



# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

## ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και τεχνολογία υδατικών πόρων»

Μεταπτυχιακή εργασία

*Μαθηματική προσομοίωση συστημάτων  
αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας  
υπογείων υδάτων για την απομάκρυνση  
εξασθενούς χρωμίου*

Παναγιώτης Κολλιριάτης

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Νουτσόπουλος

ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ  
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ

Αθήνα, Δεκέμβριος 2013

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΙΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και τεχνολογία υδατικών πόρων»

Μεταπτυχιακή εργασία: «Μαθηματική προσομοίωση συστημάτων αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας υπογείων υδάτων για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου»

Παναγιώτης Κολλιιάτης

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Νουτσόπουλος

*Το περιεχόμενο της ανά χείρας μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί προϊόν της δικής μου πνευματικής προσπάθειας. Η ενσωμάτωση σε αυτήν υλικού τρίτων, δημοσιευμένου ή μη, γίνεται με δόκιμη αναφορά στις πηγές, που δεν επιτρέπει ασάφειες ή παρερμηνείες.*

Παναγιώτης Κολλιιάτης  
Αθήνα, Δεκέμβριος 2013

## Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών με τίτλο «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Για τις ανάγκες της εργασίας αναπτύχθηκε μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει τις διεργασίες αναερόβιας χώνευσης σε αντιδραστήρα εναλλασσόμενων κύκλων λειτουργίας (SBR), βασισμένο στο μοντέλο αναερόβιας χώνευσης ADM1 της IWA.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα απευθύνω στον κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο, Λέκτορα ΕΜΠ και επιβλέποντα της μεταπτυχιακής αυτής εργασίας για την καθοδήγηση, τη συμβολή και τη σημαντική συνεισφορά του στην εκπόνηση της. Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τον κ. Κυριάκο Κανδρή για την πολύτιμη βοήθεια του σε ουσιώδη ζητήματα. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ. D. Batstone και U. Jeppsson για την τεχνική υποστήριξη και το υλικό που μου διέθεσαν.

Αθήνα, Δεκέμβριος 2013

Παναγιώτης Κολλιριάτης

## Περίληψη

Το χρώμιο αποτελεί ένα χημικό στοιχείο που συναντάται στη φύση κυρίως στην τρισθενή (Cr(III)) και την εξασθενή μορφή του (Cr(VI)). Στην τρισθενή του μορφή, το χρώμιο δεν έχει αρνητική επίδραση στους ζωντανούς οργανισμούς. Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο αποτελεί ιδιαίτερα τοξικό παράγοντα για τους ζωντανούς οργανισμούς ενώ έχει αποδειχθεί ότι είναι καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο. Στα υδάτινα σώματα, το εξασθενές χρώμιο σε αντίθεση με το τρισθενές, συναντάται σε διαλυμένη μορφή. Δεδομένης της επικινδυνότητάς του εξασθενούς χρωμίου, η εφαρμογή μεθόδων απομάκρυνσής του από τα υδάτινα σώματα είναι ιδιαίτερης σημασίας.

Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από το νερό έχουν αποδειχτεί ιδιαίτερα αποτελεσματικές. . Ειδικότερα, σε πειράματα όπου εφαρμόστηκε το σύστημα ενεργού ιλύος υπό αναερόβιες συνθήκες σε ύδατα ρυπασμένα με εξασθενές χρώμιο, επιτεύχθηκε σχεδόν πλήρης απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η ανάπτυξη ενός μαθηματικού ομοιώματος για την προσομοίωση της λειτουργίας συστημάτων αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας υδάτων για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου.

Για την προσομοίωση των διεργασιών του αναερόβιου μεταβολισμού, το μαθηματικό ομοίωμα που αναπτύχθηκε βασίστηκε στο μοντέλο ADM1 (Anaerobic Digestion Model No.1) της IWA, στο οποίο έγιναν ορισμένες τροποποιήσεις ενώ δομήθηκε κατάλληλα ώστε να επιτρέπει την προσομοίωση λειτουργίας αντιδραστήρων συνεχούς ροής και διαλείποντος έργου.

Για την περιγραφή του φαινομένου αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρησιμοποιήθηκε μια κινητική πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση της βιομάζας, όπως προτάθηκε από την Ε. Νύκταρη (2012) σε πρόσφατη μεταπτυχιακή εργασία της που έγινε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών "Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων", κατά την οποία εξετάστηκε πειραματικά η διεργασία της αναερόβιας

βιολογικής αναγωγής εξασθενούς χρωμίου σε ύδατα. Επιπλέον, αξιοποιήθηκαν τα πειραματικά αποτελέσματα της εργασίας αυτής για τον προσδιορισμό μιας πιο σύνθετης κινητικής της διεργασίας αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου που λαμβάνει υπόψη και τη συγκέντρωση του.

Την ανάπτυξη του μαθηματικού ομοιώματος ακολούθησε η διεξαγωγή ανάλυσης ευαισθησίας κατά την οποία αξιολογήθηκε η επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων. Τέλος, μετά από ρύθμιση παραμέτρων του μοντέλου (calibration) πραγματοποιήθηκαν μια σειρά από προσομοιώσεις για την αναερόβια αναγωγή εξασθενούς χρωμίου σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με πειραματικές μετρήσεις από αντίστοιχη εφαρμογή με στόχο τον έλεγχο της ακρίβειας των αποτελεσμάτων του μοντέλου.

Τα βασικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία είναι η επιτυχής προσομοίωση της λειτουργίας συστημάτων αναερόβιας επεξεργασίας για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από το μαθηματικό ομοίωμα που αναπτύχθηκε και η ανάγκη περεταίρω διερεύνησης του μηχανισμού και της αντίστοιχης κινητικής που περιγράφει τη διεργασία αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές από τους μικροοργανισμούς.

## Abstract

Chromium is a chemical element which occurs in the environment primarily in two valence states, trivalent chromium (Cr III) and hexavalent chromium (Cr VI). In its trivalent state, no negative impact has been shown on exposed living organisms. On the contrary, in its hexavalent state, chromium is a highly toxic agent which has been shown to be carcinogenic and mutagenic. Although most chromium compounds are relatively insoluble, hexavalent chromium is a very soluble compound which can be found dissolved in water bodies. Given the hazardous nature of hexavalent chromium, employing processes for the treatment of chromium polluted water bodies is of particular importance.

Biological treatment methods for the removal of hexavalent chromium from water have been proved to be very efficient. Experimental applications of the activated sludge process under anaerobic conditions for the treatment of water have achieved complete removal of hexavalent chromium.

The goal of this study was to develop a mathematical model for the simulation of chromium removal in anaerobic biological water treatment systems.

Modelling of anaerobic digestion processes was based on the ADM1 (Anaerobic Digestion Model No.1) structure with some minor modifications. The model was structured properly in order to allow both Sequencing Batch Reactor and Continuous Stirred-Tank Reactor configuration implementations.

Modelling of the hexavalent chromium reduction process was based on a first-order reaction kinetics equation with respect to the concentration of biomass, as proposed by E. Nyktari (2012) in a recent experimental study on the biological removal of Cr(VI) from water under anaerobic conditions. Furthermore, based on experimental results from the aforementioned study by E. Nyktari, an effort was made to determine a more accurate rate equation of chromium reduction with respect to chromium concentration.

Once the model was developed, a sensitivity analysis was conducted in order to determine and evaluate the impact of the model parameters on the model output variables. Finally, the model was calibrated and a series of simulations were performed on the anaerobic biological reduction of hexavalent chromium in a batch reactor. The results were compared to experimental data from similar experimental application in order to evaluate the model's abilities to produce accurate results.

The main conclusions derived from this study are the model's ability to produce satisfactory results which indicates that the development of the model was succesful, and the need for further research on the kinetics of hexavalent chromium reduction by microorganisms under anaerobic conditions.

# Περιεχόμενα

<b>1</b>	<b>Εισαγωγή</b>	<b>1</b>
1.1	Εξασθενές χρώμιο	1
1.2	Τεχνολογίες απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου	1
1.3	Η παρούσα εργασία	2
<b>2</b>	<b>Αναερόβια χώνευση</b>	<b>4</b>
2.1	Γενικά	4
2.2	Μικροβιολογία της αναερόβιας χώνευσης	5
2.2.1	Αποσύνθεση	6
2.2.2	Υδρόλυση	6
2.2.3	Οξεοπαραγωγή	7
2.2.4	Οξικοπαραγωγή	9
2.2.5	Μεθανοπαραγωγή	12
2.3	Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση	13
2.3.1	Θερμοκρασία	13
2.3.2	pH και αλκαλικότητα	15
2.3.3	Αναχαίτιση	17
<b>3</b>	<b>Μαθηματική προσομοίωση αναερόβιας χώνευσης</b>	<b>20</b>
3.1	Γενικά	20
3.2	Επισκόπηση υφιστάμενων μοντέλων	21
3.2.1	Συνοπτική επισκόπηση υφιστάμενων μοντέλων	21
3.2.2	Μοντέλα βασισμένα στην αναχαίτιση από μη ιοντισμένα VFAs	22
3.2.3	Μοντέλα βασισμένα στην αναχαίτιση από μη ιοντισμένα VFAs	26
3.2.4	Μοντέλα βασισμένα στη σύσταση της τροφοδοσίας	29
3.2.5	Μοντέλα βασισμένα στη συγκέντρωση του υδρογόνου	30
3.2.6	Μοντέλα που βασίζονται στην επίδραση της αμμωνίας	32
3.2.7	Μοντέλα που βασίζονται στους θειοαναγωγικούς μ/ο	34
<b>4</b>	<b>Το μοντέλο ADM1 της IWA</b>	<b>36</b>
4.1	Παράμετροι και μεταβλητές	37
4.2	Μονάδες	39
4.3	Βιολογικές διεργασίες του μοντέλου ADM1	39
4.3.1	Κινητικές εξισώσεις βιοχημικών διεργασιών	43
4.3.2	Αποσύνθεση και Υδρόλυση	43
4.3.3	Οξεοπαραγωγή	44
4.3.4	Οξικοπαραγωγή	45
4.3.5	Μεθανοπαραγωγή	46
4.3.6	Φθορά βιομάζας	46
4.3.7	Αναχαίτιση	47
4.3.8	Επίδραση της θερμοκρασίας	50
4.3.9	Ισοζύγιο άνθρακα και αζώτου	51
4.4	Φυσικοχημικές διεργασίες του μοντέλου ADM1	52
4.4.1	Διεργασίες υγρής φάσης	53
4.4.2	Διεργασίες υγρής-αέριας φάσης	58
4.4.3	Διεργασίες υγρής-στερεής φάσης	60
4.4.4	Επίδραση της θερμοκρασίας	60
4.5	Εφαρμογή σε συστήματα συνεχούς ροής πλήρους μίξης	61



<b>5</b>	<b>Το μοντέλο ADM1-SC</b> .....	<b>64</b>
5.1	Δομή του μοντέλου ADM1-SC.....	64
5.2	Παράμετροι και μεταβλητές .....	65
5.3	Μονάδες.....	67
5.4	Κλασματοποίηση υποστρώματος και μετατροπή μονάδων .....	68
5.4.1	Υδατάνθρακες ( $X_{ch}$ ).....	68
5.4.2	Πρωτεΐνες ( $X_{pr}$ ) .....	69
5.4.3	Λιπίδια ( $X_{li}$ ) .....	69
5.4.4	Βιομάζα ( $X_{su}$ , $X_{aa}$ , $X_{fa}$ , $X_{c4}$ , $X_{pro}$ , $X_{ac}$ και $X_{h2}$ ).....	69
5.4.5	Σωματιδιακά αδρανή ( $X_I$ ) .....	69
5.4.6	Σύνθετα σωματιδιακά στερεά ( $X_c$ ) .....	69
5.4.7	Υπολογισμός VSS και TSS σε $gSS \cdot L^{-1}$ .....	70
5.5	Βιολογικές διεργασίες του μοντέλου ADM1-SC .....	71
5.5.1	Κινητικές εξισώσεις βιοχημικών διεργασιών.....	74
5.5.2	Αναχαίτιση.....	76
5.5.3	Επίδραση της θερμοκρασίας.....	77
5.5.4	Ισοζύγιο άνθρακα και αζώτου.....	78
5.6	Φυσικοχημικές διεργασίες του μοντέλου ADM1-SC .....	79
5.7	Παραγωγή βιοαερίου .....	81
5.8	Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου .....	81
5.8.1	Κινητική πρώτης τάξης .....	82
5.8.2	Κινητική με περιορισμό υποστρώματος και αναχαίτιση.....	84
5.9	Υλοποίηση σε αντιδραστήρα SBR .....	87
5.10	Μαθηματική θεμελίωση .....	87
5.10.1	Ισοζύγια μάζας και διαφορικές εξισώσεις .....	87
5.10.2	Υπολογισμός συγκέντρωσης διαλυτού υδρογόνου μέσω DAE .....	91
5.11	Η λειτουργία του αντιδραστήρα SBR.....	94
5.11.1	Φάση πλήρωσης.....	95
5.11.2	Φάση αντίδρασης.....	96
5.11.3	Φάση καθίζησης.....	96
5.11.4	Φάση εκκένωσης.....	97
5.11.5	Φάση Νεκρού χρόνου .....	99
5.12	Ανάλυση Ευαισθησίας.....	100
5.12.1	Γενικά.....	100
5.12.2	Μέθοδος ανάλυσης ευαισθησίας.....	100
5.12.3	Παράμετροι και μεταβλητές εξόδου.....	101
5.12.4	Μεθοδολογία αναλύσεων.....	101
5.12.5	Αποτελέσματα .....	102
5.12.6	Συμπεράσματα ανάλυσης ευαισθησίας .....	107
<b>6</b>	<b>Το λογισμικό</b> .....	<b>110</b>
6.1	Επιλογή τύπου αντιδραστήρα.....	110
6.2	Εισαγωγή δεδομένων εισόδου .....	110
6.3	Εισαγωγή παραμέτρων .....	111
6.4	Ρυθμίσεις προσομοίωσης .....	111
6.4.1	Υπολογιστικό βήμα.....	112
6.4.2	Διάρκεια προσομοίωσης.....	112
6.4.3	Χρονικό βήμα αποθήκευσης.....	112

6.4.4	Ακρίβεια υπολογισμού pH και Υδρογόνου .....	113
6.4.5	Παρουσίαση αποτελεσμάτων .....	113
<b>7</b>	<b>Εφαρμογή του μοντέλου ADM1-SC.....</b>	<b>114</b>
7.1	Πλαίσιο εφαρμογής.....	114
7.2	Περιγραφή συστήματος επεξεργασίας.....	114
7.3	Τροφοδοσία.....	116
7.3.1	Γάλα .....	117
7.3.2	Άζωτο .....	119
7.3.3	Χρώμιο.....	119
7.3.4	Αλκαλικότητα.....	120
7.4	Συνθήκες πειραμάτων .....	120
7.5	Προσομοίωση λειτουργίας αναερόβιου συστήματος .....	121
7.5.1	Μονή τροφοδοσία.....	123
7.5.2	Διπλή τροφοδοσία.....	126
7.6	Προσομοίωση αναγωγής εξασθενούς χρωμίου .....	128
7.6.1	Αναγωγή με κινητική πρώτης τάξης.....	128
7.6.2	Αναγωγή με κινητική περιορισμού υποστρώματος και αναχαίτισης .....	134
7.7	Έλεγχος συγκεντρώσεων τρισθενούς χρωμίου.....	139
7.7.1	Ποσοτικοποίηση μορφών τρισθενούς χρωμίου .....	140
7.7.2	Υπολογισμός συγκεντρώσεων τρισθενούς χρωμίου .....	142
<b>8</b>	<b>Συμπεράσματα .....</b>	<b>148</b>
<b>9</b>	<b>Προτάσεις.....</b>	<b>150</b>
<b>10</b>	<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>151</b>
	<b>Παράρτημα Α.....</b>	<b>158</b>
	<b>Παράρτημα Β .....</b>	<b>180</b>

# **1 Εισαγωγή**

## **1.1 Εξασθενές χρώμιο**

Το εξασθενές χρώμιο είναι ένα βαρύ μεταλλικό ιόν που απελευθερώνεται στο περιβάλλον κυρίως από ανθρώπινες δραστηριότητες. Στη βιομηχανία η χρήση του χρωμίου είναι ευρεία σε τομείς όπως η μεταλλουργία, η βυρσοδεψία ενώ επίσης χρησιμοποιείται ως χρωστική ύλη, ως συντηρητικό ξύλου, ή στην κατασκευή πυρίμαχων υλικών και καταλυτών (Νύκταρη, 2012).

Σε σύγκριση με την τρισθενή του μορφή, το εξασθενές χρώμιο είναι ιδιαίτερα τοξικό ενώ έχει αποδειχτεί ότι είναι μεταλλαξιογόνος και καρκινογόνος παράγοντας (Sultan and Hasnain, 2007). Για το λόγο αυτό έχουν θεσπιστεί τόσο στην Ελληνική όσο και στη Ευρωπαϊκή και διεθνή νομοθεσία, ανώτατα όρια για τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις του στο νερό.

Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση του ποταμού Ασωπού, ο οποίος δέχεται μεγάλες πιέσεις από τα απόβλητα της βιομηχανικής δραστηριότητας της ευρύτερης περιοχής, στον οποίο έχουν ανιχνευτεί ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Το γεγονός αυτό εγκυμονεί σοβαρούς κινδύνους για του κατοίκους και το ευρύτερο καταναλωτικό κοινό καθώς μέρος των υδάτων αυτών αντλείται προς άρδευση αλλά και ανθρώπινη κατανάλωση. Επομένως είναι επιτακτική ανάγκη η επεξεργασία των ρυπασμένων από εξασθενές χρώμιο υδάτων, για τον περιορισμό των επιπτώσεών του στον άνθρωπο και το περιβάλλον.

## **1.2 Τεχνολογίες απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου**

Συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας των υδάτων για την απομάκρυνση του χρωμίου περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων τη χημική αναγωγή, την προσρόφηση, τη στερεοποίηση/σταθεροποίηση και τη διήθηση, ωστόσο οι μέθοδοι αυτές παρουσιάζουν

διάφορα μειονεκτήματα (Sannasi et al., 2006). Μια μέθοδος που κερδίζει συνεχώς έδαφος είναι η χρήση μικροοργανισμών για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

Η χρήση μικροοργανισμών για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου έχει αποδειχτεί ότι είναι επιτυχημένη εναλλακτική καθώς ορισμένοι μικροοργανισμοί έχουν τη δυνατότητα όχι μόνο να επιβιώνουν παρουσία του χρωμίου αλλά να το ενσωματώνουν στη κυτταρική μάζα, να το προσροφούν ή να το ανάγουν με βιοχημικές δράσεις. Έχει γίνει εκτεταμένη έρευνα στη δυνατότητα διαφόρων ειδών μικροοργανισμών ή μικτών καλλιεργειών να απομακρύνουν το εξασθενές χρώμιο. Ωστόσο, η έρευνα στο θέμα της απομάκρυνσης του χρωμίου από υπόγεια ύδατα είναι ελλιπής.

Δεδομένης της σημασίας που έχει η προστασία των ποτάμιων αποδεκτών, καθίσταται απαραίτητη η αναζήτηση και εφαρμογή λύσεων που να περιορίζουν τις επιπτώσεις της βιομηχανικής δραστηριότητας στα ύδατα των ποταμών. Σε αυτή την κατεύθυνση, το ΕΜΠ διεξάγει έρευνες για αποδοτικές και βιώσιμες λύσεις γύρω από την τεχνολογία βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Σύμφωνα με πρόσφατη μεταπτυχιακή εργασία της Νύκταρη κατά την οποία διεξήχθησαν πειράματα βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από νερό υπό αναερόβιες συνθήκες σε batch αντιδραστήρες, η αναερόβια βιολογική επεξεργασία αποδुकνείεται ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδος για την επεξεργασία υπογείων υδάτων καθώς οδηγεί σε σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Ως εκ τούτου, αξίζει να γίνουν περεταίρω έρευνες στο αντικείμενο της αναερόβιας επεξεργασίας για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

### **1.3 Η παρούσα εργασία**

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η ανάπτυξη ενός μαθηματικού ομοιώματος για τις διεργασίες της αναερόβιας επεξεργασίας υδάτων που περιέχουν εξασθενές χρώμιο, με τη δυνατότητα εφαρμογής του σε συστήματα αντιδραστήρων συνεχούς ροής πλήρους μίξης (CSTR) καθώς και διαλείποντος έργου (SBR), καθώς τα πειράματα για το χρώμιο διεξάγονται συνήθως σε batch αντιδραστήρες. Στο μοντέλο ενσωματώθηκαν, με ορισμένες τροποποιήσεις, οι κινητικές του αναερόβιου μεταβολισμού όπως υλοποιούνται στο μοντέλο ADM1 της IWA. Επιπλέον, έγινε μια προσπάθεια ενσωμάτωσης κινητικών

εξισώσεων για τη βιοαναγωγή εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο, βασισμένες στα αποτελέσματα της πρόσφατης μεταπτυχιακής εργασίας της Ε. Νύκταρη (Νύκταρη, 2012), που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων». Τέλος, αναπτύχθηκε κατάλληλο λογισμικό που να επιτρέπει την εύκολη διεξαγωγή προσομοιώσεων, τη διεξαγωγή αναλύσεων ευαισθησίας, την παρουσίαση των αποτελεσμάτων και την εύκολη τροποποίηση και μελλοντική βελτίωση του μοντέλου.

Αρχικά γίνεται μια σύντομη αναφορά στο εξασθενές χρώμιο και τις τεχνολογίες απομάκρυνσής του. Στο Κεφάλαιο 2 γίνεται περιγραφή της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης, όπου παρουσιάζονται τα στάδια αποδόμησης της οργανικής ύλης καθώς και οι παράγοντες που την επηρεάζουν.

Στο Κεφάλαιο 3 γίνεται μια επισκόπηση των υφιστάμενων μοντέλων αναερόβιας χώνευσης όπου παρουσιάζονται εν συντομία τα κυριότερα μοντέλα που έχουν δημοσιευτεί μέχρι σήμερα και τα βασικά χαρακτηριστικά τους ενώ στο Κεφάλαιο 4 γίνεται μια αναλυτική παρουσίαση του μοντέλου αναερόβιας χώνευσης ADM1 της IWA που αποτέλεσε τη βάση για την ανάπτυξη του μοντέλου της παρούσας εργασίας.

Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζεται το μοντέλο ADM1-SC που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της εργασίας, όπου περιγράφεται αναλυτικά η δομή του, η προσέγγιση για την κινητική απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου που εφαρμόστηκε καθώς και η υλοποίηση του σε συστήματα αντιδραστήρων διαλείποντος έργου. Επίσης, γίνεται παρουσίαση της ανάλυσης ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε επί του μοντέλου και των αποτελεσμάτων αυτής. Στη συνέχεια, στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζεται συνοπτικά το λογισμικό που αναπτύχθηκε για την εφαρμογή του μοντέλου και την εκτέλεση των προσομοιώσεων.

Στο Κεφάλαιο 7 παρουσιάζεται η εφαρμογή του μοντέλου για την προσομοίωση της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από ύδατα σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου και γίνεται αξιολόγηση των αποτελεσμάτων σε σύγκριση με πειραματικά αποτελέσματα από αντίστοιχη εργαστηριακή εφαρμογή. Τέλος, στο Κεφάλαιο 8 γίνεται μια συνοπτική παρουσίαση των κυριότερων συμπερασμάτων της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, ενώ στο Κεφάλαιο 9 γίνονται ορισμένες προτάσεις για περαιτέρω ερευνητικές προσπάθειες.

## 2 Αναερόβια χώνευση

### 2.1 Γενικά

Η αναερόβια χώνευση είναι ένα σύνθετο σύστημα βιοχημικών αντιδράσεων κατά τις οποίες τα περισσότερα οργανικά υποστρώματα μετατρέπονται σε μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και σταθεροποιημένη ιλύ σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου και νιτρικών.

Η αναερόβια επεξεργασία λυμάτων αποτελεί μια διαδεδομένη λύση στο θέμα της διαχείρισης υγρών αποβλήτων, η οποία μάλιστα κερδίζει συνεχώς έδαφος. Αυτό οφείλεται στα πολλαπλά οφέλη που έχει να προσφέρει, όπως:

- Η παραγωγή βιοαερίου το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί σαν ενεργειακή πηγή.
- Το μεγάλο εύρος εφαρμογής. Μπορούν να επεξεργαστούν λύματα τόσο με υψηλό όσο και με χαμηλό φορτίο COD με την υιοθέτηση κατάλληλου είδους αντιδραστήρα.
- Η δυνατότητα επεξεργασίας και απομάκρυνσης τοξικών ρύπων εφόσον εγκλιματιστεί η βιομάζα.
- Χαμηλή παραγωγή λάσπης

Ως εκ τούτου, η αναερόβια χώνευση βρίσκει ευρέως εφαρμογή στην επεξεργασία αστικών, βιομηχανικών και αγροκτηνοτροφικών αποβλήτων ή ακόμα και στην σταθεροποίηση και υγειονομοποίηση λυματολάσπης που προέρχεται από συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας, όπως συστήματα ενεργού ιλύος.

Σαν μέθοδος, η αναερόβια χώνευση συνοδεύεται και από κάποια μειονεκτήματα όπως:

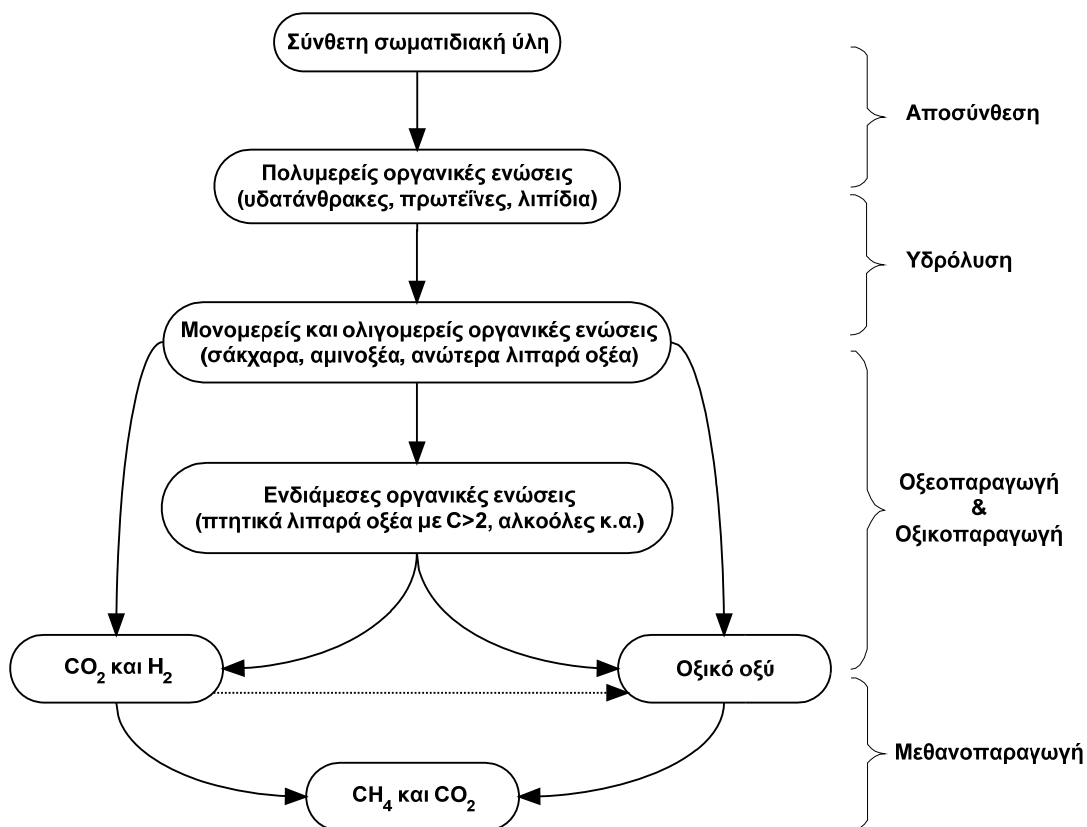
- Η πολυπλοκότητα της, καθώς πρόκειται για μια σύνθετη διεργασία πολλαπλών σταδίων
- Η ευαισθησία της σε διακυμάνσεις του pH μακριά από την ουδετερότητα
- Η ευαισθησία της σε απότομες μεταβολές φορτίου και τοξικότητας

## 2.2 Μικροβιολογία της αναερόβιας χώνευσης

Από μικροβιολογικής σκοπιάς, η αναερόβια αποδόμηση και μετατροπή της σύνθετης οργανικής ύλης σε μεθάνιο και άλλα παραπροϊόντα είναι μια ιδιαίτερα σύνθετη διεργασία πολλαπλών σταδίων, αποτέλεσμα των μεταβολικών δράσεων μιας μεγάλης και καλά οργανωμένης μικροβιακής κοινότητας. Ένα μεγάλο πλήθος μικροοργανισμών συμβιώνουν σε ένα αναερόβιο χωνευτή, ακόμα και όταν χρησιμοποιείται ένα μόνο είδος υποστρώματος, και η συντονισμένη λειτουργία τους είναι απαραίτητη για την πλήρη μετατροπή της οργανικής ύλης σε μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Κατά βάση, η σωστή ισορροπία μεταξύ μικροοργανισμών και κατά συνέπεια η καλή λειτουργία του χωνευτή εξαρτάται από την ισορροπία των διαφόρων συστατικών και τις λειτουργικές συνθήκες που επικρατούν στο χωνευτή. (Björnsson, 2000· Lee et al., 2009].

Η χώνευση της οργανικής ύλης μπορεί σε αδρές γραμμές να χωριστεί σε πέντε φάσεις (βλ. Σχήμα 2.1) :

1. αποσύνθεση (disintegration)
2. υδρόλυση (hydrolysis)
3. οξεοπαραγωγή (acidogenesis)
4. οξικοπαραγωγή (acetogenesis)
5. μεθανοπαραγωγή (methanogenesis)



Σχήμα 2.1. Τα πέντε στάδια της αναερόβιας χώνευσης.

Αυτές οι φάσεις αποτελούν μια σειρά από αλληλοσυνδεόμενες αντιδράσεις που εξελίσσονται παράλληλα ή διαδοχικά, επηρεάζοντας η μια την άλλη.

### 2.2.1 Αποσύνθεση

Η αποσύνθεση αποτελεί μια εξωκυτταρική μη βιολογική διεργασία κατά την οποία τα σύνθετα σωματιδιακά στερεά μετατρέπεται σε πολυμερείς οργανικές ενώσεις (υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια) καθώς και σε σωματιδιακά και διαλυτά αδρανή.

### 2.2.2 Υδρόλυση

Τα σύνθετα οργανικά πολυμερή δε μπορούν να προσληφθούν άμεσα από τη βιομάζα σαν τροφή, αν πρώτα δε διασπαστούν σε διαλυτές ουσίες ικανές να διαπεράσουν την κυτταρική μεμβράνη των μικροοργανισμών (Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991). Σε εξωκυτταρικό επίπεδο, τα οργανικά πολυμερή μετατρέπονται σε διαλυτά συστατικά, άμεσα προσλήψιμα από τη βιομάζα μέσω της υδρόλυσης. Η υδρόλυση είναι μια βιολογική ενζυματική



διεργασία που έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή των σύνθετων οργανικών ενώσεων, δηλαδή των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών και των λιπιδίων, σε μονοσακχαρίτες, αμινοξέα και μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα (LCFAs) αντίστοιχα. Η υδρολυτική διεργασία μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια. Στο το πρώτο στάδιο παρατηρείται μια ανάπτυξη υδρολυτικών βακτηρίων στην επιφάνεια του στερεού υποστρώματος, ακολουθούμενη από έκκριση ενζύμων, κατάλληλων για τη διάσπαση του. Στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η διάσπαση των οργανικών πολυμερών με σταθερό ρυθμό (Vavilin et al., 1996).

Τα βακτήρια που δραστηριοποιούνται στη φάση της υδρόλυσης μπορεί να είναι υποχρεωτικά αναερόβια ή δυνητικά αναερόβια. Μάλιστα, κάποια από αυτά είναι υπεύθυνα για την απομάκρυνση μικρών συγκεντρώσεων διαλυμένου οξυγόνου που μπορεί να έχει εισέλθει στο χωνευτή κατά την πλήρωσή του (Parawira, 2004).

Ένζυμα που συμμετέχουν στη διαδικασία της υδρόλυσης είναι μεταξύ άλλων η cellulase, η cellobiase, η xylanase και η amylase που αποδομούν τους υδατάνθρακες σε απλούστερα σάκχαρα (μονοσακχαρίτες), η protease που αποδομεί πρωτεΐνες στα αντίστοιχα αμινοξέα και η lipase για την αποδόμηση των λιπιδίων σε LCFAs (Schon, 2009).

