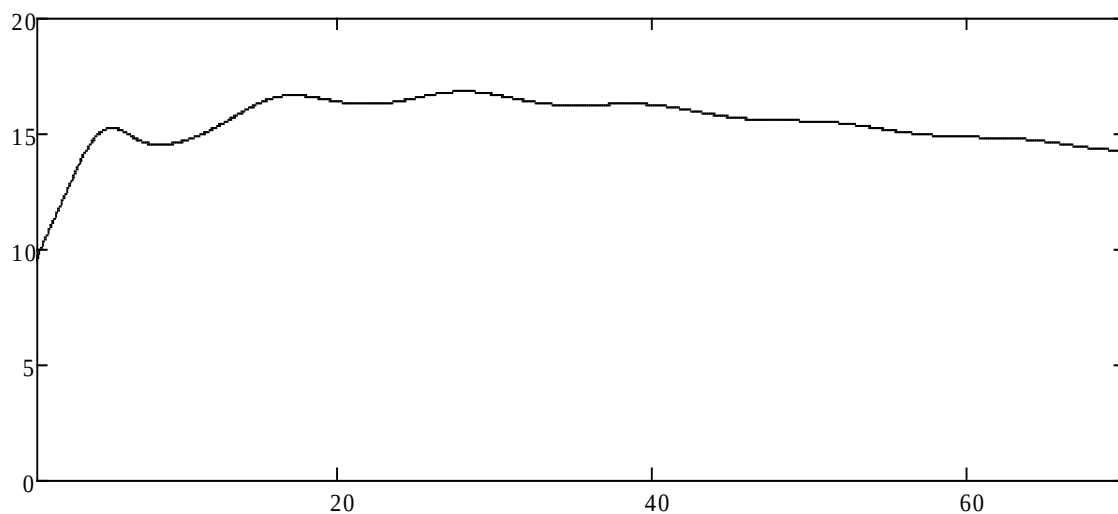
Διάγραμμα ΣΤ.2.6.2.β: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).



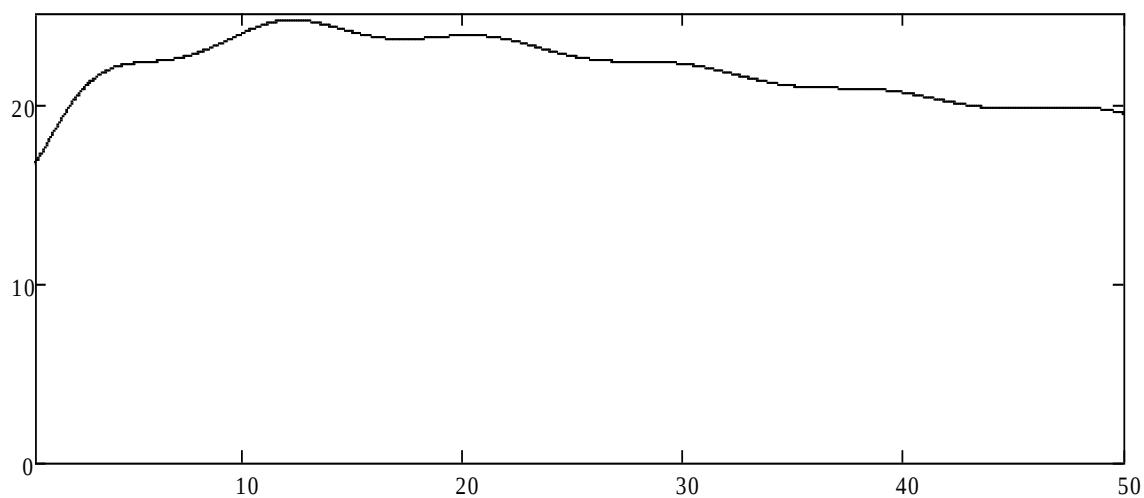
Διάγραμμα ΣΤ.2.6.2.γ: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).



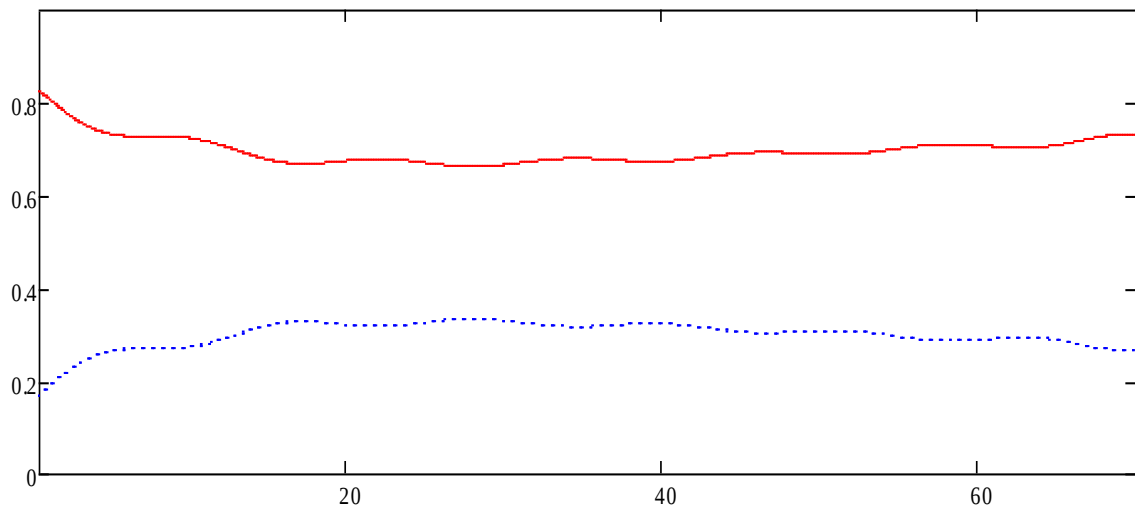
Διάγραμμα ΣΤ.2.6.2.δ: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).



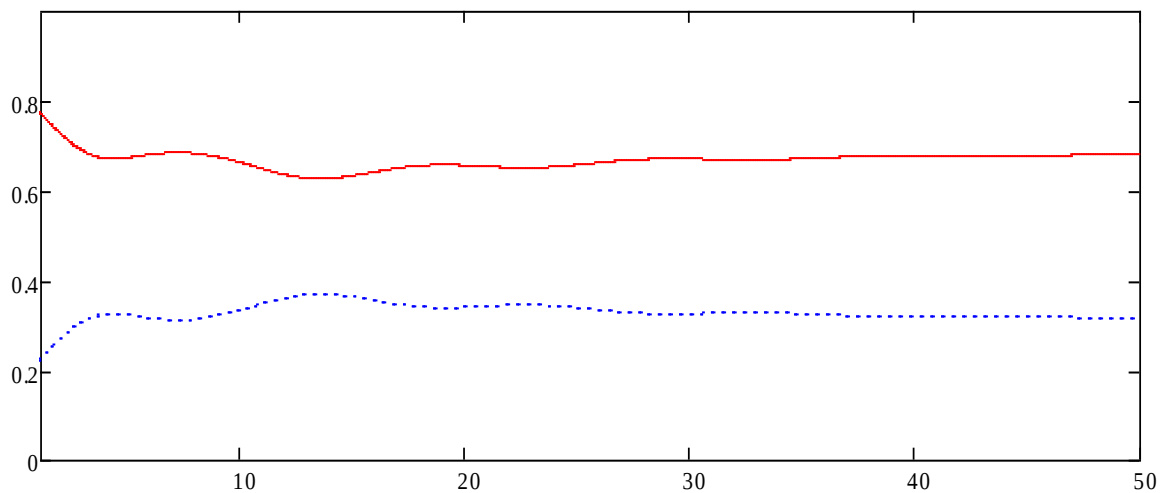
Διάγραμμα ΣΤ.2.6.2.ε: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).



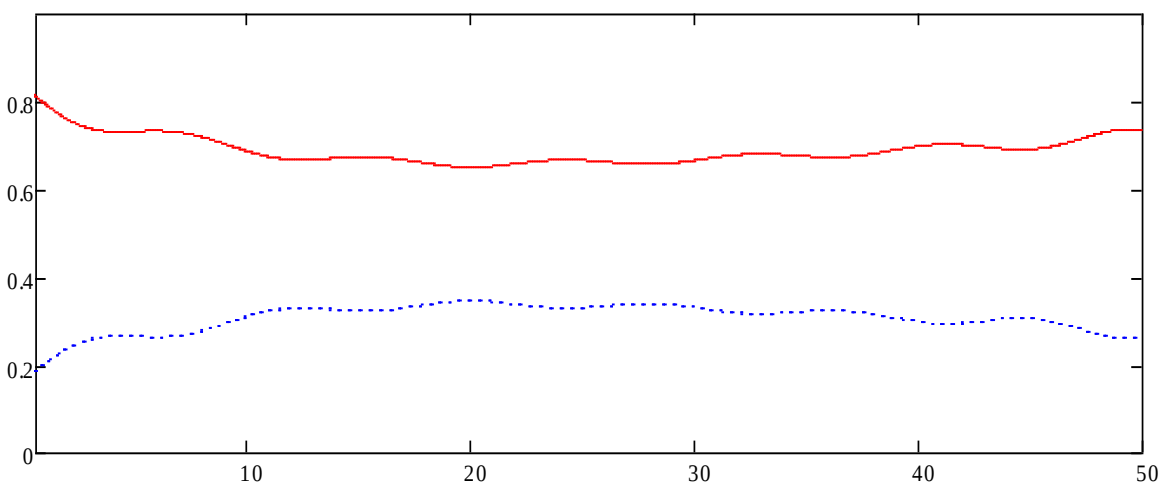
Διάγραμμα ΣΤ.2.6.2.στ: Παραγωγή βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).



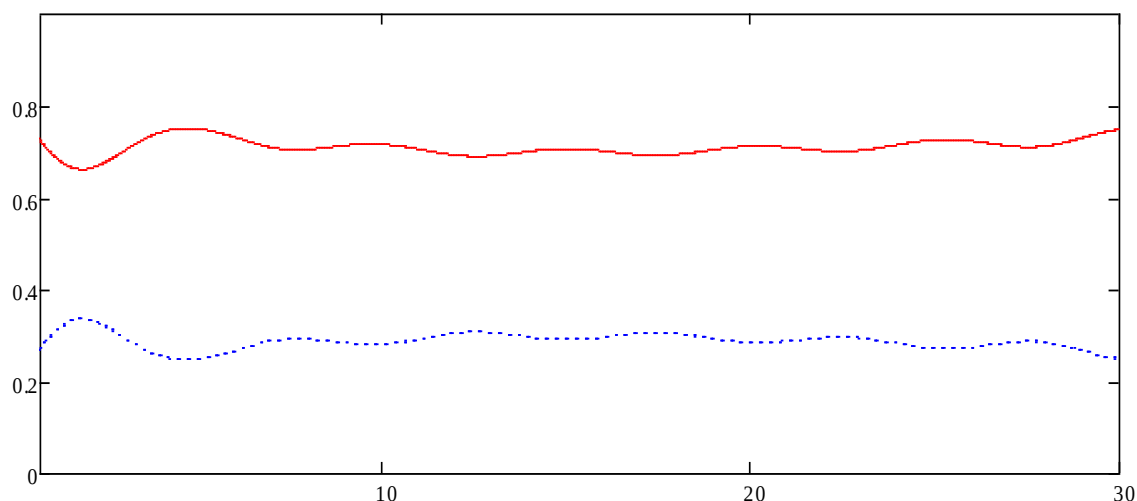
Διάγραμμα ΣΤ.2.6.3.α: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).



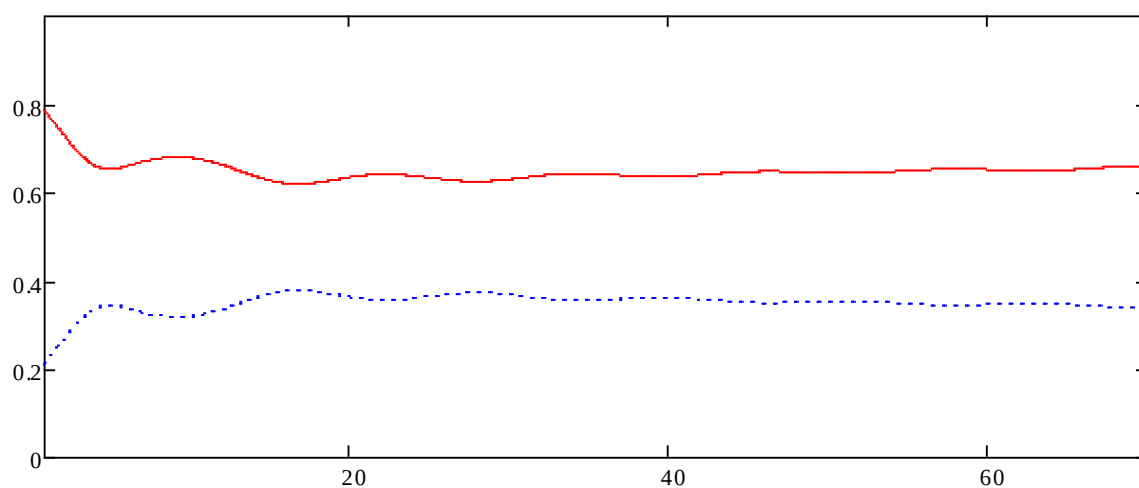
Διάγραμμα ΣΤ.2.6.3.β: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).



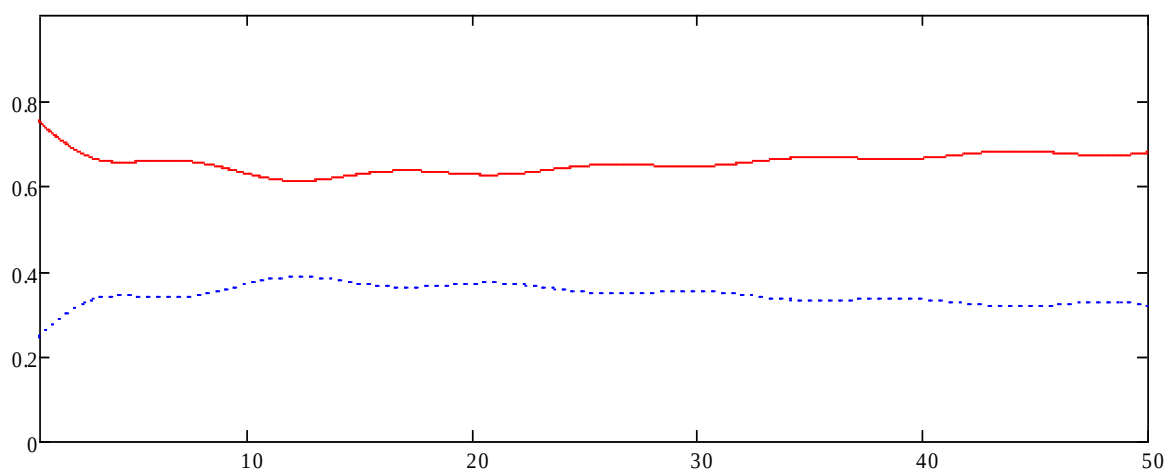
Διάγραμμα ΣΤ.2.6.3.γ: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).



Διάγραμμα ΣΤ.2.6.3.δ: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).



Διάγραμμα ΣΤ.2.6.3.ε: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).



Διάγραμμα ΣΤ.2.6.3.στ: Σύσταση βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες (προσομοίωση με σειρές Fourier).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΣΤ.3: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΤΩΝ ΒΟΥΒΑΚΕΡ F. ΚΑΙ RIDHA B.C. (2008)

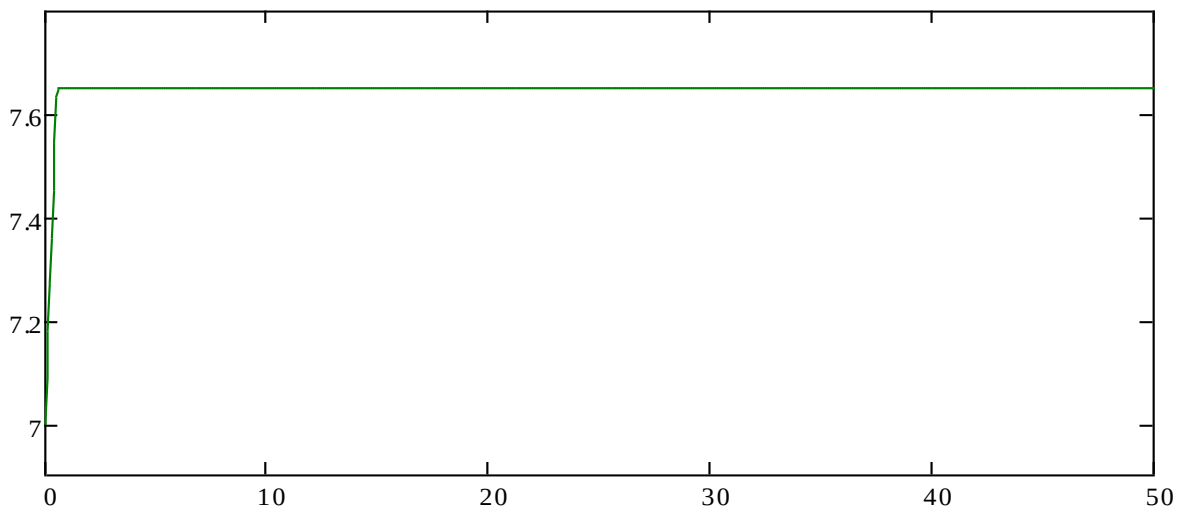
Πριν παρουσιασθούν τα αποτελέσματα για την κάθε περίπτωση, θα αναφερθούν κάποιες παραδοχές που έγιναν κατά την προσομοίωση της διεργασίας:

- Ο χωνευτής στον οποίον πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα είχε ενεργό όγκο (V_{liq}) ίσο με 18L. Θεωρήσαμε επίσης 1.8 L (ίση με το 1/10 της τιμής του νεκρού όγκου) που αντιστοιχούν στον όγκο για το αέριο (V_{gas}).
- Οι συγκεντρώσεις της βιομάζας στην είσοδο δεν θεωρήθηκαν ότι είναι απαραίτητα ίσες με το 0.
- Θεωρήθηκε ότι τα στερεά απόβλητα των ελαιοτριβείων (OMSW) περιέχουν σωματιδιακή και όχι διαλυτή οργανική ύλη. Η λιγνίνη η οποία αναφέρεται στην εργασία ελήφθη υπόψη ως υπόστρωμα.
- Θεωρήθηκε ότι στην έξοδο, τα οξέα (οξικό, προπιονικό, πεντανοϊκό και βουτυρικό) είχαν σχεδόν την ίδια συγκέντρωση με τις αντίστοιχες ιοντικές τους μορφές (99%). Δηλαδή, για την έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, $S_{ac-}/S_{ac}=S_{pro-}/S_{pro}=S_{bu-}/S_{bu}=S_{va-}/S_{va}=0.99$. Για την είσοδο, η αντίστοιχη αναλογία θεωρήθηκε ότι είναι ίση με 0.1 (10%).
- Τα δεδομένα εισόδου και εξόδου τη χρονική στιγμή 0 δίνονται από τους ερευνητές για εισροή OMW ίση με 80 gCOD/L. Σε περιπτώσεις μικρότερων συγκεντρώσεων, οι επιμέρους συγκεντρώσεις μεταβλήθηκαν αναλογικά. Το ίδιο έγινε και για την έξοδο για $t=0$, αφού όμως ελήφθη υπόψη και η είσοδος των στερεών αποβλήτων (OMSW), η οποία παρέμεινε σταθερή κάθε φορά. Η αναλογία αυτή δεν εφαρμόστηκε στην περίπτωση των ανιόντων, των κατιόντων και της αλκαλικότητας, αφού το pH θεωρήθηκε γνωστό, οπότε οι συγκεντρώσεις των ανιόντων και των κατιόντων δεν επηρέασαν τα αποτελέσματα.
- Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η διεργασία θεωρήθηκε ότι είναι ίση με 37 °C.