Ο ρυθμός της υδρόλυσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, το μέγεθος και η γεωμετρία των οργανικών σωματιδίων και η συγκέντρωση της ενεργής βιομάζας. Μάλιστα, η υδρόλυση μπορεί να αποτελέσει το περιοριστικό στάδιο της αναερόβιας χώνευσης όταν το υπόστρωμα βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή (Vavilin et al., 2006· Pavlosthathis and Giraldo-Gomez, 1991).

### **2.2.3 Οξεοπαραγωγή**

Κατά το στάδιο της οξεοπαραγωγής (ή ζύμωσης) τα σάκχαρα, τα αμινοξέα και τα LCFAs που προέρχονται από την υδρόλυση των πολυμερών οργανικών ενώσεων, χρησιμοποιούνται σαν υπόστρωμα από διάφορες ομάδες μικροοργανισμών. Αποτέλεσμα της οξεοπαραγωγής είναι η παραγωγή διάφορων οργανικών οξέων όπως οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, βαλερικό, γαλακτικό και άλλα μικρομοριακά οργανικά οξέα καθώς και αιθανόλη, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Σε αντίθεση με τη μετατροπή των LCFAs, οι αντιδράσεις

μετατροπής των σακχάρων και αμινοξέων μπορούν να πραγματοποιηθούν χωρίς τη συμμετοχή εξωτερικού δέκτη ή δότη ηλεκτρονίων [Batstone et al., 2002· Kalyuzhnyi et al., 2000· Gujer and Zehnder, 1983).

Η αποδόμηση των σακχάρων (π.χ. γλυκόζη) πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο μέσω της μεταβολικής οδού γλυκόλυσης Embden-Meyerhoff-Parnas, με κύριο ενδιάμεσο προϊόν το πυροσταφυλικό οξύ και συνήθη τελικά προϊόντα οργανικά οξέα (VFAs), γαλακτικό και αιθανόλη, με διαφορετικές ενεργειακές αποδόσεις κάθε φορά. Η σύσταση των προϊόντων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η συγκέντρωση του υποστρώματος, το pH και το διαλυμένο υδρογόνο. Για παράδειγμα, σε συνθήκες υψηλής οργανικής φόρτισης, η παραγωγή γαλακτικού είναι σημαντική. Σε υψηλότερα pH (>5) ευνοείται η παραγωγή VFAs ενώ σε χαμηλά pH (<5) ευνοείται η παραγωγή αιθανόλης. Σε ακόμα χαμηλότερα pH (<4) ωστόσο, όλες οι διεργασίες ενδέχεται να διακοπούν. Παραδείγματα κύριων προϊόντων από τη ζύμωση της γλυκόζης και οι αντίστοιχες στοιχειομετρικές αντιδράσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.

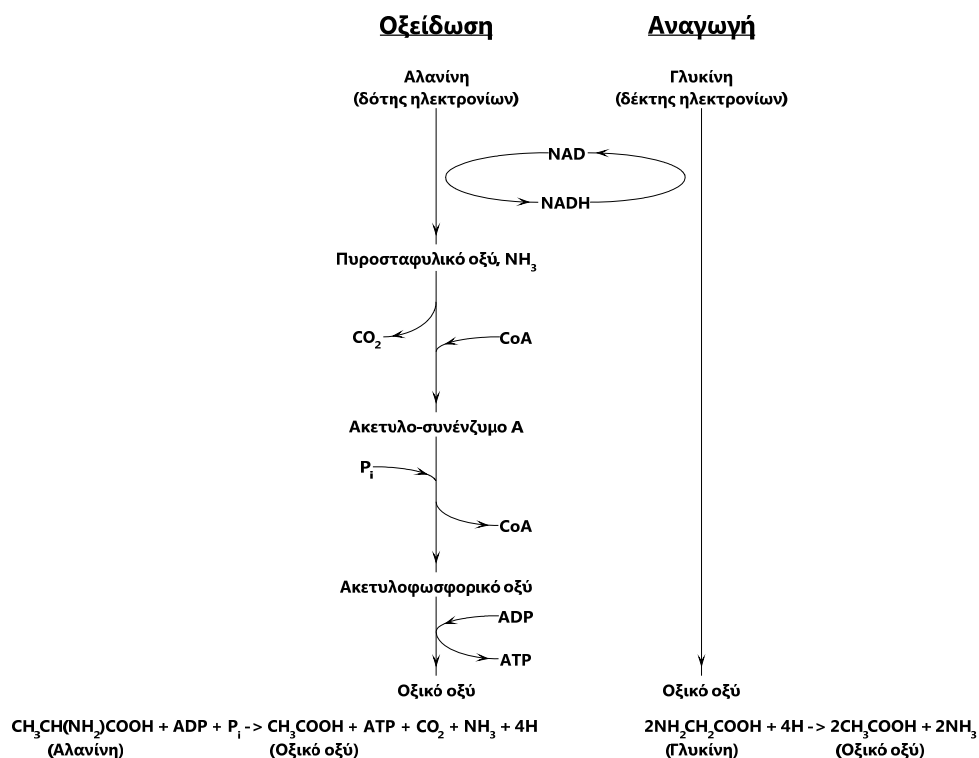
Πίνακας 2.1. Παραδείγματα προϊόντων από τη ζύμωση της γλυκόζης (Batstone et al., 2002· Abreu et al., 2012· Mara, 2003).

Προϊόντα	Αντίδραση	$\Delta rG^\circ$ (kJ·reaction <sup>-1</sup> )
Οξικό οξύ	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$	-216
Προπιονικό οξύ	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$	
Βουτυρικό οξύ	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$	-264
Γαλακτικό οξύ	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH$	-197
Αιθανόλη	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$	-315

Η ζύμωση των αμινοξέων γίνεται κατά κύριο λόγο με αντιδράσεις Stickland. Οι αντιδράσεις Stickland είναι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, κατά τις οποίες δύο αμινοξέα αντιδρούν ταυτόχρονα, δρώντας το ένα σαν δέκτης ηλεκτρονίων και το άλλο σαν δότης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το αμινοξύ-δότης να χάνει ένα άτομο άνθρακα υπό τη μορφή CO<sub>2</sub>, σχηματίζοντας ένα καρβοξυλικό οξύ ενώ το αμινοξύ-δέκτης να μετατρέπεται και αυτό σε καρβοξυλικό οξύ διατηρώντας τα άτομα άνθρακα του (Nagase and Matsuo, 1982).

Ενδεικτικά μια αντίδραση τύπου Stickland παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2. Σε τυπικά συστήματα συνήθως παρατηρείται έλλειψη αμινοξέων-δεκτών ηλεκτρονίων της τάξεως του 10%, με αποτέλεσμα το 10% των αμινοξέων να οξειδώνονται, με ιόντα υδρογόνου η διοξείδιο του άνθρακα να λειτουργούν ως αποδέκτες ηλεκτρονίων (Batstone et al, 2002).

Σε συστήματα όπου το υπόστρωμα είναι διαλυτό, το στάδιο της οξεοπαραγωγής εμφανίζει τους υψηλότερους ρυθμούς αντιδράσεων, με αποτέλεσμα μικρές αλλαγές στις παραμέτρους των κινητικών αυτού του σταδίου να μην επηρεάζουν τη μετέπειτα διεργασία της μεθανοπαραγωγής (Vavilin, 1996).



Σχήμα 2.2. Οξειδοαναγωγική αντίδραση τύπου Stickland μεταξύ των αμινοξέων Αλανίνη και Γλυκίνη. (Ανασκευασμένο από Batstone et al., 2002)

### 2.2.4 Οξικοπαραγωγή

Κατά το στάδιο της οξικοπαραγωγής πραγματοποιείται η βακτηριακή μετατροπή των προϊόντων ζύμωσης σε οξικό οξύ. Η σημασία του σταδίου της οξικοπαραγωγής για την παραγωγή βιοαερίου είναι μεγάλη καθώς τα διάφορα προϊόντα ζύμωσης (πλην του οξικού οξέος) δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα από τα μεθανοπαραγωγά βακτήρια.

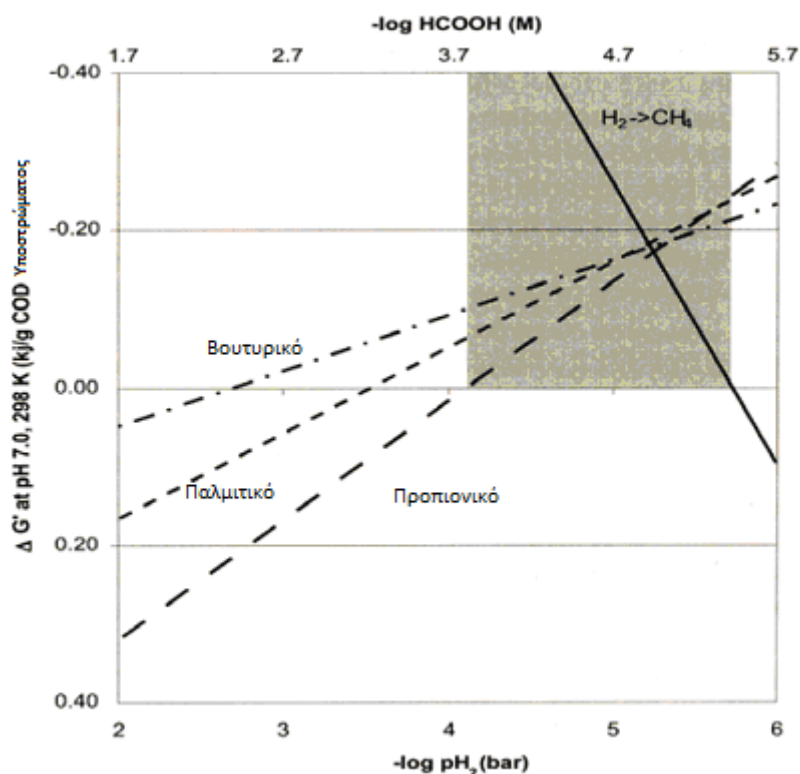
Τα κύρια υποστρώματα της διεργασίας αυτής είναι το προπιονικό και το βουτυρικό οξύ, όμως πραγματοποιείται επίσης μετατροπή και άλλων υποστρωμάτων όπως βαλερικό οξύ, γαλακτικό οξύ, μεθανόλη, αιθανόλη και διαφόρων μεγαλομοριακών λιπαρών οξέων ( $C > 5$ ). Παρατηρείται ακόμα και η μετατροπή ιόντων ανθρακικού οξέος και υδρογόνου μέσω της διεργασίας της ομο-οξικοπαραγωγής, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.2.

Η κύρια μεταβολική οδός για την παραγωγή οξικού οξέος από λιπαρά οξέα με αριθμό ατόμων άνθρακα μεγαλύτερο του τρία ( $C > 3$ ) είναι η β-οξειδωση. Κατά τη συγκεκριμένη διεργασία, μόρια οξικού οξέος αποσπώνται διαδοχικά από την αρχική αλειφατική ένωση (Henze, 2008). Στην περίπτωση που το υπόστρωμα (λιπαρό οξύ) διαθέτει ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα, παράγεται μόνο οξικό οξύ ενώ στην περίπτωση που το υπόστρωμα διαθέτει περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα, όπως στην περίπτωση του βαλερικού οξέος ( $C_5$ ), παράγεται προπιονικό οξύ (Batstone et al., 2002). Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι κατά κύριο λόγο τα μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα διαθέτουν ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα και επομένως το κύριο προϊόν της β-οξειδωσής τους είναι το οξικό οξύ (Gunstone, 1996).

Πίνακας 2.2. Αντιδράσεις σταδίου οξικοπαραγωγής (Henze, 2008)

Υπόστρωμα	Αντίδραση	$\Delta_r G^\circ$ (kJ reaction <sup>-1</sup> )
Γαλακτικό οξύ	$\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	-4,2
Αιθανόλη	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+9,6
Βουτυρικό οξύ	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+48,1
Προπιονικό	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3\text{H}_2$	+76,1
Μεθανόλη	$4\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{CO}_2 \rightarrow 3\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	-2,9
$\text{H}_2 - \text{CO}_2$	$2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-70,3
Παλμιτικό οξύ	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}^- + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{CH}_3\text{COO}^- + 7\text{H}^+ + 14\text{H}_2$	+345,6

Ωστόσο, όπως φαίνεται και από τις τιμές της μεταβολής ελεύθερης ενέργειας  $\Delta_r G^\circ$  στον Πίνακα 2.2, οι περισσότερες αντιδράσεις οξικοπαραγωγής είναι εφικτές από θερμοδυναμικής σκοπιάς μόνο σε χαμηλές μερικές πιέσεις  $\text{H}_2$  ( $< 10^{-4}$  atm) και χαμηλές συγκεντρώσεις μεθανοϊκού οξέος (βλ. Σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3. Μεταβολές ελεύθερης ενέργειας Gibbs συναρτήσει της μερικής πίεσης υδρογόνου (Ανασκευασμένο από Batstone et al., 2002)

Επομένως, οι αντιδράσεις οξικοπαραγωγής είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με μία σειρά αντιδράσεων μεθανοπαραγωγής κατά τις οποίες το υδρογόνο και τα ιόντα μεθανοϊκού οξέος μετατρέπονται σε μεθάνιο (βλ. Πίνακα 2.3). Υπάρχει δηλαδή ένα είδος συμβιωτικής συνεργασίας μεταξύ οξικοπαραγωγών και μεθανοπαραγωγών μικροοργανισμών που ευνοεί ενεργειακά και τις δύο ομάδες μικροοργανισμών.

Πίνακας 2.3. Αντιδράσεις κατανάλωσης υδρογόνου και ιόντων μεθανοϊκού οξέος (Wang et. al, 2010)

Προϊόν	Αντίδραση	$\Delta_r G^\circ$ (kJ · reaction <sup>-1</sup> )
Μεθάνιο	$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-131
Μεθάνιο	$4\text{HCOOH} \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$	-304

Επίσης, δεδομένου ότι υψηλές συγκεντρώσεις οξικού οξέος μπορούν να αποβούν τοξικές για την οξικοπαραγωγική βιομάζα προκαλώντας αναχαίτιση, υπάρχει αμοιβαίο όφελος μεταξύ των οξικοπαραγωγών μικροοργανισμών και μιας ομάδας οξικοτροφικών

μεθανοπαραγωγών μικροοργανισμών που καταναλώνουν ιόντα οξικού οξέος προς παραγωγή μεθανίου κατά την αντίδραση που παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.4:

Πίνακας 2.4. Αντίδραση μετατροπής οξικού οξέος σε μεθάνιο. (Wang et al., 2010)

Προϊόν	Αντίδραση	$\Delta_r G^\circ$ (kJ · reaction <sup>-1</sup> )
Μεθάνιο	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-31

Οι χαμηλές ενεργειακές αποδόσεις των αντιδράσεων οξικοπαραγωγής καθιστούν την ανάπτυξη της οξικοπαραγωγικής βιομάζας αργή και κατά συνέπεια οι οξικοπαραγωγικοί μικροοργανισμοί αυτοί είναι ευαίσθητοι σε απότομες μεταβολές του συστήματος (π.χ. οργανική φόρτιση, παροχή κλπ.) (Björnsson, 2000).

### 2.2.5 Μεθανοπαραγωγή

Κατά τη διεργασία της μεθανοπαραγωγής, τα προϊόντα της ζύμωσης όπως ιόντα οξικού οξέος, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από μεθανοπαραγωγά βακτήρια (κυρίως αρχαία).

Οι μικροοργανισμοί που συμμετέχουν στην παραπάνω διαδικασία χωρίζονται συνήθως σε δύο κατηγορίες: στους οξικοτροφικούς, που διασπούν τα ιόντα οξικού οξέος σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα και στους υδρογονοτροφικούς, που χρησιμοποιούν το υδρογόνο σαν δότη ηλεκτρονίων και το διοξείδιο του άνθρακα σαν δέκτη ηλεκτρονίων για να παράγουν μεθάνιο. Οι τελευταίοι παίζουν κρίσιμο ρόλο στη διατήρηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου υδρογόνου σε χαμηλά επίπεδα.

Αν και όλα τα γνωστά είδη μεθανοπαραγωγών βακτηρίων είναι ικανά να χρησιμοποιήσουν υδρογόνο/διοξείδιο του άνθρακα για την παραγωγή μεθανίου, μόνο λίγα είδη μπορούν να κάνουν το ίδιο με χρήση ιόντων οξικού οξέος. Εντούτοις, το μεγαλύτερο μέρος (περίπου 70%) του παραγόμενου μεθανίου προέρχεται από την οξικοτροφική μεθανοπαραγωγή (McCarty, 1965). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.5, από ενεργειακής άποψης ευνοείται περισσότερο η αντίδραση της υδρογονοτροφικής μεθανοπαραγωγής. Ως εκ τούτου, οι υδρογονοτροφικοί μικροοργανισμοί παρουσιάζουν τους υψηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης,

ενώ είναι και λιγότερο ευαίσθητοι σε μεταβολές των συνθηκών εντός του αντιδραστήρα σε σχέση με τους οξικοτροφικούς. Επομένως, η μεθανοπαραγωγή από οξικοτροφικούς μικροοργανισμούς καθίσταται το περιοριστικό στάδιο στη διεργασία της μεθανοπαραγωγής αλλά συχνά και της συνολικής διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης.

Πίνακας 2.5. Αντιδράσεις που σχετίζονται με τη διεργασία της μεθανοπαραγωγής (Boe, 2006· Schink, 1997· Batstone et al., 2002)

Όνομασία	Αντίδραση	$\Delta rG^\circ$ (kJ reaction <sup>-1</sup> )
Υδρογονοτροφική μεθανοπαραγωγή	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-135
Οξικοτροφική μεθανοπαραγωγή	$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$	-31
Οξείδωση οξικού οξέος	$CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO_2$	+104
Ομο-οξικοπαραγωγή	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_3COOH + 2H_2O$	-104

Μια ακόμα διεργασία που παρατηρείται στα αναερόβια συστήματα είναι αυτή της ομο-οξικοπαραγωγής, δηλαδή της μετατροπής από υδρογόνο/διοξείδιο του άνθρακα σε ιόντα οξικού οξέος και αντίστροφα (βλ. Πίνακα 2.5). Αν και θερμοδυναμικά ευνοείται λιγότερο από την υδρογονοτροφική μεθανοπαραγωγή, η διεργασία της ομο-οξικοπαραγωγής επηρεάζει την ισορροπία μεταξύ των μεθανοπαραγωγών μικροοργανισμών στο σύστημα.

## 2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Η απόδοση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Λειτουργικούς, όπως ο χρόνος παραμονής στερεών, η οργανική και υδραυλική φόρτιση ή περιβαλλοντικούς, όπως η θερμοκρασία, το pH, η διαθεσιμότητα θρεπτικών και η παρουσία τοξικών ουσιών. Ακολουθεί μια συνοπτική περιγραφή των παραγόντων αυτών και της επιδράσής τους στο σύστημα της αναερόβιας χώνευσης.

### 2.3.1 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία επηρεάζει όλες τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την αναερόβια χώνευση, τόσο σε φυσικοχημικό όσο και σε βιοχημικό επίπεδο. Οι μικροοργανισμοί που

συμμετέχουν στην αναερόβια χώνευση μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις θερμοκρασιακές κατηγορίες: τους ψυχρόφιλους ( $T < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), τους μεσόφιλους ( $20\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) και τους θερμόφιλους ( $45\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (Batstone et al., 2002) ή ακόμα και τους υπερ-θερμόφιλους ( $T > 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (Boe, 2006).

Η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά τόσο την ταχύτητα ανάπτυξης όσο και την ταχύτητα φθοράς των μικροοργανισμών. Εντός του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας για τον κάθε μικροοργανισμό, τόσο η ταχύτητα ανάπτυξης (Εξ. (2.1)) όσο και η ταχύτητα φθοράς (Εξ. (2.2)) ακολουθούν μια κινητική σχέση τύπου Arrhenius.

$$k_m = k_{m_0} \cdot e^{a \cdot (T - T_0)} \quad (2.1)$$

$$k_b = k_{b_0} \cdot e^{b \cdot (T - T_0)} \quad (2.2)$$

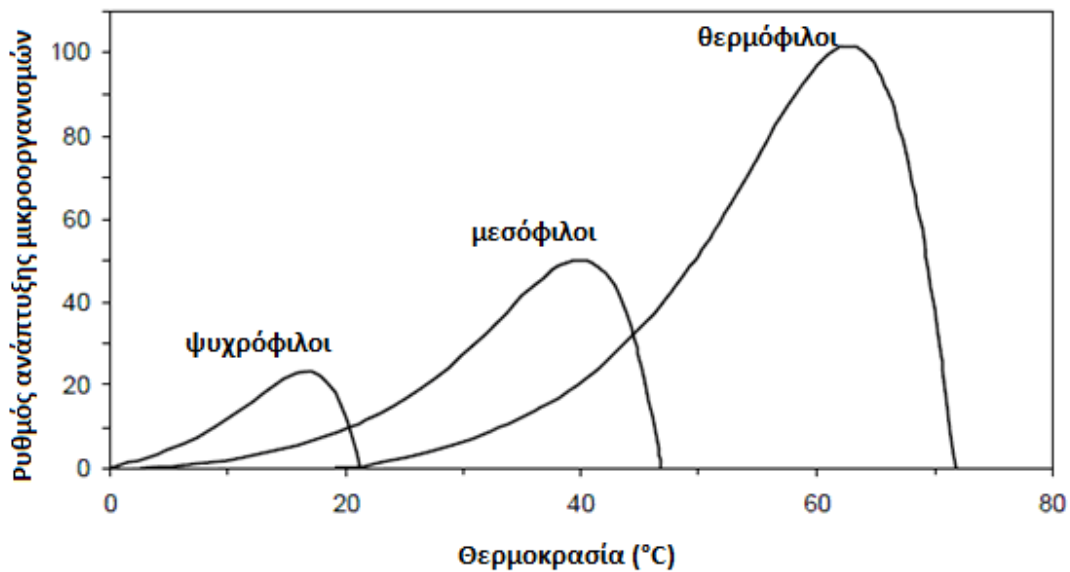
Έτσι, η συνολική ταχύτητα ανάπτυξης που αποτελεί τη διαφορά των δύο ταχυτήτων, δηλαδή της ταχύτητας ανάπτυξης και της ταχύτητας φθοράς, ακολουθεί μια σχέση τύπου Arrhenius της μορφής (Εξ. (2.3)) (Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991) :

$$k_m = k_{m_0} \cdot e^{a \cdot (T - T_0)} - k_{b_0} \cdot e^{b \cdot (T - T_0)} \quad (2.3)$$

οπού το πρώτο μέρος της εξίσωσης περιγράφει την ταχύτητα ανάπτυξης και το δεύτερο την ταχύτητα θανάτου. Δηλαδή ο καθαρός ρυθμός ανάπτυξης του μικροοργανισμού αυξάνει εκθετικά καθώς αυξάνει η θερμοκρασία, μέχρι να φτάσει σε ένα μέγιστο, σε θερμοκρασία ( $T_0$ ) και στη συνέχεια μειώνεται εκθετικά με περεταίρω αύξηση της θερμοκρασίας, λόγω της έντονης αύξησης της ταχύτητας φθοράς, όπως ενδεικτικά φαίνεται στο Σχήμα 2.4.

Επίσης, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση στους βαθμούς παραγωγής βιομάζας ( $Y$ ) και στις συγκεντρώσεις ημικορεσμού ( $K_s$ ) εξαιτίας των αυξημένων ενεργειακών απαιτήσεων για ανανέωση και συντήρηση των κυττάρων (Grady and Lim, 1980).





Σχήμα 2.4. Σχετικοί καθαροί ρυθμοί ανάπτυξης ψυχρόφιλων, μεσόφιλων και θερμοφίλων μεθανοπαραγωγών μικροοργανισμών ( Ανασκευασμένο από Van Lier et al., 1977).

Επιπλέον, οι θερμοκρασιακές αλλαγές σε ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης έχουν σημαντική επίδραση σε φυσικοχημικές παραμέτρους (π.χ. σταθερές ισορροπίας αντιδράσεων) και η συνολική τους επίδραση στο σύστημα είναι σε γενικές γραμμές πιο σημαντική από αυτή των βιοχημικών παραμέτρων (Batstone *et al.*, 2002). Για παράδειγμα, η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση του  $pK_a$  (σταθεράς ιοντισμού) της αμμωνίας, οδηγώντας στην απελευθέρωση αμμωνίας ( $NH_3$ ) και που είναι τοξική για τους μικροοργανισμούς. Αυτό καθιστά τη θερμοφιλική αναερόβια χώνευση πιο ευαίσθητη σε φαινόμενα αναχαίτισης (Björnsson, 2000· Boe, 2006).

### 2.3.2 pH και αλκαλικότητα

Το pH, δηλαδή ο αρνητικός λογάριθμος της συγκέντρωσης κατιόντων υδρογόνου (Εξ. (2.4)), παίζει καθοριστικό ρόλο στην αναερόβια χώνευση καθώς επηρεάζει σημαντικά την ισορροπία μεταξύ των περισσότερων συστατικών σε ένα χωνευτή.

$$pH = -\log(H^+) \quad (2.4)$$

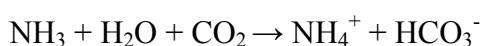
Επιπλέον, η ανάπτυξη των μικροοργανισμών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH καθώς αυτό επηρεάζει τη λειτουργικότητα των διαφόρων ενζύμων που χρησιμοποιούν οι

μικροοργανισμοί για τις λειτουργίες του μεταβολισμού τους. Το εύρος pH για το οποίο οι μικροοργανισμοί μπορούν να αναπτύσσονται, όπως και το ιδανικό pH διαφέρουν από μικροοργανισμό σε μικροοργανισμό. Για τους μεθανοπαραγωγούς το εύρος είναι από 5,5 έως 8,5 με βέλτιστο pH κοντά στο 7, για τους οξεοπαραγωγούς από 4 έως 8,5 με βέλτιστο pH κοντά στο 6 και για τους οξικοπαραγωγούς 6,5 έως 8, με βέλτιστο pH κοντά στο 7. Έτσι σε ένα σύστημα αναερόβιας χώνευσης το pH πρέπει να διατηρείται σε γενικές γραμμές σε τιμές μεταξύ 6,5 και 8 (Hwang et al., 2004· Bischofsberger et al., 2005· Björnsson, 2000· Boe, 2006· Eder and Schulz, 2006· Grady et al., 1999).

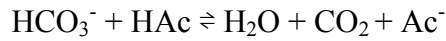
Στο σύστημα της αναερόβιας χώνευσης, πολλές διεργασίες οδηγούν στην παραγωγή οξέων όπως VFAs κατά το στάδιο της οξεοπαραγωγής. Επίσης, το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται κατά τη ζύμωση και τη μεθανοπαραγωγή δρα ως ασθενές οξύ. Λόγω της μερικής πίεσης διοξειδίου του άνθρακα που αναπτύσσεται στο χώρο πάνω από το χωνευτή, το διοξείδιο του άνθρακα διαλυτοποιείται και αντιδρά με το νερό σχηματίζοντας ανθρακικό οξύ κατά την αντίδραση:



Η παραγωγή οξέων ή η είσοδός τους στο σύστημα τείνει να οδηγήσει σε ταπείνωση του pH, κάτι που ωστόσο αντισταθμίζεται σε κάποιο βαθμό από την ύπαρξη αλκαλικότητας. Η αλκαλικότητα προέρχεται κυρίως από άλατα ασθενών οξέων/ισχυρών βάσεων, αποτελεί ένα μέτρο της ρυθμιστικότητας του συστήματος και εκφράζεται σε όρους ισοδύναμης συγκέντρωσης ανθρακικού ασβεστίου (mg CaCO<sub>3</sub>/L). Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης ρυθμίζεται κυρίως από το σύστημα διοξειδίου του άνθρακα/ιόντων ανθρακικού οξέος. Τα ιόντα ανθρακικού οξέος παράγονται από την αντίδραση αμμωνίας (που προέρχεται από τη καταστροφή αζωτούχων ενώσεων όπως πρωτεΐνες) με διοξείδιο του άνθρακα, κατά την αντίδραση (Grady, 2003):



Η συσσώρευση οξέων όπως ανθρακικού ή VFAs αντισταθμίζεται από την παρουσία αλκαλικότητας, όπως συμβαίνει για παράδειγμα στην περίπτωση του οξικού οξέος σύμφωνα με την αντίδραση:



Κατά την εξουδετέρωση των οξέων ένα μέρος της αλκαλικότητας απομακρύνεται, ενώ παράγεται διοξείδιο του άνθρακα.

### 2.3.3 Αναχαίτιση

Η αναχαίτιση είναι η μερική ή ολική αναστολή της ανάπτυξης των μικροοργανισμών και μπορεί να οφείλεται στην παρουσία κάποιων ουσιών στο υπόστρωμα ή στα προϊόντα των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται. Ανάλογα με το μηχανισμό με τον οποίο οι ουσίες αυτές οδηγούν σε αναχαίτιση της ανάπτυξης των μικροοργανισμών, η αναχαίτιση μπορεί να χαρακτηρίζεται βιοστατική ή βιοκτόνος.

Η βιοστατική αναχαίτιση δε σχετίζεται με άμεση αντίδραση της τοξικής ουσίας με το μικροοργανισμό και είναι κατά κανόνα αναστρέψιμη. Επηρεάζει συνήθως τους ρυθμούς πρόσληψης τροφής ή τους ρυθμούς ανάπτυξης των μικροοργανισμών (μέγιστους ρυθμούς πρόσληψης τροφής, συντελεστές μετατροπής βιομάζας, σταθερές ημικορεσμού) (Batstone et al., 2002). Για παράδειγμα, τα ασθενή πτητικά λιπαρά οξέα όπως το προπιονικό, το βουτυρικό, το βαλερικό και το οξικό οξύ έχουν χαμηλές σταθερές ιοντισμού ( $pK_a = 4,7 - 4,9$ ) με αποτέλεσμα η συσσωρευσή τους να οδηγεί σε ταπείνωση του pH και κατά συνέπεια σε αναχαίτιση της ανάπτυξης των μικροοργανισμών επηρεάζοντας τις διάφορες κινητικές παραμέτρους. Αντίστοιχα, η παρουσία της αμμωνίας ( $pK_a = 9,25$ ) σε υψηλές συγκεντρώσεις οδηγεί επίσης σε αναχαίτιση λόγω υψηλών τιμών pH. Επίσης, το υδρογόνο και το μεθανοικό οξύ μπορούν σε υψηλές συγκεντρώσεις να οδηγήσουν σε αναχαίτιση καθώς καθιστούν ορισμένες αντιδράσεις θερμοδυναμικά μη εφικτές.

Η βιοκτόνος αναχαίτιση είναι συνήθως μη αναστρέψιμη και μπορεί να οδηγήσει σταδιακά στη θανάτωση των μικροοργανισμών. Επηρεάζει κυρίως το ρυθμό φθοράς των μικροοργανισμών (Batstone et al., 2002). Προκαλείται συνήθως από την παρουσία τοξικών ουσιών που συμμετέχουν ανταγωνιστικά σε αντιδράσεις απαραίτητες για τη λειτουργία ή την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, όπως στη σύνθεση λιπαρών οξέων, σε αντιδράσεις απαραίτητες για τη μεταφορά ηλεκτρονίων ή επηρεάζοντας τη δομή και τη λειτουργία της

κυτταρικής μεμβράνης. Παραδείγματα τέτοιων ουσιών αποτελούν τα μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα, οι αλδεΐδες, τα αντιβιοτικά και διάφορα απορρυπαντικά.

Ωστόσο, παρατηρείται συχνά το φαινόμενο, οι μικροοργανισμοί να αναπτύσσουν αντίσταση σε κάποια τοξική ουσία μετά από παρατεταμένη έκθεση σε αυτή με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκέντρωση-κατώφλι για την οποία υφίστανται αναχαίτιση. Στον Πίνακα 2.6 δίνονται μερικά παραδείγματα συγκεντρώσεων τοξικών ουσιών που επιδρούν στις αναερόβιες διεργασίες, από απλή δόση και από παρατεταμένη εφαρμογή.

Πίνακας 2.6. Παράγοντες αναχαίτισης στις αναερόβιες διεργασίες αναχαίτισης στις αναερόβιες διεργασίες αναχαίτισης στις αναερόβιες διεργασίες.

Παράμετρος	Αναχαίτιση από απλή δόση	Αναχαίτιση από συνεχιζόμενη εφαρμογή
pH	<6	<5
pH	>8	>8,5
Αμμωνιακά NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	>100 mg/L	>200 mg/L
Υδρόθειο H <sub>2</sub> S	>250 mg/L	>1000 mg/L
Κυανουούχα CN <sup>-</sup>	>5 mg/L	>100 mg/L
Τριχλωρομεθάνιο	>1 mg/L	>50 mg/L
Φορμαλδεΐδη	>100 mg/L	>400 mg/L
Νικέλιο	>50 mg/L	>200 mg/L

Η σχέση αναχαίτισης τύπου Haldane

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{1}{\frac{K_s}{S} + \frac{I}{K_i} + 1} \quad (2.5)$$

όπου: K<sub>i</sub> είναι η σταθερά αναχαίτισης και

I είναι η συγκέντρωση του παράγοντα που προκαλεί την αναχαίτιση

έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για να περιγράψει την αναχαίτιση που προκαλείται είτε από μη ιονισμένα VFAs (βουτυρικό, προπιονικό, οξικό) είτε από τη συνολική συγκέντρωση των VFAs. Άλλοι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει τη σχέση μη ανταγωνιστικής αναχαίτισης

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot \frac{K_I}{K_I + I} \quad (2.6)$$

για να περιγράψουν την αναχαίτιση που προκαλείται από VFAs ή από άλλες τοξικές ουσίες (π.χ. αμμωνία). Οι Dinopoulou et al. (1988) εξέτασαν την αναχαίτιση της οξικοπαραγωγής από VFAs και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι περιγράφεται καλύτερα από μια σχέση μη ανταγωνιστικού τύπου αναχαίτισης. Οι Mosche and Jordening (1999) εξέτασαν την αναχαίτιση της κατανάλωσης οξικού και προπιονικού οξέος από το ίδιο το προπιονικό οξύ (αναχαίτιση υποστρώματος) και την αναχαίτιση της κατανάλωσης προπιονικού οξέος από οξικό οξύ (αναχαίτιση προϊόντος). Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αναχαίτιση λόγω υποστρώματος περιγράφεται καλύτερα από μια σχέση τύπου Haldane ενώ η αναχαίτιση λόγω προϊόντος περιγράφεται καλύτερα από μια σχέση τύπου μη ανταγωνιστικής αναχαίτισης.

## 3 Μαθηματική προσομοίωση αναερόβιας χώνευσης

### 3.1 Γενικά

Η χρήση μαθηματικών μοντέλων για την περιγραφή της αναερόβιας χώνευσης μπορεί να βοηθήσει σημαντικά όχι μόνο στο σχεδιασμό και τη λειτουργία συστημάτων αναερόβιας χώνευσης αλλά και στη βαθύτερη κατανόηση της πολύπλοκης αυτής διεργασίας. Η μαθηματική μοντελοποίηση αποτελεί ένα εργαλείο που επιτρέπει τη διερεύνηση της στατικής αλλά και της δυναμικής συμπεριφοράς του συστήματος περιορίζοντας σημαντικά τον απαιτούμενο αριθμό πειραμάτων. Έτσι, μπορεί να προσομοιωθεί η λειτουργία του συστήματος σε όλο το πειραματικό εύρος με κατάλληλη βαθμονόμηση του μοντέλου (Schon, 2009).

Παρά τα οφέλη που προκύπτουν από την χρήση τέτοιων μαθηματικών μοντέλων, ειδικά όσον αφορά στην αναερόβια χώνευση, η χρήση τους είναι περιορισμένη. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στην πολυπλοκότητα των υφιστάμενων μοντέλων, στην ανάγκη μεγάλου όγκου δεδομένων για τη σωστή βαθμονόμηση και λειτουργία τους καθώς και στην πολύ εξειδικευμένη φύση ορισμένων εξ αυτών (Batstone et al., 2002).

Διαχρονικά, το αντικείμενο της αναερόβιας χώνευσης και η επίλυση των διαφόρων προβλημάτων, όπως ο σχεδιασμός εγκαταστάσεων, γινόταν με εμπειρικούς κανόνες. Ωστόσο, από τη δεκαετία του '70 το αντικείμενο της μοντελοποίησης του συστήματος αναερόβιας χώνευσης έχει γίνει αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας. Έκτοτε, έχουν γίνει αρκετές απόπειρες για τη δημιουργία ντετερμινιστικών μοντέλων αναερόβιας χώνευσης (Lyberatos, 1999). Είναι φανερό πως τέτοια μοντέλα μπορούν να διευκολύνουν σημαντικά το σχεδιασμό, την παρακολούθηση και την ανάλυση τέτοιων συστημάτων (Batstone, 2006).

## **3.2 Επισκόπηση υφιστάμενων μοντέλων**

### **3.2.1 Συνοπτική επισκόπηση υφιστάμενων μοντέλων**

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί ένα σύνθετο σύνολο διεργασιών πολλαπλών σταδίων στην οποία συμμετέχουν πολλά είδη μικροοργανισμών. Συνήθως, κάποια από τα στάδια, όντας το πιο αργό, δηλαδή το περιοριστικό, καθορίζει το ρυθμό της συνολικής διεργασίας (Hill and Barth, 1977). Οι πρώτες απόπειρες για μοντελοποίηση της αναερόβιας χώνευσης βασίστηκαν σε αυτό το φαινόμενο περιγράφοντας μόνο το περιοριστικό στάδιο, συνήθως αυτό της μεθανοπαραγωγής, της μετατροπής των λιπαρών οξέων σε βιοαέριο ή της υδρόλυσης των αιωρούμενων στερεών (Eastman and Ferguson, 1981). Ενδεικτικά, τέτοια μοντέλα είναι αυτά των Graef and Andrews (1974), των Hill and Barth (1977), των Kleinstreurer and Powegha (1982), των Moletta et al. (1982) και των Smith et al. (1988).

Ωστόσο, το περιοριστικό στάδιο στην αναερόβια χώνευση δεν είναι πάντοτε το ίδιο και μπορεί να εξαρτάται από πληθώρα παραγόντων (όπως η σύσταση των λυμάτων, η φόρτιση του συστήματος, η θερμοκρασία κ.α.) (Speece et al., 1996). Έτσι, ένα μοντέλο βασισμένο στις κινητικές του περιοριστικού σταδίου μπορεί να είναι απλό και εύχρηστο όμως δεν είναι σε θέση να περιγράψει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά ενός χωνευτή εν γένει και κάτω από μεταβαλλόμενες συνθήκες (Lyberatos and Skiadas, 1999).

Η πρόοδος της τεχνολογίας και η βαθύτερη κατανόηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την αναερόβια χώνευση σε συνδυασμό με την αυξημένη υπολογιστική ισχύ που έγινε διαθέσιμη κατά τα τελευταία χρόνια επέτρεψε τη δημιουργία πολύ πιο λεπτομερών μοντέλων. Προέκυψε έτσι μια δεύτερη γενιά μοντέλων στα οποία καθοριστικός παράγοντας θεωρείται η συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων, ενώ γίνεται διακριτή αντιμετώπιση μεταξύ οξεοπαραγωγής και οξικοπαραγωγής (Hill 1982). Η επίδραση της συγκέντρωσης διαλυμένου υδρογόνου σαν ρυθμιστικός παράγοντας του οξειδοαναγωγικού δυναμικού και ο διαχωρισμός της βιομάζας σε υποκατηγορίες (π.χ. των μεθανοπαραγωγών σε

οξικοτροφική και υδρογονοτροφική βιομάζα) ελήφθησαν υπόψη σε διάφορα μοντέλα (Costello et al., 1991· Ruzicka, 1996).

Τέλος, μικροβιολογικές έρευνες έδωσαν μια πιο σαφή εικόνα για τα χαρακτηριστικά της βιομάζας της αναερόβιας χώνευσης, κάτι που οδήγησε στην τελευταία γενιά μαθηματικών μοντέλων (Angelidaki et al., 1993, 1999· Siegrist et al., 1993,2002· Vavilin et al., 1994, 1995· Kalyuzhnyi and Davlyatshina, 1997· Kalyuzhnyi, 1997· Kalyuzhnyi and Fedorovich, 1998· Batstone et al., 2000· Batstone et al., 2002· Tartakovsky et al., 2002· Keshtkar et al., 2003· Haag et al., 2003). Στα μοντέλα αυτά έχουν ενσωματωθεί επιπλέον διεργασίες και είδη βιομάζας, πιο λεπτομερείς κινητικές που λαμβάνουν υπόψη μορφές αναχαίτισης και περισσότερα είδη υποστρώματος.

Από την πληθώρα διαθέσιμων μοντέλων αναερόβιας χώνευσης, ιδιαίτερη αναφορά θα γίνει παρακάτω στο μοντέλο αναερόβιας χώνευσης "Anaerobic Digestion Model No.1 - ADM1" της IWA (Batstone et al., 2002) βάσει του οποίου αναπτύχθηκε το μοντέλο που υλοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Ακολουθεί μια επισκόπηση των κυριότερων μοντέλων κατηγοριοποιημένων βάσει του κυρίαρχου παράγοντα που διέπει τη λειτουργία του συστήματος.

### **3.2.2 Μοντέλα βασισμένα στην αναχαίτιση από μη ιοντισμένα VFAs**

Το πρώτο μοντέλο που έλαβε υπόψη την αναχαίτιση που προκαλείται από τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) αναπτύχθηκε από τους Graef and Andrews (1973). Στο μοντέλο αυτό λαμβάνεται υπόψη μόνο ένα είδος μικροοργανισμών, οι οξικοτροφικοί μεθανοπαραγωγοί. Θεωρώντας ότι όλα τα VFAs μπορούν να εκφραστούν σε όρους οξικού οξέος, οι Graef and Andrews ανέπτυξαν την ακόλουθη στοιχειομετρική εξίσωση για τη μετατροπή σε μεθάνιο:



όπου η εμπειρική στοιχειομετρική σχέση  $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$  αντιστοιχεί στη σύσταση των μεθανοπαραγών βακτηρίων.



Η ανάπτυξη της βιομάζας και η κατανάλωση του υποστρώματος θεωρείται ότι ακολουθεί κινητικές αναχαίτισης κατά τη σχέση

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot \frac{K_I}{K_I + I} \quad (3.1)$$

όπου:  $K_I$  είναι η σταθερά αναχαίτισης και

$K_S$  είναι η σταθερά αναχαίτισης και

$I$  είναι η συγκέντρωση του παράγοντα που προκαλεί την αναχαίτιση

Τα μη ιοντισμένα VFAs (εκπεφρασμένα ως οξικό οξύ) αποτελούν ταυτόχρονα το υπόστρωμα και τον παράγοντα αναχαίτισης. Η συγκέντρωση της μη ιοντισμένης μορφής υπολογίζεται σύμφωνα με την αντίδραση διάστασης:

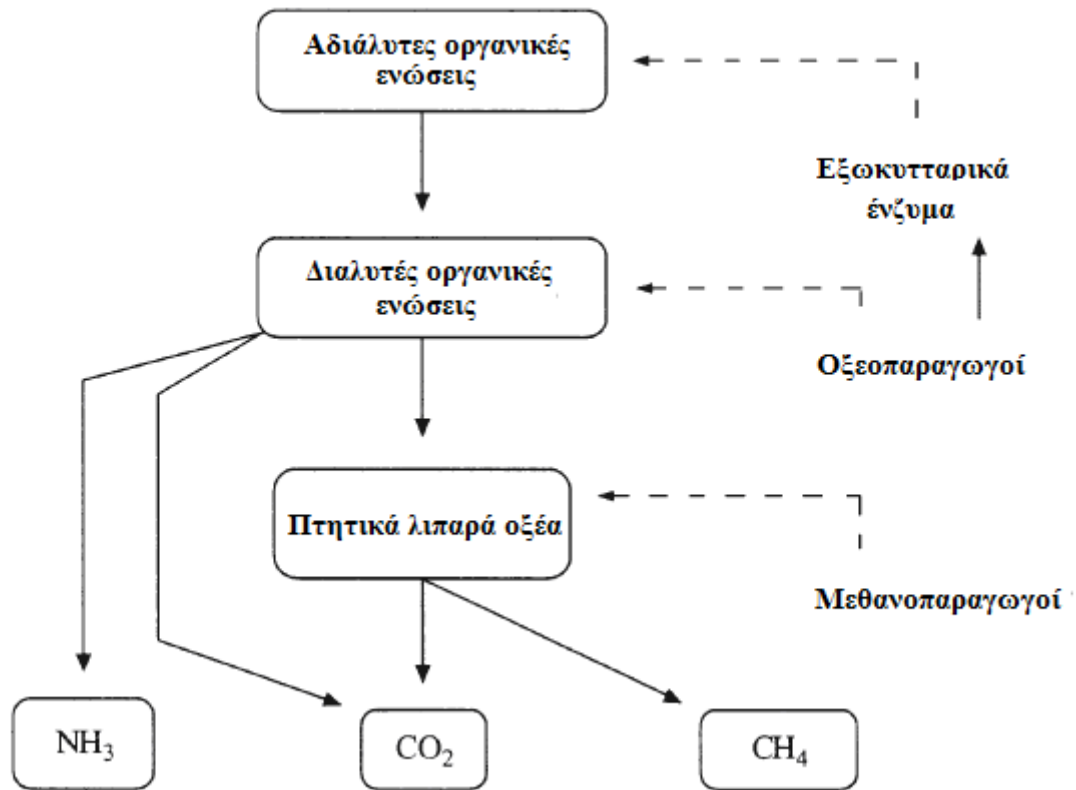


Το μοντέλο περιλαμβάνει ένα ισοζύγιο συνολικού φορτίου ιόντων και λαμβάνει υπόψη τρεις φάσεις, υγρή, αέρια και φάση (βιολογικών) στερεών. Το μεθάνιο θεωρείται ότι είναι αδιάλυτο στο νερό ενώ το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται είναι μερικώς διαλυμένο στην υγρή φάση.

Το μοντέλο αυτό έχει χρησιμοποιηθεί για να προσομοιώσει τη φάση εκκίνησης αντιδραστήρων και την απόκρισή τους σε έντονες οργανικές φορτίσεις ενώ είναι σε θέση να προβλέψει την αστοχία του χωνευτή λόγω προσωρινής υπερσυσσώρευσης VFAs και της επακόλουθης ταπείνωσης του pH.

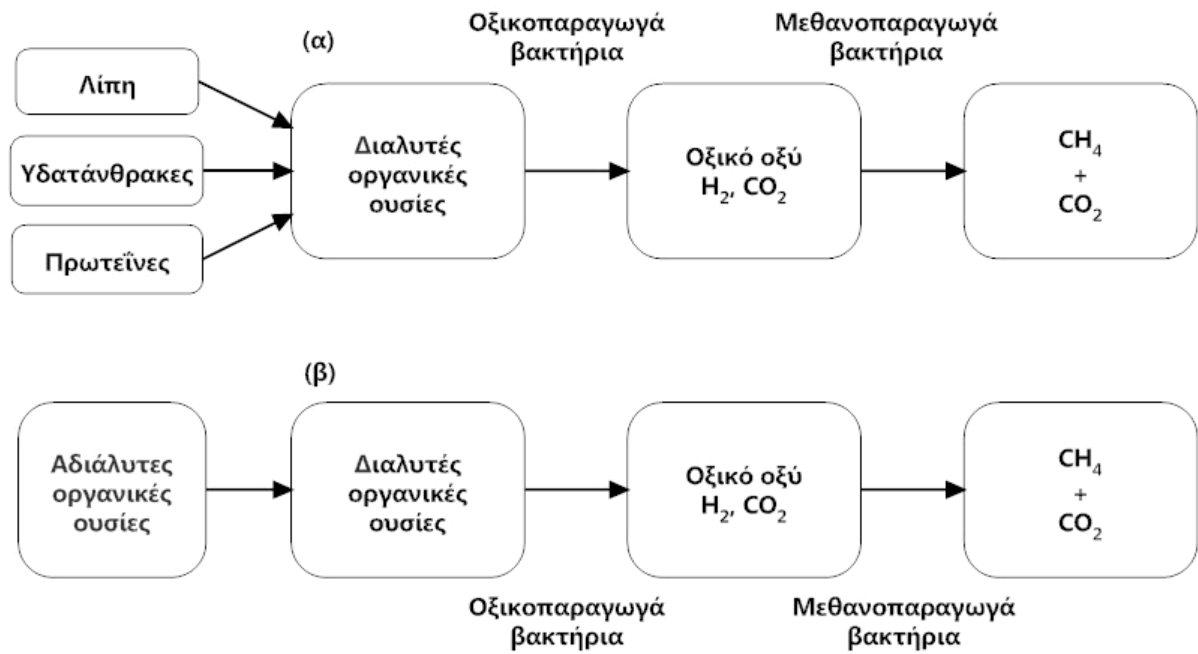
Οι Hill and Barth (1977) ανέπτυξαν ένα μοντέλο (βλ. Σχήμα 3.1) που προσομοιώνει τη χώνευση ζωικών αποβλήτων. Το μοντέλο τους λαμβάνει υπόψη δύο είδη μικροοργανισμών, τους οξικοπαραγωγούς και τους οξικοτροφικούς μεθανοπαραγωγούς και θεωρεί τα VFAs και την αμμωνία παράγοντες αναχαίτισης για τους μικροοργανισμούς. Αυτή η διπλή αναχαίτιση εισήχθη στο μοντέλο δια της σχέσης

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{1}{\frac{K_S}{\text{HAc}} + \frac{\text{HAc}}{K_{I,1}} + \frac{\text{NH}_3}{K_{I,2}} + 1} \quad (3.3)$$



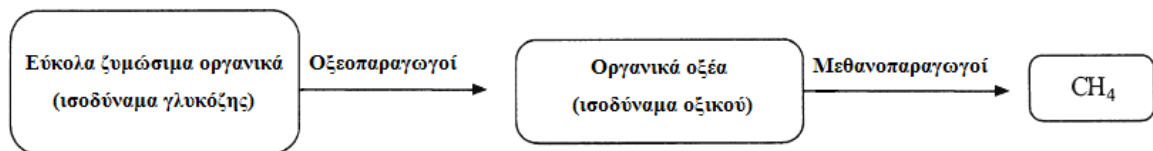
Σχήμα 3.1. Το μοντέλο των Hill and Barth (1977). (Ανασκευασμένο από Scheper et al., 2002)

Οι Kleinstreuer and Poweigha (1982) και οι Marsili-Libelli and Nardini (1985) δημοσίευσαν μελέτες προσομοίωσης της συμπεριφοράς αντιδραστήρα που τροφοδοτείται με διαλυτές και αδιάλυτες οργανικές ενώσεις. Τα μοντέλα τους επίσης βασίστηκαν στην αναχαίτιση των VFAs στη μεθανοπαραγωγή.



Σχήμα 3.2. Το μοντέλο των (α) Kleinstreuer and Poweigha (1982) και (β) Marsili-Libelli and Nardini (1985) (Ανασκευασμένο από Scheper et al., 2002))

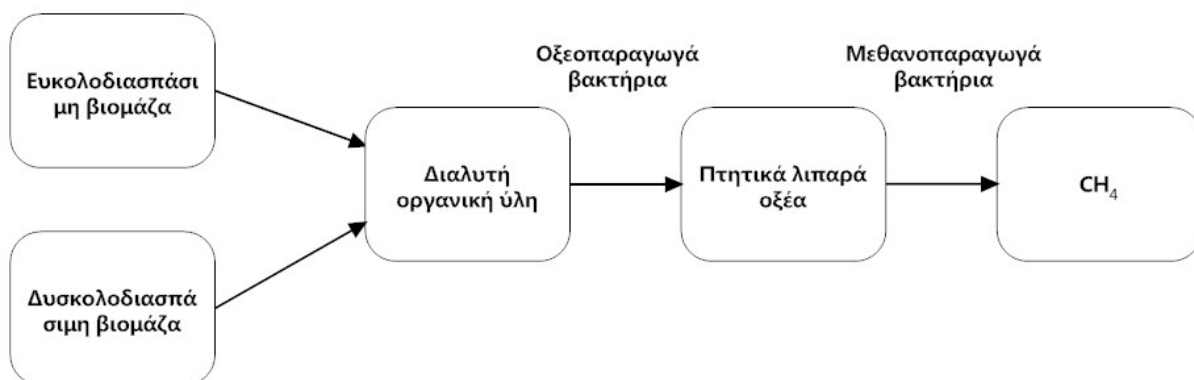
Οι Moletta et al. (1986) ανέπτυξαν ένα μοντέλο για την αναερόβια χώνευση γλυκόζης. Αποτελείται από δύο στάδια, τη μετατροπή της γλυκόζης σε οξικό οξύ και την οξικοτροφική μεθανοπαραγωγή, και βασίζεται στην αναχαιτίση λόγω παρουσίας VFAs τόσο των οξικοπαραγωγών όσο και των μεθανοπαραγωγών.



Σχήμα 3.3. Το μοντέλο των Moletta et al. (1986) (Ανασκευασμένο από Scheper et al., 2002))

Τέλος, οι Smith et al., (1988) ανέπτυξαν ένα μοντέλο το οποίο περιλαμβάνει τρία βήματα (βλ. Σχήμα 3.4) θεωρώντας ότι το αδιάλυτο οργανικό υλικό αποτελείται από δύο συστατικά, το γρήγορα βιοδιασπάσιμο και το αργά βιοδιασπάσιμο. Σε πρώτη φάση τα αδιάλυτα οργανικά συστατικά μετατρέπονται σε διαλυτά και στη συνέχεια αυτά χρησιμοποιούνται σαν υπόστρωμα από οξεοπαραγωγά βακτήρια, με αποτέλεσμα την παραγωγή VFAs. Τέλος, στο τρίτο βήμα, τα μεθανοπαραγωγά βακτήρια μετατρέπουν τα VFAs σε μεθάνιο και

διοξείδιο του άνθρακα. Οι Smith et al. χρησιμοποίησαν δύο ειδών αναχαιτίσεις στο μοντέλο τους, την αναχαιτίση των μεθανοπαραγωγών λόγω μη ιοντισμένων VFAs και τη αναχαιτίση των συνολικών VFAs στην οξεοπαραγωγή. Ωστόσο το συγκεκριμένο μοντέλο δεν έχει επαληθευτεί πειραματικά.



Σχήμα 3.4. Το μοντέλο των Smith et al., (1988) (Ανασκευασμένο από Schepers et al., 2002))

### 3.2.3 Μοντέλα βασισμένα στην αναχαιτίση από μη ιοντισμένα VFAs

Το πρώτο μοντέλο που έλαβε υπόψη την αναχαιτίση των μεθανοπαραγωγών από τα συνολικά VFAs ήταν αυτό του Hill (1982). Αναπτύχθηκε με στόχο την προσομοίωση της μεθανοπαραγωγής από ζωικά απόβλητα. Περιλαμβάνει πέντε ομάδες μικροοργανισμών και τέσσερα στάδια.

Κατά το πρώτο στάδιο, η σύνθετη οργανική ύλη εισέρχεται στον αντιδραστήρα και μετατρέπεται από εξωκυτταρικά ένζυμα σε διαλυτή, βιοδιασπάσιμη οργανική ύλη. Κατά το δεύτερο στάδιο, η διαλυτή οργανική ύλη βιοδιασπάται κυρίως προς βουτυρικό, προπιονικό και οξικό οξύ. Κατά το τρίτο στάδιο, παράγεται οξικό οξύ από τη διάσπαση του βουτυρικού και του προπιονικού οξέος, ενώ κατά το τέταρτο στάδιο γίνεται η παραγωγή μεθανίου από οξικό οξύ και υδρογόνο. Όλα τα είδη των μικροοργανισμών συμμετέχουν στα τελευταία τρία στάδια και θεωρείται ότι αναχαιτίζονται από τη συνολική συγκέντρωση VFAs. Η αναχαιτίση θεωρείται ότι επηρεάζει τόσο το ρυθμό ανάπτυξης όσο και το ρυθμό φθοράς κατά τη σχέση

$$b = b_{\max} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_b}{VFA}} \quad (3.4)$$

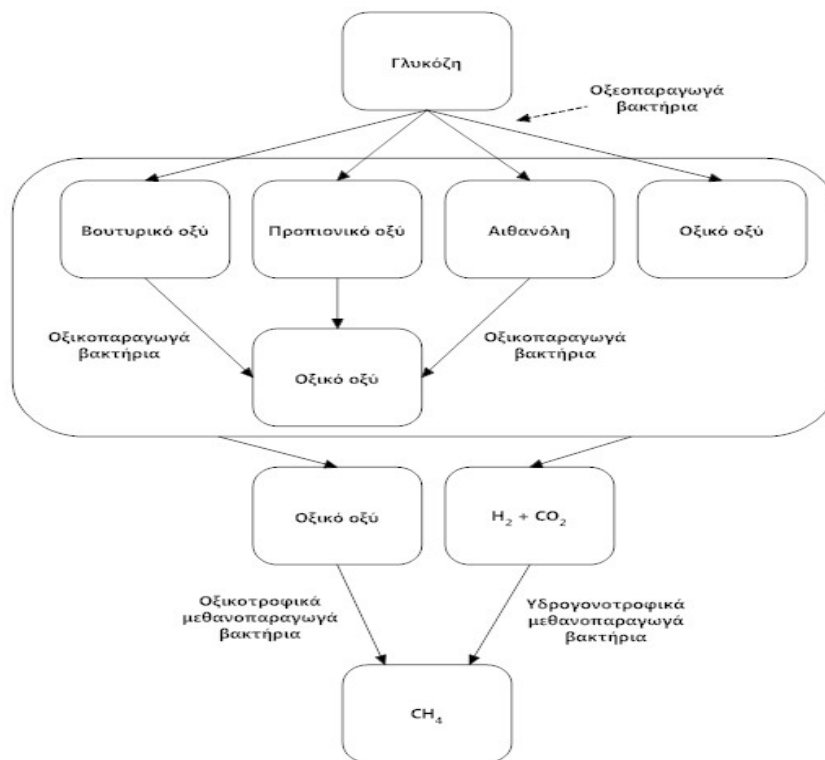
όπου:  $b$  είναι ο ειδικός ρυθμός φθοράς

$b_{\max}$  είναι ο μέγιστος ειδικός ρυθμός φθοράς

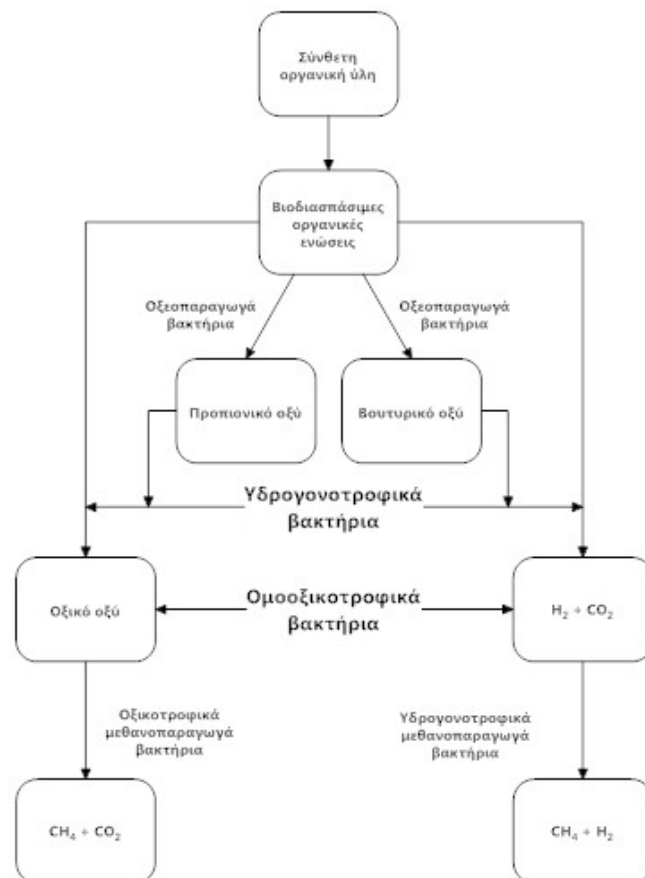
$VFA$  είναι η συγκέντρωση των VFAs συνολικά

Στην κατηγορία αυτή εμπίπτει και το μοντέλο του Καλυζηηγι (aaa77). Αποτελείται από πέντε βήματα και περιλαμβάνει πέντε είδη μικροοργανισμών· τους οξεοπαραγωγούς που μετατρέπουν μονοσακχαρίτες σε βουτυρικό, προπιονικό, οξικό οξύ και αιθανόλη με μια πειραματικά προσδιορισμένη στοιχειομετρία με την ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα, οξικοπαραγωγούς που χωρίζονται σε αυτούς που μετατρέπουν το βουτυρικό και το προπιονικό και αυτούς που μετατρέπουν την αιθανόλη σε οξικό οξύ, τους οξικοτροφικούς μεθανοπαραγωγούς και τέλος, τους υδρογονοτροφικούς μεθανοπαραγωγούς.

Όλα τα βήματα ρυθμίζονται/αναχαιτίζονται από το pH ενώ επίσης λαμβάνεται υπόψη η αναχαιτίση που προκαλεί το υδρογόνο στους οξεοπαραγωγούς και τους οξικοπαραγωγούς, το οξικό στους οξικοπαραγωγούς, και το βουτυρικό και η αιθανόλη στους μεθανοπαραγωγούς.



Σχήμα 3.5. Το μοντέλο του Hill (1982) (Ανασκευασμένο από Scheper et al., 2002))

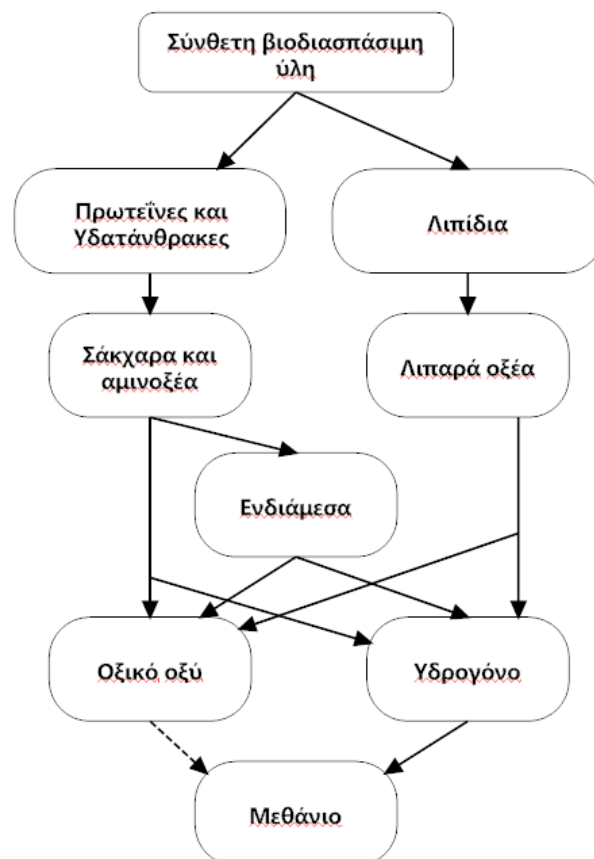


Σχήμα 3.6. Το μοντέλο του Kalyuzhnyi (1997) (Ανασκευασμένο από Scheper et al., 2002))

### 3.2.4 Μοντέλα βασισμένα στη σύσταση της τροφοδοσίας

Τα μοντέλα που παρουσιάστηκαν μέχρι στιγμής δε λαμβάνουν υπόψη τη σύσταση της τροφοδοσίας. Αντ'αυτού θεωρούν ότι το απόβλητο ανάλογα με την προέλευσή του έχει προκαθορισμένη και πειραματικά προσδιορισμένη σύσταση που υπαγορεύει τους ρυθμούς της υδρόλυσης και περαιτέρω αποδόμησης. Ωστόσο, κάτι τέτοιο αν και απλοποιεί σε μεγάλο βαθμό τη δομή των μοντέλων, περιορίζει τη χρήση τους σε συγκεκριμένα υποστρώματα.

Το πρώτο μοντέλο που εισήγαγε τη θεώρηση ότι το σύνθετο σωματιδιακό υλικό υδρολύεται σε πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και λιπίδια προτάθηκε από τον Bryers (aaa84). Στο μοντέλο αυτό, κατά το πρώτο βήμα πραγματοποιείται η υδρόλυση που οδηγεί στην παραγωγή αμινοξέων, σακχάρων και λιπαρών οξέων. Σε επόμενα βήματα γίνεται σταδιακά μετατροπή αυτών σε μεθάνιο όπως και στα προηγούμενα μοντέλα. Η δομή του μοντέλου του Bryers παρουσιάζεται στο σχήμα που ακολουθεί.