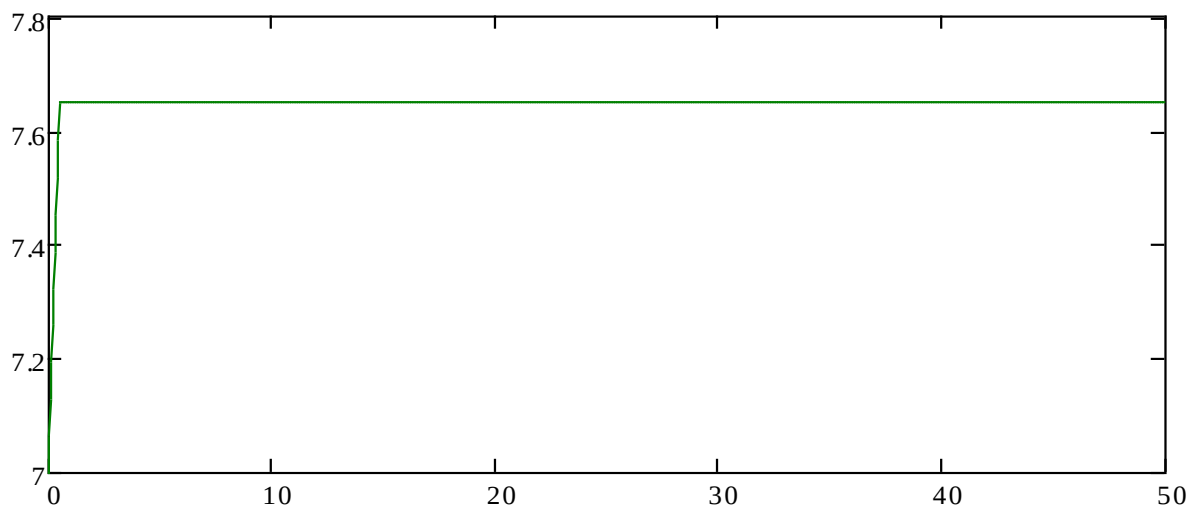
Σχετικά με την μεταβολή του pH, θεωρήσαμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις το pH στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$ είναι ίσο με 7.0. Από εκεί και πέρα, θεωρήθηκε ότι η τιμή του σταθεροποιείται εντός της πρώτης ημέρας και στη συνέχεια παραμένει σταθερή. Η τιμή του pH επιλέχθηκε σύμφωνα και με τα **Διαγράμματα B.5.1, B.5.2 και B.5.3**. Η τιμή αυτή είναι ίδια στις περιπτώσεις με ίδια φόρτιση, ανεξάρτητα με την τιμή του χρόνου παραμονής

- Για μεσαία φόρτιση (TCOD=56 gCOD/L) θεωρήθηκε ότι το pH παίρνει μια τιμή ίση με 7.64
- Για χαμηλή φόρτιση (TCOD=24 gCOD/L), θεωρήθηκε ότι το pH έχει ως τελική τιμή το 7.5
- Για υψηλή φόρτιση (TCOD=80 gCOD/L) το pH θεωρήθηκε ίσο με 7.8.

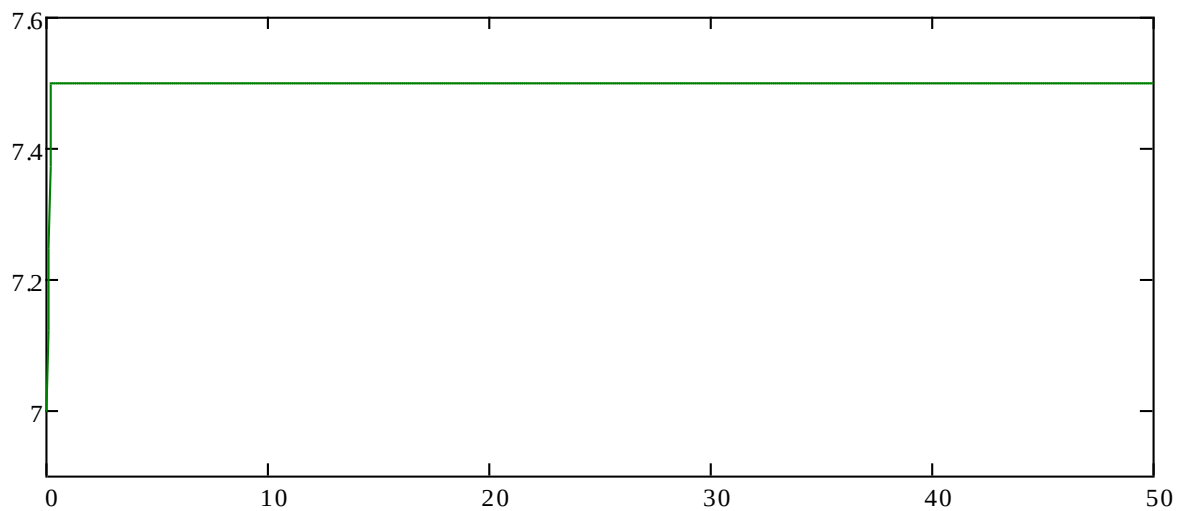
Οι μεταβολές αυτές φαίνονται στα διαγράμματα, **ΣΤ.3.1.α έως ΣΤ.3.1.στ**



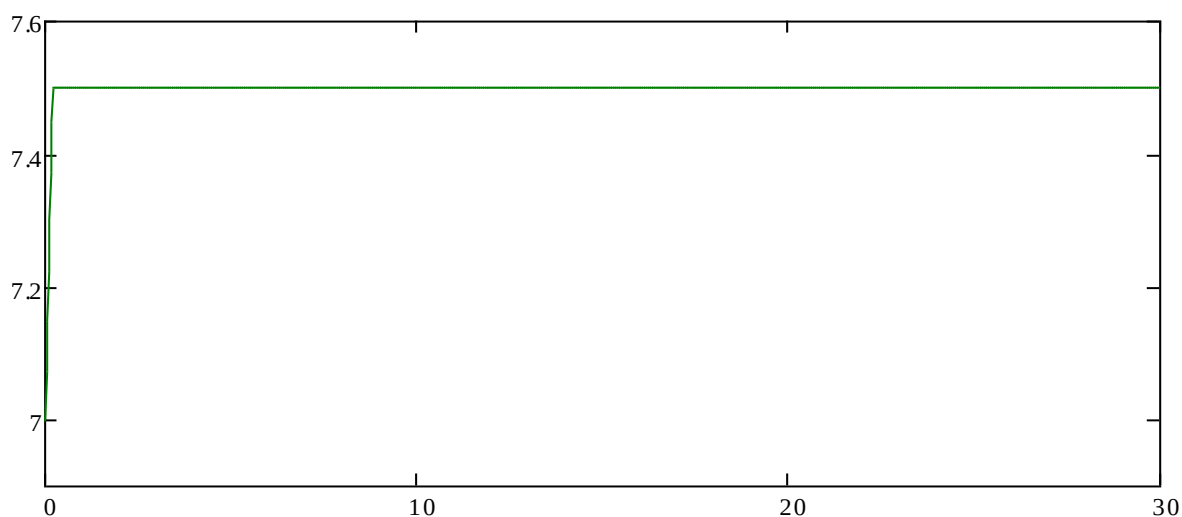
Διάγραμμα ΣΤ.3.1.α: Γραμμική μεταβολή του pH για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



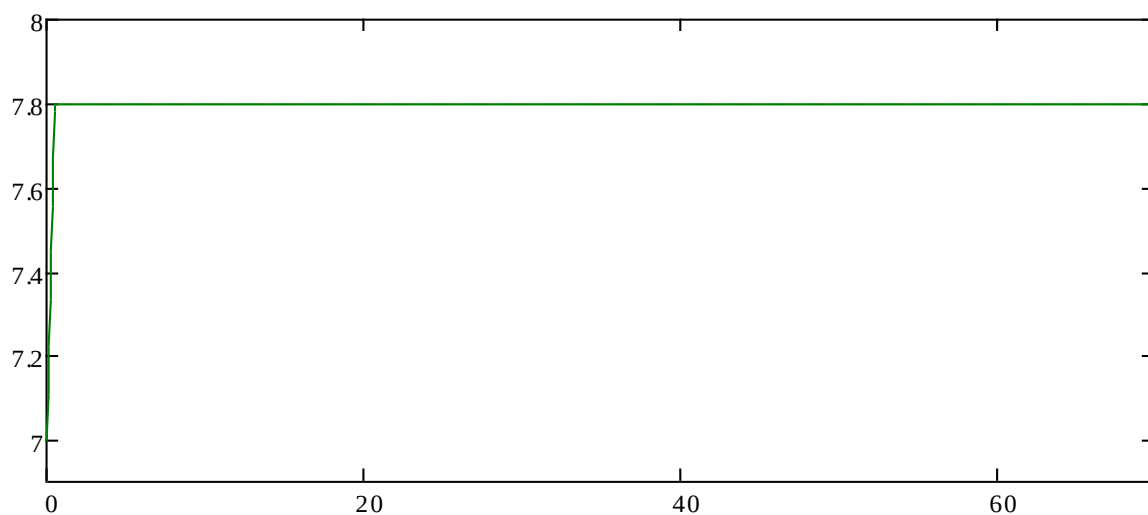
Διάγραμμα ΣΤ.3.1.β: Γραμμική μεταβολή του pH για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



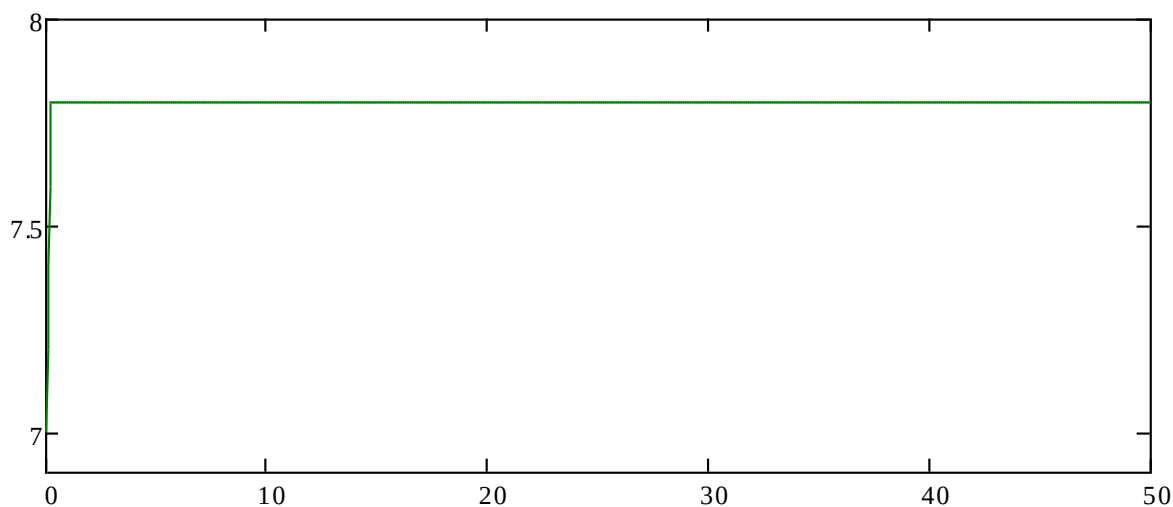
Διάγραμμα ΣΤ.3.1.γ: Γραμμική μεταβολή του pH για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



Διάγραμμα ΣΤ.3.1.δ: Γραμμική μεταβολή του pH για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



Διάγραμμα ΣΤ.3.1.ε: Γραμμική μεταβολή του pH για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



Διάγραμμα ΣΤ.3.1.στ: Γραμμική μεταβολή του pH για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.

Από την προσομοίωση του πειράματος αυτού με τα δεδομένα εισόδου και τους συντελεστές που μας δόθηκαν δεν προέκυψαν τα αποτελέσματα που περιγράφονται στο **Κεφάλαιο Β.5**. Προσομοιώθηκε καλά η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (TVFA), όμως με δεδομένη τη συγκέντρωση των TVFA συναρτήσει του χρόνου, προκύπτει κατά μέσο όρο 2.5 φορές μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου από αυτή που προέκυψε στα πειράματα των *Boubaker F.* και *Ridha B.C.* το 2008. Επίσης, η το ποσοστό του CO₂ είναι κατά μέσο όρο 30% στα πειράματα και την προσομοίωση που περιγράφεται στο **Κεφάλαιο Β.5**, αλλά 40% στην προσομοίωση της παρούσας εργασίας. Από την άλλη, η πορεία της ποσότητας και της σύστασης του παραγόμενου βιοαερίου που προέκυψε από την προσομοίωση του ADM1 στην παρούσα εργασία είναι σχεδόν ίδιες με αυτές που προέκυψαν από τα πειράματα και την προσομοίωση των *Boubaker* και *Ridha*.

- Για την πρώτη περίπτωση μεσαίας φόρτισης (TCOD=56 gCOD/L και HRT=36 ημέρες, η ποσότητα του βιοαερίου αυξάνεται με μεγάλο ρυθμό και σταθεροποιείται από τις πρώτες ημέρες στα 28 L/ημέρα, όταν παροχή που προέκυψε από τα πειράματα και την προσομοίωση των *Boubaker F.* και *Ridha B.C.* (2007) είχε μια τιμή γύρω στα 11 L/ημέρα. Το ποσοστό του μεθανίου στο βιοαέριο σταθεροποιήθηκε γρήγορα σε μια τιμή γύρω στο 61-62%. Η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων μειώνεται στην αρχή και σταθεροποιείται στα 0.3 gCOD/L.

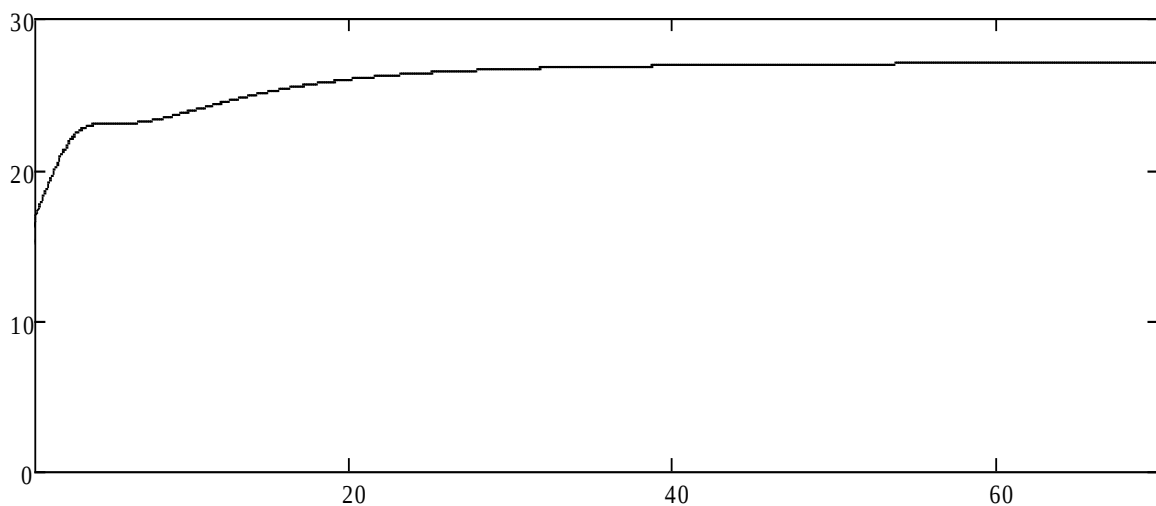
- Για την περίπτωση όπου έχουμε TCOD=56 gCOD/L και HRT=24 ημέρες, η παραγόμενη ποσότητα του αερίου είναι ίση με 40 L/ημέρα, όταν η αντίστοιχη που προέκυψε από την προσομοίωση που περιγράφεται στο **Κεφάλαιο Β.5** είχε μια τιμή γύρω στα 16-17 L/ημέρα. Το κλάσμα του μεθανίου στο αέριο έχει μια τιμή λίγο πάνω από το 60%, ενώ η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων σταθεροποιείται σε μια τιμή γύρω στα 0.45 gCOD/L.

- Για την περίπτωση όπου TCOD=24 gCOD/L και HRT=24 ημέρες, η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου φθάνει τα 25 L/ημέρα (η αντίστοιχη πειραματική είναι ίση με 8.5 L/ημέρα). Η σύσταση του βιοαερίου είναι περίπου 61-62% CH₄ και 38-39% CO₂. Η συγκέντρωση των TVFA είναι ίση με 0.2 gCOD/L.

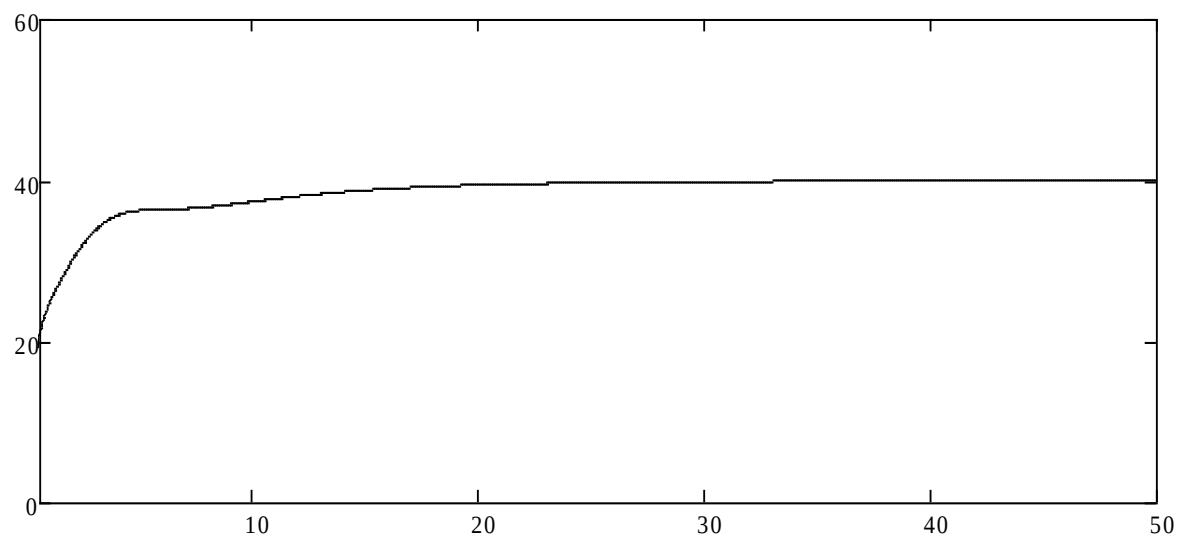
- Για τη δεύτερη περίπτωση χαμηλής φόρτισης, το παραγόμενο βιοαέριο προκύπτει ίσο με 45-46 L/ημέρα, με αντίστοιχη πειραματική παροχή τα 16 L/ημέρα. Το κλάσμα του μεθανίου στο αέριο έχει σταθερή τιμή, που είναι λίγο μεγαλύτερη του 60%, ενώ η συγκέντρωση των TVFA αυξάνεται απότομα στην αρχή και στη συνέχεια μειώνεται με αργό ρυθμό καταλήγοντας στα 0.4 gCOD/L.

- Για την πρώτη περίπτωση υψηλής φόρτισης (TCOD=80 gCOD/L, HRT=36 ημέρες), η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου σταθεροποιείται σε μια τιμή περίπου ίση με 35 L/ημέρα, ενώ η αντίστοιχη που προέκυψε από τους *Boubaker F.* και *Ridha B.C.* (2007) ήταν ίση με 15 L/ημέρα. Το κλάσμα του CH₄ στο αέριο έχει μια τιμή γύρω στο 61-62%, ενώ η συγκέντρωση των TVFA ακολουθεί μια αρχική άνοδο, στη συνέχεια η τιμή της μειώνεται και σταθεροποιείται στα 0.8 gCOD/L.

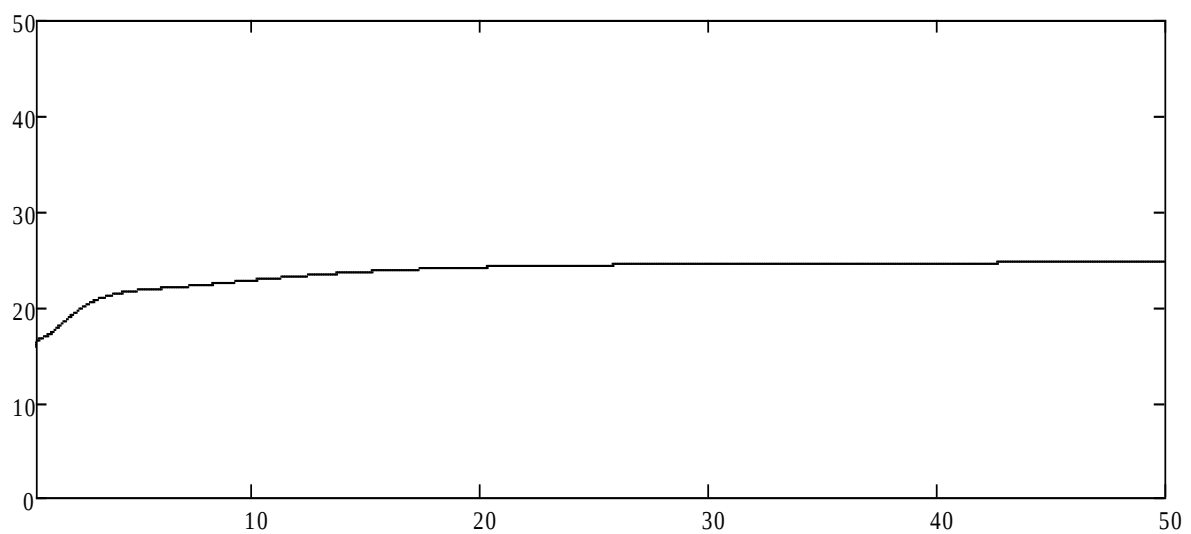
- Για την περίπτωση όπου TCOD=80 gCOD/L και HRT=24 ημέρες, η ποσότητα του αερίου που παράγεται είναι περίπου 52-54 L/ημέρα (αντίστοιχη πειραματική ποσότητα τα 24 L/ημέρα). Η σύσταση του αερίου έχει και εδώ μια τιμή γύρω στο 62% CH₄ και 38% CO₂. Επίσης, όπως και στην περίπτωση, η συγκέντρωση των TVFA αυξομειώνεται αρχικά και σταθεροποιείται σε μια τιμή γύρω στα 0.9 gCOD/L.