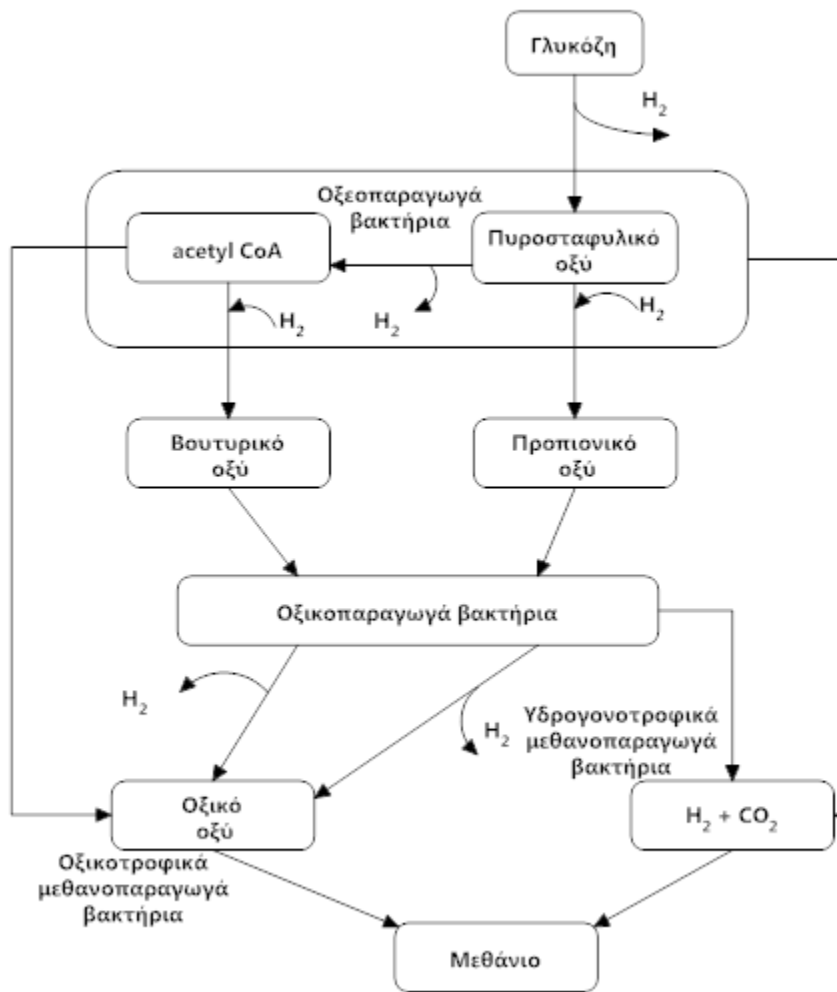


Σχήμα 3.7. Το μοντέλο του Bryers (1985) (Ανασκευασμένο από Scheper et al., 2002))

### 3.2.5 Μοντέλα βασισμένα στη συγκέντρωση του υδρογόνου

Σε αυτή την κατηγορία μοντέλων συγκαταλέγονται μοντέλα που λαμβάνουν υπόψη την επίδραση που έχει η συγκέντρωση του διαλυμένου υδρογόνου στη ρύθμιση του οξειδοαναγωγικού REDOX δυναμικού εντός των βακτηρίων, κάτι που επηρεάζει την παραγωγή VFAs. Το πρώτο μοντέλο που προσέγγισε το ζήτημα ήταν αυτό του Mosey (aaa93), στο οποίο γίνεται η θεμελιώδης παραδοχή ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου υδρογόνου, ή πιο συγκεκριμένα, η σχετική αφθονία της ανηγμένης (NADH) ή οξειδωμένης (NAD<sup>+</sup>) μορφής του μεταφορέα ηλεκτρονίων είναι αυτή που καθορίζει τόσο το ρυθμό παραγωγής οργανικών οξέων όσο και τη στοιχειομετρική αναλογία των αντιδράσεων παραγωγής τους, δηλαδή τη σύσταση του παραγόμενου μίγματος οξέων. Η παραγωγή οξέων θεωρείται ότι γίνεται δια της, ρυθμιζόμενης από το υδρογόνο, μεταβολικής οδού Embden-Meyerhof-Parnas. Ακολουθεί σχηματική απεικόνιση της δομής του μοντέλου του Mosey.

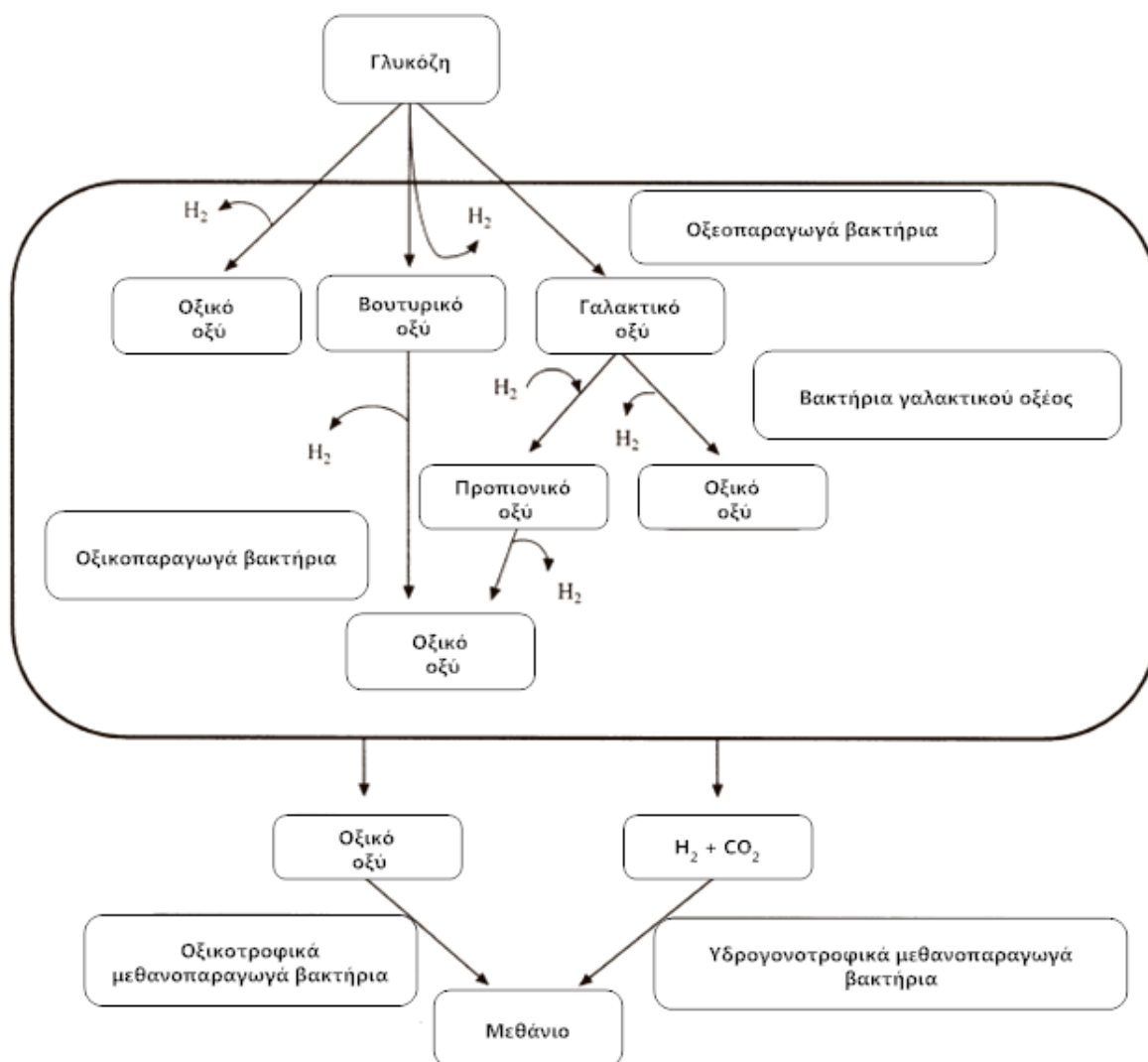




Σχήμα 3.8. Το μοντέλο του Mosey (1983). Στο ίδιο σχήμα βασίζεται και το μοντέλο των Pullammanarallil et al. (1991) (Ανασκευασμένο από Scheper et al., 2002))

Η προσέγγιση του Mosey ακολουθήθηκε σε πολλά μεταγενέστερα μοντέλα, όπως αυτό των Pullammanarallil et al., (1991) στο οποίο επιπροσθέτως γίνεται προσομοίωση της αέριας φάσης και αναχαίτιση λόγω VFAs.

Στην ίδια κατηγορία μοντέλων πρέπει να σημειωθούν αυτά των Costello et al. (1991), Keller et al. (1993), Romli et al. (1994), Ruzicka (1996) και Batstone et al. (1992) η δομή των οποίων φαίνεται από τα αντίστοιχα σχήματα που ακολουθούν.



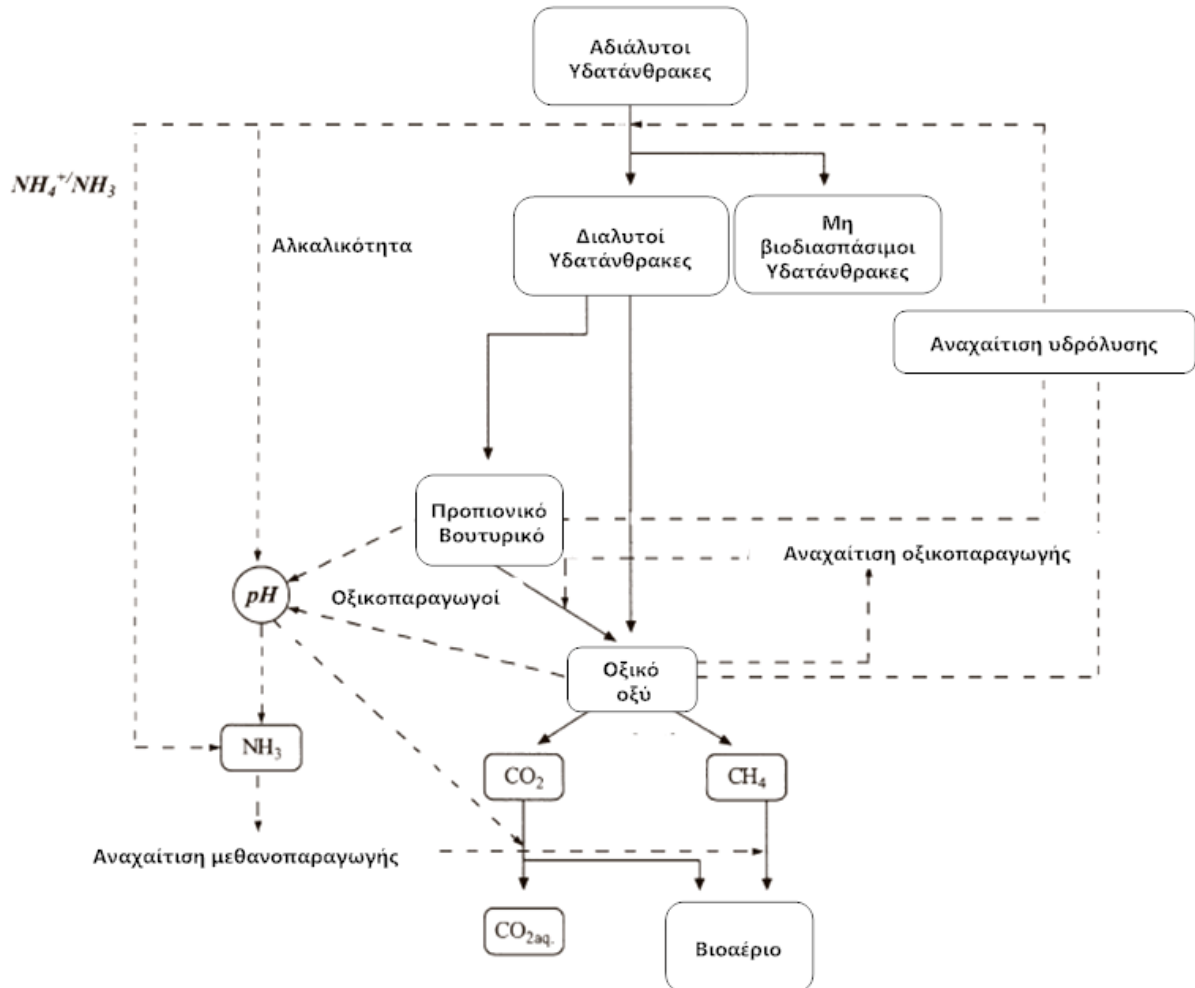
Σχήμα 3.9. Το μοντέλο των Costello et al. (1991). Στο ίδιο σχήμα βασίζονται και τα μοντέλα των Keller et al. και Romli et al. (Ανασκευασμένο από Scheper et al., 2002))

### 3.2.6 Μοντέλα που βασίζονται στην επίδραση της αμμωνίας

Η αμμωνία αποτελεί παράγοντα αναχαίτισης των μεθανοπαραγωγών μικροοργανισμών. Η αναχαίτιση προκαλείται από τη μη ιοντισμένη αμμωνία και εξαρτάται επομένως σε μεγάλο βαθμό από το pH. Το πρώτο μοντέλο που έλαβε υπόψη το αυτή την παράμετρο είναι αυτό των Hill and Barth (1977) στο οποίο έχει γίνει ήδη αναφορά. Κατά την τελευταία 20ετία πολλά είναι τα μοντέλα που λαμβάνουν υπόψη την επίδραση της αμμωνίας.

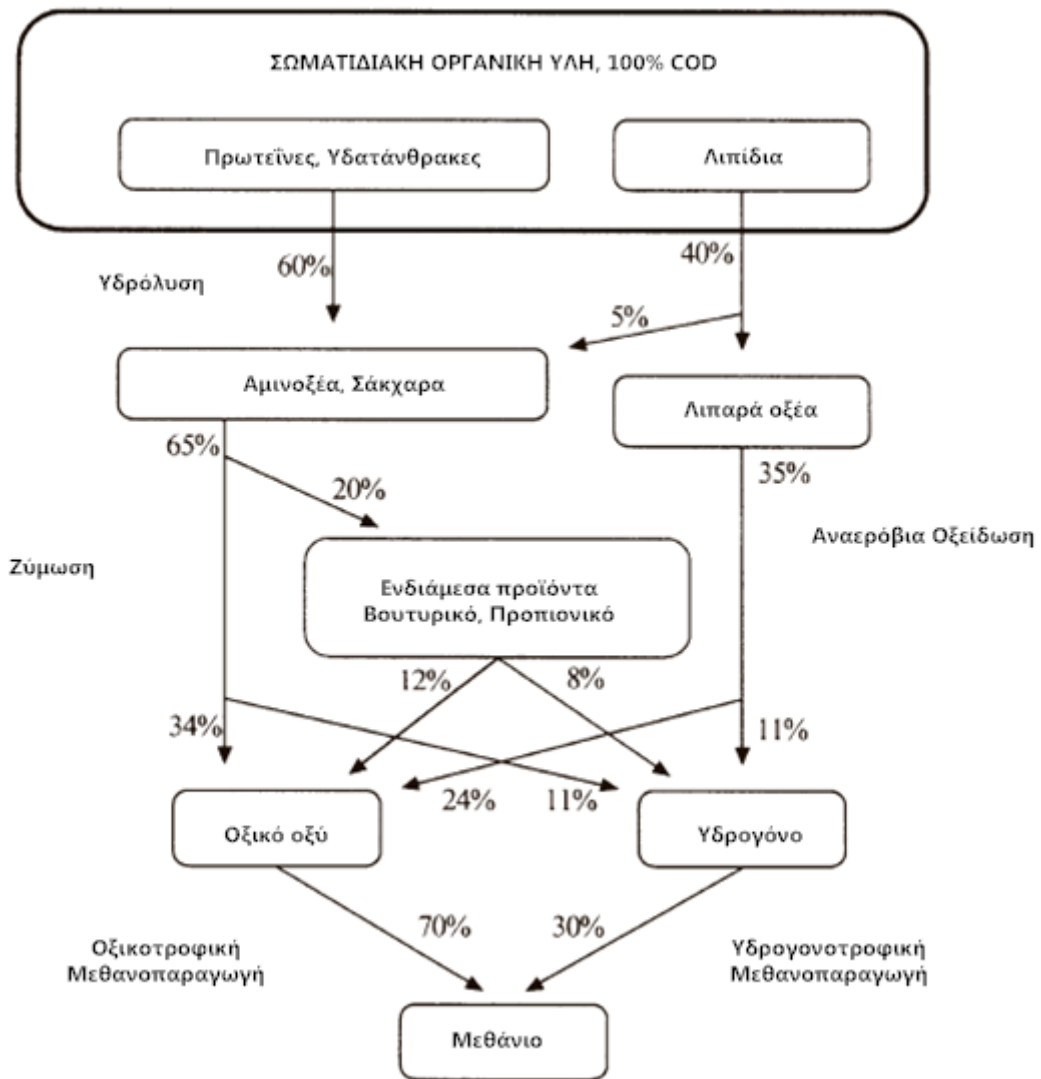
Αντιδραστήρες που φορτίζονται με υπόστρωμα υψηλής συγκέντρωσης σε αμμωνία έχουν την ιδιότητα να αυτόρρυθμίζονται ως εξής: η υψηλή συγκέντρωση αμμωνίας οδηγεί σε αναχαίτιση των μεθανοπαραγωγών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση VFAs η

οποία οδηγεί σε ταπείνωση του pH και αποκατάσταση της ισορροπίας στο σύστημα. Το πρώτο μοντέλο που εισήγαγε την προσομοίωση αυτού του μηχανισμού είναι αυτό των Angelidaki et al. (1993).



Σχήμα 3.10. Το μοντέλο των Angelidaki et al. (1993) (Ανασκευασμένο από Schepers et al., 2002)

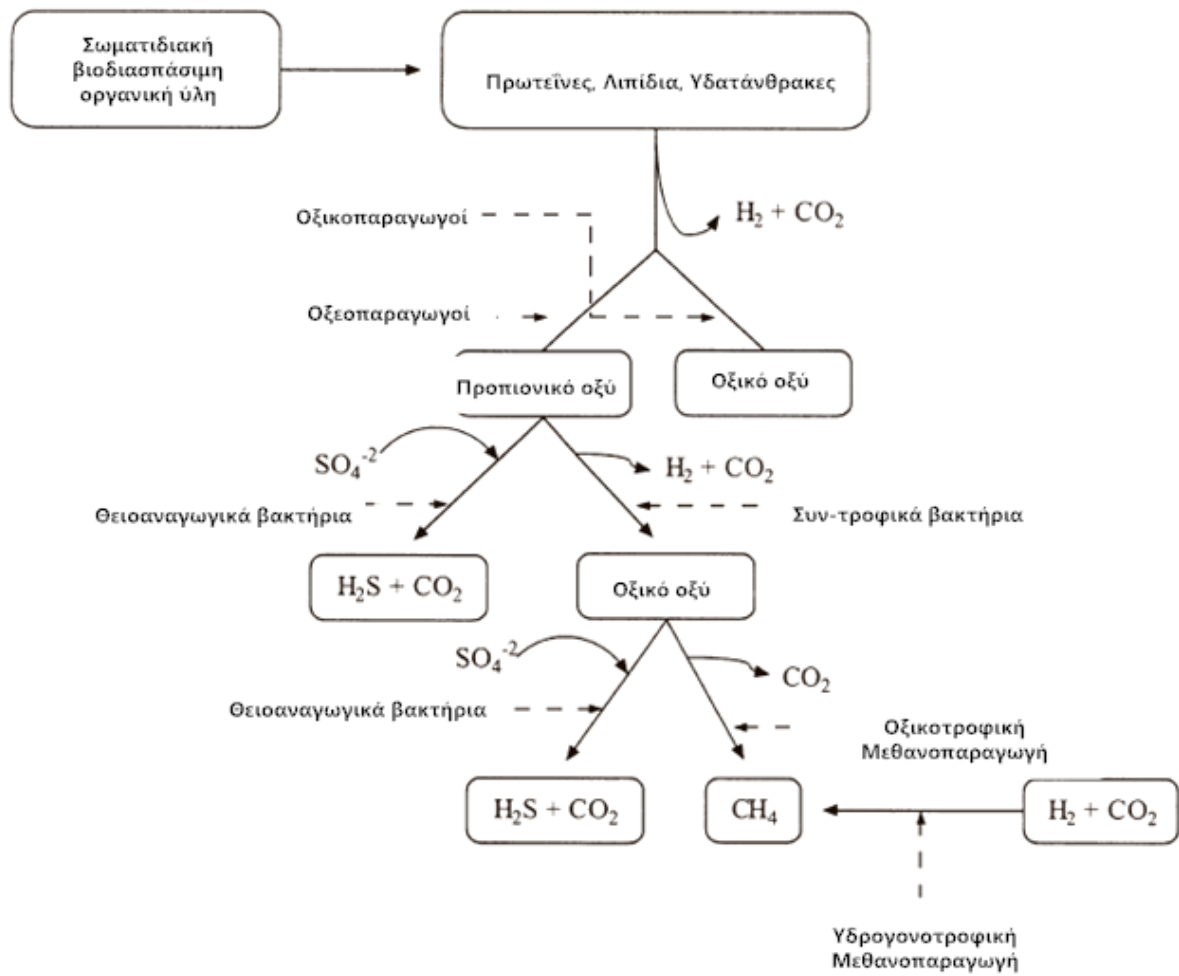
Ένα από τα πιο σύγχρονα μοντέλα, το οποίο επίσης λαμβάνει υπόψη την αναχαίτιση που προκαλεί η αμμωνία στους μεθανοπαραγωγούς είναι αυτό των Siegrist et al. (1993,1995). Περιλαμβάνει πέντε ομάδες μικροοργανισμών ενώ χρησιμοποιεί σχέσεις ισορροπίας για την αμμωνία, το διοξείδιο του άνθρακα, το pH και την αέρια φάση.



Σχήμα 3.11. Το μοντέλο των Siegrist et al. (1993, 1995) (Ανασκευασμένο από Scheper et al., 2002))

### 3.2.7 Μοντέλα που βασίζονται στους θειοαναγωγικούς μ/ο

Το μοντέλο των Vanilin et al (1994) με την ονομασία "methane" αναπτύχθηκε για να προσομοιώσει την αναερόβια αποδόμηση της σύνθετης οργανικής ύλης. Σε σύγκριση με τα προηγούμενα μοντέλα, στο μοντέλο αυτό περιλαμβάνονται δύο επιπλέον ομάδες μικροοργανισμών, οι οξικοτροφικοί θειοαναγωγικοί και οι θειοαναγωγικοί που καταναλώνουν προπιονικό οξύ. Επιπλέον λαμβάνεται υπόψη η αναχίτιση που προκαλεί το παραγόμενο υδρόθειο.

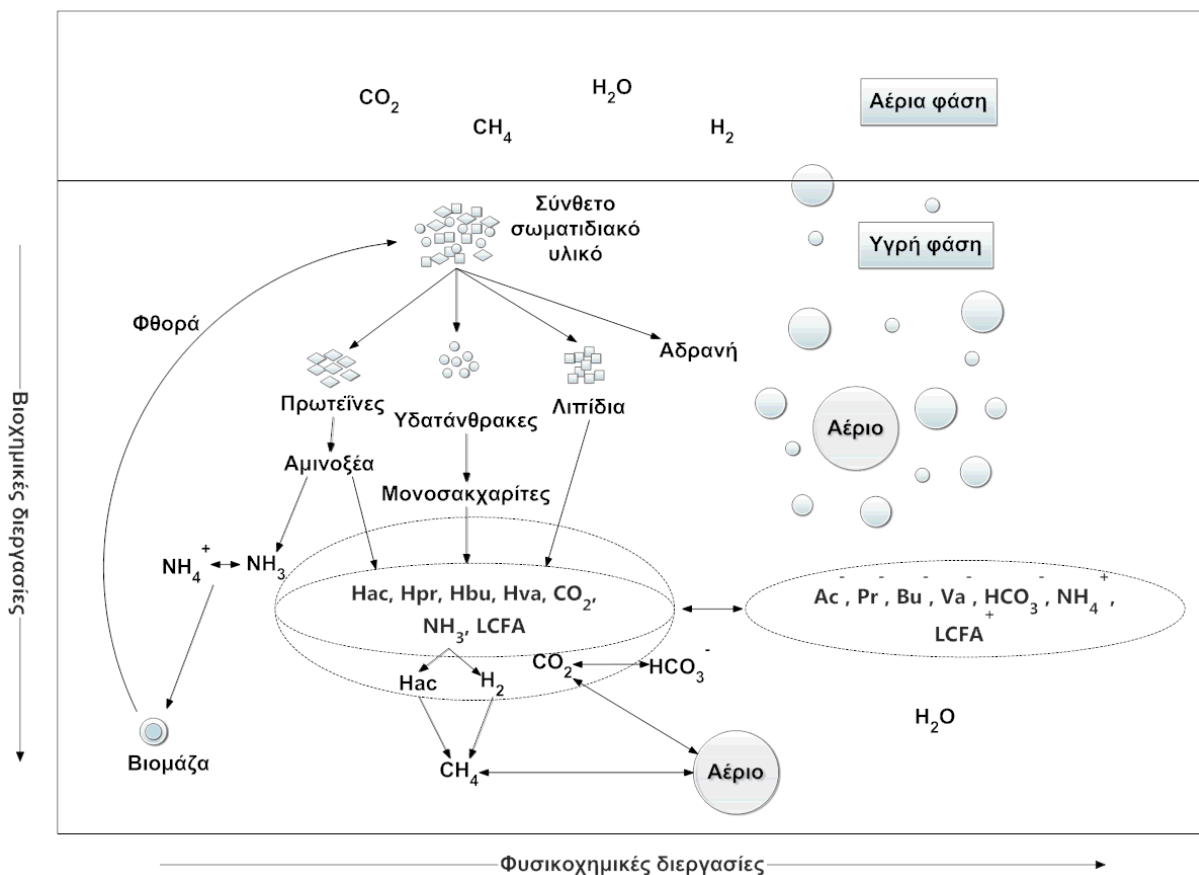


Σχήμα 3.12. Το μοντέλο των Vavillin et al. (1994) (Ανασκευασμένο από Scheper et al., 2002))

## 4 Το μοντέλο ADM1 της IWA

Το 2002 η International Water Association με τη βοήθεια μιας ομάδας αναγνωρισμένων επιστημόνων, ειδικών στον τομέα των αναερόβιων διεργασιών, προχώρησε στην ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου μοντέλου για την αναερόβια χώνευση. Στόχος ήταν η δημιουργία ενός γενικού μοντέλου με ανοιχτή δομή που θα αποτελεί πλαίσιο αναφοράς για ερευνητές στον τομέα της μελέτης και ανάπτυξης αναερόβιων συστημάτων, καθιστώντας μάλιστα εύκολη την περαιτέρω ανάπτυξη και τροποποίησή του για πιο ειδικές εφαρμογές (Batstone et al., 2002).

Το μοντέλο ADM1 δίνει τη δυνατότητα δυναμικής προσομοίωσης των συγκεντρώσεων 24 συστατικών και περιλαμβάνει 19 βιοχημικές διεργασίες επιτελούμενες από επτά κατηγορίες μικροοργανισμών και 3 φυσικοχημικές διεργασίες. Μια γενική άποψη της δομής του μοντέλου παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1. Βιοχημικές και φυσικοχημικές διεργασίες στο μοντέλο ADM1 (Batstone et al., 2002).

## 4.1 Παράμετροι και μεταβλητές

Στο μοντέλο ADM1 η κατάσταση του συστήματος περιγράφεται από ένα σύνολο καταστατικών μεταβλητών, ενώ οι ρυθμοί των διεργασιών καθορίζεται από ένα σύνολο παραμέτρων. Οι παράμετροι του συστήματος διακρίνονται σε στοιχειομετρικούς συντελεστές, σταθερές ισορροπίας και κινητικές παραμέτρους. Οι καταστατικές μεταβλητές και οι παράμετροι του συστήματος επεξηγούνται στους πίνακες που ακολουθούν ενώ το σύνολο των παραμέτρων, μεταβλητών και σταθερών που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο, μαζί με τις προτεινόμενες τιμές τους κατά τους Batstone et al., παρουσιάζονται στους Πίνακες 0.1, 0.2 και 0.3 του Παραρτήματος I.

Πίνακας 4.1. Στοιχειομετρικές παράμετροι στο ADM1.

Σύμβολο	Μέγεθος	Μονάδες
$C_i$	Περιεκτικότητα συστατικού $i$ σε άνθρακα	$\text{kmolC}\cdot\text{kgCOD}^{-1}$
$N_i$	Περιεκτικότητα συστατικού $i$ σε άζωτο	$\text{kmolN}\cdot\text{kgCOD}^{-1}$
$\nu_{i,j}$	Συντελεστής ρυθμού για το συστατικό $i$ και για τη διεργασία $j$	$\text{kgCODm}^{-3}$
$f_{\text{προϊόν,υπόστρωμα}}$	Συντελεστής μετατροπής προϊόντος από υπόστρωμα	$\text{kgCOD}\cdot\text{kgCOD}^{-1}$

Πίνακας 4.2. Συντελεστές ισορροπίας στο ADM1.

Σύμβολο	Μέγεθος	Μονάδες
$K_{a,\text{οξύς}}$	Σταθερά ισορροπίας οξέων-βάσεων	$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$
$K_H$	Συντελεστής νόμου του Henry	$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{bar}^{-1}$
$\rho K_a$	$-\log_{10}[K_a]$	
$R$	Σταθερά νόμου των αερίων	$\text{bar}\cdot\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\Delta G$	Ελεύθερη ενέργεια Gibbs	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

Πίνακας 4.3. Κινητικές παράμετροι και ρυθμοί στο ADM1.

Σύμβολο	Μέγεθος	Μονάδες
$k_{A/Bi}$	Κινητική παράμετρος ζευγαριού οξέος-βάσης	$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$
$k_{dec}$	Σταθερά ρυθμού φθοράς βιομάζας	$\text{d}^{-1}$
$I_{αναχαιτιστής,διεργασία}$	Συνάρτηση αναχαιτίτισης	
$k_{διεργασία}$	Σταθερά ρυθμού (υδρόλυσης)	$\text{d}^{-1}$
$k_{La}$	Συντελεστής μεταφοράς μάζας μεταξύ υγρού-αερίου	$\text{d}^{-1}$
$K_{I,αναχαιτιστής,υπόστρωμα}$	Συγκέντρωση ημι-αναχαιτίτισης	$\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}$
$k_{m,διεργασία}$	Μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης	$\text{kgCOD}_S\cdot\text{kgCOD}_X^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$
$K_{S,διεργασία}$	Συγκέντρωση ημι-κορεσμού	$\text{kgCOD}_S\cdot\text{m}^{-3}$
$\rho_j$	Ρυθμός της διεργασίας j	$\text{kgCOD}_S\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$
$Y_{υπόστρωμα}$	Συντελεστής παραγωγής βιομάζας από υπόστρωμα	$\text{kgCOD}_X\cdot\text{kgCOD}_S^{-1}$
$\mu_{max}$	Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης (Monod)	$\text{d}^{-1}$

Πίνακας 4.4. Καταστατικές μεταβλητές στο ADM1.