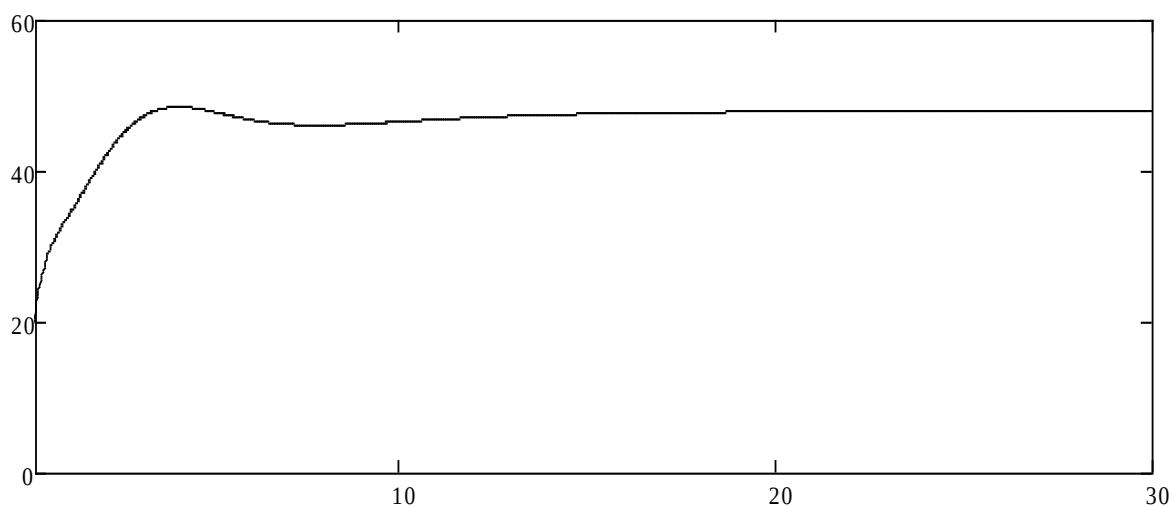
Διάγραμμα ΣΤ.3.2.α: Παροχή του βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



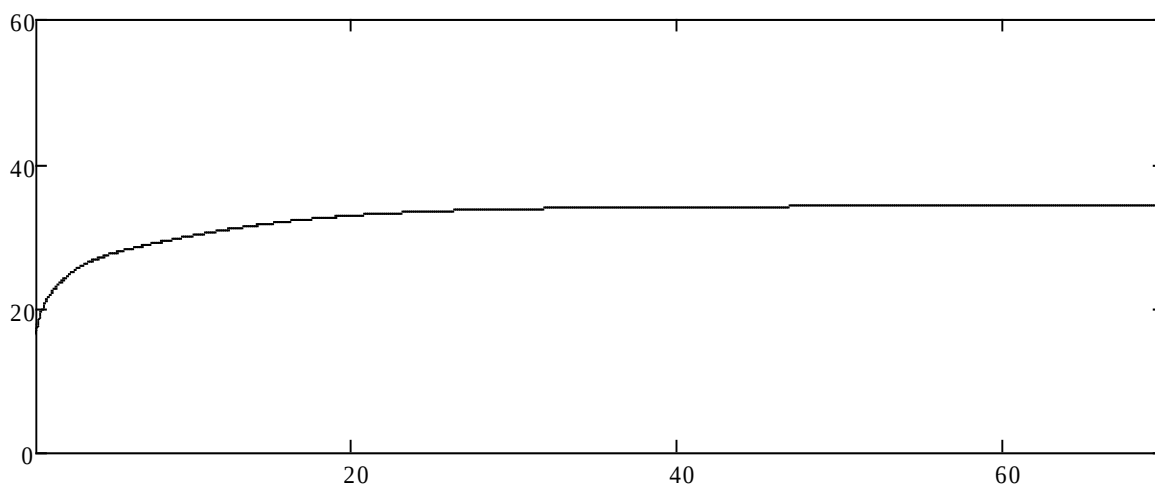
Διάγραμμα ΣΤ.3.2.β: Παροχή του βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



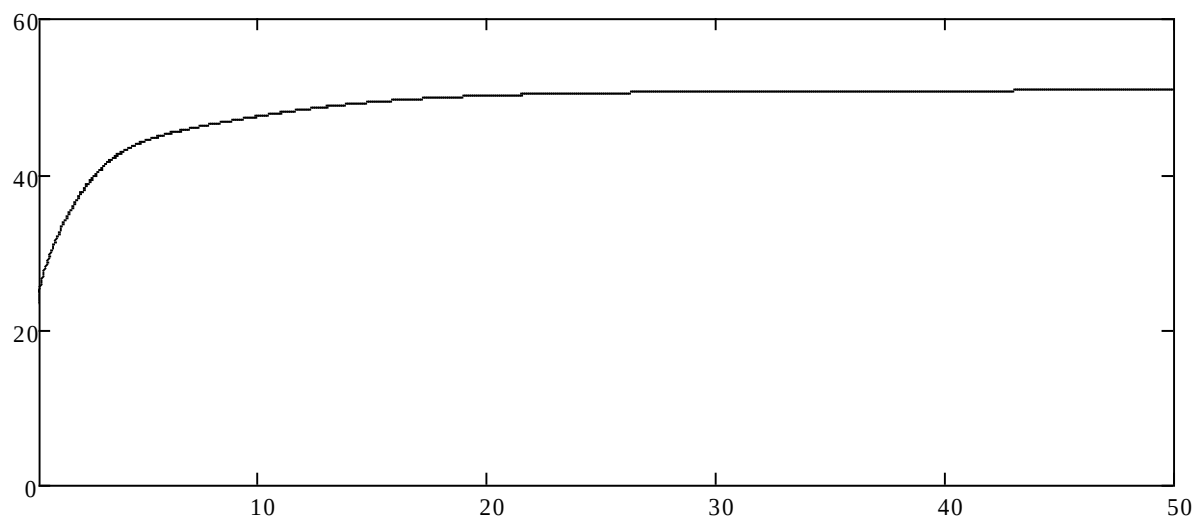
Διάγραμμα ΣΤ.3.2.γ: Παροχή του βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



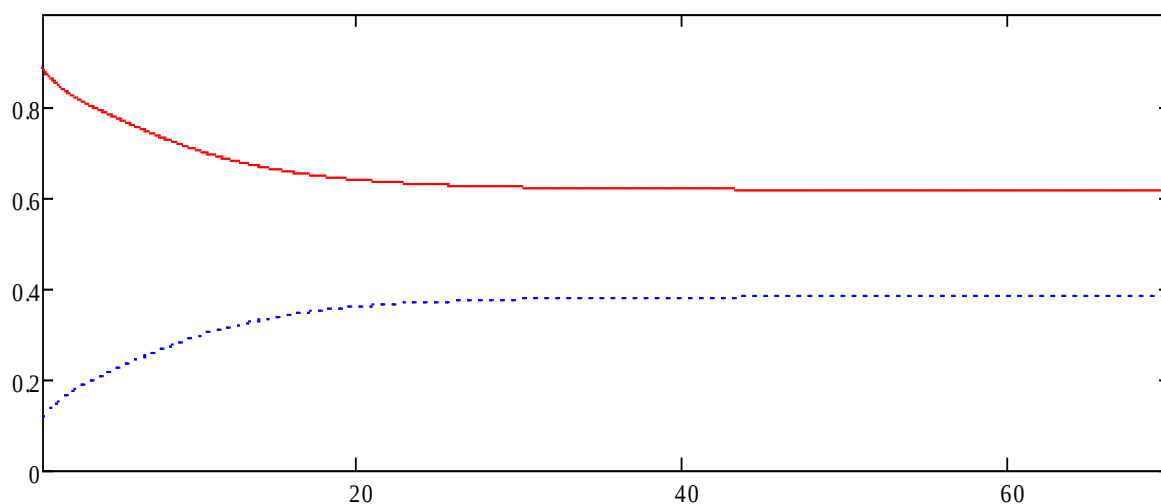
Διάγραμμα ΣΤ.3.2.δ: Παροχή του βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



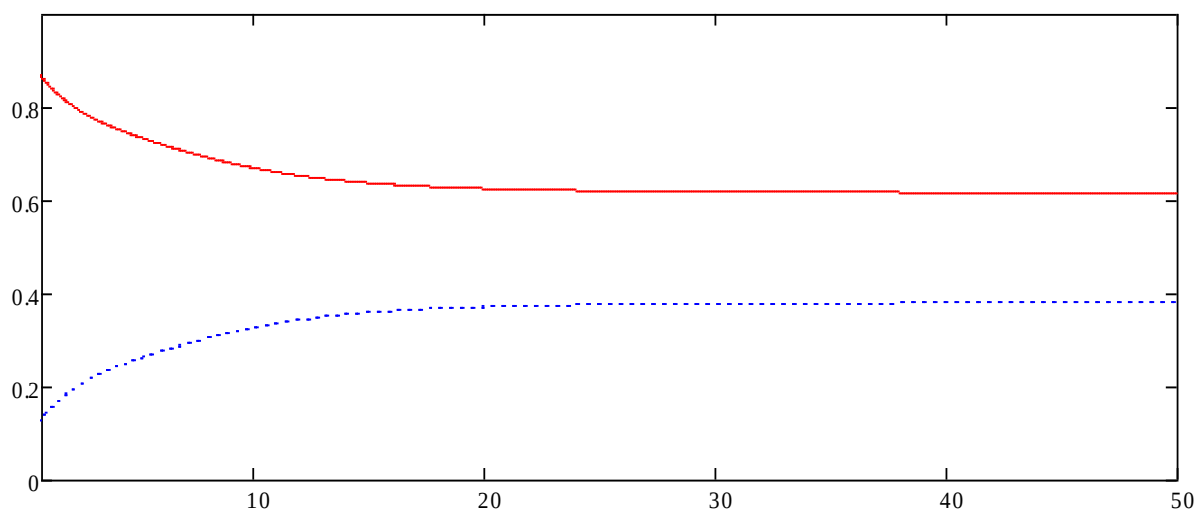
Διάγραμμα ΣΤ.3.2.ε: Παροχή του βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



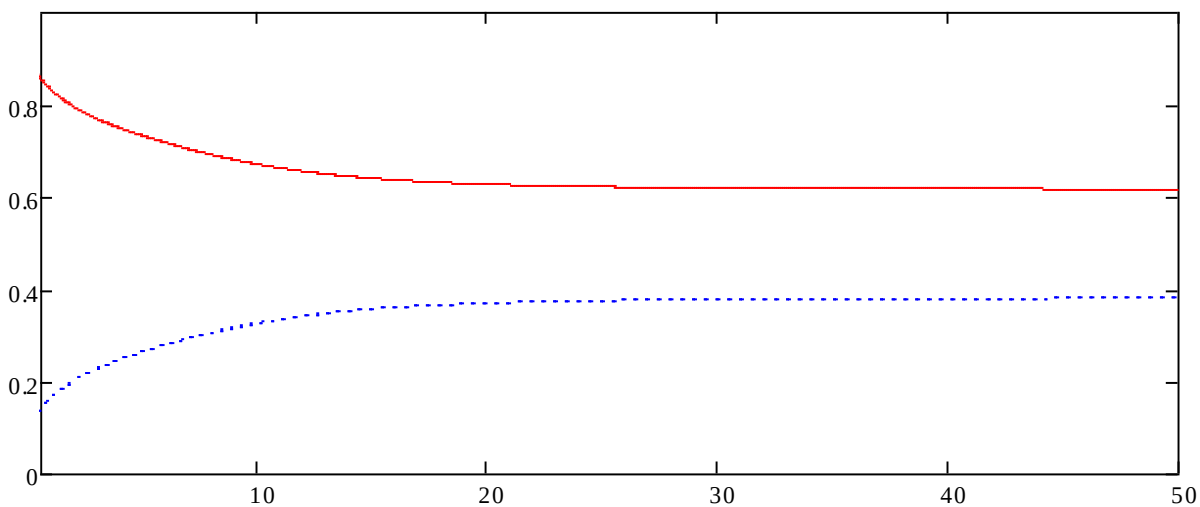
Διάγραμμα ΣΤ.3.2.στ: Παροχή του βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



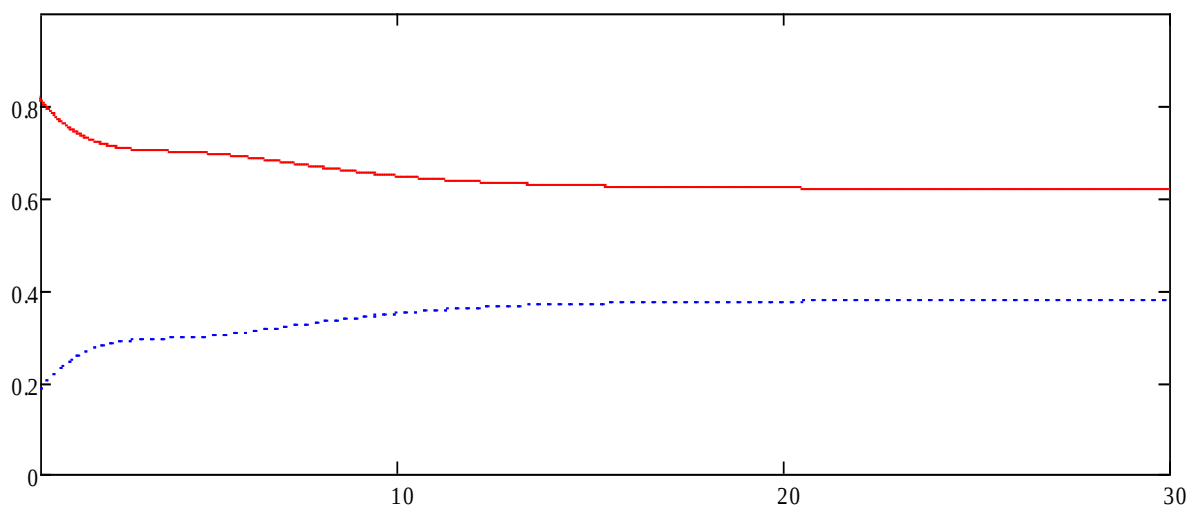
Διάγραμμα ΣΤ.3.3.α: Σύσταση του βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



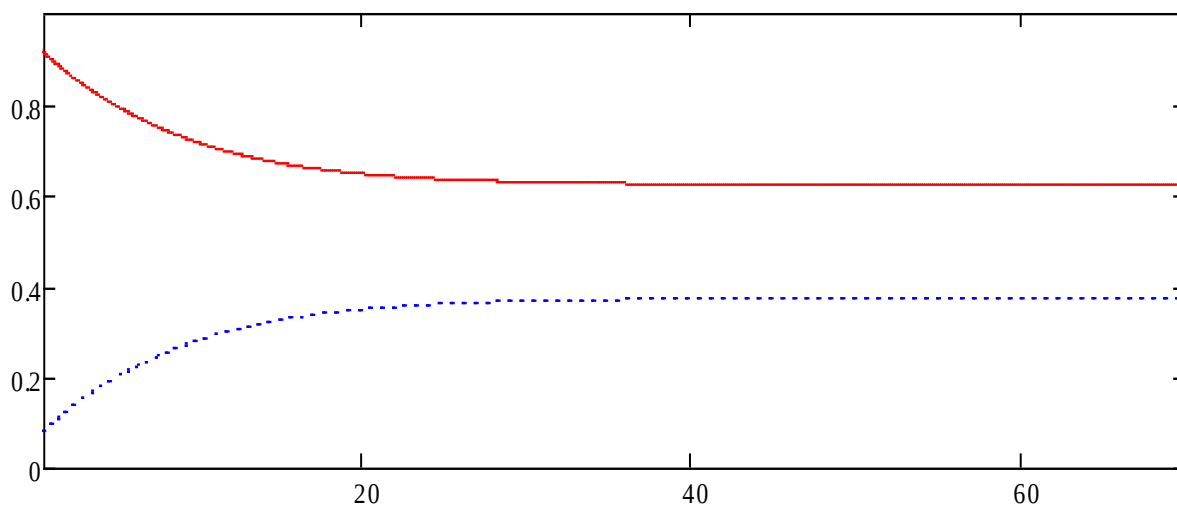
Διάγραμμα ΣΤ.3.3.β: Σύσταση του βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



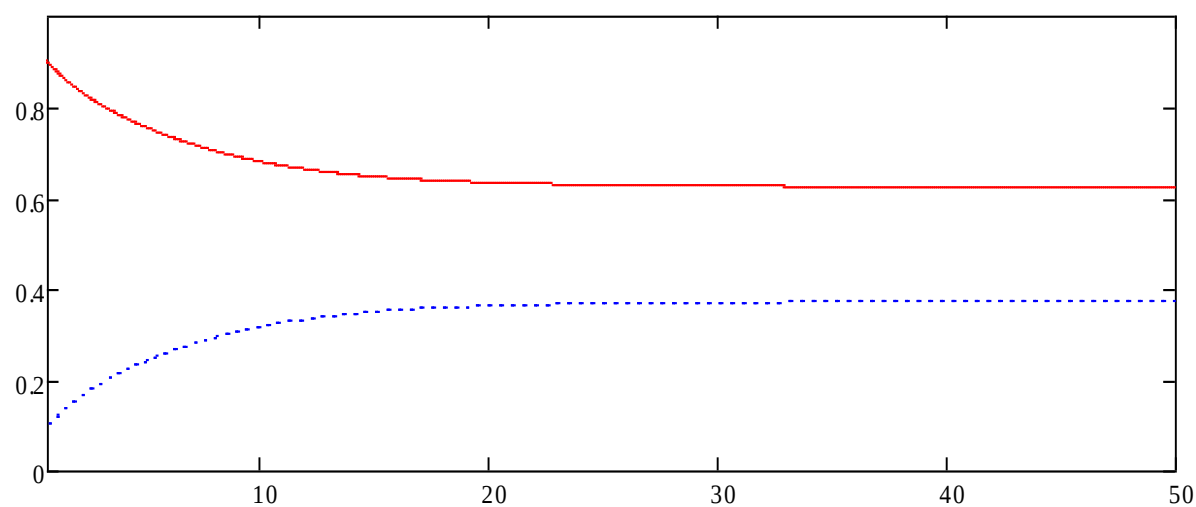
Διάγραμμα ΣΤ.3.3.γ: Σύσταση του βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



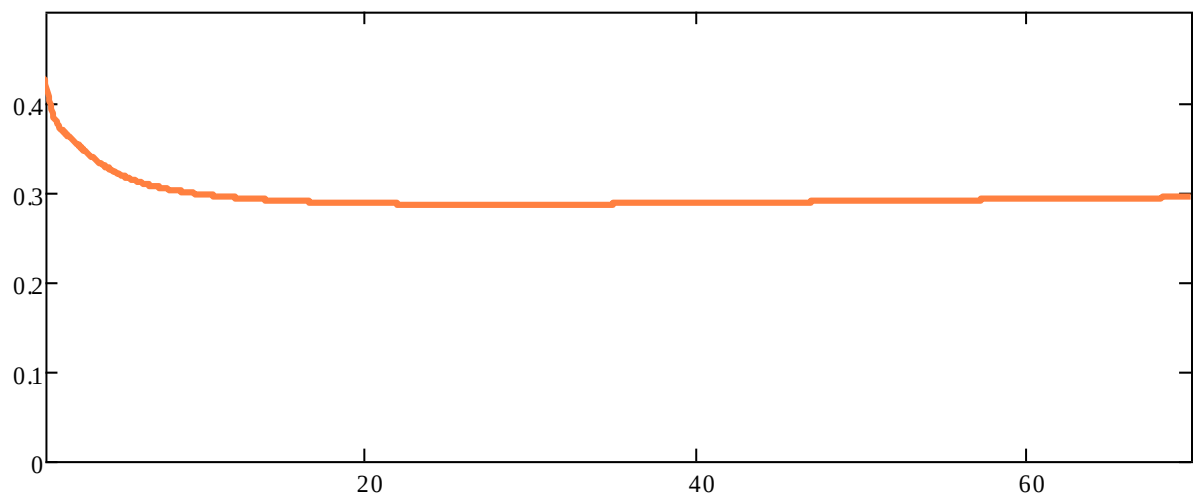
Διάγραμμα ΣΤ.3.3.δ: Σύσταση του βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