Σύμβολο	Μέγεθος	Μονάδες
pH	$-\log_{10}[\text{H}^+]$	
$p_{gas,i}$	Μερική πίεση αερίου i	bar
$P_{gas}$	Συνολική πίεση βιοαερίου	bar
$S_i$	Συγκέντρωση διαλυτού συστατικού i	$\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}$
$X_i$	Συγκέντρωση σωματιδιακού συστατικού i	$\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}$
T	Θερμοκρασία	K
V	Όγκος	$\text{m}^{-3}$



## 4.2 Μονάδες

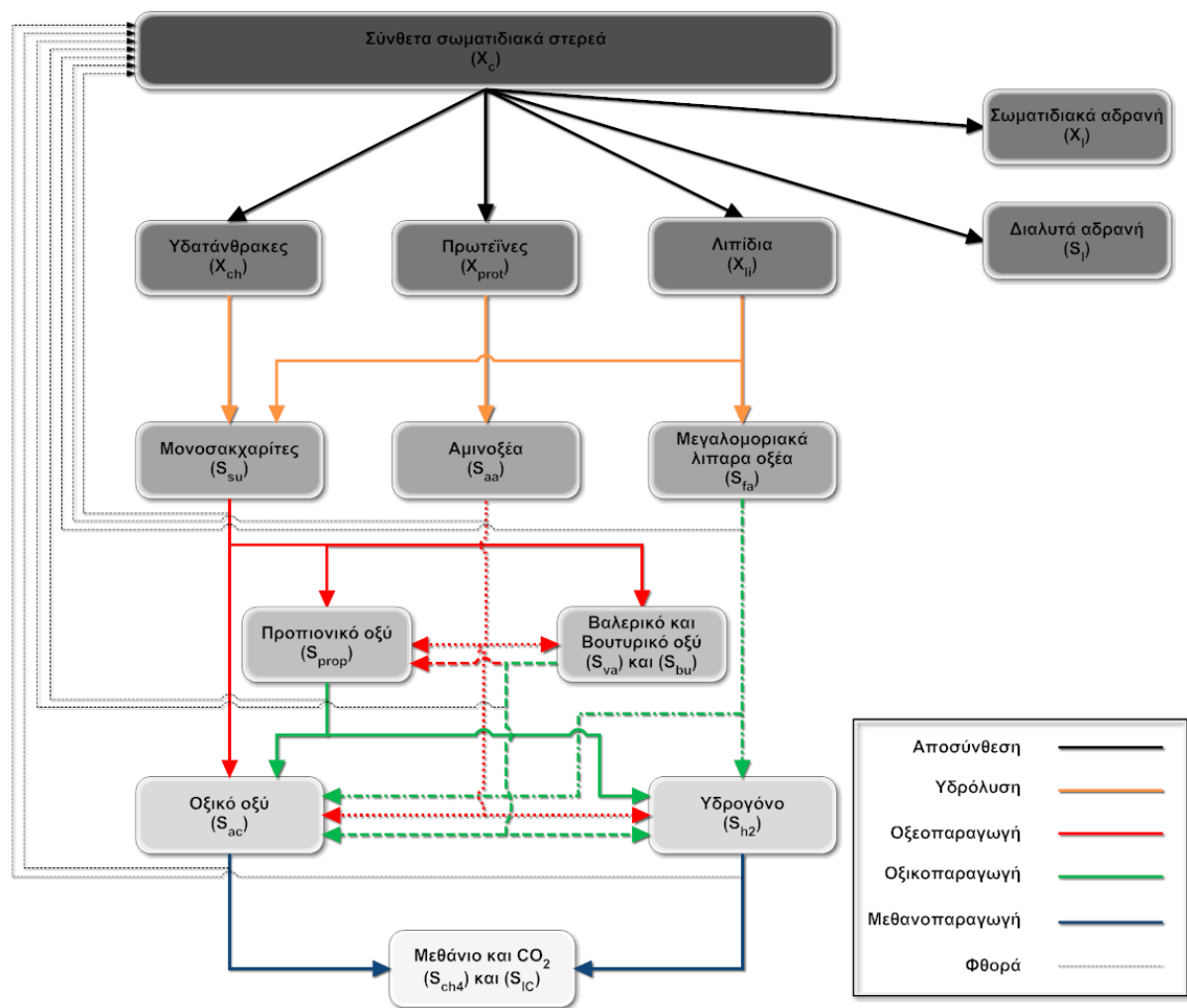
Όσον αφορά στις καταστατικές μεταβλητές, στο μοντέλο ADM1 όλα τα διαλυτά και σωματιδιακά συστατικά εκφράζονται σε όρους συγκεντρώσεων COD ( $\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}$ ) με εξαίρεση αυτά που δε διαθέτουν COD (ανόργανος άνθρακας και άζωτο) καθώς και τα ιόντα που εκφράζονται σε όρους μοριακών συγκεντρώσεων ( $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Η επιλογή των μονάδων αυτών έγινε κατά σύμβαση, καθώς χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση συγκεντρώσεων σε διαλύματα ρύπων υψηλών συγκεντρώσεων, στη βιομηχανία βιοαερίου καθώς και στα μοντέλα ενεργού ιλύος ASM της IWA.

Πίνακας 4.5. Μονάδες μέτρησης στο ADM1.

Μέγεθος	Μονάδες
Συγκέντρωση	$\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}$
Συγκέντρωση (ανόργανος άνθρακας)	$\text{kmolC}\cdot\text{m}^{-3}$
Συγκέντρωση (ανόργανο άζωτο)	$\text{kmolN}\cdot\text{m}^{-3}$
Πίεση	bar
Θερμοκρασία	K
Απόσταση	m
Όγκος	$\text{m}^3$
Ενέργεια	J
Χρόνος	d

## 4.3 Βιολογικές διεργασίες του μοντέλου ADM1

Στο ADM1 το σύνολο των βιοχημικών διεργασιών της αναερόβιας χώνευσης αναλύεται σε πέντε κύρια στάδια: της αποσύνθεσης, της υδρόλυσης, της οξεοπαραγωγής, της οξικοπαραγωγής και της μεθανοπαραγωγής. Σύμφωνα με το μοντέλο, τα στάδια αυτά συνθέτουν ένα σύνολο 19 βιολογικών διεργασιών (i) στις οποίες συμμετέχουν 24 συστατικά (j), η μεταβολή των οποίων περιγράφεται από ένα σύνολο 19 βιοχημικών ρυθμών (p). Στο Σχήμα 4.2 που ακολουθεί παρουσιάζεται σχηματικά το σύνολο των βιοχημικών διεργασιών που πραγματοποιούνται στο μοντέλο ενώ οι Πίνακες 4.6 και 4.7 τύπου Petersen που ακολουθούν παρέχουν μια πινακοποιημένα μια πλήρη άποψη της δομής του μοντέλου από πλευράς βιοχημικών διεργασιών.



Σχήμα 4.2. Σχηματική απεικόνιση του συστήματος βιοχημικών διεργασιών στο ADM1 (Batstone et al., 2002 - τροποποιημένο)

Πίνακας 4.6. Συντελεστές βιοχημικών ρυθμών ( $v_{i,j}$ ) και κινητικές εξισώσεις ( $\rho_j$ ) για τα διαλυτά συστατικά ( $i = 1-12; j = 1-19$ ) (Batstone et al., 2002).

Συστατικό →	i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ρυθμός ( $\rho_j$ , $\text{gCOD} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )
j	Διεργασία ↓	$S_{su}$	$S_{aa}$	$S_{fa}$	$S_{va}$	$S_{bu}$	$S_{pro}$	$S_{ac}$	$S_{h2}$	$S_{ch4}$	$S_{ic}$	$S_{in}$	$S_i$	
1	Αποσύνθεση												$f_{sl, xc}$	$k_{dis} X_c$
2	Υδρόλυση Υδατανθράκων	1												$k_{hyd, ch} X_{ch}$
3	Υδρόλυση Αμινοξέων		1											$k_{hyd, pr} X_{pr}$
4	Υδρόλυση Λιπιδίων	$1-f_{fa, li}$		$f_{fa, li}$										$k_{hyd, li} X_{li}$
5	Κατανάλωση Σακχάρων	-1				$(1-Y_{su}) f_{bu, su}$	$(1-Y_{su}) f_{pro, su}$	$(1-Y_{su}) f_{ac, su}$	$(1-Y_{su}) f_{h2, su}$		$-\sum_{i=1-9, 11-24} C_i v_{i, 5}$	$-Y_{su} N_{bac}$		$k_{m, su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_1$
6	Κατανάλωση Αμινοξέων		-1		$(1-Y_{aa}) f_{va, aa}$	$(1-Y_{aa}) f_{bu, aa}$	$(1-Y_{aa}) f_{pro, aa}$	$(1-Y_{aa}) f_{ac, aa}$	$(1-Y_{aa}) f_{h2, aa}$		$-\sum_{i=1-9, 11-24} C_i v_{i, 5}$	$N_{aa} - Y_{aa} N_{bac}$		$k_{m, aa} \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7	Κατανάλωση LCFA			-1				$(1-Y_{fa}) 0,7$	$(1-Y_{fa}) 0,3$			$-Y_{fa} N_{bac}$		$k_{m, fa} \frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8	Κατανάλωση Βαλερικού				-1		$(1-Y_{c4}) 0,54$	$(1-Y_{c4}) 0,31$	$(1-Y_{c4}) 0,15$			$-Y_{c4} N_{bac}$		$k_{m, c4} \frac{S_{va}}{K_s + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu} / S_{va}} I_2$
9	Κατανάλωση Βουτυρικού					-1		$(1-Y_{c4}) 0,8$	$(1-Y_{c4}) 0,2$			$-Y_{c4} N_{bac}$		$k_{m, c4} \frac{S_{bu}}{K_s + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va} / S_{bu}} I_2$
10	Κατανάλωση Προπιονικού						-1	$(1-Y_{pro}) 0,57$	$(1-Y_{pro}) 0,43$		$-\sum_{i=1-9, 11-24} C_i v_{i, 5}$	$-Y_{pro} N_{bac}$		$k_{m, pro} \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11	Κατανάλωση Οξικού							-1		$1-Y_{ac}$	$-\sum_{i=1-9, 11-24} C_i v_{i, 5}$	$-Y_{ac} N_{bac}$		$k_{m, ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12	Κατανάλωση Υδρογόνου								-1	$1-Y_{h2}$	$-\sum_{i=1-9, 11-24} C_i v_{i, 5}$	$-Y_{h2} N_{bac}$		$k_{m, h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} I_1$
13	Φθορά $X_{su}$													$k_{dec, su} X_{su}$
14	Φθορά $X_{aa}$													$k_{dec, aa} X_{aa}$
15	Φθορά $X_{fa}$													$k_{dec, fa} X_{fa}$
16	Φθορά $X_{c4}$													$k_{dec, c4} X_{c4}$
17	Φθορά $X_{pro}$													$k_{dec, pro} X_{pro}$
18	Φθορά $X_{ac}$													$k_{dec, ac} X_{ac}$
19	Φθορά $X_{h2}$													$k_{dec, h2} X_{h2}$

Πίνακας 4.7. Συντελεστές βιοχημικών ρυθμών ( $v_{i,j}$ ) και κινητικές εξισώσεις ( $\rho_j$ ) για τα σωματιδιακά συστατικά ( $i = 13-24; j = 1-19$ ) (Batstone et al., 2002).

Συστατικό →	i	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Ρυθμός
j	<b>Διεργασία ↓</b>	$X_c$	$X_{ch}$	$X_{pr}$	$X_{li}$	$X_{su}$	$X_{aa}$	$X_{fa}$	$X_{c4}$	$X_{pro}$	$X_{ac}$	$X_{h2}$	$X_l$	$(\rho_j, \text{gCOD} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$
1	Αποσύνθεση	-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 Αμινοξέων			-1										$k_{hyd, pr} X_{pr}$
4	Υδρόλυση Λιπιδίων				-1									$k_{hyd, li} X_{li}$
5	Κατανάλωση Σακχάρων					$Y_{su}$								$k_{m, su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_1$
6	Κατανάλωση Αμινοξέων						$Y_{aa}$							$k_{m, aa} \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7	Κατανάλωση LCFA							$Y_{fa}$						$k_{m, fa} \frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8	Κατανάλωση Βαλερικού								$Y_{c4}$					$k_{m, c4} \frac{S_{va}}{K_s + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}} I_2$
9	Κατανάλωση Βουτυρικού								$Y_{c4}$					$k_{m, c4} \frac{S_{bu}}{K_s + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} I_2$
10	Κατανάλωση Προπιονικού									$Y_{pro}$				$k_{m, pro} \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11	Κατανάλωση Οξικού										$Y_{ac}$			$k_{m, ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12	Κατανάλωση Υδρογόνου											$Y_{h2}$		$k_{m, h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} I_1$
13	Φθορά $X_{su}$	1				-1								$k_{dec, su} X_{su}$
14	Φθορά $X_{aa}$	1					-1							$k_{dec, aa} X_{aa}$
15	Φθορά $X_{fa}$	1						-1						$k_{dec, fa} X_{fa}$
16	Φθορά $X_{c4}$	1							-1					$k_{dec, c4} X_{c4}$
17	Φθορά $X_{pro}$	1								-1				$k_{dec, pro} X_{pro}$
18	Φθορά $X_{ac}$	1									-1			$k_{dec, ac} X_{ac}$
19	Φθορά $X_{h2}$	1										-1		$k_{dec, h2} X_{h2}$

### 4.3.1 Κινητικές εξισώσεις βιοχημικών διεργασιών

Για τα στάδια που ανάγονται σε εξωκυτταρικές διεργασίες όπως αυτά της αποσύνθεσης και της υδρόλυσης, η προσομοίωση έχει βασιστεί σε κινητικές πρώτης τάξης ως προς το υπόστρωμα ενώ για τα στάδια που ανάγονται σε ενδοκυτταρικές διεργασίες όπως αυτά της οξεοπαραγωγής, της οξικοπαραγωγής και της μεθανοπαραγωγής, η προσομοίωση έχει βασιστεί σε κινητικές τύπου Michaelis-Menten.

Σε αντίθεση με τις κινητικές τύπου Monod που προσανατολίζονται στην περιγραφή της ανάπτυξης της βιομάζας (growth-related), όπως εφαρμόζονται στα μοντέλα ASM (Activated Sludge Model) της IWA (Henze et al., 1987), στο μοντέλο ADM1 οι κινητικές τύπου Michaelis-Menten που εφαρμόζονται είναι προσανατολισμένες στην περιγραφή της κατανάλωσης του υποστρώματος (substrate-related). Ένας από τους κύριους λόγους που στο ADM1 ακολουθήθηκε αυτού του είδους η προσέγγιση ήταν η αποδέσμευση της ανάπτυξης της βιομάζας από την κατανάλωση του υποστρώματος, κάτι που καθιστά δυνατή τη μεταβλητότητα των συντελεστών μετατροπής ( $Y_i$ ). Άλλος σημαντικός λόγος ήταν το γεγονός ότι με κινητική τύπου Michaelis-Menten δίνεται η δυνατότητα εισαγωγής επιπλέον όρων στις κινητικές, όπως ο όρος της αναχαίτισης  $I$  (βλ. Παρ. 4.3.7).

Στο ADM1 η συνολική διεργασία της αναερόβιας χώνευσης αναλύεται σε πέντε κύρια στάδια: της αποσύνθεσης, της υδρόλυσης, της οξεοπαραγωγής, της οξικοπαραγωγής και της μεθανοπαραγωγής. Ακολουθεί μια συνοπτική περιγραφή των πέντε αυτών σταδίων της αναερόβιας χώνευσης και του τρόπου με τον οποίο υλοποιείται η προσομοίωσή τους στο μοντέλο ADM1.

### 4.3.2 Αποσύνθεση και Υδρόλυση

Σε εξωκυτταρικό επίπεδο, η σύνθετη σωματιδιακή τροφή μετατρέπεται σε διαλυτά συστατικά, άμεσα προσλήψιμα από τη βιομάζα κατά τα στάδια της αποσύνθεσης και της υδρόλυσης. Η πρώτη αφορά στην -εν μέρει βιολογική- μετατροπή των σύνθετων σωματιδιακών στερεών ( $X_c$ ) σε υδαάνθρακες ( $X_{ch}$ ), πρωτεΐνες ( $X_{prot}$ ) και λιπίδια ( $X_{li}$ ), καθώς και σε διαλυτά και σωματιδιακά αδρανή ( $S_i$  και  $X_i$ ) ενώ η δεύτερη, η υδρόλυση, μια

βιολογική ενζυματική διεργασία αφορά στην μετατροπή των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών και των λιπιδίων σε μονοσακχαρίτες ( $S_{su}$ ), αμινοξέα ( $S_{aa}$ ) και μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα αντίστοιχα ( $S_{fa}$ ). Έτσι, η υδρόλυση έχει διαχωριστεί σε τρία παράλληλα στάδια ώστε να λαμβάνονται υπόψη οι διαφορετικές ταχύτητες υδρόλυσης του κάθε υποστρώματος.

Οι εξωκυτταρικές αυτές διεργασίες της αποσύνθεσης και της υδρόλυσης περιγράφονται στο μοντέλο με κινητικές πρώτης τάξης καθώς κάτι τέτοιο θεωρείται ότι περιγράφει ικανοποιητικά την αθροιστική δράση όλων των διεργασιών που συμβαίνουν σε μικροσκοπικό επίπεδο κατά την αποσύνθεση και την υδρόλυση αντίστοιχα (Eastman and Ferguson, 1981). Έτσι οι ρυθμοί των διεργασιών υπολογίζονται βάσει των ακόλουθων κινητικών εξισώσεων:

$$\rho_1 = k_{dis} X_c \quad \text{Αποσύνθεση} \quad (4.1)$$

$$\rho_2 = k_{hyd,ch} X_{ch} \quad \text{Υδρόλυση υδατανθράκων} \quad (4.2)$$

$$\rho_3 = k_{hyd,pr} X_{pr} \quad \text{Υδρόλυση πρωτεϊνών} \quad (4.3)$$

$$\rho_4 = k_{hyd,li} X_{li} \quad \text{Υδρόλυση λιπιδίων} \quad (4.4)$$

### 4.3.3 Οξεοπαραγωγή

Η οξεοπαραγωγή (ζύμωση) ορίζεται γενικά σαν η αναερόβια βιολογική διεργασία παραγωγής οξέων χωρίς την χρήση εξωτερικού δέκτη ή δότη ηλεκτρονίων. Αυτό περιλαμβάνει την βιοαποικοδόμηση των μονοσακχαριτών και των αμινοξέων σε διάφορα απλούστερα προϊόντα.

Κατά την οξεοπαραγωγή συμμετέχει πλήθος μικροοργανισμών με αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλου αριθμού ενώσεων ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν (π.χ. συγκέντρωση  $H_2$ , pH), ωστόσο χάριν απλότητας δύο διαφορετικές ομάδες οξεοπαραγωγών μικροοργανισμών ( $X_{su}$  και  $X_{aa}$ ) θεωρείται στο μοντέλο ότι αποδομούν τους μονοσακχαρίτες ( $S_{su}$ ) και τα αμινοξέα ( $S_{aa}$ ) αντίστοιχα, με αποτέλεσμα την παραγωγή διαφόρων οργανικών οξέων όπως προπιονικό ( $S_{prop}$ ), βουτυρικό ( $S_{bu}$ ), βαλερικό ( $S_{va}$ ), οξικό ( $S_{ac}$ ), διοξείδιο του

άνθρακα ( $S_{IC}$ ) και υδρογόνο ( $S_{H_2}$ ). Έτσι, οι ρυθμοί των διεργασιών οξεοπαραγωγής υπολογίζονται βάσει των κάτωθι κινητικών εξισώσεων:

$$\rho_5 = k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_1 \quad \text{Οξεοπαραγωγή από σάκχαρα} \quad (4.5)$$

$$\rho_6 = k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} X_{aa} I_1 \quad \text{Οξεοπαραγωγή από αμινοξέα} \quad (4.6)$$

Αν και προϊόντα των αντιδράσεων αυτών είναι επίσης το αιθανοϊκό και το γαλακτικό οξύ, αυτά δε συμπεριλαμβάνονται στο μοντέλο καθώς είναι ενδιάμεσα προϊόντα και δεν επηρεάζουν σημαντικά τη συμπεριφορά του μοντέλου σε τιμές pH μεγαλύτερες του 5 (Ren et al., 1997).

#### 4.3.4 Οξικοπαραγωγή

Κατά τη διεργασία της οξικοπαραγωγής πραγματοποιείται η μετατροπή των διαφόρων οργανικών οξέων που σχηματίζονται κατά την οξεοπαραγωγή σε οξικό οξύ ( $S_{ac}$ ), όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 2.2.4.

Στο μοντέλο ADM1, εκτός από το προπιονικό οξύ, τέσσερα είναι τα υποστρώματα λιπαρών οξέων ( $C > 4$ ) που θεωρείται ότι συμμετέχουν στην διεργασία της οξικοπαραγωγής· το βουτυρικό οξύ, το βαλερικό οξύ και τα μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα.

Το βουτυρικό και το βαλερικό οξύ θεωρείται ότι αποδομούνται από το ίδιο είδος μικροοργανισμών ( $X_{c4}$ ) ενώ λόγω της διαφορετικής μεταβολικής οδού, το προπιονικό οξύ θεωρείται ότι αποδομείται από άλλο είδος μικροοργανισμών ( $X_{prop}$ ). Το ίδιο ισχύει και για τα μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα, που λόγω των ιδιαίτερων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών που εμφανίζουν αυτά τα μεγάλα μόρια, αποδομούνται από ξεχωριστό είδος μικροοργανισμών ( $X_{fa}$ ) (Batstone et al., 2002). Έτσι, στο στάδιο της οξικοπαραγωγής δραστηριοποιούνται τρία διαφορετικά είδη μικροοργανισμών ( $X_{prop}$ ,  $X_{c4}$ ,  $X_{fa}$ ).

Οι ρυθμοί των διεργασιών οξικοπαραγωγής υπολογίζονται βάσει των κάτωθι κινητικών εξισώσεων:

$$\rho_7 = k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}} X_{fa} I_2 \quad \text{Οξικοπαραγωγή από LCFAs} \quad (4.7)$$

$$\rho_8 = k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_s + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}} I_2 \quad \text{Οξικοπαραγωγή από βαλερικό οξύ} \quad (4.8)$$

$$\rho_9 = k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_s + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} I_2 \quad \text{Οξικοπαραγωγή από βουτυρικό οξύ} \quad (4.9)$$

$$\rho_{10} = k_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} X_{pro} I_2 \quad \text{Οξεοπαραγωγή από προπιονικό οξύ} \quad (4.10)$$

### 4.3.5 Μεθανοπαραγωγή

Τα μεθανοπαραγωγά βακτήρια επιτελούν το τελικό βήμα της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης, αυτό της μετατροπής της οργανικής ύλης σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω δύο βασικών διεργασιών, της οξικοτροφικής μεθανοπαραγωγής και της υδρογονοτροφικής μεθανοπαραγωγής (βλ. Πίνακα 2.5)

Έτσι, στο μοντέλο ADM1 η διεργασία της μεθανοπαραγωγής επιτελείται από δύο διαφορετικά είδη μικροοργανισμών· τους οξικοτροφικούς μεθανοπαραγωγούς ( $X_{ac}$ ) και τους υδρογονοτροφικούς μεθανοπαραγωγούς ( $X_{h2}$ ). Έτσι, οι ρυθμοί των διεργασιών μεθανοπαραγωγής υπολογίζονται βάσει των κάτωθι κινητικών εξισώσεων:

$$\rho_{11} = k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3 \quad \text{Οξικοτροφική μεθανοπαραγωγή} \quad (4.11)$$

$$\rho_{12} = k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} I_1 \quad \text{Υδρογονοτροφική μεθανοπαραγωγή} \quad (4.12)$$

### 4.3.6 Φθορά βιομάζας

Η φθορά της βιομάζας είναι αναπόσπαστο κομμάτι των βιοχημικών διεργασιών. Στο μοντέλο ADM1 η διεργασία της φθοράς των μικροοργανισμών περιγράφεται από κινητική πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση της αντίστοιχης βιομάζας, εξαρτωμένη από τον εκάστοτε συντελεστή φθοράς ( $k_{dec,i}$ ). Έτσι, δεδομένου ότι στο μοντέλο συμμετέχουν επτά διαφορετικά είδη μικροοργανισμών, οι αντίστοιχες κινητικές φθοράς βιομάζας είναι:



$$\rho_{13} = k_{\text{dec,su}} X_{\text{su}} \quad \text{Φθορά οξεοπαραγωγών (από σάκχαρα)} \quad (4.13)$$

$$\rho_{14} = k_{\text{dec,aa}} X_{\text{aa}} \quad \text{Φθορά οξεοπαραγωγών (από αμινοξέα)} \quad (4.14)$$

$$\rho_{15} = k_{\text{dec,fa}} X_{\text{fa}} \quad \text{Φθορά οξικοπαραγωγών (από LCFAs)} \quad (4.15)$$

$$\rho_{16} = k_{\text{dec,c4}} X_{\text{c4}} \quad \text{Φθορά οξικοπαραγωγών (από βαλερικό και βουτυρικό οξύ)} \quad (4.16)$$

$$\rho_{17} = k_{\text{dec,pro}} X_{\text{pro}} \quad \text{Φθορά οξικοπαραγωγών (από προπιονικό οξύ)} \quad (4.17)$$

$$\rho_{18} = k_{\text{dec,ac}} X_{\text{ac}} \quad \text{Φθορά μεθανοπαραγωγών (από οξικό οξύ)} \quad (4.18)$$

$$\rho_{19} = k_{\text{dec,h2}} X_{\text{h2}} \quad \text{Φθορά μεθανοπαραγωγών (από υδρογόνο)} \quad (4.19)$$

Προϊόν της διεργασίας φθοράς των μικροοργανισμών είναι τα σύνθετα σωματιδιακά στερεά ( $X_c$ ). Με αυτό τον τρόπο η νεκρή βιομάζα μπορεί να αξιοποιείται εκ νέου στο σύστημα σαν οργανικό υπόστρωμα.

Αξίζει εδώ να σημειωθεί το γεγονός πως η παραπάνω παραδοχή της τύχης της νεκρής βιομάζας έχει γίνει με την άρρητη παραδοχή ότι τα σύνθετα σωματιδιακά στερεά ( $X_c$ ) που εισέρχονται στο σύστημα προέρχονται από πρωτοβάθμια ή δευτεροβάθμια ιλύ και επομένως αποτελούν ως επί το πλείστον βιομάζα. Στην περίπτωση όμως που τα εισερχόμενα σύνθετα σωματιδιακά στερεά είναι διαφορετικής φύσης, θα πρέπει, μετά από κατάλληλη προσαρμογή του μοντέλου, να οριστούν δυο διαφορετικές σταθερές ρυθμού αποσύνθεσης ( $k_{\text{dis}}$ ) καθώς και διαφορετικοί συντελεστές αποσύνθεσης στερεών ( $f_{i,x_c}$ ) για το τροφοδοτούμενο και για το προερχόμενο από νεκρή βιομάζα σωματιδιακό υλικό.

### 4.3.7 Αναχαίτιση

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που μπορούν να προκαλέσουν μείωση του ρυθμού των διάφορων βιοχημικών διεργασιών ή πλήρη παύση αυτών, ως αποτέλεσμα της μείωσης της ενεργού βιομάζας ή λόγω αλλαγών στο περιβάλλον του συστήματος (Madigan et al., 2003). Εν τούτοις, στο μοντέλο δεν προσομοιώνονται φαινόμενα βιοκτόνου αναχαίτισης αλλά μόνο βιοστατικής και αναστρέψιμης αναχαίτισης.

Στο μοντέλο ADM1, για την προσομοίωση της μείωσης των ρυθμών των αντιδράσεων εξαιτίας των εκάστοτε συνθηκών που επικρατούν στον αντιδραστήρα, χρησιμοποιείται μια ομάδα μεταβλητών αναχαίτισης ( $I_n$ ) που μπορούν να λαμβάνουν τιμές από 0 έως 1 και που επιτρέπουν έτσι τη ρύθμιση των ρυθμών των αντιδράσεων ενώ παράλληλα είναι συμβατές με τη μορφή των κινητικών εξισώσεων Michaelis-Menten που χρησιμοποιούνται:

$$\rho_j = k_m \frac{S}{K_s + S} X \cdot I_1 \cdot I_2 \dots I_n \quad (4.20)$$

Τέσσερις μορφές αναχαίτισης έχουν ληφθεί υπόψη στο μοντέλο ADM1: αναχαίτιση λόγω ακραίων τιμών του pH ( $I_{pH}$ ), μη ανταγωνιστική αναχαίτιση ( $I_{H_2}$ ) και ( $I_{NH_3}$ ), αναχαίτιση ανταγωνισμού υποστρώματος και αναχαίτιση λόγω περιοριστικού δευτερεύοντος υποστρώματος ( $I_N$ ).

Η αναχαίτιση λόγω ακραίων τιμών pH οφείλεται στην διαταραχή της ομοιόστασης των μικροβιακών κυττάρων καθώς και στην αυξημένη παρουσία ασθενών οξέων (για χαμηλό pH) ή ασθενών βάσεων (για υψηλό pH) που επηρεάζουν όλα τα είδη των μικροοργανισμών σε ορισμένο βαθμό. Οι (Batstone et al., 2002) προτείνουν τη χρήση ενός εκ των ακόλουθων όρων αναχαίτισης λόγω pH:

$$I_{pH,j} = \frac{1 + 2 \cdot 10^{0,5(pH_{LL,j} - pH_{UL,j})}}{1 + 10^{(pH - pH_{UL,j})} + 10^{(pH_{LL,j} - pH)}} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Αναχαίτιση λόγω υψηλών} \\ \text{και χαμηλών τιμών pH} \end{array} \right\} \quad (4.21)$$

$$I_{pH,j} = \exp \left( -3 \left( \frac{pH - pH_{UL,j}}{pH_{UL,j} - pH_{LL,j}} \right)^2 \right) \quad \left. \begin{array}{l} \text{Αναχαίτιση μόνο λόγω} \\ \text{χαμηλών τιμών pH} \end{array} \right\} \quad (4.22)$$

$I_{pH} = 1 \Big|_{pH > pH_{UL,j}}$

Στην περίπτωση της Εξίσωσης (4.21), οι όροι  $pH_{UL,j}$  και  $pH_{LL,j}$  αναφέρονται στις τιμές pH για τις οποίες εμφανίζεται 50% αναχαίτιση. Επίσης, αντενδείκνυται η χρήση της Εξίσωσης (4.21) σε συνδυασμό με τη χρήση όρου αναχαίτισης για την αμμωνία. Στην περίπτωση της Εξίσωσης (4.22), οι όροι  $pH_{UL,j}$  και  $pH_{LL,j}$  αναφέρονται στις τιμές pH για τις οποίες ξεκινά να εμφανίζεται αναχαίτιση και υπάρχει πλήρης αναχαίτιση αντίστοιχα. Η αναχαίτιση λόγω pH επηρεάζει όλες τις ενδοκυτταρικές βιοχημικές αντιδράσεις (Εξισώσεις (4.5) έως (4.12)), σε

διαφορετικό όμως βαθμό ανάλογα με το είδος του μικροοργανισμού. Για το λόγο αυτό, προτείνεται η χρήση διαφορετικών τιμών παραμέτρων  $\rho_{H_{2L_j}}$  και  $\rho_{H_{4L_j}}$  για τους οξεοπαραγωγούς, τους υδρογονοτροφικούς μεθανοπαραγωγούς και τους οξικοτροφικούς μεθανοπαραγωγούς.

Η μη ανταγωνιστική αναχαίτιση που προκαλεί το υδρογόνου και η ελεύθερη αμμωνία συνίσταται στη μείωση της ενεργότητας των ενζύμων εις βάρος του μηχανισμού αντίδρασής τους με το υπόστρωμα, μειώνοντας έτσι τους ρυθμούς των αντίστοιχων αντιδράσεων. Στο μοντέλο ADM1, το φαινόμενο αυτό προσομοιώνεται με τις ακόλουθες εξισώσεις και για το υδρογόνο και την αμμωνία αντίστοιχα:

$$I_{h_2_j} = \frac{1}{1 + K_{I,h_2_j}/S_{h_2}} \quad \begin{array}{l} \text{Μη ανταγωνιστική αναχαίτιση} \\ \text{λόγω υδρογόνου} \end{array} \quad (4.23)$$

$$I_{NH_3} = \frac{1}{1 + K_{I,NH_3}/S_{NH_3}} \quad \begin{array}{l} \text{Μη ανταγωνιστική αναχαίτιση} \\ \text{λόγω αμμωνίας} \end{array} \quad (4.24)$$

Η μη ανταγωνιστική αναχαίτιση λόγω υδρογόνου επηρεάζει τους οξικοπαραγωγούς μικροοργανισμούς και άρα εφαρμόζεται στις Εξισώσεις (4.7), (4.8), (4.9) και (4.10) ενώ χρησιμοποιούνται διαφορετικές παράμετροι  $K_{I,h_2_j}$  για κάθε είδος μικροοργανισμού ( $K_{I,h_2\_fa}$ ,  $K_{I,h_2\_c4}$  και  $K_{I,h_2\_prop}$ ). Η μη ανταγωνιστική αναχαίτιση λόγω αμμωνίας επηρεάζει τους οξικοτροφικούς μεθανοπαραγωγούς και άρα εφαρμόζεται στην Εξίσωση (4.11).

Η αναχαίτιση ανταγωνισμού υποστρώματος αναφέρεται στη μείωση των ρυθμών ορισμένων βιοχημικών αντιδράσεων που οφείλεται στο γεγονός ότι δυο διαφορετικά υποστρώματα, το βαλερικό ( $S_{va}$ ) και το βουτυρικό οξύ ( $S_{bu}$ ), μεταβολίζονται από το ίδιο είδος μικροοργανισμών ( $X_{c4}$ ). Αν και το φαινόμενο αυτό δεν αποτελεί αναχαίτιση με τη στενή έννοια του όρου, κατατάσσεται σε αυτή την κατηγορία χάριν απλότητας. Οι αντίστοιχοι παράμετροι αναχαίτισης είναι οι εξής:

$$I_{va} = \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}} \quad \begin{array}{l} \text{Ανταγωνιστική αναχαίτιση} \\ \text{βαλερικού οξέος} \end{array} \quad (4.25)$$

$$I_{bu} = \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} \quad \begin{array}{l} \text{Ανταγωνιστική αναχαίτιση} \\ \text{βουτυρικού οξέος} \end{array} \quad (4.26)$$

Εντούτοις, οι παραπάνω σχέσεις έχουν ήδη ενσωματωθεί στις αντίστοιχες κινητικές εξισώσεις κατανάλωσης βαλερικού οξέος (Εξίσωση (4.8)) και βουτυρικού οξέος (Εξίσωση (4.9)).

Τέλος, η αναχαίτιση λόγω περιοριστικού δευτερεύοντος υποστρώματος ( $I_{IN}$ ) αναφέρεται στην αρνητική επίδραση σε διάφορες κυτταρικές λειτουργίες των μικροοργανισμών λόγω ανεπάρκειας ανόργανου αζώτου σαν θρεπτικό συστατικό (δευτερεύον υπόστρωμα). Η παράμετρος αναχαίτισης λόγω περιοριστικού δευτερεύοντος υποστρώματος προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$I_{IN} = \frac{1}{1 + K_{IN}/S_{IN}} \quad \text{Αναχαίτιση λόγω περιορισμένου ανόργανου αζώτου} \quad (4.27)$$

Καθώς το ανόργανο άζωτο είναι απαραίτητο σε όλα τα είδη μικροοργανισμών, επηρεάζει όλες τις ενδοκυτταρικές βιοχημικές διεργασίες και επομένως εφαρμόζεται στο σύνολο των ενδοκυτταρικών βιοχημικών εξισώσεων (Εξισώσεις (4.5) έως (4.12)).