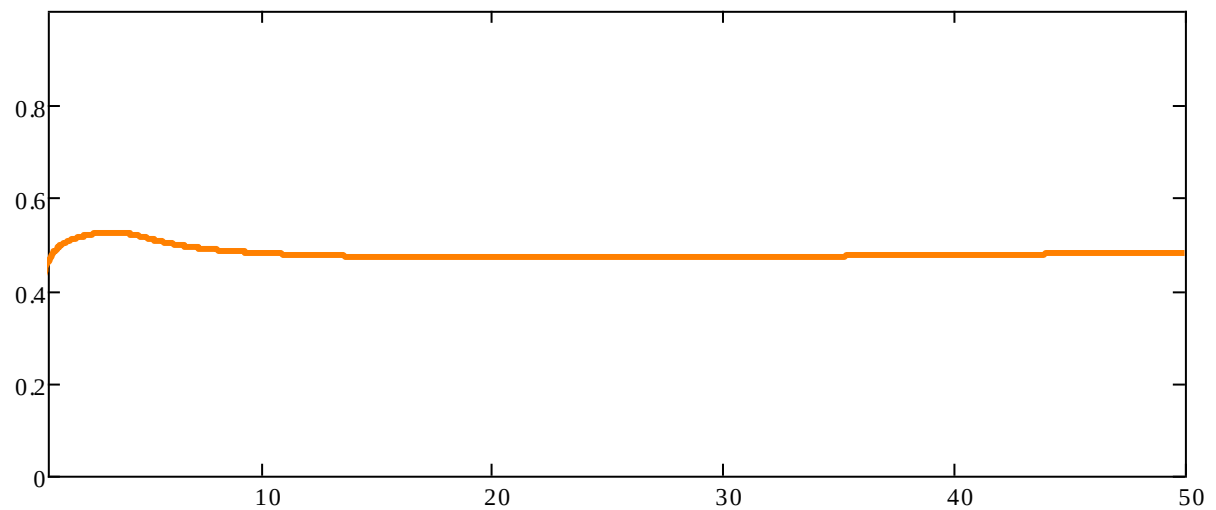
Διάγραμμα ΣΤ.3.3.ε: Σύσταση του βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



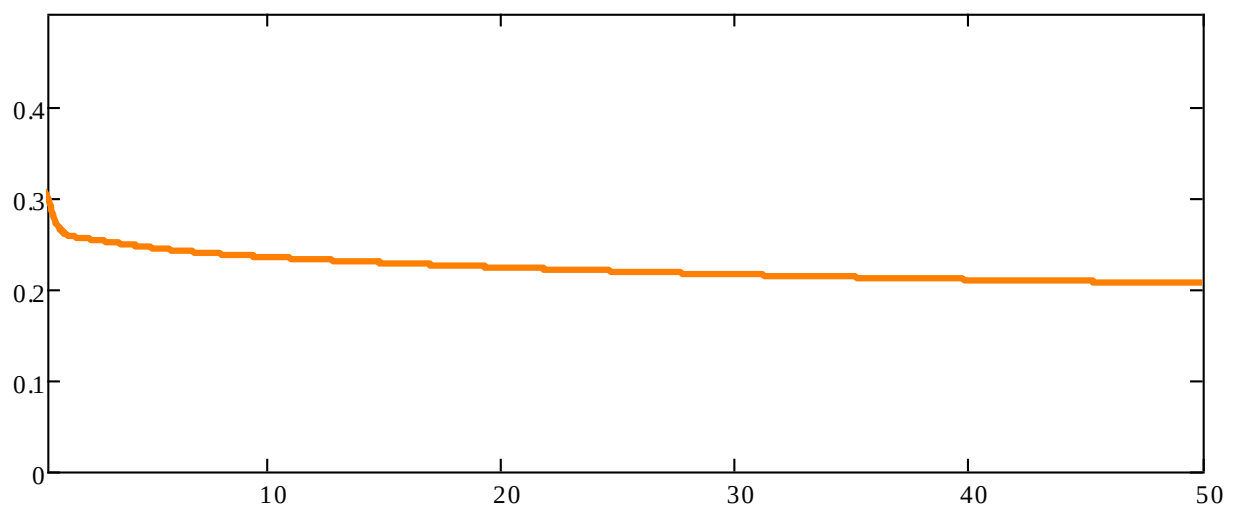
Διάγραμμα ΣΤ.3.3.στ: Σύσταση του βιοαερίου συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



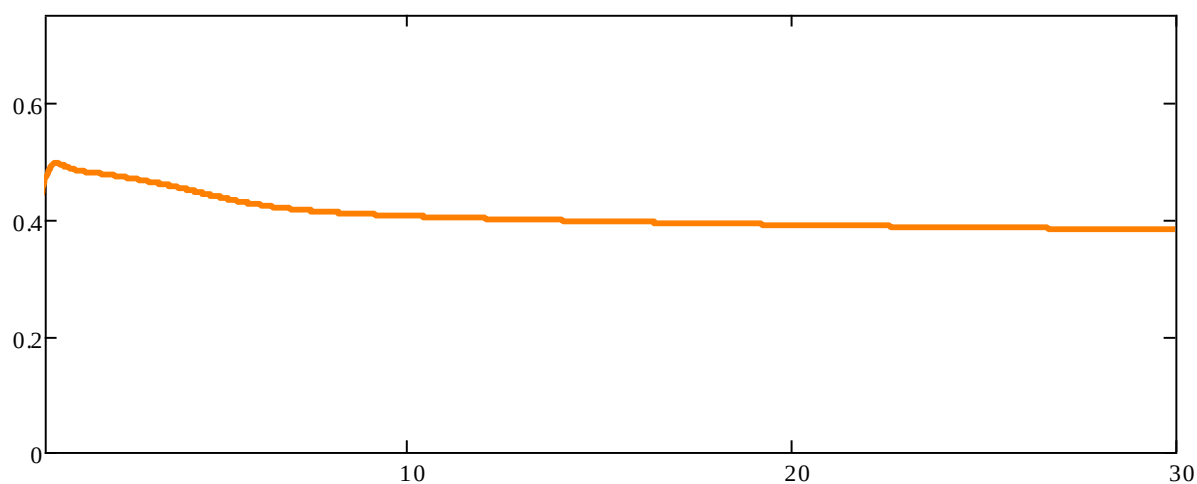
Διάγραμμα ΣΤ.3.4.α: Συγκέντρωση των TVFA (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



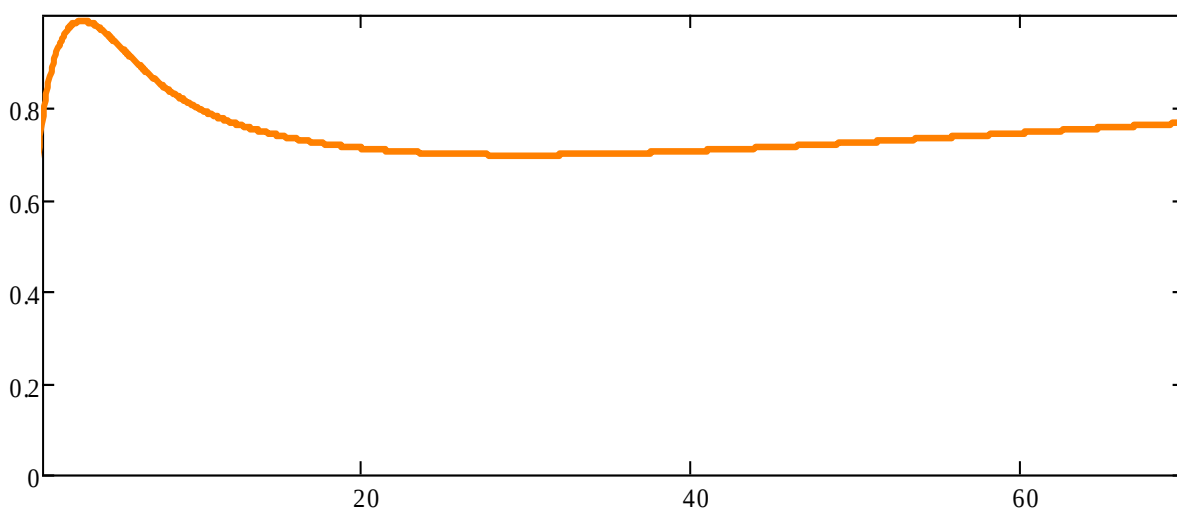
Διάγραμμα ΣΤ.3.4.β: Συγκέντρωση των TVFA (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



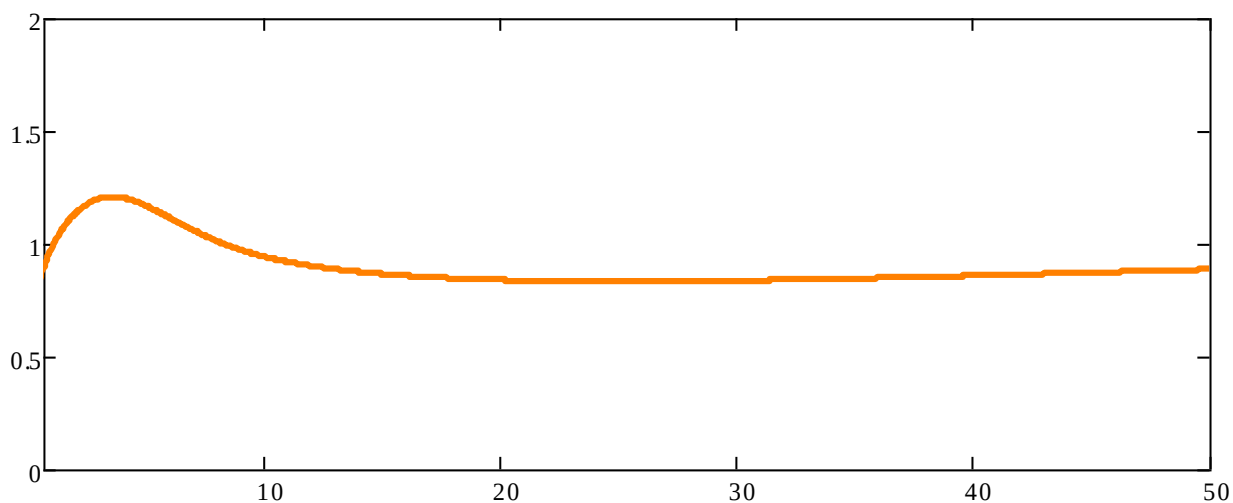
Διάγραμμα ΣΤ.3.4.γ: Συγκέντρωση των TVFA (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



Διάγραμμα ΣΤ.3.4.δ: Συγκέντρωση των TVFA (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



Διάγραμμα ΣΤ.3.4.ε: Συγκέντρωση των TVFA (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.



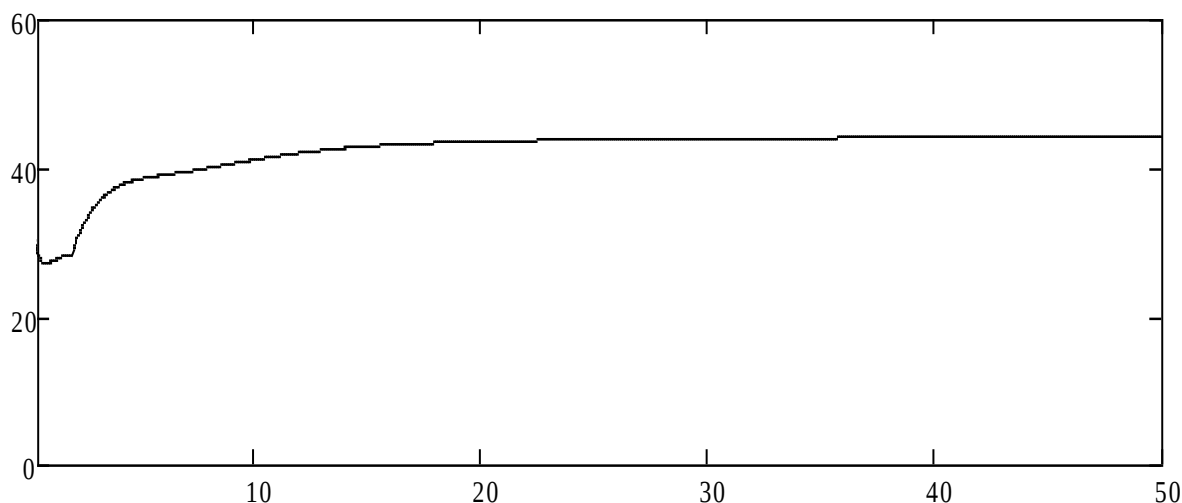
Διάγραμμα ΣΤ.3.4.στ: Συγκέντρωση των TVFA (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες, με βάση τους Boubaker F. και Ridha B.C., 2008.

Είναι ξεκάθαρό ότι υπάρχει πολύ μεγάλη απόκλιση στην παροχή του βιοαερίου. Πρέπει να εξετασθεί αν αυτό οφείλεται στους συντελεστές που δίνεται από την εργασία των *Boubaker F.* και *Ridha B.C.* (2008) που αναλύεται στο **Κεφάλαιο Β.5**, ή στην ανάγκη για χαμηλή συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων (TVFA). Αποφασίστηκε να γίνει η προσομοίωση των 6 περιπτώσεων της **Παραγράφου ΣΤ.2.3**, με αλλαγή σε όσο το δυνατόν λιγότερες τιμές μεταβλητών ήταν δυνατό, ώστε να σταθεροποιηθεί η παροχή του βιοαερίου σε μία τιμή, με ταυτόχρονη μείωση και σταθεροποίηση της τιμής της συγκέντρωσης των TVFA στα επίπεδα του πειράματος που περιγράφεται στο **Κεφάλαιο Β.5**. Οι τιμές που προέκυψαν για τα TVFA (**Διαγράμματα ΣΤ.3.6.α-στ**) ήταν λίγο μικρότερες από τις αντίστοιχες στο **Κεφάλαιο Β.5**. Ως όγκος του χωνευτή διατηρήθηκαν τα 22 L, όπως και στην προσομοίωση της **Παραγράφου ΣΤ.2.3**.

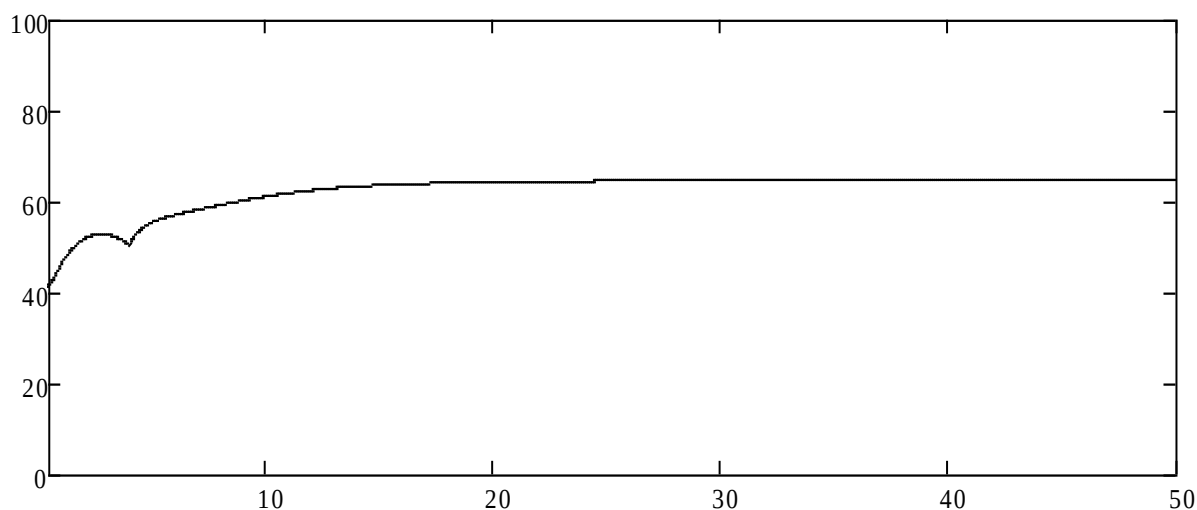
Σε όλες τις περιπτώσεις, το κλάσμα του μεθανίου στο αέριο σταθεροποιείται σε μία τιμή λίγο κάτω από το 60% (56%-58%), η οποία είναι σαφώς μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή που προέκυψε στις προσομοιώσεις της **Παραγράφου ΣΤ.2.3** (63% έως και 72% CH₄). Όπως και στο **Κεφάλαιο ΣΤ.3**, η μειωμένη ποσότητα των TVFA προκάλεσε αύξηση της αναλογίας του CO₂ στο αέριο και, όπως θα δούμε στη συνέχεια, και παράλληλη αύξηση της ποσότητας του παραγόμενου βιοαερίου. Η μόνη μεταβλητή που αλλάζει είναι η τιμή της βιομάζας που μεταβολίζει το οξικό οξύ στην έξοδο (t=0), η οποία αλλάζει σε κάθε περίπτωση. Η αλλαγή αυτή αναφέρεται κάτω από το αντίστοιχο διάγραμμα. Σε όλες τις περιπτώσεις, η παροχές του βιοαερίου που προέκυψαν ήταν κατά πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες παροχές των προσομοιώσεων της **Παραγράφου ΣΤ.2.3**. Πιο αναλυτικά:

- Για TCOD=56 gCOD/L και HRT=36 ημέρες, η παροχή σταθεροποιήθηκε στα 42-43 L/ημέρα, σε σύγκριση με τα 10.5 L/ημέρα της **Παραγράφου ΣΤ.2.3**.
- Για TCOD=56 gCOD/L και HRT=24 ημέρες, προέκυψε παροχή ίση με 60-65 L/ημέρα, σε αντίθεση με τα 15 L/ημέρα της **Παραγράφου ΣΤ.2.3**.
- Για TCOD=24 gCOD/L και HRT=24 ημέρες, η παροχή σταθεροποιήθηκε στα 40 L/ημέρα, σε σύγκριση με τα 9 L/ημέρα της **Παραγράφου ΣΤ.2.3**.
- Για TCOD=24 gCOD/L και HRT=12 ημέρες, προέκυψε παροχή ίση με 62 L/ημέρα, σε αντίθεση με τα 15.5 L/ημέρα στην **Παράγραφο ΣΤ.2.3**.
- Για TCOD=80 gCOD/L και HRT=36 ημέρες, η παροχή σταθεροποιήθηκε στα 57-58 L/ημέρα, σε σύγκριση με τα 13 L/ημέρα στην **Παράγραφο ΣΤ.2.3**.
- Για TCOD=80 gCOD/L και HRT=24 ημέρες, προέκυψε παροχή ίση με 80-82 L/ημέρα, σε αντίθεση με τα 19.5 L/ημέρα της **Παραγράφου ΣΤ.2.3**.

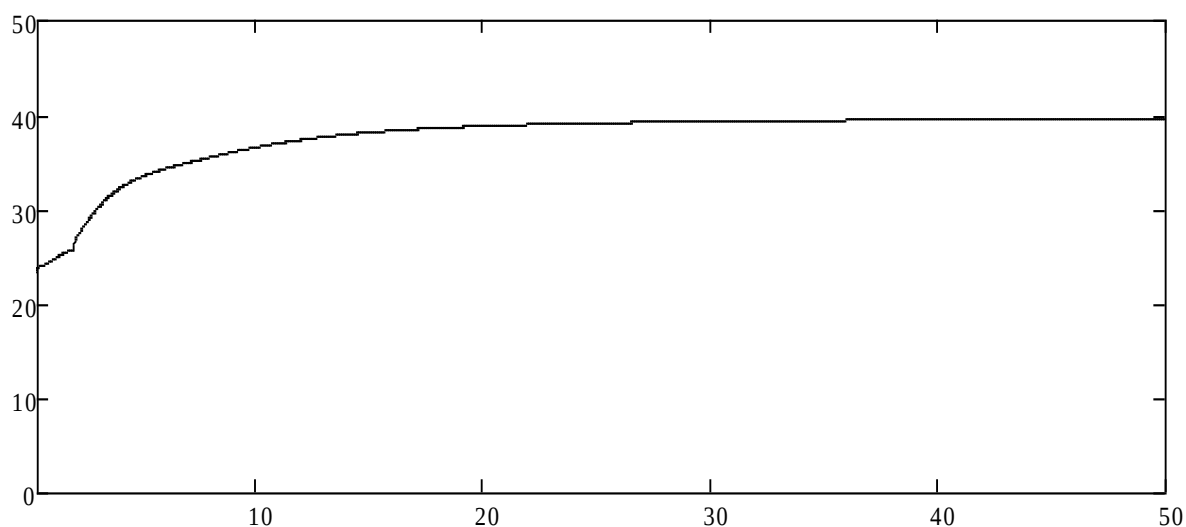
Όπως μπορούμε λοιπόν να παρατηρήσουμε, η αύξηση της ποσότητας του παραγόμενου αερίου δεν οφείλεται στις τροποποιήσεις που έγιναν από τους *Boubaker F.* και *Ridha B.C.* στο ADM1 το 2008 σε κάποιους από τους συντελεστές των βιοχημικών αντιδράσεων και στην αναχαίτιση της κατανάλωσης του οξικού οξέος, αλλά στην ανάγκη για διατήρηση χαμηλών συγκεντρώσεων των TVFA, ώστε να μπορέσουν να προσομοιωθούν τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα. Όπως προκύπτει από τη θεωρία, η χαμηλή συγκέντρωση του οξικού οξέος και η γρήγορη κατανάλωσή του, αυξάνουν την ποσότητα του βιοαερίου.



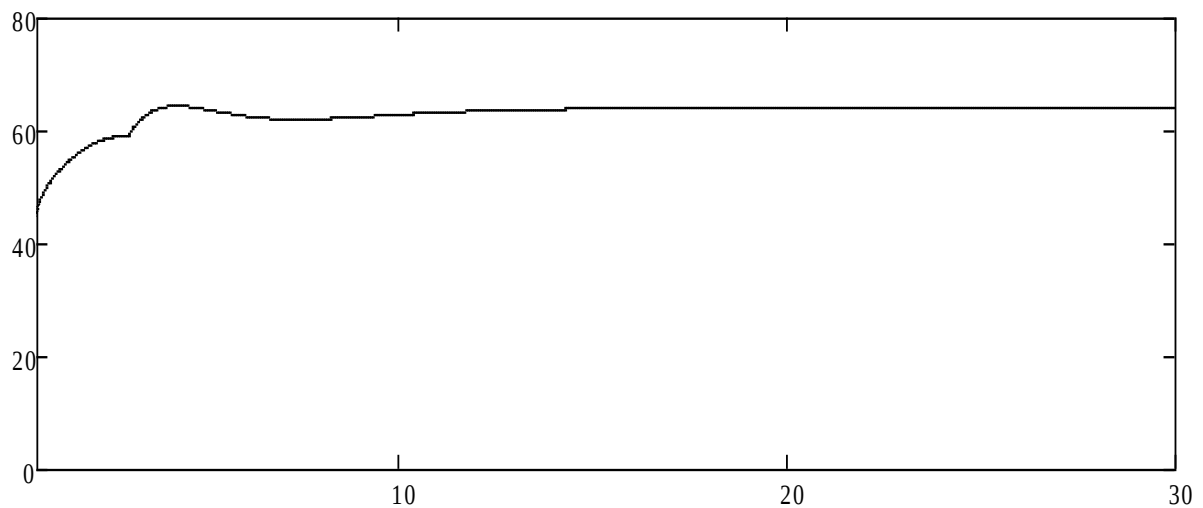
Διάγραμμα ΣΤ.3.5.α: Παροχή του βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες ($W_{22}=0.9$ gCOD/L).



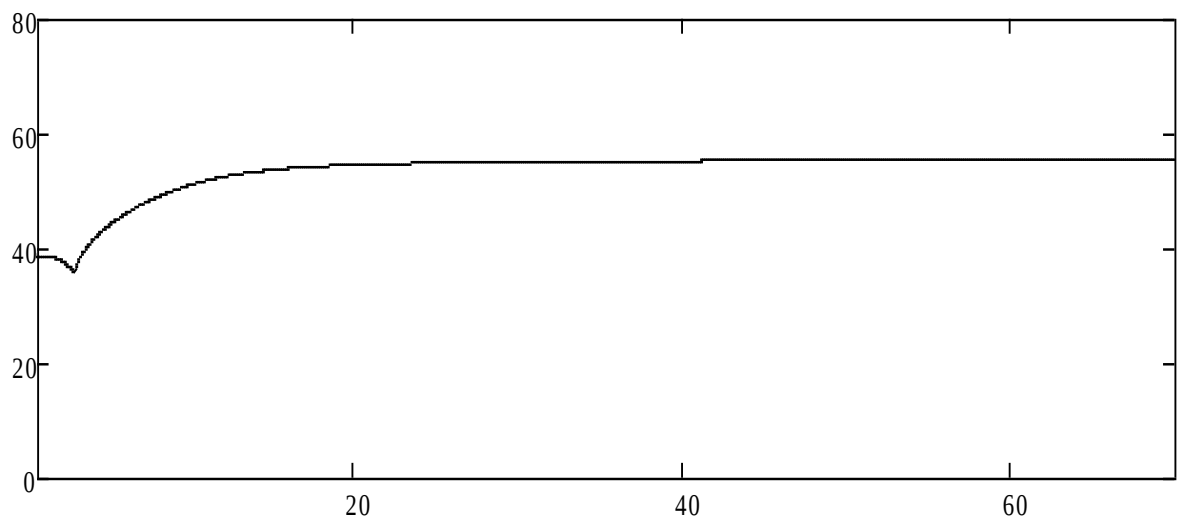
Διάγραμμα ΣΤ.3.5.β: Παροχή του βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες ($W_{22}=1.5$ gCOD/L).



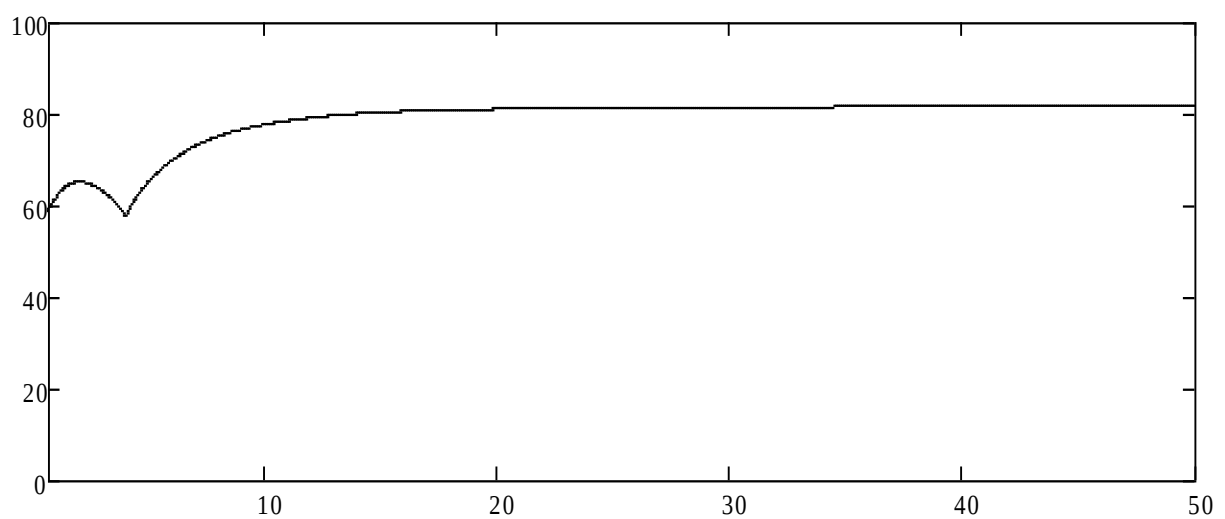
Διάγραμμα ΣΤ.3.5.γ: Παροχή του βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες ($W_{22}=0.9$ gCOD/L).



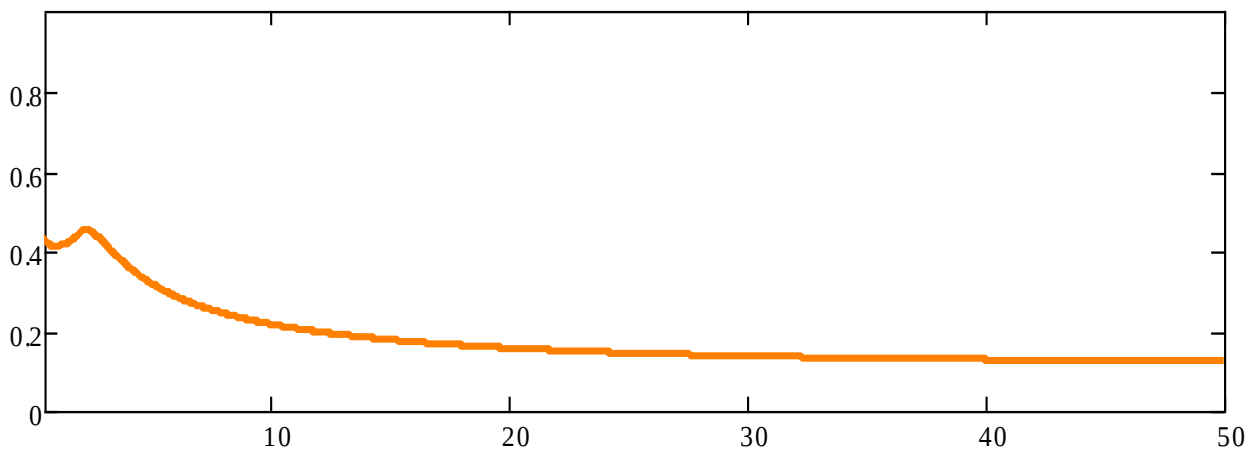
Διάγραμμα ΣΤ.3.5.δ: Παροχή του βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες ($W_{22}=1.1$ gCOD/L).



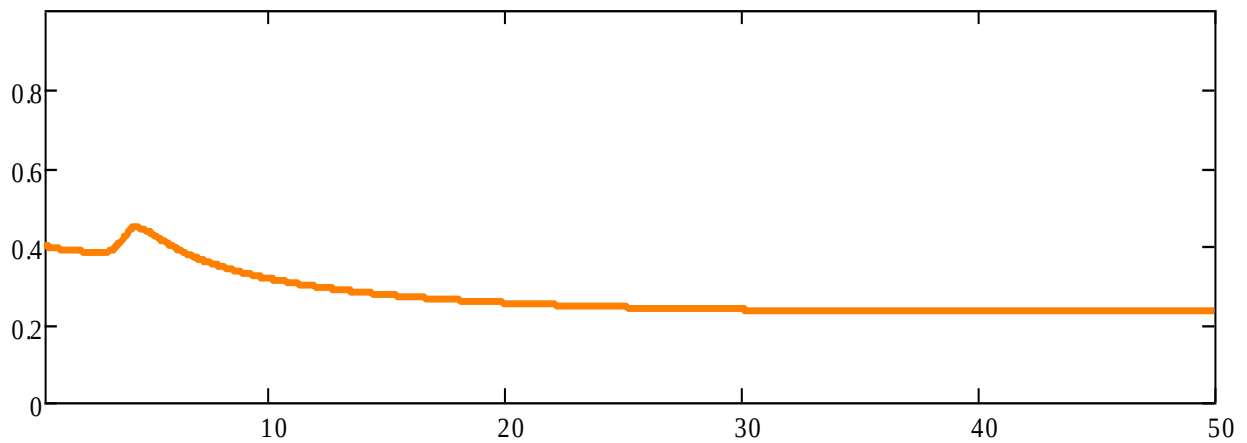
Διάγραμμα ΣΤ.3.5.ε: Παροχή του βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες ($W_{22}=1.2$ gCOD/L).



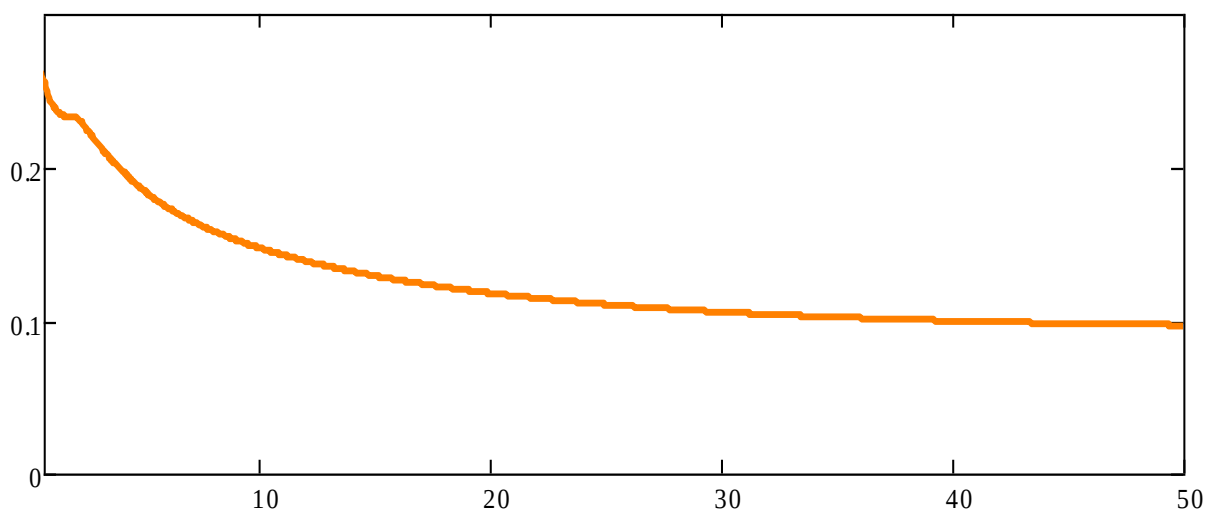
Διάγραμμα ΣΤ.3.5.στ: Παροχή του βιοαερίου (L/ημέρα) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες ($W_{22}=1.5$ gCOD/L).



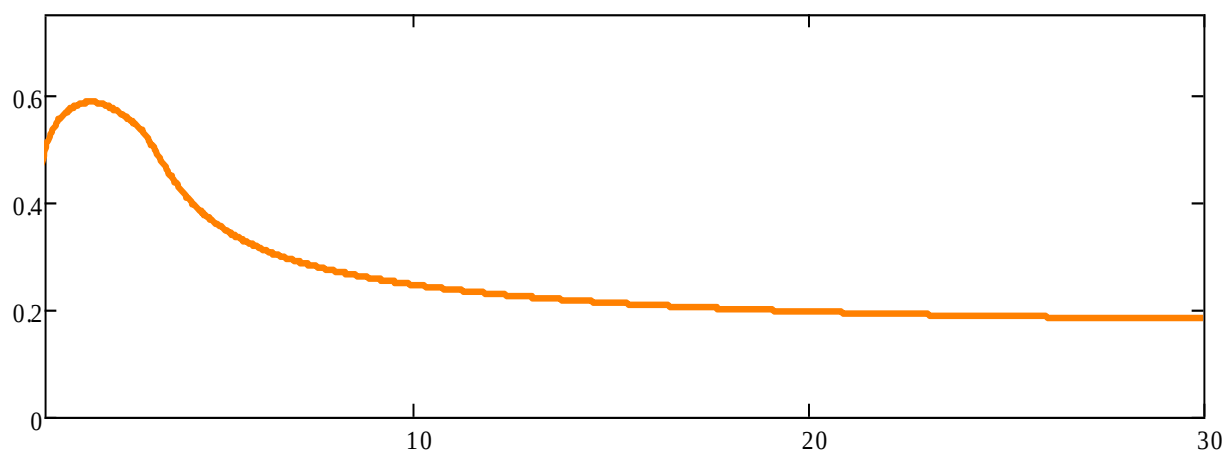
Διάγραμμα ΣΤ.3.6.α: Συγκέντρωση των TVFA (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες ($W_{22}=0.9$ gCOD/L).



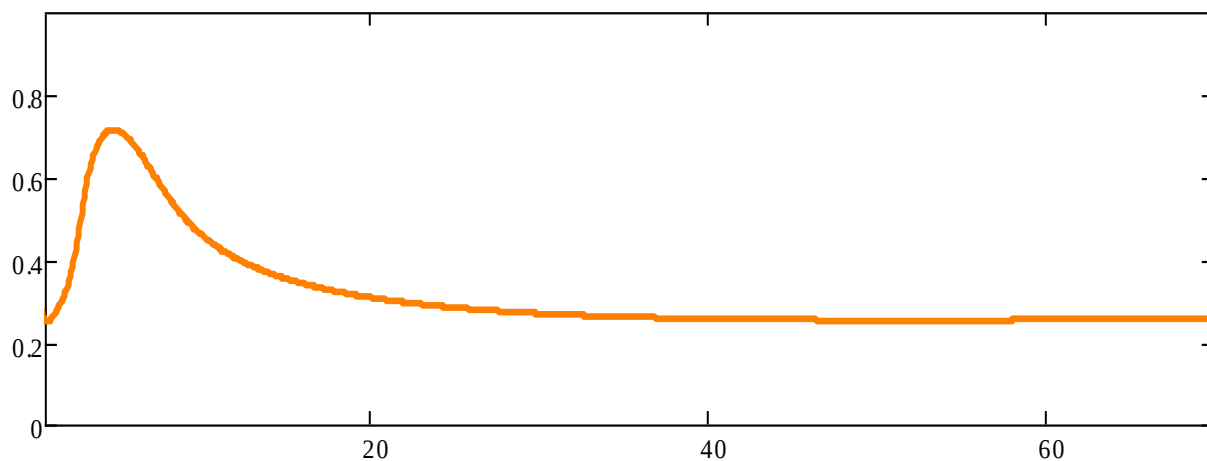
Διάγραμμα ΣΤ.3.6.β: Συγκέντρωση των TVFA (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 56 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες ($W_{22}=1.5$ gCOD/L).



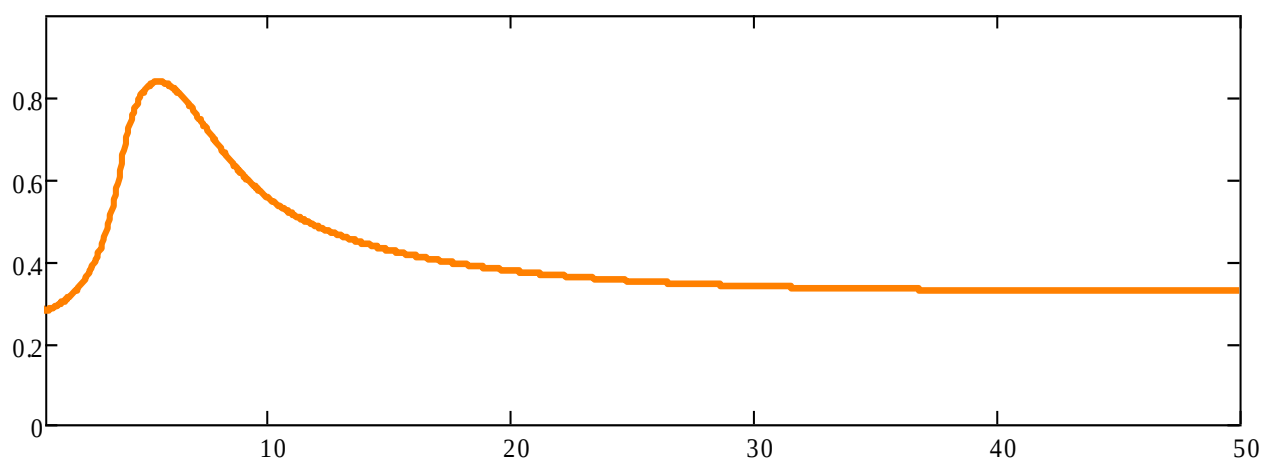
Διάγραμμα ΣΤ.3.6.γ: Συγκέντρωση των TVFA (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες ($W_{22}=0.9$ gCOD/L).



Διάγραμμα ΣΤ.3.6.δ: Συγκέντρωση των TVFA (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 24 gCOD/L και χρόνο παραμονής 12 ημέρες ($W_{22}=1.1$ gCOD/L).



Διάγραμμα ΣΤ.3.6.ε: Συγκέντρωση των TVFA (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 36 ημέρες ($W_{22}=1.2$ gCOD/L).