Οι παράμετροι  $I_1$ ,  $I_2$  και  $I_3$  που εφαρμόζονται στις κινητικές εξισώσεις των ενδοκυτταρικών βιοχημικών διεργασιών αντιστοιχούν στους εξής συνδυασμούς παραμέτρων αναχαίτισης:

$$I_1 = I_{pH_j} \cdot I_{IN} \quad (4.28)$$

$$I_2 = I_{pH_j} \cdot I_{IN} \cdot I_{h2_j} \quad (4.29)$$

$$I_3 = I_{pH_j} \cdot I_{IN} \cdot I_{NH_3} \quad (4.30)$$

### 4.3.8 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει τις κινητικές παραμέτρους των μικροοργανισμών του συστήματος της αναερόβιας χώνευσης, όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 2.3.1. Εντούτοις, οι Batstone et al. επέλεξαν να μην συμπεριλάβουν στο μοντέλο ADM1 συναρτήσεις που να περιγράφουν τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των κινητικών παραμέτρων των μικροοργανισμών. Αντ'αυτού παραθέτουν πίνακες με ενδεικτικές τιμές για τις κινητικές

παραμέτρους των μικροοργανισμών σε διάφορες θερμοκρασίες, τύπους αντιδραστήρα και είδους υποστρώματος (βλ. Πίνακα 0.2).

#### 4.3.9 Ισοζύγιο άνθρακα και αζώτου

Σε πολλές περιπτώσεις, ο ανόργανος άνθρακας είναι πηγή ή προϊόν διεργασιών αναβολισμού ή καταβολισμού, κάτι που καθιστά απαραίτητη τη διατήρηση ισοζυγίου μεταξύ των διαφόρων μορφών άνθρακα στο μοντέλο. Στο ADM1 η διατήρηση του ισοζυγίου άνθρακα εξασφαλίζεται μέσω της χρήσης ενός συντελεστή  $v_{IC}$  που σύμφωνα με την Εξίσωση (4.31) συγκεντρώνει τυχόν πλεονάσματα ή ελλείμματα άνθρακα από το σύνολο των βιοχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα, και τα αποδίδει σε ανόργανο άνθρακα.

$$v_{IC,j} = - \sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,j} \quad \text{Συντελεστής ανόργανου άνθρακα} \quad (4.31)$$

όπου:  $C_i$  είναι η μοριακή κατά βάρος συγκέντρωση σε άνθρακα του συστατικού  $i$  ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) (βλ. Πίνακας 0.1)

$v_{i,j}$  είναι ο συντελεστής ρυθμού για το συστατικό  $i$  και τη διεργασία  $j$  (βλ. Πίνακες 4.6 και 4.7)

Όπως φαίνεται και από τους Πίνακες Petersen του μοντέλου (Πίνακες 4.6 και 4.7) ο συντελεστής ανόργανου άνθρακα εφαρμόζεται μόνο για τις διεργασίες κατανάλωσης σακχάρων, αμινοξέων, προπιονικού και οξικού οξέος και υδρογόνου ( $j = 5,6,10,11,12$ ) ενώ παραλείπονται οι υπόλοιπες διεργασίες του μοντέλου ( $j = 1-4,7,8,9,13-19$ ). Όπως αναγνωρίζουν οι Batstone et al., αυτό μπορεί να οδηγήσει σε λάθη στο ισοζύγιο άνθρακα, και παροτρύνουν σε εφαρμογή του συντελεστή  $v_{i,j}$  για όλες τις βιοχημικές διεργασίες του μοντέλου ( $j = 1-19$ ) εάν κρίνεται απαραίτητο, χωρίς ωστόσο να αιτιολογείται η εξ'αρχής μη καθολική εφαρμογή του συντελεστή  $v_{i,j}$  στο μοντέλο όπως αυτό δημοσιεύτηκε.

Κατά αντίστοιχο τρόπο οφείλεται να διατηρείται και το ισοζύγιο του αζώτου στο μοντέλο. Τα μόνα συστατικά του μοντέλου που περιέχουν άζωτο είναι οι πρωτεΐνες, τα αμινοξέα και η βιομάζα. Παραγωγή ή κατανάλωση ανόργανου αζώτου συμβαίνει όμως μόνο κατά την αποδόμηση των αμινοξέων και κατά τη σύνθεση βιομάζας. Έτσι η μορφή του συντελεστή  $v_{IN}$

που χρησιμοποιείται για το ισοζύγιο αζώτου σύμφωνα με την Εξίσωση (4.32) είναι αρκετά απλούστερη.

$$v_{IN,j} = -v_{2,j} \cdot N_2 - Y_j \cdot N_{biom} \quad \text{Συντελεστής ανόργανου άνθρακα} \quad (4.32)$$

όπου:  $N_2$  και  $N_{biom}$  είναι η μοριακή κατά βάρος συγκέντρωση σε άζωτο των αμινοξέων και της βιομάζας αντίστοιχα ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) (βλ. Πίνακα 0.1)

$v_{2,j}$  είναι ο συντελεστής ρυθμού για τα αμινοξέα και τη διεργασία  $j$

$Y_j$  είναι ο συντελεστής μετατροπής βιομάζας για τη διεργασία  $j$

Σημειώνεται ότι ο συντελεστής ανόργανου άνθρακα εφαρμόζεται μόνο στις ενδοκυτταρικές βιοχημικές διεργασίες ( $j = 5-12$ ).

#### 4.4 Φυσικοχημικές διεργασίες του μοντέλου ADM1

Κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης λαμβάνουν χώρα μια σειρά από φυσικοχημικές διεργασίες. Αυτές μπορούν να διαχωριστούν ως εξής:

- Διεργασίες υγρής φάσης, όπως αντιδράσεις οξέος-βάσης
- Διεργασίες υγρής-αέριας φάσης, όπως μεταφορά μάζας μεταξύ υγρής και αέριας φάσης
- Διεργασίες υγρής-στερεής φάσης, όπως διαλυτοποίηση και καθίζηση

Η προσομοίωση των φυσικοχημικών διεργασιών είναι απαραίτητη καθώς επιτρέπει την παρακολούθηση μιας σειράς μεταβλητών όπως pH, αλκαλικότητα, συγκεντρώσεις ελεύθερων οξέων και βάσεων, συγκεντρώσεις διαλυμένων αερίων στην υγρή φάση και παροχή παραγόμενου βιοαερίου, που έχουν καθοριστική σημασία για τη συνολική διεργασία της αναερόβιας χώνευσης και αποτελούν σημαντικές λειτουργικές παραμέτρους του συστήματος. Εντούτοις, στο ADM1 δεν λαμβάνονται υπόψη οι διεργασίες υγρής-στερεής φάσης καθώς η προσομοίωσή τους παρουσιάζει πολλές δυσκολίες.

Στο τέλος του παρόντος κεφαλαίου θα γίνει επίσης αναφορά στην επίδραση της θερμοκρασίας στις φυσικοχημικές ιδιότητες του συστήματος.

#### 4.4.1 Διεργασίες υγρής φάσης

Δεδομένου ότι το pH επιδρά σημαντικά στους ρυθμούς των βιοχημικών διεργασιών καθώς μπορεί να αποτελέσει παράγοντα αναχαίτισης, ο προσδιορισμός του καθίσταται απαραίτητος. Για τον υπολογισμό του pH πρέπει να γίνει πλήρης προσδιορισμός των διαφόρων μορφών ιόντων που υπάρχουν στο σύστημα. Πολλές ουσίες, σημαντικές για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, έχουν σταθερά διάστασης  $pK_a$  εντός ή κοντά στο λειτουργικό εύρος pH της αναερόβιας χώνευσης, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.8.

Πίνακας 4.8. Σταθερές ιοντισμού για διάφορα ζεύγη οξέων-βάσεων που απαντώνται στο σύστημα της αναερόβιας χώνευσης (Lide, 2001· Sillen and Martel, 1964· Batstone et al., 2002).

Ζεύγος οξέος-βάσης	$pK_a$ (298 K)
$CO_2 / HCO_3^-$	6,35 <sup>1</sup>
$NH_4^+ / NH_3$	9,25 <sup>1</sup>
$H_2S / HS$	7,05 <sup>1</sup>
$H_2O / (OH^- + H^+)$	14 <sup>1</sup>
$HAc / Ac^-$	4,76 <sup>2</sup>
$HPr / Pr^-$	4,88 <sup>2</sup>
$n-HBu / Bu^-$	4,82 <sup>2</sup>
$i-HBu / Bu^-$	4,86 <sup>2</sup>
$n-HVa / Va^-$	4,86 <sup>2</sup>
$i-HVa / Va^-$	4,78 <sup>2</sup>

Για να περιγραφεί πλήρως το σύστημα οξέων-βάσεων στο χωνευτή είναι απαραίτητος ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων της ελεύθερης και της ιοντισμένης μορφής για κάθε ένα από τα συστατικά του συστήματος. Στο μοντέλο λαμβάνονται υπόψη τέσσερα οργανικά οξέα, το βαλερικό ( $Hva/Va^-$ ), το βουτυρικό ( $HBu/Bu^-$ ), το προπιονικό ( $Hpr/Pr^-$ ) και το οξικό ( $HAc/Ac^-$ ) ενώ αγνοούνται τα μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα λόγω του μικρού φορτίου τους σε σχέση με το μοριακό τους βάρος. Επίσης λαμβάνονται υπόψη δύο ανόργανα οξέα ( $CO_2/HCO_3^-$  και  $NH_3/NH_4^+$ ) που αντιπροσωπεύουν την προσθήκη  $NH_4Cl$  και  $NaHCO_3$  στο σύστημα καθώς και το νερό ( $H^+/OH^-$ ).

Σύμφωνα με τους (Batstone et al., 2002), από μαθηματική άποψη και βάσει των χαρακτηριστικών του συστήματος οξέων-βάσεων, υπάρχουν δύο υπολογιστικές μέθοδοι για

τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των ιόντων· το σύστημα οξέων-βάσεων μπορεί να αντιμετωπιστεί είτε σαν σύστημα σε διαρκή ισορροπία και να επιλυθεί με ένα σύστημα διαφορικών-αλγεβρικών εξισώσεων (DAE), είτε σαν δυναμικό σύστημα των αντιδράσεων ιοντισμού και να επιλυθεί με ένα σύστημα συνήθων διαφορικών εξισώσεων (ODE). Είναι ακόμη δυνατόν να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των ιόντων κάποιων συστατικών με τη μέθοδο ODE και άλλων με τη μέθοδο DAE. Ακολουθεί μια συνοπτική περιγραφή των δυο μεθόδων.

#### 4.4.1.1 Σύστημα ισορροπίας (DAE)

Σε αντίθεση με τις σχετικά αργές βιοχημικές διεργασίες, οι αντιδράσεις ιοντισμού αποτελούν ταχύτατες διεργασίες. Μπορεί, επομένως, να γίνει η παραδοχή ότι η ισορροπία μεταξύ ελεύθερης και ιοντισμένης μορφής των διαφόρων συστατικών αποκαθίσταται στιγμιαία. Έτσι, για παράδειγμα, η αντίδραση ιοντισμού του ενός ασθενούς οξέος HX είναι



και η σταθερά ισορροπίας της παραπάνω αντίδρασης είναι

$$K_{a,X} = \frac{S_{X^-} \cdot S_{H^+}}{S_{HX}} \quad (4.34)$$

Το ισοζύγιο μάζας του βαλερικού οξέος είναι

$$S_{X_{\text{total}}} = S_{HX} + S_{X^-} \quad (4.35)$$

Από τις σχέσεις (4.34) και (4.35) προκύπτει η σχέση

$$S_{X^-} = \frac{K_{a,X} \cdot S_{X_{\text{total}}}}{K_{a,X} + S_{H^+}} \quad (4.36)$$

Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν για κάθε συστατικό να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις της συνολικής και της ιοντισμένης του μορφής, βάσει των ακόλουθων εξισώσεων:



$$S_{OH^-} = \frac{K_w}{S_{H^+}} \quad (4.37)$$

$$S_{Va^-} = \frac{K_{a,Va} \cdot S_{Va_{total}}}{K_{a,Va} + S_{H^+}} \quad (4.38)$$

$$S_{Bu^-} = \frac{K_{a,Bu} \cdot S_{Bu_{total}}}{K_{a,Bu} + S_{H^+}} \quad (4.39)$$

$$S_{Prop^-} = \frac{K_{a,Prop} \cdot S_{Prop_{total}}}{K_{a,Prop} + S_{H^+}} \quad (4.40)$$

$$S_{Ac^-} = \frac{K_{a,Ac} \cdot S_{Ac_{total}}}{K_{a,Ac} + S_{H^+}} \quad (4.41)$$

$$S_{HCO_3^-} = \frac{K_{a,CO_2} \cdot S_{IC}}{K_{a,CO_2} + S_{H^+}} \quad (4.42)$$

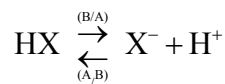
$$S_{NH_4^+} = \frac{S_{H^+} \cdot S_{IN}}{K_{a,NH_3} + S_{H^+}} \quad (4.43)$$

$$S_{IC} - S_{HCO_3^-} - S_{CO_2} = 0 \quad (4.44)$$

$$S_{IN} - S_{NH_3} - S_{NH_4^+} = 0 \quad (4.45)$$

#### 4.4.1.2 Δυναμικό σύστημα (ODE)

Αντιμετωπίζοντας το σύστημα οξέων-βάσεων σαν δυναμικό σύστημα αμφίδρομων αντιδράσεων ιοντισμού, είναι απαραίτητο να υπολογιστούν οι ρυθμοί των αντιδράσεων αυτών για κάθε συστατικό. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του ασθενούς οξέος HX η αντίδραση ιοντισμού και η αντίστροφή της εξελίσσονται ταυτόχρονα, επομένως:



$$\rho_{B/A,X} = K_{B/A,X} \cdot S_{HX} = \frac{S_{X^-} \cdot S_{H^+}}{S_{HX}} \quad \begin{matrix} \text{Ρυθμός αντίδρασης} \\ B \rightarrow A \end{matrix} \quad (4.46)$$

$$\rho_{A/B,X} = K_{A/B,X} \cdot S_{X^-} \cdot S_{H^+} \quad \begin{matrix} \text{Ρυθμός αντίδρασης} \\ A \rightarrow B \end{matrix} \quad (4.47)$$

$$\rho_{tot,X} = \rho_{A/B,X} - \rho_{B/A,X} = K_{A/B,X} \cdot S_{X^-} \cdot S_{H^+} - K_{B/A,X} \cdot S_{HX} \quad \text{Συνολικός ρυθμός} \quad (4.48)$$

$$K_{a,x} = \frac{K_{A/B,X}}{K_{B/A,X}} \quad (4.49)$$

$$S_{X_{total}} = S_{HX} + S_{X^-} \quad (4.50)$$

Άρα από τις Εξισώσεις (4.48), (4.49) και (4.50) προκύπτει ο συνολικός ρυθμός της αμφίδρομης αντίδρασης, εκφρασμένος συναρτήσει της ιοντισμένης και της συνολικής μορφής του οξέος ΗΧ:

$$\rho_{\text{tot},X} = K_{A/B,X} (S_X (K_{a,X} + S_{H^+}) - K_{a,X} \cdot S_{X_{\text{total}}}) \quad (4.51)$$

Τιμές για τις σταθερές  $K_{A/B}$  (ή  $K_{B/A}$ ) μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία (Musvoto et al. 2000a· 2000b), ωστόσο λόγω των ιδιαίτερα μεγάλων ταχυτήτων των αντιδράσεων αυτών σε σχέση με τις υπόλοιπες βιοχημικές αντιδράσεις του συστήματος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυθαίρετα τιμές της τάξεως των  $10^7$  έως  $10^{14} \text{ M}^{-1} \text{ d}^{-1}$  με ικανοποιητική ακρίβεια για τις ανάγκες του μοντέλου (Feng, 2004). Οι Rosen and Jeppsson (2006) προτείνουν οι σταθερές αυτές να έχουν τιμή  $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ d}^{-1}$ .

Με τον τρόπο που παρουσιάστηκε παραπάνω μπορούν να υπολογιστούν οι ρυθμοί αντιδράσεων ιοντισμού για τα διάφορα συστατικά του συστήματος, βάσει των ακόλουθων σχέσεων:

$$\rho_{\text{tot},Va} = K_{A/B,Va} (S_{Va^-} (K_{a,Va} + S_{H^+}) - K_{a,Va} \cdot S_{Va_{\text{total}}}) \quad (4.52)$$

$$\rho_{\text{tot},Bu} = K_{A/B,Bu} (S_{Bu^-} (K_{a,Bu} + S_{H^+}) - K_{a,Bu} \cdot S_{Bu_{\text{total}}}) \quad (4.53)$$

$$\rho_{\text{tot},Prop} = K_{A/B,Prop} (S_{Prop^-} (K_{a,Prop} + S_{H^+}) - K_{a,Prop} \cdot S_{Prop_{\text{total}}}) \quad (4.54)$$

$$\rho_{\text{tot},Ac} = K_{A/B,Ac} (S_{Ac^-} (K_{a,Ac} + S_{H^+}) - K_{a,Ac} \cdot S_{Ac_{\text{total}}}) \quad (4.55)$$

$$\rho_{\text{tot},CO_2} = K_{A/B,CO_2} (S_{HCO_3^-} (K_{a,CO_2} + S_{H^+}) - K_{a,CO_2} \cdot S_{IC_{\text{total}}}) \quad (4.56)$$

$$\rho_{\text{tot},CO_2} = K_{A/B,CO_2} (S_{HCO_3^-} (K_{a,CO_2} + S_{H^+}) - K_{a,CO_2} \cdot S_{IC_{\text{total}}}) \quad (4.57)$$

Βάσει των ρυθμών των αντιδράσεων ιοντισμού είναι δυνατός ο υπολογισμός σε κάθε χρονική στιγμή των συγκεντρώσεων των ιοντισμένων και ελεύθερων μορφών των συστατικών.

#### 4.4.1.3 Ισοζύγιο φορτίων - Υπολογισμός του pH

Ανεξάρτητα από το ποια μέθοδος θα χρησιμοποιηθεί για την επίλυση του συστήματος οξέων-βάσεων, και στις δύο περιπτώσεις απαιτείται ο προσδιορισμός της τιμής της συγκέντρωσης του  $H^+$ . Για το σκοπό αυτό, στο μοντέλο ADM1 προτείνεται η εφαρμογή του ισοζυγίου φορτίων. Το ισοζύγιο φορτίων μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\sum S_{C^+} - \sum S_{A^-} = 0 \quad \text{Ισοζύγιο φορτίων} \quad (4.58)$$

όπου το  $\sum S_{C^+}$  είναι η συνολική συγκέντρωση των ισοδύναμων κατιόντων και το  $\sum S_{A^-}$  η συνολική συγκέντρωση των ισοδύναμων ανιόντων. Η συγκέντρωση των ισοδύναμων ιόντων ισούται με το γινόμενο του σθένους του ιόντος επί τη μοριακή συγκέντρωσή του.

Στους υπολογισμούς του ισοζυγίου φορτίων, πέρα από τα συστατικά που προσδιορίζονται βάσει των μεθόδων DAE και ODE, συμπεριλαμβάνονται επίσης ένα ισχυρό οξύ  $An^-$  και μια ισχυρή βάση  $Cat^+$  που αντιπροσωπεύουν μεταλλικά ιόντα όπως  $Na^+$  και  $Cl^-$  που τυχόν προστίθενται στο σύστημα και δε συμμετέχουν κατά τα άλλα στις βιοχημικές και φυσικοχημικές αντιδράσεις του συστήματος. Έτσι το πλήρες ισοζύγιο φορτίων του συστήματος διαμορφώνεται ως εξής:

$$S_{cat^+} + S_{NH_4^+} + S_{H^+} - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{Ac^-}}{64} - \frac{S_{Pro^-}}{112} - \frac{S_{Bu^-}}{160} - \frac{S_{Va^-}}{208} - S_{OH^-} - S_{an^-} = 0 \quad (4.59)$$

Διευκρινίζεται ότι οι παρανομαστές στα ιόντα  $Ac^-$ ,  $Pr^-$ ,  $Bu^-$  και  $Va^-$  στην Εξίσωση (4.59) χρησιμοποιούνται για να κανονικοποιηθούν τα ιοντικά φορτία των παραπάνω ενώσεων σε όρους μοριακής συγκέντρωσης.

Το ισοζύγιο φορτίων μπορεί να επιλυθεί με κάποια αριθμητική μέθοδο (π.χ. Newton-Raphson), κατά την οποία σε κάθε βήμα θα επανυπολογίζεται η συγκέντρωση του  $H^+$  και κατά συνέπεια και των υπολοίπων συστατικών (οξέων-βάσεων) με τη μέθοδο DAE ή ODE μέχρι να επαληθεύεται το ισοζύγιο φορτίου. Ένας εναλλακτικός τρόπος υπολογισμού της συγκέντρωσης  $H^+$  προτείνεται από τους Rosen and Jeppsson (2006) με τη χρήση των Εξισώσεων (4.60) και (4.61):

$$S_{H^+} = -\frac{\Theta}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\Theta^2 + 4K_w} \quad (4.60)$$

$$\Theta = S_{cat^+} + S_{NH_4^+} - S_{HCO_3^-} - \frac{S_{Ac^-}}{64} - \frac{S_{Pro^-}}{112} - \frac{S_{Bu^-}}{160} - \frac{S_{Va^-}}{208} - S_{an^-} \quad (4.61)$$

Από την επίλυση του ανωτέρω συστήματος αλγεβρικών εξισώσεων υπολογίζεται τελικά η συγκέντρωση κατιόντων υδρογόνου  $S_{H^+}$  από την οποία προκύπτει το pH του συστήματος μέσω της σχέσης:

$$pH = -\log_{10}(S_{H^+}) \quad (4.62)$$

#### 4.4.2 Διεργασίες υγρής-αέριας φάσης

Η παραγωγή βιοαερίου είναι ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης. Το μοντέλο ADM1 δίνει τη δυνατότητα προσδιορισμού της ποσότητας και της σύστασης του βιοαερίου που παράγεται από τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης προσομοιώνοντας τα φαινόμενα μεταφοράς που εξελίσσονται μεταξύ υγρής και αέριας φάσης. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται προσομοίωση της μεταφοράς μάζας μεταξύ υγρής και αέριας φάσης όσον αφορά σε τρία συστατικά, το υδρογόνο, το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα. Άλλα αέρια όπως η αμμωνία και το υδρόθειο δε λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο.

Οι συγκεντρώσεις των συστατικών στην αέρια φάση (ή η μερική πίεση των αερίων) για της οποίες διαμορφώνεται ισορροπία με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους στην υγρή φάση μπορούν να προσδιοριστούν από το νόμο του Henry, δεδομένου ότι το διάλυμα στον αντιδραστήρα είναι σχετικά αραιό.

$$K_{H,i} p_{gas,i,ss} = S_{liq,i,ss} \quad \text{Νόμος του Henry} \quad (4.63)$$

όπου:  $S_{liq,i,ss}$  είναι η συγκέντρωση του συστατικού  $i$  σε συνθήκες ισορροπίας ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )

$p_{gas,i,ss}$  είναι η μερική πίεση του συστατικού  $i$  σε συνθήκες ισορροπίας (bar)

$K_{H,i}$  είναι η σταθερά του νόμου του Henry για το συστατικό  $i$  ( $\text{M}\cdot\text{bar}^{-1}$ )

Ωστόσο, για ουσίες με χαμηλή διαλυτότητα όπως το μεθάνιο, το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο, η μεγάλη αντίσταση στη μεταφορά από την αέρια στην υγρή φάση μπορεί να οδηγήσουν σε υπερκορεσμό της αέριας φάσης. Έτσι το σύστημα δε μπορεί να θεωρηθεί ότι βρίσκεται σε ισορροπία και οι διεργασίες υγρής-αέριας φάσης θα πρέπει να προσομοιωθούν δυναμικά.

Υπάρχουν πολλές θεωρίες για το μηχανισμό ανταλλαγής μάζας μεταξύ υγρής και αέριας φάσης, με πιο διαδεδομένη τη θεωρία του διπλού φίλμ (Batstone et al., 2002) πάνω στην οποία βασίζεται και η προσέγγιση του φαινομένου στο ADM1. Καθώς οι διαλυτότητες του υδρογόνου, του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα είναι χαμηλές, όλη η αντίσταση στη μεταφορά μάζας αποδίδεται στην υγρή φάση και προσδιορίζεται από την τιμή ενός συντελεστή  $k_L a$ . Η τιμή του συντελεστή αυτού εξαρτάται από το εμβαδό της διεπιφάνειας υγρού-αερίου, τη διαχυτότητα του συστατικού, το πάχος του φίλμ, τη θερμοκρασία και την ένταση της ανάδευσης. Έτσι, οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας υπολογίζονται από μια εξίσωση της μορφής:

$$\rho_{T,i} = k_L a \cdot (S_{liq,i} - K_{H,i} p_{gas,i}) \quad \text{Ρυθμός μεταφοράς μάζας} \quad (4.64)$$

όπου:  $k_L a$  είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας επί την ειδική επιφάνεια ( $d^{-1}$ )

Έτσι για τον υπολογισμό των ρυθμών μεταφοράς μάζας  $\rho_{T,i}$  σε όρους  $gCOD \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$  για τα τρία συστατικά του μοντέλου ισχύουν οι Εξισώσεις (4.65), (4.66) και (4.67):

$$\rho_{T,h_2} = k_L a \cdot (S_{liq,h_2} - 16 \cdot K_{H,h_2} p_{gas,h_2}) \quad \text{Ρυθμός μεταφοράς μάζας } H_2 \quad (4.65)$$

$$\rho_{T,ch_4} = k_L a \cdot (S_{liq,ch_4} - 64 \cdot K_{H,ch_4} p_{gas,ch_4}) \quad \text{Ρυθμός μεταφοράς μάζας } CH_4 \quad (4.66)$$

$$\rho_{T,co_2} = k_L a \cdot (S_{liq,co_2} - K_{H,co_2} p_{gas,co_2}) \quad \text{Ρυθμός μεταφοράς μάζας } CO_2 \quad (4.67)$$

Οι συντελεστές 16 και 64 των παρανομαστών στις Εξισώσεις (4.65), (4.66) και (4.67) χρησιμεύουν στη μετατροπή των συγκεντρώσεων σε όρους COD από μοριακές συγκεντρώσεις σε συμφωνία με τη σταθερά του νόμου του Henry. Επίσης, προτείνεται η χρήση του ίδιου συντελεστή μεταφοράς μάζας  $k_L a$  και για τα τρία συστατικά.

#### 4.4.3 Διεργασίες υγρής-στερεής φάσης

Στις διεργασίες υγρής-στερεής φάσης μπορεί να περιλαμβάνονται διεργασίες όπως χημική κατακρήμνιση, καθίζηση και προσρόφηση. Λόγω αυξημένης πολυπλοκότητας των διεργασιών αυτών, το ADM1 δεν περιλαμβάνει τη μοντελοποίησή τους. Ωστόσο, η απουσία των διεργασιών αυτών από το μοντέλο δεν επιφέρει αξιοσημείωτες αλλαγές στα αποτελέσματα της προσομοίωσης υπό συνήθεις συνθήκες (Feng, 2004). Αν, εντούτοις, επιβάλλεται η παρακολούθηση των διεργασιών υγρής-στερεής φάσης, αυτές μπορούν να ενταχθούν στο μοντέλο κατά τρόπο αντίστοιχο με τις δυναμικές διεργασίες υγρού-υγρού (Musvoto et al. 2000a· 2000b).

#### 4.4.4 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία έχει επίδραση σε πολλές φυσικοχημικές παραμέτρους του αναερόβιου συστήματος και κυρίως στους συντελεστές ισορροπίας των διαφόρων αντιδράσεων. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων ιοντισμού ( $K_{a,i}$ ) και των σταθερών Henry ( $K_{H,i}$ ), υπό την παραδοχή ότι η ενθαλπία  $\Delta H^\circ$  και η εντροπία  $\Delta G^\circ$  του συστήματος παραμένουν ανεξάρτητες της θερμοκρασίας, περιγράφεται από την εξίσωση Van't Hoff, είναι:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Εξίσωση Van't Hoff} \quad (4.68)$$

όπου:  $K_2$  είναι η τιμή της σταθεράς  $K$  για θερμοκρασία  $T_2$

$K_1$  είναι η τιμή της σταθεράς  $K$  για θερμοκρασία  $T_1$

$\Delta H^\circ$  είναι η τιμή της ενθαλπίας αντίδρασης σε πρότυπες συνθήκες ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$R$  είναι η σταθερά του νόμου των αερίων ( $=8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

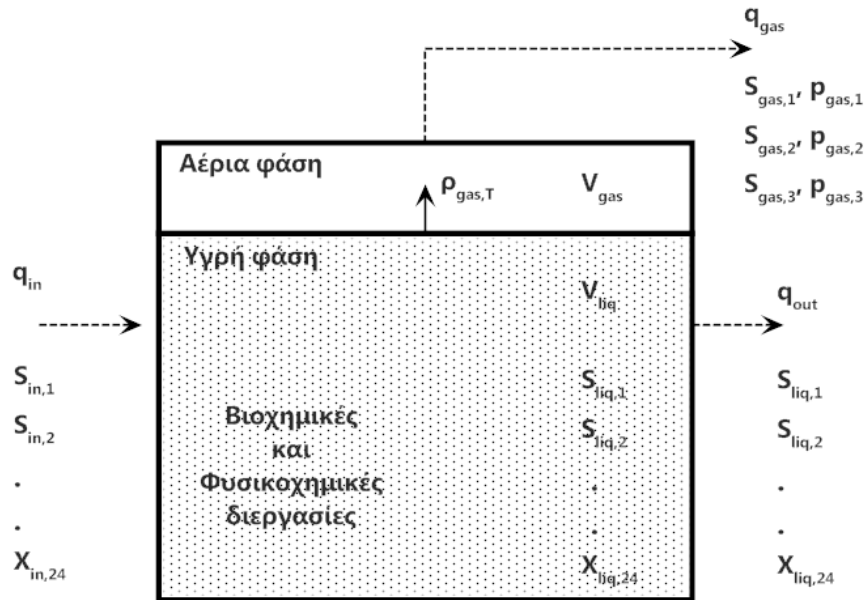
$T_2$  είναι η τιμή της θερμοκρασίας (K)

$T_1$  είναι η τιμή της θερμοκρασίας αναφοράς (K)

Εντούτοις, η μεταβολή των σταθερών ισορροπίας των οργανικών οξέων (HVa, HBu, HProp, HAc) στο θερμοκρασιακό εύρος από 0 μέχρι 60 °C δε μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά από την εξίσωση Van't Hoff. Δεδομένου όμως ότι οι σταθερές ισορροπίας των οργανικών οξέων στο θερμοκρασιακό εύρος αυτό μεταβάλλονται ελάχιστα, θεωρούνται σταθερές.

## 4.5 Εφαρμογή σε συστήματα συνεχούς ροής πλήρους μίξης

Στο εγχειρίδιο του μοντέλου ADM1 (Batstone et al., 2002) γίνεται πλήρης περιγραφή του συστήματος για την περίπτωση της εφαρμογής του σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής πλήρους μίξης. Ένα τέτοιο σύστημα απεικονίζεται στο Σχήμα 4.3.



Σχήμα 4.3. Διάταξη αντιδραστήρα συνεχούς ροής πλήρους μίξης. (Ανασκευασμένο από Bastone et al., 2002)

Για κάθε συστατικό του συστήματος ισχύει το ισοζύγιο μάζας. Έτσι, στην περίπτωση αντιδραστήρα σταθερού όγκου ( $q_{in} = q_{out} = q$ ), η σχέση που δίνει τη συγκέντρωση του κάθε συστατικού ( $i = 1-24$ ) της υγρής φάσης στο χρόνο είναι:

$$\frac{dC_{liq,i}}{dt} = \frac{q}{V_{liq}} (C_{in,i} - C_{liq,i}) + \sum_{j=1-19} \rho_j v_{i,j} - \rho_{T,i} \quad \text{Ισοζύγιο μάζας στην υγρή φάση} \quad (4.69)$$

όπου:  $\sum_{j=1-19} \rho_j v_{i,j}$  είναι το άθροισμα των ειδικών ρυθμών για τις αντιδρασεις  $j = 1-19$  επί τους αντίστοιχους συντελεστές  $v_{i,j}$  (βλ. Πίνακες 4.6 και 4.7).