Διάγραμμα ΣΤ.3.6.στ: Συγκέντρωση των TVFA (gCOD/L) συναρτήσει του χρόνου για εισροή 80 gCOD/L και χρόνο παραμονής 24 ημέρες ($W_{22}=1.5$ gCOD/L).

ΤΜΗΜΑ Ζ: ΠΙΝΑΚΕΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΕΙΣΟΔΟΥ-ΕΞΟΔΟΥ

Υπενθυμίζουμε τις μονάδες μέτρησης των μεταβλητών:

- $S_{su}, S_{aa}, S_{fa}, S_{va}, S_{bu}, S_{pro}, S_{ac}, S_{h2}, S_{ch4}, S_l, X_{xc}, X_{ch}, X_{pr}, X_{li}, X_{su}, X_{aa}, X_{fa}, X_{c4}, X_{pro}, X_{ac}, X_{h2}, X_l, S_{va}^-, S_{bu}^-, S_{pro}^-, S_{ac}^-, S_{gas,h2}, S_{gas,ch4}, X_{ph}, S_{ph}, S_{bnz}, X_{Bph}, X_{B.bnz}, S_{ph}^-, S_{bnz}^-$: gCOD/L
- $S_{IC}, S_{hco3}^-, S_{gas.co2}$: mole C/L
- S_{IN}, S_{nh3} : mole N/L
- S_{cat}, S_{an} : mole/L
- S_{H^+} : mole H⁺/L

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ζ.1: ΜΟΝΤΕΛΟ ROSEN & JEPSSON (2006)

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος V_{in}	Έξοδος W
1	S_{su}	0.01	0.012
2	S_{aa}	10^{-3}	$5.315 \cdot 10^{-3}$
3	S_{fa}	10^{-3}	0.099
4	S_{va}	10^{-3}	0.012
5	S_{bu}	10^{-3}	0.013
6	S_{pro}	10^{-3}	0.016
7	S_{ac}	10^{-3}	0.198
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.055
10	S_{IC}	0.04	0.153
11	S_{IN}	0.01	0.13
12	S_l	0.02	0.329
13	X_{xc}	2	0.309
14	X_{ch}	5	0.028
15	X_{pr}	20	0.103
16	X_{li}	5	0.029
17	X_{su}	0	0.42
18	X_{aa}	0.01	1.179
19	X_{fa}	0.01	0.243
20	X_{c4}	0.01	0.432
21	X_{pro}	0.01	0.137
22	X_{ac}	0.01	0.761
23	X_{h2}	0.01	0.317
24	X_l	25	25.617
25	S_{cat}	0.04	0.04
26	S_{an}	0.02	0.02
27	S_{va}^-	$3 \cdot 10^{-3}$	0.012
28	S_{bu}^-	$3 \cdot 10^{-3}$	0.013
29	S_{pro}^-	$3 \cdot 10^{-3}$	0.016
30	S_{ac}^-	$3 \cdot 10^{-3}$	0.197
31	S_{hco3}^-	$3 \cdot 10^{-3}$	0.143
32	S_{nh3}	$3 \cdot 10^{-3}$	$4.091 \cdot 10^{-3}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$1.024 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	1.625	1.626
35	$S_{gas.co2}$	0.01	0.014
	pH	7.5	7.47
36	S_{H^+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	$3.423 \cdot 10^{-8}$

Πίνακας Ζ.1.1: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$ για το πρωτόκολλο των Rosen & Jeppsson (2006).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ζ.2: ΜΟΝΤΕΛΟ ΒΟΥΒΑΚΕΡ F. ΚΑΙ RIDHA B.C. (2009)

2.1: ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΒΟΥΒΑΚΕΡ ΚΑΙ ADM1 ΜΕ ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ pH

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	9.1	$4.153 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	3.15	0.017
3	S_{fa}	4.9	$3.322 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.595	$8.305 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	1.995	$8.305 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	1.225	$8.305 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	3.85	$8.305 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.061
10	S_{IC}	0.135	0.042
11	S_{IN}	0.024	0.077
12	S_I	5.25	0.54
13	X_{xc}	24.64	0.174
14	X_{ch}	34.02	0.411
15	X_{pr}	13.832	0.357
16	X_{li}	17.5	0.246
17	X_{su}	0	0.23
18	X_{aa}	0	0.16
19	X_{fa}	0	0.24
20	X_{c4}	0	0.08
21	X_{pro}	0	0.09
22	X_{ac}	0	$4 \cdot 10^{-3}$
23	X_{h2}	0	0.08
24	X_I	9.8	15.24
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.06	$8.222 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.2	$8.222 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.122	$8.222 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.385	$8.222 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}^-	0.014	0.039
32	S_{nh3}	$3.452 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	2.05
35	$S_{gas,co2}$	0.01	0.011
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}
37	X_{ph}	17.808	0
38	S_{ph}	11.9	0
39	S_{bnz}	0.035	$8.305 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.45
41	$X_{B.bnz}$	0	10^{-3}
42	S_{ph}^-	1.19	0
43	S_{bnz}^-	$3.499 \cdot 10^{-3}$	$8.222 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας Ζ.2.1α: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 56 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 36 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	9.1	$4.153 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	3.15	0.017
3	S_{fa}	4.9	$3.322 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.595	$8.305 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	1.995	$8.305 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	1.225	$8.305 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	3.85	$8.305 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.06
10	S_{IC}	0.2	0.042
11	S_{IN}	0.024	0.077
12	S_I	5.25	0.54
13	X_{xc}	24.64	0.174
14	X_{ch}	34.02	0.411
15	X_{pr}	13.832	0.357
16	X_{li}	17.5	0.246
17	X_{su}	0	0.2
18	X_{aa}	0	0.12
19	X_{fa}	0	0.28
20	X_{c4}	0	0.08
21	X_{pro}	0	0.1
22	X_{ac}	0	0.012
23	X_{h2}	0	0.08
24	X_I	9.8	15.24
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.06	$8.222 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.2	$8.222 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.123	$8.222 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.385	$8.222 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}^-	0.02	0.039
32	S_{nh3}	$2.444 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$7 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	2.05
35	$S_{gas,co2}$	0.01	0.01
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}
37	X_{ph}	17.808	0
38	S_{ph}	11.9	0
39	S_{bnz}	0.035	$8.305 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.6
41	$X_{B.bnz}$	0	0.01
42	S_{ph}^-	1.19	0
43	S_{bnz}^-	$3.499 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας Z.2.16: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 56 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	3.9	$3.203 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	1.35	0.012
3	S_{fa}	2.1	$2.418 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.255	$6.045 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	0.855	$6.045 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	0.525	$6.045 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	1.65	$6.045 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.059
10	S_{IC}	0.06	0.042
11	S_{IN}	0.011	0.056
12	S_I	2.25	0.393
13	X_{xc}	24.64	0.126
14	X_{ch}	25.62	0.299
15	X_{pr}	8.232	0.26
16	X_{li}	10.7	0.179
17	X_{su}	0	0.155
18	X_{aa}	0	0.1
19	X_{fa}	0	0.21
20	X_{c4}	0	0.05
21	X_{pro}	0	0.08
22	X_{ac}	0	$3 \cdot 10^{-4}$
23	X_{h2}	0	0.08
24	X_I	8.2	11.093
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.026	$5.985 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.086	$5.985 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.053	$5.985 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.165	$5.985 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}^-	$6 \cdot 10^{-3}$	0.039
32	S_{nh3}	$1.102 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	2.05
35	$S_{gas,co2}$	0.01	0.011
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}
37	X_{ph}	8.208	0
38	S_{ph}	5.1	0
39	S_{bnz}	0.015	$6.045 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.2
41	$X_{B.bnz}$	0	$5 \cdot 10^{-3}$
42	S_{ph}^-	0.51	0
43	S_{bnz}^-	$1.499 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας Ζ.2.1γ: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 24 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	3.9	$3.023 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	1.35	0.012
3	S_{fa}	2.1	$2.418 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.255	$6.045 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	0.855	$6.045 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	0.525	$6.045 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	1.65	$6.045 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.056
10	S_{IC}	0.1	0.042
11	S_{IN}	0.011	0.056
12	S_I	2.25	0.393
13	X_{xc}	24.64	0.126
14	X_{ch}	25.62	0.299
15	X_{pr}	8.232	0.26
16	X_{li}	10.7	0.179
17	X_{su}	0	0.17
18	X_{aa}	0	0.12
19	X_{fa}	0	0.21
20	X_{c4}	0	0.1
21	X_{pro}	0	0.12
22	X_{ac}	0	$5 \cdot 10^{-3}$
23	X_{h2}	0	0.08
24	X_I	8.2	11.093
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.026	$5.985 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.086	$5.985 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.053	$5.985 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.165	$5.985 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}^-	0.01	0.039
32	S_{nh3}	$1.102 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$4.5 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	2.05
35	$S_{gas,co2}$	0.01	$9 \cdot 10^{-3}$
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}
37	X_{ph}	8.208	0
38	S_{ph}	5.1	0
39	S_{bnz}	0.015	$6.045 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.03
41	$X_{B.bnz}$	0	$2.5 \cdot 10^{-3}$
42	S_{ph}^-	0.51	0
43	S_{bnz}^-	$1.499 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας Z.2.1δ: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 24 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 12 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	13	$5 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	4.5	0.02
3	S_{fa}	7	$4 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.85	0.01
5	S_{bu}	2.85	0.01
6	S_{pro}	1.75	0.01
7	S_{ac}	5.5	0.01
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.058
10	S_{IC}	0.25	0.042
11	S_{IN}	0.035	0.093
12	S_I	7.5	0.65
13	X_{xc}	24.64	0.209
14	X_{ch}	40.32	0.495
15	X_{pr}	18.032	0.43
16	X_{li}	22.6	0.296
17	X_{su}	0	0.46
18	X_{aa}	0	0.18
19	X_{fa}	0	0.17
20	X_{c4}	0	0.13
21	X_{pro}	0	0.08
22	X_{ac}	0	0.03
23	X_{h2}	0	0.2
24	X_I	11	18.35
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.085	$9.9 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.285	$9.9 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.175	$9.9 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.55	$9.9 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}^-	0.025	0.04
32	S_{nh3}	$3.452 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$3 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	1.95
35	$S_{gas,co2}$	0.01	$9 \cdot 10^{-3}$
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}
37	X_{ph}	25.008	0
38	S_{ph}	17	0
39	S_{bnz}	0.05	$10 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.48
41	$X_{B,bnz}$	0	0.015
42	S_{ph}	1.7	0
43	S_{bnz}^-	$4.999 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας Ζ.2.1ε: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 80 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 36 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	13	$5 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	4.5	0.02
3	S_{fa}	7	$4 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.85	0.01
5	S_{bu}	2.85	0.01
6	S_{pro}	1.75	0.01
7	S_{ac}	5.5	0.01
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.062
10	S_{IC}	0.3	0.042
11	S_{IN}	0.035	0.093
12	S_I	7.5	0.65
13	X_{xc}	24.64	0.209
14	X_{ch}	40.32	0.495
15	X_{pr}	18.032	0.43
16	X_{li}	22.6	0.296
17	X_{su}	0	0.37
18	X_{aa}	0	0.18
19	X_{fa}	0	0.42
20	X_{c4}	0	0.08
21	X_{pro}	0	0.13
22	X_{ac}	0	0.028
23	X_{h2}	0	0.2
24	X_I	11	18.35
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.085	$9.9 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.285	$9.9 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.175	$9.9 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.55	$9.9 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}^-	0.03	0.039
32	S_{nh3}	$3.452 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	1.95
35	$S_{gas,co2}$	0.01	$9 \cdot 10^{-3}$
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}
37	X_{ph}	25.008	0
38	S_{ph}	17	0
39	S_{bnz}	0.05	$10 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.45
41	$X_{B,bnz}$	0	0.01
42	S_{ph}	1.7	0
43	S_{bnz}^-	$4.999 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας Ζ.2.1στ: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 80 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

**Ζ.2.2: ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΒΟΥΒΑΚΕΡ (2009) ΚΑΙ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ SIEGRIST,
ΜΕ ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ pH**

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	9.1	$4.153 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	3.15	0.017
3	S_{fa}	4.9	$3.322 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.595	$8.305 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	1.995	$8.305 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	1.225	$8.305 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	3.85	$8.305 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.06
10	S_{IC}	0.2	0.042
11	S_{IN}	0.024	0.077
12	S_I	5.25	0.54
13	X_{xc}	24.64	0.174
14	X_{ch}	34.02	0.411
15	X_{pr}	13.832	0.357
16	X_{li}	17.5	0.246
17	X_{su}	0	0.11
18	X_{aa}	0	0.03
19	X_{fa}	0	0.22
20	X_{c4}	0	0.06
21	X_{pro}	0	0.08
22	X_{ac}	0	0.02
23	X_{h2}	0	0.05
24	X_I	9.8	15.24
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.06	$8.222 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.2	$8.222 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.122	$8.222 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.385	$8.222 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}	0.02	0.039
32	S_{nh3}	$2.444 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$8 \cdot 10^{-6}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	2.05
35	$S_{gas,co2}$	0.01	$9 \cdot 10^{-3}$
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}
37	X_{ph}	17.808	0
38	S_{ph}	11.9	0
39	S_{bnz}	0.035	$8.305 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.45
41	$X_{B,bnz}$	0	0.01
42	S_{ph}^-	1.19	0
43	S_{bnz}^-	$3.499 \cdot 10^{-3}$	$8.222 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας Ζ.2.2α: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 56 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 36 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	9.1	$4.153 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	3.15	0.017
3	S_{fa}	4.9	$3.222 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.595	$8.305 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	1.995	$8.305 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	1.225	$8.305 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	3.85	$8.305 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.06
10	S_{IC}	0.25	0.042
11	S_{IN}	0.024	0.077
12	S_I	5.25	0.54
13	X_{xc}	24.64	0.174
14	X_{ch}	34.02	0.411
15	X_{pr}	13.832	0.357
16	X_{li}	17.5	0.246
17	X_{su}	0	0.1
18	X_{aa}	0	0.03
19	X_{fa}	0	0.3
20	X_{c4}	0	0.1
21	X_{pro}	0	0.1
22	X_{ac}	0	0.01
23	X_{h2}	0	0.05
24	X_I	9.8	15.24
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.06	$8.222 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.2	$8.222 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.123	$8.222 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.385	$8.222 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}	0.025	0.039
32	S_{nh3}	$2.444 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$1.05 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	2.05
35	$S_{gas,co2}$	0.01	$9 \cdot 10^{-3}$
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}
37	X_{ph}	17.808	0
38	S_{ph}	11.9	0
39	S_{bnz}	0.035	$8.305 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.42
41	$X_{B.bnz}$	0	0.01
42	S_{ph}^-	1.19	0
43	S_{bnz}^-	$3.499 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας Z.2.28: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 56 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	3.9	$3.023 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	1.35	0.012
3	S_{fa}	2.1	$2.418 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.255	$6.045 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	0.855	$6.045 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	0.525	$6.045 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	1.65	$6.045 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.058
10	S_{IC}	0.13	0.042
11	S_{IN}	0.011	0.056
12	S_I	2.25	0.393
13	X_{xc}	24.64	0.126
14	X_{ch}	25.62	0.299
15	X_{pr}	8.232	0.26
16	X_{li}	10.7	0.179
17	X_{su}	0	0.07
18	X_{aa}	0	0.03
19	X_{fa}	0	0.3
20	X_{c4}	0	0.06
21	X_{pro}	0	0.1
22	X_{ac}	0	0.01
23	X_{h2}	0	0.05
24	X_I	8.2	11.093
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.026	$5.985 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.086	$5.985 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.053	$5.985 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.165	$5.985 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}	0.013	0.039
32	S_{nh3}	$1.102 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-6}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	2.05
35	$S_{gas,co2}$	0.01	$9 \cdot 10^{-3}$
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}
37	X_{ph}	8.208	0
38	S_{ph}	5.1	0
39	S_{bnz}	0.015	$6.045 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.12
41	$X_{B.bnz}$	0	$5 \cdot 10^{-3}$
42	S_{ph}^-	0.51	0
43	S_{bnz}^-	$1.499 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας Ζ.2.2γ: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 24 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	3.9	$3.023 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	1.35	0.012
3	S_{fa}	2.1	$2.418 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.255	$6.045 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	0.855	$6.045 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	0.525	$6.045 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	1.65	$6.045 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.058
10	S_{IC}	0.17	0.042
11	S_{IN}	0.011	0.056
12	S_I	2.25	0.393
13	X_{xc}	24.64	0.126
14	X_{ch}	25.62	0.299
15	X_{pr}	8.232	0.26
16	X_{li}	10.7	0.179
17	X_{su}	0	0.2
18	X_{aa}	0	0.11
19	X_{fa}	0	0.28
20	X_{c4}	0	0.15
21	X_{pro}	0	0.18
22	X_{ac}	0	0.01
23	X_{h2}	0	0.02
24	X_I	8.2	11.093
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.026	$5.985 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.086	$5.985 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.053	$5.985 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.165	$5.985 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}	0.017	0.039
32	S_{nh3}	$3.162 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$3 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	2.05
35	$S_{gas,co2}$	0.01	$9 \cdot 10^{-3}$
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$1.102 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}
37	X_{ph}	8.208	0
38	S_{ph}	5.1	0
39	S_{bnz}	0.015	$6.045 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.02
41	$X_{B.bnz}$	0	$5 \cdot 10^{-3}$
42	S_{ph}^-	0.51	0
43	S_{bnz}^-	$1.499 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας 2.2.2δ: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 24 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 12 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	13	$5 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	4.5	0.02
3	S_{fa}	7	$4 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.85	0.01
5	S_{bu}	2.85	0.01
6	S_{pro}	1.75	0.01
7	S_{ac}	5.5	0.01
8	S_{h2}	10^{-5}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	0.01	0.059
10	S_{IC}	0.3	0.043
11	S_{IN}	0.035	0.093
12	S_I	7.5	0.65
13	X_{xc}	24.64	0.209
14	X_{ch}	40.32	0.495
15	X_{pr}	18.032	0.43
16	X_{li}	22.6	0.296
17	X_{su}	0	0.08
18	X_{aa}	0	0.012
19	X_{fa}	0	0.38
20	X_{c4}	0	0.04
21	X_{pro}	0	0.08
22	X_{ac}	0	$5 \cdot 10^{-4}$
23	X_{h2}	0	0.1
24	X_I	11	18.35
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.085	$9.9 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.285	$9.9 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.175	$9.9 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.55	$9.9 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}	0.03	0.04
32	S_{nh3}	$3.452 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-6}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	1.95
35	$S_{gas,co2}$	10^{-3}	$8 \cdot 10^{-3}$
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}
37	X_{ph}	25.008	0
38	S_{ph}	17	0
39	S_{bnz}	0.05	$10 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.45
41	$X_{B.bnz}$	0	0.01
42	S_{ph}^-	1.7	0
43	S_{bnz}^-	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας Ζ.2.2ε: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 80 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 36 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	13	$5 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	4.5	0.02
3	S_{fa}	7	$4 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.85	0.01
5	S_{bu}	2.85	0.01
6	S_{pro}	1.75	0.01
7	S_{ac}	5.5	0.01
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.06
10	S_{IC}	0.2	0.042
11	S_{IN}	0.035	0.093
12	S_I	7.5	0.65
13	X_{xc}	24.64	0.209
14	X_{ch}	40.32	0.495
15	X_{pr}	18.032	0.43
16	X_{li}	22.6	0.296
17	X_{su}	0	0.15
18	X_{aa}	0	0.04
19	X_{fa}	0	0
20	X_{c4}	0	0.08
21	X_{pro}	0	0.15
22	X_{ac}	0	$6 \cdot 10^{-3}$
23	X_{h2}	0	0.1
24	X_I	11	18.35
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.085	$9.9 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.285	$9.9 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.175	$9.9 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.55	$9.9 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}	0.02	0.039
32	S_{nh3}	$3.452 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-6}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	1.95
35	$S_{gas,co2}$	0.01	$9 \cdot 10^{-3}$
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}
37	X_{ph}	25.008	0
38	S_{ph}	17	0
39	S_{bnz}	0.05	$10 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.47
41	$X_{B.bnz}$	0	0.01
42	S_{ph}^-	1.7	0
43	S_{bnz}^-	$4.999 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας Ζ.2.2στ: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 80 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

**Ζ.2.3: ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΒΟΥΒΑΚΕΡ ΚΑΙ ADM1(2009) ΧΩΡΙΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ
ΕΝΩΣΕΙΣ, ΜΕ ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ pH**

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος V_{in}	Έξοδος W
1	S_{su}	9.1	$4.154 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	3.15	0.017
3	S_{fa}	4.9	$3.322 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.595	$8.305 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	1.995	$8.305 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	1.225	$8.305 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	3.85	$8.305 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.051
10	S_{IC}	0.27	0.043
11	S_{IN}	0.024	0.077
12	S_I	1.05	0.54
13	X_{xc}	24.64	0.174
14	X_{ch}	34.02	0.411
15	X_{pr}	13.832	0.357
16	X_{li}	17.5	0.246
17	X_{su}	0	0.28
18	X_{aa}	0	0.16
19	X_{fa}	0	0.45
20	X_{c4}	0	0.06
21	X_{pro}	0	0.1
22	X_{ac}	0	10^{-4}
23	X_{h2}	0	0.06
24	X_I	9.8	15.24
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.06	$8.222 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.199	$8.222 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.122	$8.222 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.385	$8.222 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}^-	0.02	0.04
32	S_{nh3}	$3.452 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$2.2 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	1.7
35	$S_{gas.co2}$	0.01	0.011
36	pH S_{H+}	7.5 $3.162 \cdot 10^{-8}$	7 10^{-7}

Πίνακας Ζ.2.3α: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 56 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 36 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος V_{in}	Έξοδος W
1	S_{su}	9.1	$4.154 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	3.15	0.017
3	S_{fa}	4.9	$3.322 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.595	$8.305 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	1.995	$8.305 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	1.225	$8.305 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	3.85	$8.305 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.051
10	S_{IC}	0.3	0.042
11	S_{IN}	0.024	0.077
12	S_I	1.05	0.54
13	X_{xc}	24.64	0.174
14	X_{ch}	34.02	0.411
15	X_{pr}	13.832	0.357
16	X_{li}	17.5	0.246
17	X_{su}	0	0.25
18	X_{aa}	0	0.12
19	X_{fa}	0	0.37
20	X_{c4}	0	0.11
21	X_{pro}	0	0.1
22	X_{ac}	0	$2 \cdot 10^{-4}$
23	X_{h2}	0	0.1
24	X_I	9.8	15.24
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}	0.06	$8.222 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}	0.199	$8.222 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}	0.122	$8.222 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}	0.385	$8.222 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}	0.023	0.039
32	S_{nh3}	$2.444 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$1.9 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	1.65
35	$S_{gas.co2}$	0.01	0.012
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}

Πίνακας Ζ.2.3β: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 56 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος V_{in}	Έξοδος W
1	S_{su}	3.9	$3.023 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	1.35	0.012
3	S_{fa}	2.1	$2.418 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.255	$6.045 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	0.855	$6.045 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	0.525	$6.045 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	1.65	$6.045 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.051
10	S_{IC}	0.11	0.04
11	S_{IN}	0.01	0.056
12	S_I	0.45	0.393
13	X_{xc}	24.64	0.126
14	X_{ch}	25.62	0.299
15	X_{pr}	8.232	0.26
16	X_{li}	10.7	0.179
17	X_{su}	0	0.15
18	X_{aa}	0	0.1
19	X_{fa}	0	0.3
20	X_{c4}	0	0.08
21	X_{pro}	0	0.12
22	X_{ac}	0	10^{-6}
23	X_{h2}	0	0.08
24	X_I	8.2	11.093
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}	0.026	$5.985 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}	0.086	$5.985 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}	0.053	$5.985 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}	0.165	$5.985 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}	0.012	0.039
32	S_{nh3}	$1.102 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	1.7
35	$S_{gas.co2}$	0.01	0.011
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}

Πίνακας Ζ.2.3γ: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 24 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος V_{in}	Έξοδος W
1	S_{su}	3.9	$3.023 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	1.35	0.012
3	S_{fa}	2.1	$2.418 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.255	$6.045 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	0.855	$6.045 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	0.525	$6.045 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	1.65	$6.045 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.051
10	S_{IC}	0.12	0.045
11	S_{IN}	0.011	0.06
12	S_I	0.45	0.393
13	X_{xc}	24.64	0.126
14	X_{ch}	25.62	0.299
15	X_{pr}	8.232	0.26
16	X_{li}	10.7	0.179
17	X_{su}	0	0.16
18	X_{aa}	0	0.12
19	X_{fa}	0	0.45
20	X_{c4}	0	0.09
21	X_{pro}	0	0.13
22	X_{ac}	0	10^{-4}
23	X_{h2}	0	0.07
24	X_I	8.2	11.093
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.026	$5.985 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.086	$5.985 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.053	$5.985 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.165	$5.985 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}	0.012	0.039
32	S_{nh3}	$1.102 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	2.05
35	$S_{gas.co2}$	0.01	$8.8 \cdot 10^{-3}$
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}

Πίνακας Ζ.2.3δ: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 24 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 12 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος V_{in}	Έξοδος W
1	S_{su}	13	$5 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	4.5	0.02
3	S_{fa}	7	$4 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.85	0.01
5	S_{bu}	2.85	0.01
6	S_{pro}	1.75	0.01
7	S_{ac}	5.5	0.01
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.055
10	S_{IC}	0.38	0.042
11	S_{IN}	0.035	0.093
12	S_I	7.5	0.65
13	X_{xc}	24.64	0.209
14	X_{ch}	40.32	0.495
15	X_{pr}	18.032	0.43
16	X_{li}	22.6	0.296
17	X_{su}	0	0.5
18	X_{aa}	0	0.25
19	X_{fa}	0	0.32
20	X_{c4}	0	0.18
21	X_{pro}	0	0.12
22	X_{ac}	0	$5 \cdot 10^{-4}$
23	X_{h2}	0	0.25
24	X_I	11	18.35
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}	0.085	$9.9 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}	0.285	$9.9 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}	0.175	$9.9 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}	0.55	$9.9 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}	0.025	0.04
32	S_{nh3}	$3.452 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	1.95
35	$S_{gas.co2}$	0.01	10^{-3}
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}

Πίνακας Ζ.2.3ε: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 80 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 36 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος V_{in}	Έξοδος W
1	S_{su}	13	$5 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	4.5	0.02
3	S_{fa}	7	$4 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.85	0.01
5	S_{bu}	2.85	0.01
6	S_{pro}	1.75	0.01
7	S_{ac}	5.5	0.01
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.052
10	S_{IC}	0.4	0.042
11	S_{IN}	0.035	0.093
12	S_I	7	0.65
13	X_{xc}	24.64	0.209
14	X_{ch}	40.32	0.495
15	X_{pr}	18.032	0.43
16	X_{li}	22.6	0.296
17	X_{su}	0	0.4
18	X_{aa}	0	0.23
19	X_{fa}	0	0.42
20	X_{c4}	0	0.2
21	X_{pro}	0	0.19
22	X_{ac}	0	0.001
23	X_{h2}	0	0.21
24	X_I	11	18.35
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}	0.085	$9.9 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}	0.285	$9.9 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}	0.175	$9.9 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}	0.55	$9.9 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}	0.03	0.039
32	S_{nh3}	$3.452 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	1.95
35	$S_{gas.co2}$	0.01	$9 \cdot 10^{-3}$
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}

Πίνακας Ζ.2.3στ: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 80 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

**Ζ.2.4: ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΒΟΥΒΑΚΕΡ ΚΑΙ ADM1, ΜΕ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ pH
ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΣΕΙΡΩΝ FOURIER.**

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	9.1	$4.153 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	3.15	0.017
3	S_{fa}	4.9	$3.322 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.595	$8.305 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	1.995	$8.305 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	1.225	$8.305 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	3.85	$8.305 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.061
10	S_{IC}	0.08	0.042
11	S_{IN}	0.035	0.077
12	S_I	5.25	0.54
13	X_{xc}	24.64	0.174
14	X_{ch}	34.02	0.411
15	X_{pr}	13.832	0.357
16	X_{li}	17.5	0.246
17	X_{su}	0	0.19
18	X_{aa}	0	0.14
19	X_{fa}	0	0.2
20	X_{c4}	0	0.07
21	X_{pro}	0	0.07
22	X_{ac}	0	$1.5 \cdot 10^{-3}$
23	X_{h2}	0	0.06
24	X_I	9.8	15.24
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.06	$8.222 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.2	$8.222 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.122	$8.222 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.385	$8.222 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}^-	$8 \cdot 10^{-3}$	0.039
32	S_{nh3}	$3.452 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	2.05
35	$S_{gas,co2}$	0.01	0.011
	pH	7.5	7.35
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	$4.467 \cdot 10^{-8}$
37	X_{ph}	17.808	0
38	S_{ph}	11.9	0
39	S_{bnz}	0.035	$8.305 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.42
41	$X_{B,bnz}$	0	10^{-3}
42	S_{ph}^-	1.19	0
43	S_{bnz}^-	$3.499 \cdot 10^{-3}$	$8.222 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας Ζ.2.4α: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 56 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 36 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	9.1	$4.153 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	3.15	0.017
3	S_{fa}	4.9	$3.322 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.595	$8.305 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	1.995	$8.305 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	1.225	$8.305 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	3.85	$8.305 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.06
10	S_{IC}	0.11	0.042
11	S_{IN}	0.024	0.077
12	S_I	5.25	0.54
13	X_{xc}	24.64	0.174
14	X_{ch}	34.02	0.411
15	X_{pr}	13.382	0.357
16	X_{li}	17.5	0.246
17	X_{su}	0	0.17
18	X_{aa}	0	0.09
19	X_{fa}	0	0.23
20	X_{c4}	0	0.07
21	X_{pro}	0	0.09
22	X_{ac}	0	0.01
23	X_{h2}	0	0.04
24	X_I	9.8	15.24
25	S_{cat}	0.716	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.06	$8.222 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.2	$8.222 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.123	$8.222 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.385	$8.222 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}^-	0.011	0.039
32	S_{nh3}	$2.444 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$7 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	2.05
35	$S_{gas,co2}$	0.01	0.01
	pH	7.5	7.32
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	$4.786 \cdot 10^{-8}$
37	X_{ph}	17.808	0
38	S_{ph}	11.9	0
39	S_{bnz}	0.035	$8.305 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.53
41	$X_{B.bnz}$	0	0.01
42	S_{ph}^-	1.19	0
43	S_{bnz}^-	$3.499 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας 2.2.46: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 56 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	3.9	$3.023 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	1.35	0.012
3	S_{fa}	2.1	$2.418 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.255	$6.045 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	0.855	$6.045 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	0.525	$6.045 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	1.65	$6.045 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.059
10	S_{IC}	0.13	0.042
11	S_{IN}	0.011	0.056
12	S_I	2.25	0.393
13	X_{xc}	24.64	0.126
14	X_{ch}	25.62	0.299
15	X_{pr}	8.232	0.26
16	X_{li}	10.7	0.179
17	X_{su}	0	0.16
18	X_{aa}	0	0.1
19	X_{fa}	0	0.2
20	X_{c4}	0	0.04
21	X_{pro}	0	0.08
22	X_{ac}	0	$3 \cdot 10^{-4}$
23	X_{h2}	0	0.06
24	X_I	8.2	11.093
25	S_{cat}	0.716	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.026	$5.985 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.086	$5.985 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.053	$5.985 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.165	$5.985 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}^-	0.013	0.039
32	S_{nh3}	$1.102 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	2.05
35	$S_{gas,co2}$	0.01	0.011
	pH	7.5	7.35
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	$4.467 \cdot 10^{-8}$
37	X_{ph}	8.208	0
38	S_{ph}	5.1	0
39	S_{bnz}	0.015	$6.045 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.2
41	$X_{B.bnz}$	0	$5 \cdot 10^{-3}$
42	S_{ph}^-	0.51	0
43	S_{bnz}^-	$1.499 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας Ζ.2.4γ: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 24 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	3.9	$3.023 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	1.35	0.012
3	S_{fa}	2.1	$2.418 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.255	$6.045 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	0.855	$6.045 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	0.525	$6.045 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	1.65	$6.045 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.056
10	S_{IC}	0.1	0.042
11	S_{IN}	0.011	0.056
12	S_I	2.25	0.393
13	X_{xc}	24.64	0.126
14	X_{ch}	25.62	0.299
15	X_{pr}	8.232	0.26
16	X_{li}	10.7	0.179
17	X_{su}	0	0.17
18	X_{aa}	0	0.13
19	X_{fa}	0	0.21
20	X_{c4}	0	0.1
21	X_{pro}	0	0.1
22	X_{ac}	0	0.01
23	X_{h2}	0	0.08
24	X_I	8.2	11.093
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.026	$5.985 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.086	$5.985 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.053	$5.985 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.165	$5.985 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}^-	0.01	0.039
32	S_{nh3}	$1.102 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$4.5 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	2.05
35	$S_{gas,co2}$	0.01	$9 \cdot 10^{-3}$
	pH	7.5	7.25
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	$5.623 \cdot 10^{-8}$
37	X_{ph}	8.208	0
38	S_{ph}	5.1	0
39	S_{bnz}	0.015	$6.045 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.03
41	$X_{B.bnz}$	0	$2.5 \cdot 10^{-3}$
42	S_{ph}^-	0.51	0
43	S_{bnz}^-	$1.499 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας Ζ.2.4δ: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 24 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 12 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	13	$5 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	4.5	0.02
3	S_{fa}	7	$4 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.85	0.01
5	S_{bu}	2.85	0.01
6	S_{pro}	1.75	0.01
7	S_{ac}	5.5	0.01
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.058
10	S_{IC}	0.1	0.042
11	S_{IN}	0.035	0.093
12	S_I	7.5	0.65
13	X_{xc}	24.64	0.209
14	X_{ch}	40.32	0.495
15	X_{pr}	18.032	0.43
16	X_{li}	22.6	0.296
17	X_{su}	0	0.42
18	X_{aa}	0	0.15
19	X_{fa}	0	0.13
20	X_{c4}	0	0.11
21	X_{pro}	0	0.076
22	X_{ac}	0	$7 \cdot 10^{-3}$
23	X_{h2}	0	0.18
24	X_I	11	18.35
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.085	$9.9 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.285	$9.9 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.175	$9.9 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.55	$9.9 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}^-	0.01	0.04
32	S_{nh3}	$3.452 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$3 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	1.95
35	$S_{gas,co2}$	0.01	$9 \cdot 10^{-3}$
	pH	7.5	7.27
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	$5.37 \cdot 10^{-8}$
37	X_{ph}	25.008	0
38	S_{ph}	17	0
39	S_{bnz}	0.05	$10 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.45
41	$X_{B.bnz}$	0	0.015
42	S_{ph}^-	1.7	0
43	S_{bnz}^-	$4.999 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας 2.2.4ε: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 80 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 36 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος (V_{in})	Έξοδος (W)
1	S_{su}	13	$5 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	4.5	0.02
3	S_{fa}	7	$4 \cdot 10^{-3}$
4	S_{va}	0.85	0.01
5	S_{bu}	2.85	0.01
6	S_{pro}	1.75	0.01
7	S_{ac}	5.5	0.01
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.062
10	S_{IC}	0.09	0.042
11	S_{IN}	0.035	0.093
12	S_I	7.5	0.65
13	X_{xc}	24.64	0.209
14	X_{ch}	40.32	0.495
15	X_{pr}	18.032	0.43
16	X_{li}	22.6	0.296
17	X_{su}	0	0.475
18	X_{aa}	0	0.24
19	X_{fa}	0	0.52
20	X_{c4}	0	0.14
21	X_{pro}	0	0.21
22	X_{ac}	0	0.014
23	X_{h2}	0	0.25
24	X_I	11	18.35
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.085	$9.9 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.285	$9.9 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.175	$9.9 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.55	$9.9 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}^-	0.009	0.039
32	S_{nh3}	$3.452 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	1.95
35	$S_{gas,co2}$	0.01	$9 \cdot 10^{-3}$
	pH	7.5	7.17
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	$6.761 \cdot 10^{-8}$
37	X_{ph}	25.008	0
38	S_{ph}	17	0
39	S_{bnz}	0.05	$10 \cdot 10^{-4}$
40	X_{Bph}	0	0.69
41	$X_{B.bnz}$	0	0.01
42	S_{ph}^-	1.7	0
43	S_{bnz}^-	$4.999 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Πίνακας Ζ.2.4στ: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 80 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ζ.3: ΜΟΝΤΕΛΟ ΒΟΥΒΑΚΕΡ F. ΚΑΙ RIDHA B.C. (2008)

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος V_{in}	Έξοδος W
1	S_{su}	9.1	$4.154 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	3.15	$3.322 \cdot 10^{-3}$
3	S_{fa}	4.9	0.017
4	S_{va}	0.595	$8.305 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	1.995	$8.305 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	1.225	$8.305 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	3.85	$8.305 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.051
10	S_{IC}	0.001	0.043
11	S_{IN}	0.024	0.093
12	S_I	1.05	0.54
13	X_{xc}	24.64	0.174
14	X_{ch}	34.02	0.411
15	X_{pr}	13.832	0.357
16	X_{li}	17.5	0.246
17	X_{su}	0	0.25
18	X_{aa}	0	0.16
19	X_{fa}	0	0.4
20	X_{c4}	0.15	0.12
21	X_{pro}	0.1	0.16
22	X_{ac}	0.25	1.9
23	X_{h2}	0	0.06
24	X_I	13.3	15.24
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.06	$8.222 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.199	$8.222 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.122	$8.222 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.385	$8.222 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}^-	0.02	0.04
32	S_{nh3}	$3.452 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$2.2 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	1.7
35	$S_{gas.co2}$	0.01	0.011
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}

Πίνακας Ζ.3.α: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 56 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 36 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος V_{in}	Έξοδος W
1	S_{su}	9.1	$4.154 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	3.15	$3.322 \cdot 10^{-3}$
3	S_{fa}	4.9	0.017
4	S_{va}	0.595	$8.305 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	1.995	$8.305 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	1.225	$8.305 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	3.85	$8.305 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.051
10	S_{IC}	0.001	0.042
11	S_{IN}	0.024	0.093
12	S_I	1.05	0.54
13	X_{xc}	24.64	0.174
14	X_{ch}	34.02	0.411
15	X_{pr}	13.832	0.357
16	X_{li}	17.5	0.246
17	X_{su}	0	0.25
18	X_{aa}	0	0.12
19	X_{fa}	0	0.31
20	X_{c4}	0.28	0.34
21	X_{pro}	0.25	0.42
22	X_{ac}	1.05	2.7
23	X_{h2}	0	0.1
24	X_I	13.3	15.24
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}	0.06	$8.222 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}	0.199	$8.222 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}	0.122	$8.222 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}	0.385	$8.222 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}	0.023	0.039
32	S_{nh3}	$2.444 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$1.9 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	1.65
35	$S_{gas.co2}$	0.01	0.012
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}

Πίνακας Ζ.3.β: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 56 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος V_{in}	Έξοδος W
1	S_{su}	3.9	$3.023 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	1.35	$2.418 \cdot 10^{-3}$
3	S_{fa}	2.1	0.012
4	S_{va}	0.255	$6.045 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	0.855	$6.045 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	0.525	$6.045 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	1.65	$6.045 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.051
10	S_{IC}	0.01	0.04
11	S_{IN}	0.01	0.093
12	S_I	0.45	0.393
13	X_{xc}	24.64	0.126
14	X_{ch}	25.62	0.299
15	X_{pr}	8.232	0.26
16	X_{li}	10.7	0.179
17	X_{su}	0	0.15
18	X_{aa}	0	0.15
19	X_{fa}	0	0.4
20	X_{c4}	0.15	0.26
21	X_{pro}	0.2	0.3
22	X_{ac}	0.2	1.6
23	X_{h2}	0	0.08
24	X_I	9.7	11.093
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}	0.026	$5.985 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}	0.086	$5.985 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}	0.053	$5.985 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}	0.165	$5.985 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}	0.012	0.039
32	S_{nh3}	$1.102 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	1.7
35	$S_{gas.co2}$	0.01	0.011
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}

Πίνακας Ζ.3.γ: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 24 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος V_{in}	Έξοδος W
1	S_{su}	3.9	$3.023 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	1.35	$2.418 \cdot 10^{-3}$
3	S_{fa}	2.1	0.012
4	S_{va}	0.255	$6.045 \cdot 10^{-3}$
5	S_{bu}	0.855	$6.045 \cdot 10^{-3}$
6	S_{pro}	0.525	$6.045 \cdot 10^{-3}$
7	S_{ac}	1.65	$6.045 \cdot 10^{-3}$
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.051
10	S_{IC}	0.01	0.045
11	S_{IN}	0.011	0.093
12	S_I	0.45	0.393
13	X_{xc}	24.64	0.126
14	X_{ch}	25.62	0.299
15	X_{pr}	8.232	0.26
16	X_{li}	10.7	0.179
17	X_{su}	0	0.16
18	X_{aa}	0	0.12
19	X_{fa}	0	0.42
20	X_{c4}	0.2	0.22
21	X_{pro}	0.25	0.26
22	X_{ac}	0.25	2.3
23	X_{h2}	0	0.07
24	X_I	9.7	11.093
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.026	$5.985 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.086	$5.985 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.053	$5.985 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.165	$5.985 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}	0.012	0.039
32	S_{nh3}	$1.102 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	2.05
35	$S_{gas.co2}$	0.01	$8.8 \cdot 10^{-3}$
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}

Πίνακας Ζ.3.δ: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 24 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 12 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος V_{in}	Έξοδος W
1	S_{su}	13	$5 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	4.5	$4 \cdot 10^{-3}$
3	S_{fa}	7	0.02
4	S_{va}	0.85	0.01
5	S_{bu}	2.85	0.01
6	S_{pro}	1.75	0.01
7	S_{ac}	5.5	0.01
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.055
10	S_{IC}	0.001	0.042
11	S_{IN}	0.035	0.093
12	S_I	7.5	0.65
13	X_{xc}	24.64	0.209
14	X_{ch}	40.32	0.495
15	X_{pr}	18.032	0.43
16	X_{li}	22.6	0.296
17	X_{su}	0	0.5
18	X_{aa}	0	0.25
19	X_{fa}	0	0.32
20	X_{c4}	0	0.15
21	X_{pro}	0	0.1
22	X_{ac}	0	1.65
23	X_{h2}	0	0.25
24	X_I	16	18.35
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}^-	0.085	$9.9 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}^-	0.285	$9.9 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}^-	0.175	$9.9 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}^-	0.55	$9.9 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}	0.025	0.04
32	S_{nh3}	$3.452 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	1.95
35	$S_{gas.co2}$	0.01	10^{-3}
36	pH S_{H+}	7.5 $3.162 \cdot 10^{-8}$	7 10^{-7}

Πίνακας Ζ.3.ε: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 80 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 36 ημερών.