$C_{liq,i}$  είναι η συγκέντρωση του συστατικού  $i$  στην υγρή φάση ( $\text{gCOD} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$C_{in,i}$  είναι η συγκέντρωση του συστατικού  $i$  στο ρεύμα εισόδου ( $\text{gCOD} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$V_{liq}$  είναι ο όγκος της υγρής φάσης (L)

$\rho_{T,i}$  είναι ο ρυθμός μεταφοράς μάζας μεταξύ υγρής και αέριας φάσης για το συστατικό  $i$  ( $i = 8 - 10$ ) ( $\text{gCOD} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Αντίστοιχα, για την αέρια φάση εφαρμόζεται το ισοζύγιο μάζας για τα τρία συστατικά ( $i = 8-10$ ) του βιοαερίου (υδρογόνο, μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα) με μόνη διαφορά ότι δεν υπάρχει ρεύμα εισόδου και μεταφορά μάζας λόγω συναγωγής αλλά μόνο ρεύμα εξόδου (παραγόμενο βιοαέριο):

$$\frac{dS_{gas,i}}{dt} = -\frac{q_{gas}}{V_{gas}} S_{gas,i} + \rho_{T,i} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad \text{Ισοζύγιο μάζας στην αέρια φάση} \quad (4.70)$$

όπου:  $S_{gas,i}$  είναι η συγκέντρωση του συστατικού  $i$  στην αέρια φάση ( $gCOD \cdot L^{-1}$ )

$q_{gas}$  είναι η παροχή του παραγόμενου βιοαερίου ( $L \cdot d^{-1}$ )

$V_{liq}$  είναι ο όγκος της υγρής φάσης (L)

$V_{gas}$  είναι ο όγκος της αέριας φάσης (L)

$\rho_{T,i}$  είναι ο ρυθμός μεταφοράς μάζας μεταξύ υγρής και αέριας φάσης για το συστατικό  $i$  ( $gCOD \cdot d^{-1} \cdot L_{liq}^{-1}$ )

Σημειώνεται ότι ο όρος  $V_{liq}/V_{gas}$  στο ισοζύγιο μάζας της αέριας φάσης είναι απαραίτητος για την αναγωγή του ειδικού ρυθμού μεταφοράς μάζας  $\rho_{T,i}$  από μονάδες όγκου υγρού ( $gCOD \cdot d^{-1} \cdot L_{liq}^{-1}$ ) σε μονάδες αερίου όγκου ( $gCOD \cdot d^{-1} \cdot L_{gas}^{-1}$ ).

Οι μερικές πιέσεις των αερίων στην αέρια φάση μπορούν κατά προσέγγιση να υπολογιστούν βάσει του νόμου των ιδανικών αερίων. Έτσι για τις μερικές πιέσεις των συστατικών της αέριας φάσης ισχύουν οι εξής σχέσεις:

$$p_{gas,h2} = S_{gas,h2} \frac{R \cdot T}{16} \quad \text{Μερική πίεση υδρογόνου} \quad (4.71)$$

$$p_{gas,ch4} = S_{gas,ch4} \frac{R \cdot T}{64} \quad \text{Μερική πίεση μεθανίου} \quad (4.72)$$

$$p_{gas,co2} = S_{gas,co2} \cdot R \cdot T \quad \text{Μερική πίεση διοξειδίου του άνθρακα} \quad (4.73)$$

όπου:  $p_{gas,i}$  είναι η μερική πίεση του εκάστοτε αερίου (bar)

$S_{gas,i}$  είναι η συγκέντρωση του συστατικού  $i$  στην αέρια φάση ( $gCOD \cdot L^{-1}$ )

$R$  είναι η σταθερά του νόμου των αερίων ( $=8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )

$T$  είναι η θερμοκρασία του αντιδραστήρα (K)



Οι συντελεστές 16 και 64 των παρανομαστών στις Εξισώσεις (4.71) και (4.72) χρησιμεύουν στη μετατροπή των συγκεντρώσεων σε όρους COD από μολαρικές συγκεντρώσεις.

Επιπλέον, στο μοντέλο γίνεται η παραδοχή ότι ο αέριος όγκος στον αντιδραστήρα είναι κορεσμένος σε υδρατμούς. Εφαρμόζεται μάλιστα μια σχέση θερμοκρασιακής εξάρτησης της τάσης ατμών του νερού βασισμένη στην εξίσωση Van't Hoff για τον υπολογισμό της μερικής πίεσης των υδρατμών στην αέρια φάση:

$$p_{\text{gas,H}_2\text{O}} = 0,0313 \exp\left(5290\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad \text{Μερική πίεση υδρατμών} \quad (4.74)$$

Έτσι η πίεση που διαμορφώνεται στον αντιδραστήρα αποτελεί το άθροισμα των μερικών πιέσεων των αερίων που περιέχονται στην αέρια φάση, σύμφωνα με την (4.75):

$$P_{\text{gas}} = p_{\text{gas,h}_2} + p_{\text{gas,ch}_4} + p_{\text{gas,co}_2} + p_{\text{gas,H}_2\text{O}} \quad \text{Συνολική πίεση αερίου όγκου} \quad (4.75)$$

Στο μοντέλο, η παροχή του παραγόμενου βιοαερίου υπολογίζεται ως το σύνολο της μάζας που μεταφέρεται από την υγρή στην αέρια φάση σύμφωνα με την Εξίσωση (4.76), όπου στον παρανομαστή του πρώτου όρου συμπεριλαμβάνεται μια διόρθωση ώστε να μη λαμβάνεται υπόψη η συμμετοχή της υγρασίας στη μερική πίεση των αερίων.

$$q_{\text{gas}} = \frac{R \cdot T}{P_{\text{gas}} - p_{\text{gas,H}_2\text{O}}} V_{\text{liq}} \left( \frac{\rho_{T,\text{h}_2}}{16} + \frac{\rho_{T,\text{ch}_4}}{64} + \rho_{T,\text{co}_2} \right) \quad \begin{array}{l} \text{Συνολική πίεση αερίου} \\ \text{όγκου} \end{array} \quad (4.76)$$

## 5 Το μοντέλο ADM1-SC

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν ορισμένες βελτιώσεις και τροποποιήσεις στο μοντέλο ADM1 της IWA (Batstone et al., 2002). Βασικός στόχος των τροποποιήσεων ήταν να παρέχεται η δυνατότητα προσομοίωσης των διεργασιών αναερόβιας χώνευσης σε συστήματα αντιδραστήρων συνεχούς ροής πλήρους μίξης (CSTR) καθώς και διαλείποντος έργου (SBR) καθώς και η ενσωμάτωση κινητικών εξισώσεων για τη βιοαναγωγή εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο. Το τροποποιημένο μοντέλο θα αναφέρεται εφεξής ως "ADM1-SC".

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η δομή του μοντέλου ADM1-SC που υλοποιήθηκε με έμφαση στις αλλαγές σε σχέση με το πρωτότυπο μοντέλο ADM1, περιγράφονται οι κινητικές απομάκρυνσης χρωμίου που χρησιμοποιήθηκαν και παρουσιάζεται η ανάλυση ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε στο μοντέλο ADM1-SC.

### 5.1 Δομή του μοντέλου ADM1-SC

Για την προσομοίωση των διεργασιών αναερόβιας χώνευσης επιλέχθηκε η εφαρμογή του μοντέλου Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1) της IWA. Τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η επιλογή του συγκεκριμένου μοντέλου είναι πολλά. Αφ'ενός αποτελεί το πληρέστερο και πιο εξελιγμένο μέχρι στιγμής μοντέλο αναερόβιας χώνευσης, αφ'ετέρου έχει αποδειχτεί, μέσα από πλήθος επιστημονικών εφαρμογών κατά την τελευταία δεκαετία, η ικανότητα του να περιγράφει με ακρίβεια τη συμπεριφορά συστημάτων αναερόβιας χώνευσης. Δεν είναι άλλωστε τυχαίο ότι πλήθος εμπορικών πακέτων λογισμικού (όπως BioWin™, EFOR™, GPS-X™, MATLAB/SIMULINK™, SIMBA®, STOAT™, WEST®, JASS) ενσωματώνουν το ADM1 για την προσομοίωση αναερόβιων διεργασιών. Τέλος, έχει αναπτυχθεί με τρόπο που να καθιστά εύκολη την τροποποίησή του και την ενσωμάτωση σε αυτό επιπλέον διεργασιών και συστατικών καθώς και την υλοποίησή του επίπεδο

λογισμικού είτε σε έτοιμο πακέτο λογισμικού είτε με την ανάπτυξη αντίστοιχου κώδικα λογισμικού.

Το μαθηματικό ομοίωμα που αναπτύχθηκε (ADM1-SC), αποτελεί ένα βασικό υπόβαθρο για την περαιτέρω εξέλιξη της μαθηματικής προσομοίωσης των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την βιολογική αναγωγή εξασθενούς χρωμίου σε υδατικά διαλύματα υπό αναερόβιες συνθήκες. Για το σκοπό αυτό έχουν προστεθεί στο πρωτότυπο μοντέλο ADM1 τα συστατικά διαλυτό εξασθενές χρώμιο ( $S_{Cr(VI)}$ ) και διαλυτό τρισθενές χρώμιο ( $S_{Cr(III)}$ ) καθώς και η αντίστοιχη διεργασία αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές.

Επιμέρους τροποποιήσεις επί του πρωτότυπου μοντέλου ADM1 θα επισημαίνονται παρακάτω όπου έγιναν.

## 5.2 Παράμετροι και μεταβλητές

Όπως στο πρωτότυπο μοντέλο ADM1, έτσι και στο παρόν μοντέλο ADM1-SC η κατάσταση του συστήματος περιγράφεται από ένα σύνολο καταστατικών μεταβλητών, ενώ οι ρυθμοί των διεργασιών καθορίζεται από ένα σύνολο παραμέτρων. Οι παράμετροι του συστήματος διακρίνονται σε στοιχειομετρικούς συντελεστές, σταθερές ισορροπίας και κινητικές παραμέτρους. Οι καταστατικές μεταβλητές και οι παράμετροι του συστήματος επεξηγούνται στους πίνακες που ακολουθούν ενώ το σύνολο των παραμέτρων, μεταβλητών και σταθερών που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο, μαζί με προτεινόμενες τιμές τους κατά τους Batstone et al., παρουσιάζονται στους Πίνακες 0.1, 0.2 και 0.3 του Παραρτήματος Α.

Πίνακας 5.1. Στοιχειομετρικές παράμετροι στο ADM1-SC

Σύμβολο	Μέγεθος	Μονάδες
$C_i$	Περιεκτικότητα συστατικού $i$ σε άνθρακα	$\text{molC}\cdot\text{gCOD}^{-1}$
$N_i$	Περιεκτικότητα συστατικού $i$ σε άζωτο	$\text{molN}\cdot\text{gCOD}^{-1}$
$\nu_{i,j}$	Συντελεστής ρυθμού για το συστατικό $i$ και για τη διεργασία $j$	$\text{gCODL}^{-1}$
$f_{\text{προϊόν,υπόστρωμα}}$	Συντελεστής μετατροπής προϊόντος από υπόστρωμα	$\text{gCOD}\cdot\text{gCOD}^{-1}$

Πίνακας 5.2. Συντελεστές ισορροπίας στο ADM1.

Σύμβολο	Μέγεθος	Μονάδες
$K_{a,οξέος}$	Σταθερά ισορροπίας οξέων-βάσεων	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$K_H$	Συντελεστής νόμου του Henry	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$
$pK_a$	$-\log_{10}[K_a]$	
R	Σταθερά νόμου των αερίων	$\text{bar} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\Delta G$	Ελεύθερη ενέργεια Gibbs	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Πίνακας 5.3. Κινητικές παράμετροι και ρυθμοί στο ADM1.

Σύμβολο	Μέγεθος	Μονάδες
$k_{A/Bi}$	Κινητική παράμετρος ζευγαριού οξέος-βάσης	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
$k_{dec}$	Σταθερά ρυθμού φθοράς βιομάζας	$\text{d}^{-1}$
$I_{αναχαιτιστής,διεργασία}$	Συνάρτηση αναχαιτίτισης	
$k_{διεργασία}$	Σταθερά ρυθμού (υδρόλυσης)	$\text{d}^{-1}$
$k_{La}$	Συντελεστής μεταφοράς μάζας μεταξύ υγρού-αερίου	$\text{d}^{-1}$
$K_{I,αναχαιτιστής,υπόστρωμα}$	Συγκέντρωση ημι-αναχαιτίτισης	$\text{gCOD} \cdot \text{L}^{-1}$
$k_{m,διεργασία}$	Μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης	$\text{gCOD}_S \cdot \text{gCOD}_X^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
$K_S,διεργασία$	Συγκέντρωση ημι-κορεσμού	$\text{COD}_S \cdot \text{L}^{-1}$
$\rho_j$	Ρυθμός της διεργασίας j	$\text{gCOD}_S \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
$Y_{υπόστρωμα}$	Συντελεστής παραγωγής βιομάζας από υπόστρωμα	$\text{gCOD}_X \cdot \text{gCOD}_S^{-1}$
$\mu_{max}$	Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης (Monod)	$\text{d}^{-1}$

Πίνακας 5.4. Καταστατικές μεταβλητές στο ADM1.

Σύμβολο	Μέγεθος	Μονάδες
pH	$-\log_{10}[\text{H}^+]$	
$p_{\text{gas},i}$	Μερική πίεση αερίου i	bar
$P_{\text{gas}}$	Συνολική πίεση βιοαερίου	bar
$S_i$	Συγκέντρωση διαλυτού συστατικού i	$\text{gCOD}\cdot\text{L}^{-1}$
$X_i$	Συγκέντρωση σωματιδιακού συστατικού i	$\text{gCOD}\cdot\text{L}^{-1}$
T	Θερμοκρασία	K
V	Όγκος	$\text{L}^{-1}$

### 5.3 Μονάδες

Όσον αφορά στις καταστατικές μεταβλητές, στο μοντέλο ADM1-SC όλα τα διαλυτά και σωματιδιακά συστατικά εκφράζονται σε όρους συγκεντρώσεων COD ( $\text{gCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ ) με εξαίρεση αυτά που δε διαθέτουν COD (ανόργανος άνθρακας και άζωτο), τα ιόντα που εκφράζονται σε όρους μοριακών συγκεντρώσεων ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) και το διαλυτό χρώμιο στην εξασθενή και τρισθενή του μορφή που εκφράζονται σε όρους συγκέντρωσης ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Οι μονάδες όλων των μεταβλητών και παραμέτρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.5.

Πίνακας 5.5. Μονάδες μέτρησης στο ADM1.

Μέγεθος	Μονάδες
Συγκέντρωση	$\text{gCOD}\cdot\text{L}^{-1}$
Συγκέντρωση (ανόργανος άνθρακας)	$\text{kmolC}\cdot\text{L}^{-1}$
Συγκέντρωση (ανόργανο άζωτο)	$\text{kmolN}\cdot\text{L}^{-1}$
Συγκέντρωση (στερεά)	$\text{gSS}\cdot\text{L}^{-1}$
Συγκέντρωση (χρώμιο)	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Πίεση	bar
Θερμοκρασία	K
Απόσταση	m
Όγκος	L
Ενέργεια	J
Χρόνος	d

## 5.4 Κλασματοποίηση υποστρώματος και μετατροπή μονάδων

Για τον χαρακτηρισμό του υποστρώματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν 26 καταστατικές μεταβλητές ( $i = 1-26$ ). Όπως αναφέρθηκε, οι καταστατικές μεταβλητές του μοντέλου που περιγράφουν τις συγκεντρώσεις των διαφόρων συστατικών εκφράζονται σε όρους συγκέντρωσης COD ( $\text{gCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Ωστόσο στην πράξη, είναι αφενός δύσκολος και χρονοβόρος ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των συστατικών αυτών στα λύματα, αφετέρου εμφανίζεται συχνά η δυσκολία αντιστοίχισης των συνήθων πρωτογενών μετρήσεων χαρακτηρισμού των λυμάτων (π.χ. BOD, COD, TOC, TN, TS) με τις καταστατικές μεταβλητές του μοντέλου με τρόπο που να γίνεται ορθή κλασματοποίηση των λυμάτων. Μια θεμελιώδης προσέγγιση προς αυτή την κατεύθυνση γίνεται από τους Norpens et al. (2009) και Girault et al. (2012).

Ένα άλλο ζήτημα που προκύπτει από την κατά σύμβαση μέτρηση των συγκεντρώσεων ορισμένων συστατικών σε όρους COD, είναι η αδυναμία προσδιορισμού σημαντικών μεγεθών του συστήματος όπως η συγκέντρωση πτητικών στερεών σε  $\text{gVS}\cdot\text{L}^{-1}$  και ολικών στερεών σε  $\text{gSS}\cdot\text{L}^{-1}$ . Προς αυτή την κατεύθυνση γίνεται παρακάτω μια προσπάθεια αντιστοίχισης των τιμών COD των διαφόρων συστατικών του μοντέλου με τις αντίστοιχες τιμές σε όρους μάζας, βάσει της στοιχειακής τους σύνθεσης ( $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$ ). Ένας υπολογισμός της θεωρητικής τιμής του COD ανά μονάδα μάζας των οργανικών ενώσεων από τη στοιχειακή τους σύνθεση μπορεί να γίνει βάσει της ακόλουθης σχέσης (Koch et al., 2010):

$$\text{ThOD} = \frac{16(2a + 0.5(b - 3d) - c)}{12a + b + 16c + 14d} \left( \frac{\text{gO}_2}{\text{gC}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d} \right) \quad (5.1)$$

### 5.4.1 Υδατάνθρακες ( $\text{X}_{\text{ch}}$ )

Το συστατικό  $\text{X}_{\text{ch}}$  αναφέρεται σε υδατάνθρακες και συγκεκριμένα σε πολυσακχαρίτες. Ο χημικός τύπος των πολυσακχαριτών είναι  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ . Επομένως βάσει της εξίσωσης (5.1) το COD ανά μονάδα μάζας των πολυσακχαριτών προκύπτει ίσο με  $\text{ThODX}_{\text{ch}} = 1,07 \text{ gO}_2/\text{gVS}$ .

#### 5.4.2 Πρωτεΐνες ( $X_{pr}$ )

Όσον αφορά στις πρωτεΐνες, μια τυπική στοιχειακή σύνθεση είναι  $C_5H_7O_2N$  σύμφωνα με τους Angelidaki and Sanders (2004). Επομένως βάσει της εξίσωσης (5.1) το COD ανά μονάδα μάζας των πρωτεϊνών προκύπτει ίσο με  $ThODX_{pr} = 1,42 \text{ gO}_2/\text{gVS}$ .

#### 5.4.3 Λιπίδια ( $X_{li}$ )

Όσον αφορά στα λιπίδια, μια τυπική στοιχειακή σύνθεση είναι  $C_{57}H_{104}O_6$  σύμφωνα με τους Angelidaki and Sanders (2004). Επομένως βάσει της εξίσωσης (5.1) το COD ανά μονάδα μάζας των λιπιδίων προκύπτει ίσο με  $ThODX_{li} = 2,9 \text{ gO}_2/\text{gVS}$ .

#### 5.4.4 Βιομάζα ( $X_{su}$ , $X_{aa}$ , $X_{fa}$ , $X_{c4}$ , $X_{pro}$ , $X_{ac}$ και $X_{h2}$ )

Για την τυπική στοιχειακή σύνθεση της βιομάζας οι Hoover and Porges (1952) πρότειναν την  $C_5H_7O_2N$  που είναι γενικά αποδεκτή και συναντάται ευρέως στη βιβλιογραφία. Επομένως βάσει της εξίσωσης (5.1) το COD ανά μονάδα μάζας της βιομάζας προκύπτει ίσο με  $ThODX_{biom} = 1,42 \text{ gO}_2/\text{gVS}$ .

#### 5.4.5 Σωματιδιακά αδρανή ( $X_I$ )

Το COD ανά μονάδα μάζας των σωματιδιακών αδρανών αποτελεί ευρέως μεταβλητή παράμετρο. Οι Takacs and Vanrolleghem (2006) προσδιόρισαν για τα δεδομένα της μελέτης τους τη στοιχειακή τους σύνθεση ως  $C_{1,9}H_{2,39}O$  με τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης. Στο παρόν μοντέλο, ελλείψει πειραματικών μετρήσεων, χρησιμοποιείται η παραπάνω σύνθεση. Το COD των σωματιδιακών αδρανών βάσει της συγκεκριμένης στοιχειακής σύνθεσης προκύπτει ίσο με  $ThODX_I = 1,55 \text{ gO}_2/\text{gSS}$ . Η ίδια στοιχειακή σύνθεση κατά παραδοχή θεωρείται ότι ισχύει και για τα διαλυτά αδρανή ( $S_I$ ).

#### 5.4.6 Σύνθετα σωματιδιακά στερεά ( $X_c$ )

Το COD ανά μονάδα μάζας των σύνθετων σωματιδιακών στερεών αποτελεί επίσης ευρέως μεταβλητή παράμετρο. Η υδρόλυση των σύνθετων σωματιδιακών στερεών οδηγεί στην παραγωγή υδατανθράκων, πρωτεϊνών, λιπιδίων, σωματιδιακών και διαλυτών αδρανών.

Μέσω των παραμέτρων κλασματοποίησης  $f_{i,x_c}$ , γνωρίζοντας το COD ανά μονάδα μάζας των προϊόντων της υδρόλυσης μπορεί να υπολογιστεί το COD ανά μονάδα μάζας που αποτελεί το COD των σύνθετων σωματιδιακών στερεών ως εξής:

$$\text{ThOD}_{X_c} = f_{ch,x_c} \cdot \text{ThOD}_{X_{ch}} + f_{pr,x_c} \cdot \text{ThOD}_{X_{pr}} + f_{li,x_c} \cdot \text{ThOD}_{X_{li}} + f_{xl,x_c} \cdot \text{ThOD}_{X_l} + f_{sl,x_c} \cdot \text{ThOD}_{S_l} \quad (5.2)$$

Ο υπολογισμός του θεωρητικού COD του οργανικού (βιοδιασπάσιμου) κλάσματος των  $X_c$  που οδηγούν στην παραγωγή πτητικών στερεών γίνεται ως εξής:

$$\text{ThOD}_{X_{c(vs)}} = \frac{f_{ch,x_c}}{f_{ch,x_c} + f_{pr,x_c} + f_{li,x_c}} \cdot \text{ThOD}_{X_{ch}} + \frac{f_{pr,x_c}}{f_{ch,x_c} + f_{pr,x_c} + f_{li,x_c}} \cdot \text{ThOD}_{X_{pr}} + \frac{f_{li,x_c}}{f_{ch,x_c} + f_{pr,x_c} + f_{li,x_c}} \cdot \text{ThOD}_{X_{li}} \quad (5.3)$$

Χρησιμοποιώντας εδώ ενδεικτικά τις τιμές των παραμέτρων κλασματοποίησης  $f_{i,x_c}$  που προτείνονται από τους Batstone et al. (2002), το COD ανά μονάδα μάζας των σύνθετων σωματιδιακών στερεών προκύπτει ίσο με  $\text{ThOD}_{X_c} = 1,70 \text{ gO}_2/\text{gSS}$  συμπεριλαμβάνοντας τα αδρανή συστατικά τους ή ίσο με  $\text{ThOD}_{X_{c(vs)}} = 1,73 \text{ gO}_2/\text{gVS}$  σε όρους πτητικών στερεών.

#### 5.4.7 Υπολογισμός VSS και TSS σε $\text{gSS} \cdot \text{L}^{-1}$

Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των ολικών και πτητικών στερεών σε όρους  $\text{gSS} \cdot \text{L}^{-1}$  χρησιμοποιούνται οι υπολογισμένες τιμές COD ανά μονάδα μάζας για τα σωματιδιακά συστατικά του μοντέλου. Συγκεκριμένα, τα ολικά στερεά του συστήματος υπολογίζονται από τη σχέση:

$$\text{TSS} = \frac{1}{\text{ThOD}_{X_{ch}}} X_{ch} + \frac{1}{\text{ThOD}_{X_{pr}}} X_{pr} + \frac{1}{\text{ThOD}_{X_{li}}} X_{li} + \frac{1}{\text{ThOD}_{X_{biom}}} X_{biom} + \frac{1}{\text{ThOD}_{X_c}} X_c + \frac{1}{\text{ThOD}_{X_l}} X_l \quad (5.4)$$

όπου: TSS είναι η συγκέντρωση των ολικών στερεών ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Αντίστοιχα γίνεται ο υπολογισμός των VSS, με τη διαφορά ότι στη περίπτωση αυτή αγνοούνται τα σωματιδιακά αδρανή καθώς και το αδρανές κλάσμα των σύνθετων σωματιδιακών στερεών. Ισχύει δηλαδή η σχέση:



$$VSS = \frac{1}{ThOD_{X_{ch}}} X_{ch} + \frac{1}{ThOD_{X_{pr}}} X_{pr} + \frac{1}{ThOD_{X_{li}}} X_{li} + \frac{1}{ThOD_{X_{biom}}} X_{biom} + \frac{1}{ThOD_{X_{c(s)}}} X_c \quad (5.5)$$

## 5.5 Βιολογικές διεργασίες του μοντέλου ADM1-SC

Όπως προαναφέρθηκε, στο πρωτότυπο μοντέλο έχουν προστεθεί δύο επιπλέον συστατικά, το διαλυτό εξασθενές χρώμιο ( $S_{Cr(VI)}$ ) και το διαλυτό τρισθενές χρώμιο ( $S_{Cr(III)}$ ) καθώς και η αντίστοιχη διεργασία αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές. Σε επίπεδο κινητικών εξισώσεων και συντελεστών ρυθμού κινητικών εξισώσεων όσον αφορά στα υπόλοιπα συστατικά του μοντέλου δεν έχουν γίνει τροποποιήσεις. Οι Πίνακες τύπου Petersen για το μοντέλο ADM1-SC όπως διαμορφώνονται με τις προσθήκες που έγιναν παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακες 5.6 και 5.7):

Πίνακας 5.6. Συντελεστές βιοχημικών ρυθμών ( $v_{i,j}$ ) και κινητικές εξισώσεις ( $\rho_j$ ) για τα διαλυτά συστατικά ( $i = 1-12; j = 1-20$ ).

Συστατικό →	i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ρυθμός
j	Διεργασία ↓	$S_{su}$	$S_{aa}$	$S_{fa}$	$S_{va}$	$S_{bu}$	$S_{pro}$	$S_{ac}$	$S_{h2}$	$S_{ch4}$	$S_{ic}$	$S_{in}$	$S_i$	( $\rho_j$ , $gCOD \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ )
1	Αποσύνθεση										$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$N_{xc} \cdot f_{sl,xc} \cdot N_i - f_{sl,xc} \cdot N_i - f_{pr,xc} \cdot N_{aa}$	$f_{sl,xc}$	$k_{ds} X_c$
2	Υδρόλυση Υδατανθράκων	1									$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$			$k_{hyd,ch} X_{ch}$
3	Υδρόλυση Αμινοξέων		1								$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$			$k_{hyd,pr} X_{pr}$
4	Υδρόλυση Λιπιδίων	$1-f_{fa,li}$		$f_{fa,li}$							$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$			$k_{hyd,li} X_{li}$
5	Κατανάλωση Σακχάρων	-1				$(1-Y_{su}) f_{bu,su}$	$(1-Y_{su}) f_{pro,su}$	$(1-Y_{su}) f_{ac,su}$	$(1-Y_{su}) f_{h2,su}$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$-Y_{su} N_{bac}$		$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_1$
6	Κατανάλωση Αμινοξέων		-1		$(1-Y_{aa}) f_{va,aa}$	$(1-Y_{aa}) f_{bu,aa}$	$(1-Y_{aa}) f_{pro,aa}$	$(1-Y_{aa}) f_{ac,aa}$	$(1-Y_{aa}) f_{h2,aa}$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$N_{aa} - Y_{aa} N_{bac}$		$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7	Κατανάλωση LCFA			-1				$(1-Y_{fa}) 0,7$	$(1-Y_{fa}) 0,3$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$-Y_{fa} N_{bac}$		$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8	Κατανάλωση Βαλερικού				-1		$(1-Y_{c4}) 0,54$	$(1-Y_{c4}) 0,31$	$(1-Y_{c4}) 0,15$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$-Y_{c4} N_{bac}$		$k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_s + S_{va}} X_{c4} \frac{S_{va}}{S_{bu} + S_{va} + 10^{-6}} I_2$
9	Κατανάλωση Βουτυρικού					-1		$(1-Y_{c4}) 0,8$	$(1-Y_{c4}) 0,2$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$-Y_{c4} N_{bac}$		$k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_s + S_{bu}} X_{c4} \frac{S_{bu}}{S_{va} + S_{bu} + 10^{-6}} I_2$
10	Κατανάλωση Προπιονικού						-1	$(1-Y_{pro}) 0,57$	$(1-Y_{pro}) 0,43$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$-Y_{pro} N_{bac}$		$k_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11	Κατανάλωση Οξικού							-1		$1-Y_{ac}$	$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$-Y_{ac} N_{bac}$		$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12	Κατανάλωση Υδρογόνου								-1	$1-Y_{h2}$	$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$-Y_{h2} N_{bac}$		$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} I_1$
13	Φθορά $X_{su}$										$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$N_{bac} - N_{xc}$		$k_{dec,su} X_{su}$
14	Φθορά $X_{aa}$										$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$N_{bac} - N_{xc}$		$k_{dec,aa} X_{aa}$
15	Φθορά $X_{fa}$										$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$N_{bac} - N_{xc}$		$k_{dec,fa} X_{fa}$
16	Φθορά $X_{c4}$										$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$N_{bac} - N_{xc}$		$k_{dec,c4} X_{c4}$
17	Φθορά $X_{pro}$										$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$N_{bac} - N_{xc}$		$k_{dec,pro} X_{pro}$
18	Φθορά $X_{ac}$										$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$N_{bac} - N_{xc}$		$k_{dec,ac} X_{ac}$
19	Φθορά $X_{h2}$										$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$N_{bac} - N_{xc}$		$k_{dec,h2} X_{h2}$
20	Αναγωγή Cr(VI)										$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$			$k_{cr} X_{biom}$

Πίνακας 5.7. Συντελεστές βιοχημικών ρυθμών ( $\nu_{i,j}$ ) και κινητικές εξισώσεις ( $\rho_j$ ) για τα σωματιδιακά συστατικά και τα συστατικά Cr(VI) και Cr(III) ( $i = 13-27; j = 1-20$ ).