Δείκτης	Μεταβλητή	Είσοδος V_{in}	Έξοδος W
1	S_{su}	13	$5 \cdot 10^{-3}$
2	S_{aa}	4.5	$4 \cdot 10^{-3}$
3	S_{fa}	7	0.02
4	S_{va}	0.85	0.01
5	S_{bu}	2.85	0.01
6	S_{pro}	1.75	0.01
7	S_{ac}	5.5	0.01
8	S_{h2}	10^{-8}	$2.359 \cdot 10^{-7}$
9	S_{ch4}	10^{-5}	0.052
10	S_{IC}	0.001	0.042
11	S_{IN}	0.035	0.093
12	S_I	7	0.65
13	X_{xc}	24.64	0.209
14	X_{ch}	40.32	0.495
15	X_{pr}	18.032	0.43
16	X_{li}	22.6	0.296
17	X_{su}	0	0.4
18	X_{aa}	0	0.23
19	X_{fa}	0	0.42
20	X_{c4}	0.14	0.32
21	X_{pro}	0.18	0.28
22	X_{ac}	0.75	2.3
23	X_{h2}	0	0.21
24	X_I	16	18.35
25	S_{cat}	0.38	0.052
26	S_{an}	0.053	0.091
27	S_{va}	0.085	$9.9 \cdot 10^{-3}$
28	S_{bu}	0.285	$9.9 \cdot 10^{-3}$
29	S_{pro}	0.175	$9.9 \cdot 10^{-3}$
30	S_{ac}	0.55	$9.9 \cdot 10^{-3}$
31	S_{hco3}	0.03	0.039
32	S_{nh3}	$3.452 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
33	$S_{gas,h2}$	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$
34	$S_{gas,ch4}$	0.01	1.95
35	$S_{gas.co2}$	0.01	$9 \cdot 10^{-3}$
	pH	7.5	7
36	S_{H+}	$3.162 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}

Πίνακας Ζ.3.στ: Τιμές στην είσοδο και στην έξοδο τη χρονική στιγμή $t=0$, για εισροή 80 g TCOD/L και υδραυλικό χρόνο παραμονής 24 ημερών.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η αναερόβια χώνευση είναι μια διεργασία για την επεξεργασία βιομηχανικών και άλλων αποβλήτων, με κύριο πλεονέκτημα την παραγωγή ενέργειας, με την μορφή του βιοαερίου.
- Η αναερόβια χώνευση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε δύο θερμοκρασιακές περιοχές. Στην περιοχή των 35° C (μεσοφιλική χώνευση) και σε αυτή των 55° C (θερμοφιλική χώνευση). Έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα για την προσομοίωση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης και στις δύο αυτές θερμοκρασιακές περιοχές. Ένα από αυτά είναι το μοντέλο του *H. Siegrist* (2002), που προσομοίωσε επιτυχώς πειράματα αναερόβιας χώνευσης.
- Το πρώτο μοντέλο για την αναερόβια χώνευση (ADM1) είναι ένα γενικό μοντέλο για τη προσομοίωση της αναερόβιας χώνευσης που έχει απλή δομή και στοχεύει να αποτελέσει τη βάση για πιο εξειδικευμένα μοντέλα. Οι διεργασίες που περιγράφει χωρίζονται σε βιοχημικές και φυσικοχημικές.
- Οι βιοχημικές διεργασίες είναι η **διάσπαση** του υποστρώματος σε υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια, διαλυτά και σωματιδιακά αδρανή, η **υδρόλυση** των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών και των λιπιδίων σε σάκχαρα, αμινοξέα και μακρομοριακά λιπαρά οξέα (LCFA) αντίστοιχα, η **οξεογένεση** (μετατροπή των μονοσακχαριτών σε οργανικά οξέα, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο), η **οξικογένεση** (μετατροπή των οργανικών οξέων σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα) και η **μεθανογένεση** (παραγωγή μεθανίου από την κατανάλωση του οξικού οξέος και του υδρογόνου). Τέλος, στο μοντέλο περιλαμβάνεται και η **φθορά** της βιομάζας (μετατροπή της βιομάζας σε αδρανές σωματιδιακό υλικό).
- Οι φυσικοχημικές διεργασίες είναι οι αντιδράσεις **ιοντοεναλλαγής** (αντιδράσεις μεταξύ του οξέος και της βάσης ενός ιόντος) και οι αντιδράσεις για την **μεταφορά μάζας** μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης για το υδρογόνο, το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα.
- Η επίλυσή του μπορεί να γίνει είτε με σύστημα διαφορικών εξισώσεων (ODE) είτε με σύστημα διαφορικών και αλγεβρικών εξισώσεων (DAE). Για την πρώτη περίπτωση έχουμε 32 μεταβλητές στη δυναμική κατάσταση και 3 για τη συγκέντρωση των αερίων. Συνολικά υπάρχουν 28 κινητικές εξισώσεις, 19 για τις βιοχημικές διεργασίες, 6 για τις αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής και 3 για τις αντιδράσεις μεταφοράς μάζας μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης.
- Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης είναι αρκετά ευαίσθητη και μπορεί να αναχαιτιστεί από πολλούς παράγοντες, όπως η συγκέντρωση του υδρογόνου και της ελεύθερης αμμωνίας, ο κύριος όμως παράγοντας αναχαίτισης είναι το pH, το οποίο πρέπει να έχει μια τιμή μεταξύ 7 και 7,5 για την πραγματοποίηση της διεργασίας. Πολλές φορές, για τη διατήρηση του pH σε αυτά τα επίπεδα είναι αναγκαία η προσθήκη αλκαλικότητας στη μορφή των CaCO₃ και Ca(OH)₂.
- Στο **Κεφάλαιο Α.6** της εργασίας δίνονται οι προτεινόμενες τιμές για τις βιοχημικές παραμέτρους του ADM1.
- Υπήρχαν διεργασίες που παραλείφθηκαν από το ADM1, λόγω του στόχου για απλή δομή του μοντέλου, αλλά και γιατί πολλές από αυτές τις διεργασίες πραγματοποιούνται σε πολύ μικρή κλίμακα.

- Από την προσομοίωση του μοντέλου των *Rosen & Jeppsson* (2006), παρατηρούμε ότι όλα τα συστατικά στη διεργασία παρουσιάζουν πολύ μικρή μεταβολή συναρτήσει του χρόνου. Το pH μεταβάλλεται ελάχιστα κατά τη διάρκεια της διεργασίας και έχει τιμή περίπου ίση με 7.45, ενώ η αναλογία CH_4/CO_2 στο αέριο είναι περίπου ίση με 64%-36%.

- Μία από τις πολύ ενδιαφέρουσες πλευρές για τη χώρα μας και για την ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου σχετικά με την αναερόβια χώνευση είναι η επεξεργασία των αποβλήτων από τα ελαιοτριβεία (OMW). Αυτό συμβαίνει λόγω της μεγάλης παραγωγής ελαιόλαδου στην περιοχή, αλλά και λόγω της μέχρι στιγμής ανεπαρκούς επεξεργασίας των αποβλήτων, η οποία προκαλεί περιβαλλοντικά προβλήματα.

- Η επεξεργασία των αποβλήτων των ελαιοτριβείων (OMW) με αναερόβια χώνευση δεν έχει πετύχει μέχρι στιγμής, λόγω της μεγάλης συγκέντρωσής τους σε οργανικές και φαινολικές ενώσεις, αλλά και το ότι τα OMW χαρακτηρίζονται από χαμηλό pH, χαμηλή αλκαλικότητα και έλλειψη σε άζωτο.

- Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με τη συγχώνευση των OMW με άλλα απόβλητα. Οι *Boubaker F.* και *Ridha B.C.* πρότειναν τη συγχώνευση των OMW με στερεά απόβλητα από ελαιοτριβεία (OMSW). Για αυτό το λόγο, παρουσίασαν το 2009 μια εκτεταμένη εκδοχή του ADM1, στην οποία προστίθενται οι φαινολικές ενώσεις: Οι σωματιδιακές φαινόλες στο στάδιο της διάσπασης, οι διαλυτές φαινόλες στο στάδιο της υδρόλυσης, το βενζοϊκό ιόν στο στάδιο της οξεογένεσης, καθώς και τα αντίστοιχα οξέα και οι μικροοργανισμοί που αποδομούν τις ουσίες αυτές. Στο εκτεταμένο ADM1 προστίθενται 5 βιοχημικές διεργασίες, 2 διεργασίες ιοντοεναλλαγής και 7 μεταβλητές κατάστασης. Μετά από την προσομοίωση που έγινε από τους ερευνητές αυτούς σε πειράματα που πραγματοποίησαν, δόθηκαν τιμές στους νέους συντελεστές που προέκυψαν, ενώ τροποποιήθηκαν κάποιες από τις υπάρχουσες κινητικές εξισώσεις και κάποιες τιμές συντελεστών. Στην εργασία αυτή, προσομοιώνονται τα πειράματα των *Boubaker F.* και *Ridha B.C.* (2009) για 4 διαφορετικές περιπτώσεις.

- Στην πρώτη, όπως και στις δύο επόμενες, το pH θεωρήθηκε ότι είναι γνωστό και μεταβάλλεται γραμμικά. Η συγκέντρωση των διαλυτών φαινολών προσομοιώθηκε πολύ καλά, ενώ η σύσταση του βιοαερίου είχε σχετικά λογικές τιμές. Το κλάσμα του μεθανίου προέκυψε μεγαλύτερο για μικρές φορτίσεις, αν και σε όλες τις προσομοιώσεις οι τιμές του ήταν μικρότερες από αυτές των πειρμάτων. Η παροχή του βιοαερίου προσομοιώθηκε καλά για μικρή φόρτιση, ενώ για μεσαία και μεγάλη φόρτιση η προσομοίωση της παροχής δεν έγινε επ' ακριβώς, διότι παρουσίασε μικρή πτώση μετά το πρώτο τμήμα της διεργασίας.

- Στη δεύτερη προσομοίωση, χρησιμοποιήσαμε όπου ήταν δυνατόν τους συντελεστές που δίνονται από το μοντέλο του Siegrist. Η παροχή του βιοαερίου δεν προσομοιώθηκε καλά καθώς προέκυψε μικρότερη από την πειραματική, με μεγαλύτερη απόκλιση για μεγάλες φορτίσεις. Το ποσοστό του μεθανίου στο αέριο μειώθηκε ελαφρά. Οι αποκλίσεις αυτές είναι λογικές, αφού χρησιμοποιήθηκαν ταυτόχρονα συντελεστές από δύο διαφορετικά μοντέλα. Οι *Boubaker* και *Ridha* δημιούργησαν το μοντέλο τους για την αναερόβια χώνευση των αποβλήτων από τα ελαιοτριβεία επεκτείνοντας το ήδη υπάρχον ADM1, παίρνοντας πολλές τιμές συντελεστών από το ADM1 και όχι από κάποιο άλλο μοντέλο, όπως αυτό του Siegrist.

- Στην τρίτη προσομοίωση, αφήσαμε ίδιες τις τιμές για τις μεταβλητές εισόδου και εξόδου και προσομοιώσαμε τη διεργασία αγνοώντας την ύπαρξη των φαινολικών ενώσεων και τις αλλαγές στις τιμές των συντελεστών που προτείνεται από τους *Boubaker* και *Ridha*. Για μικρές και μεσαίες φορτίσεις, η παροχή του βιοαερίου προέκυψε περίπου ίση με την παροχή στην αρχική περίπτωση κάθε φορά. Για υψηλές φορτίσεις, προέκυψε ότι η ποσότητα του βιοαερίου σύμφωνα με το αρχικό ADM1 χωρίς την ύπαρξη των φαινολικών ενώσεων, είναι λίγο μικρότερη απ' ότι στο εκτεταμένο ADM1, έχοντας τις ίδιες τιμές των μεταβλητών στην είσοδο και την έξοδο για $t=0$. Από αυτά, προκύπτει ότι για τις ίδιες αρχικές συνθήκες εισόδου και εξόδου η ύπαρξη των φαινολικών ενώσεων δεν μειώνει εμφανώς την παροχή του βιοαερίου.

- Στην τέταρτη προσομοίωση, θεωρήσαμε ότι το pH είναι γνωστό, αλλά δεν μεταβάλλεται γραμμικά. Η μεταβολή του pH προσομοιώθηκε με τη χρήση των σειρών Fourier. Η συγκέντρωση των φαινολών προσομοιώθηκε και εδώ πολύ καλά. Η ποσότητα του παραγόμενου αερίου ήταν πιο κοντά στα δεδομένα της εργασίας των *Boubaker* και *Ridha* απ' ότι στην πρώτη προσομοίωση με γραμμική μεταβολή του pH. Μόνο στην τελευταία περίπτωση (υψηλή φόρτιση και μικρός χρόνος παραμονής) είχαμε μια πτώση της παροχής του βιοαερίου στο δεύτερο μισό της διεργασίας. Επίσης, το κλάσμα του μεθανίου στο αέριο ήταν μεγαλύτερο σε σχέση με την πρώτη προσομοίωση. Οι βελτιώσεις αυτές οφείλονται στην καλύτερη υπόθεση σχετικά με την μεταβολή του pH, αφού η μεταβολή του pH στην περίπτωση αυτή ήταν αρκετά κοντά στην πειραματική του μεταβολή, σε σχέση πάντα με τις τρεις προηγούμενες προσομοιώσεις.

- Οι *Boubaker* και *Ridha* παρουσίασαν επίσης μία τροποποιημένη εκδοχή του αρχικού ADM1 για την προσομοίωση της συγχώνευσης των O₂W και των O₂SW, χωρίς την ύπαρξη των φαινολικών ενώσεων. Η προσομοίωση που έγινε στην παρούσα εργασία δεν ήταν επιτυχής, διότι προέκυψε πολύ μεγαλύτερη παροχή βιοαερίου από την πειραματική και μικρότερο κλάσμα του μεθανίου απ' ότι προηγούμενως. Έγινε καλή προσομοίωση της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων, και η χαμηλή συγκέντρωσή τους (και ειδικότερα η χαμηλή συγκέντρωση του οξικού οξέος) είναι η αιτία για την αύξηση της ποσότητας του βιοαερίου. Αυτή η υπόθεση ενισχύεται από την τροποποίηση της τρίτης προσομοίωσης, που επίσης δεν περιλαμβάνει τις φαινολικές ενώσεις. Έγινε αλλαγή της τιμής της βιομάζας που αποδομεί το οξικό οξύ στην έξοδο (X_{ac}) έτσι ώστε να υπάρχει μια χαμηλή τιμή του οξικού οξέος και συνεπώς των TVFA με σταθεροποιημένη την ποσότητα του βιοαερίου. Η παροχή του βιοαερίου προέκυψε περίπου 4 φορές μεγαλύτερη απ' ότι στην αρχική προσομοίωση. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι για την μεγάλη αυτή απόκλιση στην παραγόμενη ποσότητα και τη σύσταση του βιοαερίου δεν ευθύνεται η μεταβολή κάποιων συντελεστών, αλλά πιθανότατα ευθύνεται η μικρή συγκέντρωση των εκρέοντων TVFA σε σχέση με τις 4 προηγούμενες προσομοιώσεις.

- Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζεται από φυσικούς παράγοντες (θερμοκρασία, οργανική φόρτιση, χρόνος παραμονής, ανάδευση) και από χημικούς παράγοντες (pH, αλκαλικότητα, θρεπτικές ουσίες και τοξικές ουσίες). Ειδικά η ανάδευση, είναι πολύ σημαντική για τη διεργασία γιατί διατηρεί ομοιόμορφες συνθήκες στο χωνευτή.

- Δείκτες ελέγχου σχετικά με την απόδοση της διεργασίας μπορούν να είναι το κλάσμα του μεθανίου στο παραγόμενο αέριο, ο λόγος των TVFA προς την

αλκαλικότητα και η αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών. Κάποια προβλήματα που παρουσιάζονται είναι ο αφρισμός, η υψηλή οργανική φόρτιση και η υψηλή υδραυλική φόρτιση.

- Υπάρχουν τρία είδη χωνευτών: Οι υβριδικοί χωνευτές, τα συστήματα ταχύρρυθμης χώνευσης και τα συμβατικά συστήματα χώνευσης, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα που προσομοιώθηκαν στην παρούσα εργασία. Τα συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα είναι πλήρους ανάδευσης. Για καλύτερη απόδοση της διεργασίας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σύστημα με δύο χωνευτές, ή αλλιώς, σύστημα δύο σταδίων. Τα συστήματα αυτά αν και πιο αποδοτικά, δεν είναι πάντα και πιο συμφέροντα από οικονομικής άποψης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βολικάκη Χ. (2008), Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών και στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων.
- Γεωργιοπούλου Μ. (2007), Ανάπτυξη μεθόδων για την επιλογή της καλύτερης διαθέσιμης τεχνολογίας για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.
- Κάλφας Χ. (2007), Παραγωγή βιοαερίου από αναερόβια χώνευση προεπεξεργασμένου και μη ελαιοπολτού.
- Οικονομόπουλος Π. (2012), Διερεύνηση της επίδρασης της φόρτισης των λιπών στην απόδοση της αναερόβιας χώνευσης μίγματος ιλύος και λιπών.
- Παπαδόπουλος Ν. (2011), Ανάπτυξη μαθηματικής προσομοίωσης συστημάτων αναερόβιας χώνευσης.
- Batstone D.J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S.V., Pavlostathis S.G., Rozzi A., Sanders W.T.M., Siegrist H. and Vavilin V.A. (2002), Anaerobic Digestion Model No.1.
- Boubaker F. and Ridha B.C. (2007), Optimisation of the mesophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a batch digester.
- Boubaker F. and Ridha B.C. (2008^[1]), Modelling of the mesophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste using anaerobic digestion model No. 1 (ADM1).
- Boubaker F. and Ridha B.C. (2008^[2]), Thermophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid wastes in a tubular digester.
- Boubaker F. and Ridha B.C. (2009), Extension of the anaerobic digestion model No.1 (ADM1) to include phenol compounds degradation processes for simulating the anaerobic co-digestion of olive mill wastes at mesophilic temperature.
- Jeppsson U. (2007), Investigation of Anaerobic Digestion Alternatives for Henriksdal's WWTP.
- Rosen C. and Jeppsson U. (2006), Aspects on ADM1 Implementation within the BSM2 Framework.
- Schoen M. (2009), Numerical modeling of anaerobic digestion processes in agricultural biogas plants.
- Siegrist H., Vogt D., Garcia-Heras J.L. and Gujer W. (2002), Mathematical Model for Meso-and Thermophilic Anaerobic Sewage Sludge Digestion.
- Solon K. (2011), Anaerobic Digestion of manure: Improved modeling by taking into account physicochemical effects.