Συστατικό →	i	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	Ρυθμός
j	Διεργασία ↓	$X_c$	$X_{ch}$	$X_{pr}$	$X_{li}$	$X_{su}$	$X_{aa}$	$X_{fa}$	$X_{c4}$	$X_{pro}$	$X_{ac}$	$X_{h2}$	$X_l$	$S_{Cr(VI)}$	$S_{Cr(III)}$	$X_{Cr(III)}$	$(\rho_j, \text{gCOD} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$
1	Αποσύνθεση	-1	$f_{ch,xc}$	$f_{pr,xc}$	$f_{li,xc}$								$f_{xl,xc}$				$k_{dec} X_c$
2	Υδρόλυση Υδατανθράκων		-1														$k_{hyd,ch} X_{ch}$
3	Υδρόλυση Αμινοξέων			-1													$k_{hyd,pr} X_{pr}$
4	Υδρόλυση Λιπιδίων				-1												$k_{hyd,li} X_{li}$
5	Κατανάλωση Σακχάρων					$Y_{su}$											$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_s + S_{su}} X_{su} I_1$
6	Κατανάλωση Αμινοξέων						$Y_{aa}$										$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_s + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7	Κατανάλωση LCFA							$Y_{fa}$									$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8	Κατανάλωση Βαλερικού								$Y_{c4}$								$k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_s + S_{va}} X_{c4} \frac{S_{va}}{S_{bu} + S_{va} + 10^{-6}}$
9	Κατανάλωση Βουτυρικού								$Y_{c4}$								$k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_s + S_{bu}} X_{c4} \frac{S_{bu}}{S_{va} + S_{bu} + 10^{-6}}$
10	Κατανάλωση Προπιονικού									$Y_{pro}$							$k_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_s + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11	Κατανάλωση Οξικού										$Y_{ac}$						$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12	Κατανάλωση Υδρογόνου											$Y_{h2}$					$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} I_1$
13	Φθορά $X_{su}$	1				-1											$k_{dec,su} X_{su}$
14	Φθορά $X_{aa}$	1					-1										$k_{dec,aa} X_{aa}$
15	Φθορά $X_{fa}$	1						-1									$k_{dec,fa} X_{fa}$
16	Φθορά $X_{c4}$	1							-1								$k_{dec,c4} X_{c4}$
17	Φθορά $X_{pro}$	1								-1							$k_{dec,pro} X_{pro}$
18	Φθορά $X_{ac}$	1									-1						$k_{dec,ac} X_{ac}$
19	Φθορά $X_{h2}$	1										-1					$k_{dec,h2} X_{h2}$
20	Αναγωγή Cr(VI)													-1	$f_{scr3,cr6}$	$f_{xcr3,cr6}$	$k_{cr} X_{biom}$

### 5.5.1 Κινητικές εξισώσεις βιοχημικών διεργασιών

Οι κινητικές εξισώσεις για τις βασικές βιολογικές διεργασίες του μοντέλου παραμένουν ίδιες σε σχέση με το μοντέλο ADM1, με μοναδική προσθήκη την κινητική εξίσωση της διεργασίας  $j = 20$ , δηλαδή της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Το σύνολο των κινητικών εξισώσεων των βιοχημικών διεργασιών παρατίθεται συνοπτικά παρακάτω:

$$\rho_1 = k_{\text{dis}} X_c \quad \text{Αποσύνθεση} \quad (5.6)$$

$$\rho_2 = k_{\text{hyd,ch}} X_{\text{ch}} \quad \text{Υδρόλυση υδατανθράκων} \quad (5.7)$$

$$\rho_3 = k_{\text{hyd,pr}} X_{\text{pr}} \quad \text{Υδρόλυση πρωτεϊνών} \quad (5.8)$$

$$\rho_4 = k_{\text{hyd,li}} X_{\text{li}} \quad \text{Υδρόλυση λιπιδίων} \quad (5.9)$$

$$\rho_5 = k_{\text{m,su}} \frac{S_{\text{su}}}{K_s + S_{\text{su}}} X_{\text{su}} I_1 \quad \text{Οξεοπαραγωγή από σάκχαρα} \quad (5.10)$$

$$\rho_6 = k_{\text{m,aa}} \frac{S_{\text{aa}}}{K_s + S_{\text{aa}}} X_{\text{aa}} I_1 \quad \text{Οξεοπαραγωγή από αμινοξέα} \quad (5.11)$$

$$\rho_7 = k_{\text{m,fa}} \frac{S_{\text{fa}}}{K_s + S_{\text{fa}}} X_{\text{fa}} I_2 \quad \text{Οξικοπαραγωγή από LCFAs} \quad (5.12)$$

$$\rho_8 = k_{\text{m,c4}} \frac{S_{\text{va}}}{K_s + S_{\text{va}}} X_{\text{c4}} \frac{S_{\text{va}}}{S_{\text{bu}} + S_{\text{va}} + 10^{-6}} I_2 \quad \text{Οξικοπαραγωγή από βαλερικό οξύ} \quad (5.13)$$

$$\rho_9 = k_{\text{m,c4}} \frac{S_{\text{bu}}}{K_s + S_{\text{bu}}} X_{\text{c4}} \frac{S_{\text{bu}}}{S_{\text{va}} + S_{\text{bu}} + 10^{-6}} I_2 \quad \text{Οξικοπαραγωγή από βουτυρικό οξύ} \quad (5.14)$$

$$\rho_{10} = k_{\text{m,pro}} \frac{S_{\text{pro}}}{K_s + S_{\text{pro}}} X_{\text{pro}} I_2 \quad \text{Οξεοπαραγωγή από προπιονικό οξύ} \quad (5.15)$$

$$\rho_{11} = k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_3 \quad \text{Οξικοτροφική μεθανοπαραγωγή} \quad (5.16)$$

$$\rho_{12} = k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} I_1 \quad \text{Υδρογονοτροφική μεθανοπαραγωγή} \quad (5.17)$$

$$\rho_{13} = k_{dec,su} X_{su} \quad \text{Φθορά οξεοπαραγωγών (από σάκχαρα)} \quad (5.18)$$

$$\rho_{14} = k_{dec,aa} X_{aa} \quad \text{Φθορά οξεοπαραγωγών (από αμινοξέα)} \quad (5.19)$$

$$\rho_{15} = k_{dec,fa} X_{fa} \quad \text{Φθορά οξικοπαραγωγών (από LCFAs)} \quad (5.20)$$

$$\rho_{16} = k_{dec,c4} X_{c4} \quad \text{Φθορά οξικοπαραγωγών (από βαλερικό και βουτυρικό οξύ)} \quad (5.21)$$

$$\rho_{17} = k_{dec,pro} X_{pro} \quad \text{Φθορά οξικοπαραγωγών (από προπιονικό οξύ)} \quad (5.22)$$

$$\rho_{18} = k_{dec,ac} X_{ac} \quad \text{Φθορά μεθανοπαραγωγών (από οξικό οξύ)} \quad (5.23)$$

$$\rho_{19} = k_{dec,h2} X_{h2} \quad \text{Φθορά μεθανοπαραγωγών (από υδρογόνο)} \quad (5.24)$$

$$\rho_{20} = k_{cr} \cdot VSS \quad \text{Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου (μg·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>)} \quad (5.25)$$

Αναλυτικά οι όροι  $I_1$ ,  $I_2$  και  $I_3$  παρουσιάζονται στις Εξισώσεις (5.32), (5.33) και (5.34) ενώ ο όρος αναχαίτισης λόγω ανταγωνισμού υποστρώματος στις Εξισώσεις (5.13) και (5.14) έχει τροποποιηθεί σε σχέση με τις αντίστοιχες Εξισώσεις (4.8) και (4.9) του μοντέλου ADM1 για την αποφυγή αριθμητικών προβλημάτων σε περίπτωση μηδενικών συγκεντρώσεων των συστατικών  $S_{va}$  και  $S_{bu}$ .

## 5.5.2 Αναχαίτιση

Η συνάρτηση προσδιορισμού της παραμέτρου αναχαίτισης  $I_{pH_j}$  που προτείνεται στο μοντέλο ADM1 για αναχαίτιση μονάχα λόγω χαμηλών τιμών pH (βλ. Εξίσωση (4.22)) είναι ασυνεχής και σε ένα δύσκαμπτο μοντέλο όπως το ADM1 μπορεί να επιφέρει αριθμητική αστάθεια κατά τους υπολογισμούς. Γι'αυτό το λόγο είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθεί στη θέση της κάποια συνεχής συνάρτηση για τον προσδιορισμό της παραμέτρου αναχαίτισης  $I_{pH_j}$  (Rosen and Jeppson, 2006).

Στο μοντέλο ADM1-SC εφαρμόστηκε για προσδιορισμό της παραμέτρου αναχαίτισης  $I_{pH_j}$  η ακόλουθη συνάρτηση:

$$I_{pH_j} = \frac{K_{pH_j}^{n_j}}{S_{H^+}^{n_j} + K_{pH_j}^{n_j}} \quad (5.26)$$

όπου:

$$K_{pH_j} = 10^{\frac{pH_{LL,j} + pH_{UL,j}}{2}} \quad (5.27)$$

και

$$n_j = \frac{3}{pH_{UL,j} - pH_{LL,j}} \quad (5.28)$$

Οι υπόλοιπες παράμετροι αναχαίτισης υπολογίζονται όπως και στο μοντέλο ADM1, δηλαδή βάσει των Εξισώσεων:

$$I_{h2_j} = \frac{1}{1 + K_{I,h2_j}/S_{h2}} \quad \begin{array}{l} \text{Μη ανταγωνιστική αναχαίτιση} \\ \text{λόγω υδρογόνου} \end{array} \quad (5.29)$$

$$I_{NH_3} = \frac{1}{1 + K_{I,NH_3}/S_{NH_3}} \quad \begin{array}{l} \text{Μη ανταγωνιστική αναχαίτιση} \\ \text{λόγω αμμωνίας} \end{array} \quad (5.30)$$

$$I_{IN} = \frac{1}{1 + K_{IN}/S_{IN}} \quad \begin{array}{l} \text{Αναχαίτιση λόγω περιορισμένου} \\ \text{ανόργανου αζώτου} \end{array} \quad (5.31)$$

$$I_1 = I_{pH_j} \cdot I_{IN} \quad (5.32)$$

$$I_2 = I_{pH_j} \cdot I_{IN} \cdot I_{h2_j} \quad (5.33)$$

$$I_3 = I_{pH_j} \cdot I_{IN} \cdot I_{NH_3} \quad (5.34)$$

### 5.5.3 Επίδραση της θερμοκρασίας

Στο παρόν μοντέλο δεν έχουν ενσωματωθεί συναρτήσεις που να περιγράφουν τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των κινητικών παραμέτρων των μικροοργανισμών. Για το λόγο αυτό, οι απαραίτητες κινητικές παράμετροι του μοντέλου θα πρέπει να προσδιορίζονται πειραματικά ή από τη βιβλιογραφία, λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση που έχει η θερμοκρασία σε αυτές. Στο παράρτημα του εγχειριδίου του μοντέλου ADM1 (Batstone et al., 2002) παρατίθενται πίνακες με προτεινόμενες ή πειραματικά προσδιορισμένες τιμές για τις διάφορες παραμέτρους του μοντέλου. Η διαδικασία προσδιορισμού και επιλογής των κατάλληλων τιμών για τις διάφορες παραμέτρους του μοντέλου μπορεί να διευκολυνθεί από την εκτέλεση ανάλυσης ευαισθησίας του μοντέλου όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 5.12.

Εντούτοις, για το φαινόμενο της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου έχουν γίνει κατάλληλα πειράματα σε διάφορες θερμοκρασίες μεταξύ 12 και 32 °C από την Νύκταρη (2012), κατά τα οποία προσδιορίστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό αναγωγής εξασθενούς χρωμίου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών, η ειδική σταθερά ρυθμού της αντίδρασης αναγωγής εξασθενούς χρωμίου ακολουθεί μια καμπύλη θερμοκρασιακής εξάρτησης τύπου Arrhenius σύμφωνα με την σχέση:

$$K_{Cr}(T) = 3012 \cdot 1,067^{(T-20)} \quad \text{Θερμοκρασιακή εξάρτηση της } K_{Cr} \quad (5.35)$$

όπου:  $K_{Cr}$  είναι η ειδική σταθερά ρυθμού της αντίδρασης ( $\mu\text{gCr(VI)} / \text{g VSS} / \text{d}$ ) (βλ. Εξίσωση (5.37))

$T$  είναι η θερμοκρασία (°C)

Η Εξίσωση (5.35) έχει ενσωματωθεί στο μοντέλο, επομένως η θερμοκρασία λαμβάνεται υπόψη στον προσδιορισμό του ρυθμού αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου.

Σε επίπεδο φυσικοχημικών διεργασιών, στο παρόν μοντέλο όπως και στο ADM1 εφαρμόζονται εξισώσεις Van't Hoff για τον προσδιορισμό της θερμοκρασιακής εξάρτησης των σταθερών ισορροπίας αντιδράσεων ιοντισμού ( $K_{a,i}$ ) και των σταθερών Henry ( $K_{H,i}$ ) (βλ. Κεφάλαιο 4.4.4).

#### 5.5.4 Ισοζύγιο άνθρακα και αζώτου

Το ισοζύγιο άνθρακα και αζώτου, κατά τον τρόπο με τον οποίο έχει υλοποιηθεί στο ADM1 δεν εξασφαλίζει τη διατήρηση άνθρακα και αζώτου στο σύστημα. Πιο συγκεκριμένα, για την περίπτωση του άνθρακα, στο ADM1 η διατήρηση του ισοζυγίου επιχειρείται μέσω της χρήσης ενός συντελεστή  $v_{IC}$  που σύμφωνα με την Εξίσωση (4.31) συγκεντρώνει τυχόν πλεονάσματα ή ελλείμματα άνθρακα από τις βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα, και τα αποδίδει σε ανόργανο άνθρακα. Ωστόσο, όπως φαίνεται και από τους Πίνακες Petersen του μοντέλου ADM1 (Πίνακες 4.6 και 4.7) ο συντελεστής ανόργανου άνθρακα εφαρμόζεται μόνο για τις διεργασίες κατανάλωσης σακχάρων, αμινοξέων, προπιονικού και οξικού οξέος και υδρογόνου ( $j = 5,6,10,11,12$ ) ενώ παραλείπονται οι υπόλοιπες διεργασίες του μοντέλου ( $j = 1-4,7,8,9,13-19$ ). Όπως αναγνωρίζουν και οι Batstone et al., 2002, αυτό μπορεί να οδηγήσει σε λάθη στο ισοζύγιο άνθρακα καθώς δεν εξετάζεται μοίρα του άνθρακα στις διεργασίες που παραλείπονται. Όπως προτείνεται από τους Rosen and Jeppson (2006), στο παρόν μοντέλο εφαρμόζεται ο συντελεστής  $v_{i,j}$  για όλα τα συστατικά ( $i = 1-26$ ) και όλες τις βιοχημικές διεργασίες του μοντέλου ( $j = 1-20$ ), όπως φαίνεται και στους Πίνακες Petersen του μοντέλου ADM1-SC (5.6 και 5.7), κάτι που εξασφαλίζει το ισοζύγιο του άνθρακα στο σύστημα συνολικά. Έτσι, στο παρόν μοντέλο ο συντελεστής  $v_{i,j}$  είναι:

$$v_{IC,j} = - \sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,j} \quad \text{Συντελεστής ανόργανου άνθρακα} \quad (5.36)$$

όπου:  $C_i$  είναι η μοριακή κατά βάρος συγκέντρωση σε άνθρακα του συστατικού  $i$  ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) (βλ. Πίνακας 0.1)

$v_{i,j}$  είναι ο συντελεστής ρυθμού για το συστατικό  $i$  και τη διεργασία  $j$  (βλ. Πίνακες 5.6 και 5.7)

Αντίστοιχο πρόβλημα παρατηρείται κατά το ισοζύγιο αζώτου στο μοντέλο ADM1. Όπως παρατηρούν οι Rosen and Jeppson (2006), στο μοντέλο ADM1 δε λαμβάνεται υπόψη η ανταλλαγή αζώτου μεταξύ των συστατικών του συστήματος κατά τη φθορά της βιομάζας προς σύνθετα σωματιδιακά στερεά ή και κατά την αποσύνθεση αυτών προς υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια.



Όσον αφορά στη φθορά της βιομάζας, προτείνεται η χρήση του στοιχειομετρικού συντελεστή  $v_{IN,j} = (N_{bac} - N_{xc})$  για  $j = 13-19$  στους Πίνακες Petersen του μοντέλου (Πίνακες 5.6 και 5.7), δηλαδή για όλες τις διεργασίες φθοράς των διαφόρων ειδών μικροοργανισμών.

Όσον αφορά στην αποσύνθεση των σύνθετων σωματιδιακών στερεών, προτείνεται η χρήση του στοιχειομετρικού συντελεστή  $v_{IN,1} = (N_{xc} - f_{XI,Xc} \cdot N_I - f_{SI,Xc} \cdot N_I - f_{Pr,Xc} \cdot N_{aa})$  στους Πίνακες Petersen του μοντέλου (Πίνακες 5.6 και 5.7).

Οι υπόλοιποι στοιχειομετρικοί συντελεστές  $v_{IN,j}$  για  $j = 5-12$  παραμένουν ίδιοι όπως στο μοντέλο ADM1 (βλ. Εξίσωση (4.32)).

## 5.6 Φυσικοχημικές διεργασίες του μοντέλου ADM1-SC

### 5.6.1.1 Διεργασίες υγρής φάσης

Όπως και στο μοντέλο ADM1, έτσι και το παρόν μοντέλο, στα πλαίσια των διεργασιών υγρής φάσης προσομοιώνεται το σύστημα των αντιδράσεων διάστασης των οξέων και βάσεων του συστήματος. Στην παράγραφο 4.4.1 έγινε μια περιγραφή των δύο μεθόδων που προτείνονται από τους Batstone et al. (2002) για την επίλυση αυτού του συστήματος (ODE και DAE).

Η επίλυση των συνήθων διαφορικών εξισώσεων του μοντέλου με τη μέθοδο πεπερασμένων διαφορών επιβάλλει τη χρήση ενός υπολογιστικού βήματος, αρκούντως μικρού ώστε να εξασφαλίζεται ικανοποιητική προσέγγιση της λύσης. Στην περίπτωση του μοντέλου της αναερόβιας χώνευσης, συναντάμε διεργασίες με σταθερές ταχύτητας που κυμαίνονται από ms για γρήγορες φυσικοχημικές διεργασίες (προσδιορισμός pH) μέχρι μήνες ή ακόμα και μήνες (για ορισμένες αργές βιοχημικές διεργασίες). Η έντονη αυτή απόκλιση μεταξύ των χρονικών σταθερών των διεργασιών του μοντέλου, που ονομάζεται δυσκαμψία του μοντέλου (model stiffness) αποτελεί σημαντικό περιορισμό στην επιλογή του υπολογιστικού βήματος καθώς αυτό καθορίζεται πάντα από την ταχύτερη διεργασία του συστήματος. Ως εκ τούτου, η επιλογή ιδιαίτερα μικρού υπολογιστικού βήματος οδηγεί αναπόφευκτα σε αυξημένους χρόνους υπολογισμού.

Η χρήση εξελιγμένων αλγορίθμων, εξειδικευμένων για την αντιμετώπιση δύσκαμπτων μοντέλων, όπως η μέθοδος Runge-Kutta 4ου βαθμού, μέθοδοι BDF (Backward

Differentiation Formulae) και άλλες, μπορούν να επιταχύνουν σημαντικά την υπολογιστική διαδικασία. Ωστόσο, μια απλούστερη και πιο πρακτική προσέγγιση για την αντιμετώπιση του φαινομένου της δυσκαμψίας στην περίπτωση του συστήματος αναερόβιας χώνευσης είναι η προσέγγιση των πολύ γρήγορων αντιδράσεων με συστήματα ισορροπίας (π.χ. των αντιδράσεων διάστασης οξέων-βάσεων και υδρογόνου) όπως υλοποιήθηκε στο μοντέλο και εξηγείται παρακάτω.

Το πρόβλημα της δυσκαμψίας μπορεί να αντιμετωπιστεί εάν οι διαφορικές εξισώσεις που περιγράφουν τις ταχείες διεργασίες (ODE) αντικατασταθούν από αλγεβρικές εξισώσεις (DAE) που είναι ανεξάρτητες του υπολογιστικού βήματος, επιτρέποντας έτσι τη χρήση μεγαλύτερων υπολογιστικών βημάτων και κατά συνέπεια μικρότερους χρόνους υπολογισμού. Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι το σύστημα DAE που προκύπτει αποτελεί ουσιαστικά μια προσέγγιση του πρωτότυπου συστήματος, και ως εκ τούτου η ακρίβειά του χρήζει διερεύνησης. Στην περίπτωση του ADM1, έχει βρεθεί ότι η υλοποίηση με τη μορφή DAE δίνει πρακτικά πανομοιότυπα αποτελέσματα σε σύγκριση με την υλοποίηση υπό τη μορφή ODE (Rosen and Jeppson, 2006).

Βάσει όσων αναφέρθηκαν, το παρόν μοντέλο ADM1-SC υλοποιήθηκε με τη μέθοδο DAE για την προσομοίωση των διεργασιών υγρής φάσης. Έτσι, για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των ιόντων οξέων-βάσεων και του pH εφαρμόστηκαν οι εξισώσεις που παρουσιάζονται στα κεφάλαια 4.4.1.1 και 4.4.1.3 αντίστοιχα.

### **5.6.1.2 Διεργασίες υγρής-αέριας φάσης**

Σε αυτή την κατηγορία εμπίπτουν οι διεργασίες ανταλλαγής μάζας μεταξύ υγρής και αέριας φάσης. Όπως και στο μοντέλο ADM1 (βλ. Κεφάλαιο 4.4.2), στο παρόν μοντέλο, τρία συστατικά θεωρείται ότι μεταφέρονται μεταξύ υγρής και αέριας φάσης, το μεθάνιο, το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα. Οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας για τα συστατικά αυτά προσδιορίζονται από τις Εξισώσεις (4.65), (4.66) και (4.67).

### **5.6.1.3 Διεργασίες υγρής-στερεής φάσης**

Οι διεργασίες υγρής-στερεής φάσης δεν προσομοιώνονται στο παρόν μοντέλο. Εντούτοις, η δομή του μοντέλου επιτρέπει την ενσωμάτωση τέτοιων διεργασιών χωρίς ιδιαίτερες

δυσκολίες. Ενδεικτικά, μια απλή προσέγγιση μαθηματικής προσομοίωσης του φαινομένου της χημικής κατακρήμνισης έχει γίνει και παρουσιάζεται από τον Feng (2004).

## **5.7 Παραγωγή βιοαερίου**

Στο μοντέλο ADM1-SC είναι δυνατή η προσομοίωση της παραγωγής βιοαερίου όπως και στο μοντέλο ADM1. Έτσι βάσει των Εξισώσεων (4.71) έως (4.76) υπολογίζεται η ογκομετρική παροχή του βιοαερίου.

Σύμφωνα με τους Rosen and Jeppson (2006), ο τρόπος αυτός υπολογισμού της παροχής βιοαερίου που χρησιμοποιείται και στο μοντέλο ADM1 ενδέχεται να οδηγεί σε αριθμητική αστάθεια κατά την επίλυση των εξισώσεων.

## **5.8 Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου**

Πολλές έρευνες έχουν γίνει πάνω στο αντικείμενο της βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, τόσο σε αερόβιες όσο και σε αναερόβιες συνθήκες. Ωστόσο, ακόμη δεν έχει γίνει πλήρως κατανοητός ο μηχανισμός με τον οποίο τα βακτήρια ανάγουν το εξασθενές χρώμιο.

Στο παρόν μοντέλο, η διεργασία κατά την οποία απομακρύνεται το εξασθενές χρώμιο προσεγγίζεται με δύο τρόπους. Σύμφωνα με τον πρώτο, προτείνεται μια κινητική πρώτης τάξης για την απομάκρυνση του χρωμίου, σύμφωνα με την οποία ο ρυθμός αναγωγής είναι ανάλογος της συγκέντρωσης των MLVSS ενώ η σταθερά του ρυθμού προσδιορίστηκε πειραματικά. Σύμφωνα με το δεύτερο τρόπο, προτείνεται μια κινητική τύπου αναχαίτισης υποστρώματος, βασισμένη στην υπόθεση ότι ο ρυθμός αναγωγής εξαρτάται όχι μόνο από τη συγκέντρωση των MLVSS αλλά επηρεάζεται και από τη συγκέντρωση του διαλυτού εξασθενούς χρωμίου το οποίο αποτελεί συγχρόνως υπόστρωμα και παράγοντα αναχαίτισης. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι δύο προσεγγίσεις.

### 5.8.1 Κινητική πρώτης τάξης

Η κινητική εξίσωση πρώτης τάξης της αναγωγής εξασθενούς χρωμίου (Εξίσωση (5.37)) βασίστηκε σε έρευνα που έγινε στα πλαίσια μεταπτυχιακής εργασίας της Ε. Νύκταρη (2012) πάνω στο αντικείμενο της εφαρμογής αναερόβιων συνθηκών βιολογικής επεξεργασίας υπογείων υδάτων για την απομάκρυνση χαμηλών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας πραγματοποιήθηκαν σειρές πειραμάτων σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου με τροφοδοσία ιδιαίτερα χαμηλή σε οργανικό φορτίο ( $<200 \text{ mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ ) για τη διερεύνηση της απομάκρυνσης χαμηλών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου ( $S_{\text{Cr(VI)}} = 110 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) σε διάφορες θερμοκρασίες.

Από τα πειράματα της Νύκταρη (2012) βρέθηκε ότι σε αυτές τις συνθήκες η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να περιγραφεί από μια κινητική εξίσωση πρώτης τάξεως ως προς τη συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών, δηλαδή της μορφής της Εξίσωσης (5.37):

$$\rho_{20} = k_{\text{cr}} \cdot \text{VSS} \quad \text{Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου (}\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}\text{)} \quad (5.37)$$

όπου: VSS είναι η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$k_{\text{cr}}$  είναι ο ειδικός συντελεστής ρυθμού απομάκρυνσης χρωμίου ( $\mu\text{gCr(VI)} / \text{gVSS} / \text{d}$ )

Από πειράματα της Νύκταρη (2012) σε διαφορές θερμοκρασίες βρέθηκε ότι η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή  $K_{\text{Cr}}$  περιγράφεται από μια συνάρτηση τύπου Arrhenius της μορφής:

$$k_{\text{cr}}(T) = k_{\text{cr}}(20) \cdot \theta_{\text{cr}}^{(T-20^{\circ}\text{C})} \quad \text{Ειδικός συντελεστής ρυθμού αναγωγής} \\ \text{εξασθενούς χρωμίου (}\mu\text{gCr(VI)} \cdot \text{gVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}\text{)} \quad (5.38)$$

όπου:  $k_{\text{cr}}(20)$  είναι ο ειδικός συντελεστής ρυθμού απομάκρυνσης χρωμίου στους  $20^{\circ}\text{C}$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{gVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )

$\theta_{\text{cr}}$  είναι ο συντελεστής θερμοκρασιακής εξάρτησης ρυθμού απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου.

και οι αντίστοιχοι συντελεστές βρέθηκαν ίσοι με:

$$k_{\text{cr}}(20) = 3012 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{gVSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$$

$$\theta_{cr} = 1,067$$

Βάσει της Εξίσωσης (5.38) γίνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ρυθμού αναγωγής εξασθενούς χρωμίου στο παρόν μοντέλο.

Επισημαίνεται ότι η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) είναι σε όρους  $g \cdot L^{-1}$  ενώ τα οργανικά σωματιδιακά στερεά στο μοντέλο εκφράζονται σε όρους  $gCOD \cdot L^{-1}$ . Η απαραίτητη μετατροπή των μονάδων και ο υπολογισμός των VSS γίνεται βάσει της Εξίσωσης (5.5).

Η εφαρμογή της κινητικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου μπορεί να εφαρμοστεί για ρυπασμένα ύδατα με χαμηλό οργανικό φορτίο και χαμηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Επειδή ωστόσο βασίζεται σε εμπειρικό μοντέλο και όχι σε κάποια ντετερμινιστική θεώρηση του μηχανισμού της απομάκρυνσης, δεν είναι βέβαιο ότι μπορεί να δώσει ακριβή αποτελέσματα σε συνθήκες εκτός του πεδίου των πειραμάτων στα οποία βασίστηκε.

Επιπλέον, στο παρόν μοντέλο δεν εξετάζεται το φαινόμενο της χημικής και βιολογικής προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου και της κατακρήμνισης του τρισθενούς χρωμίου αλλά θεωρείται ότι η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου οφείλεται αποκλειστικά στην βιολογική αναγωγή του σε τρισθενές χρώμιο, ενώ τόσο το εξασθενές όσο και το τρισθενές χρώμιο βρίσκονται σε διαλυτή μορφή και αντιπροσωπεύονται από τις καταστατικές μεταβλητές  $S_{Cr(VI)}$  και  $S_{Cr(III)}$  αντίστοιχα.

Αν και οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων συστατικών του μοντέλου είναι εκφρασμένες σε όρους  $gCOD \cdot L^{-1}$  ή  $mol \cdot L^{-1}$ , στην περίπτωση του χρωμίου η συγκεντρώσεις διαλυτού εξασθενούς χρωμίου και διαλυτού τρισθενούς χρωμίου είναι εκφρασμένες σε όρους  $mg \cdot L^{-1}$  καθώς η κινητική απομάκρυνσης του χρωμίου είναι βασισμένη σε πειράματα με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Αντίστοιχα, ο ρυθμός της κινητικής της αναγωγής του χρωμίου είναι εκφρασμένος σε  $mg \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ , αντίθετα με τους υπόλοιπους ρυθμούς βιοχημικών διεργασιών που είναι εκφρασμένοι σε  $gCOD \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ .

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η επίδραση του χρωμίου στο ισοζύγιο φορτίων και στο pH έχει αγνοηθεί στο παρόν μοντέλο, δεδομένου ότι στο πλαίσιο εφαρμογής του οι

συγκεντρώσεις χρωμίου είναι ιδιαίτερα χαμηλές και θεωρείται ότι δεν είναι σε θέση να επηρεάσουν το σύστημα. Ωστόσο, σε περίπτωση εφαρμογής του μοντέλου όπου οι συγκεντρώσεις χρωμίου είναι υψηλές, η επίδραση του χρωμίου από φυσικοχημικής άποψης στο σύστημα επιβάλλεται να ληφθεί υπόψη καθώς τόσο το εξασθενές όσο και το τρισθενές αποτελούν ισχυρά οξέα.

### 5.8.2 Κινητική με περιορισμό υποστρώματος και αναχαίτιση

Για τη δεύτερη προσέγγιση της διεργασίας της απομάκρυνση του χρωμίου, όπου λαμβάνεται υπόψη η επίδραση της συγκέντρωσης διαλυτού εξασθενούς χρωμίου στο ρυθμό της αναγωγής του, εξετάστηκαν διάφορες πιθανές κινητικές εξισώσεις λαμβάνοντας υπόψη πιθανή αναχαίτιση της διεργασίας αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου από το ίδιο το εξασθενές χρώμιο ή και από το παραγόμενο τρισθενές. Με τη μέθοδο της ανάλυσης παλινδρόμησης και με βάση τα περιορισμένα δεδομένα που υπήρχαν διαθέσιμα, η καταλληλότερη κινητική αποδείχτηκε ότι είναι μία κινητική με περιορισμό υποστρώματος και αναχαίτιση υποστρώματος της μορφής:

$$\rho_{20} = k_{cr,max} \cdot \frac{1}{1 + \frac{Ks_{cr(VI)}}{S_{cr(VI)}} + \frac{S_{cr(VI)}}{Ki_{cr(VI)}}} \quad \text{Ρυθμός αναγωγής χρωμίου (}\mu\text{g} \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}\text{)} \quad (5.39)$$

όπου:  $k_{cr,max}$  είναι ο μέγιστος ρυθμός απομάκρυνσης χρωμίου στους ( $\mu\text{g} \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )

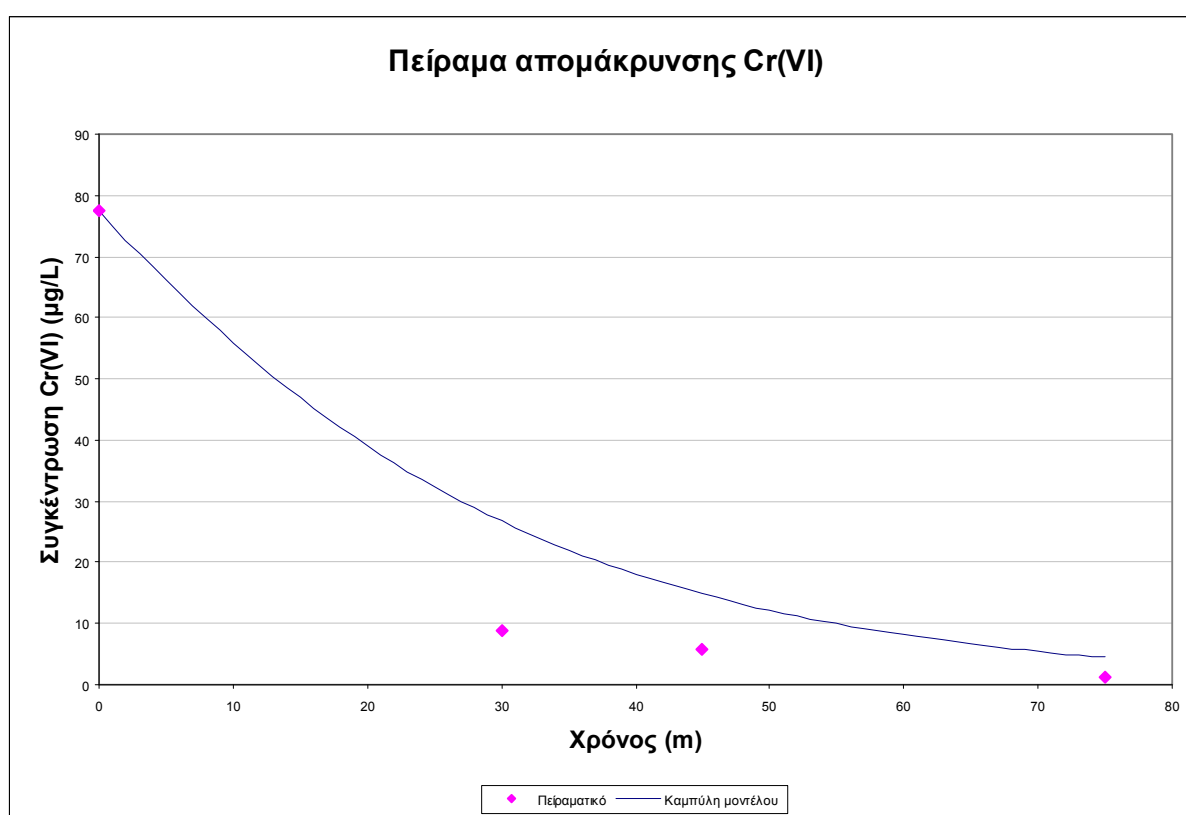
$S_{cr(VI)}$  είναι η συγκέντρωση διαλυτού εξασθενούς χρωμίου ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$Ks_{cr(VI)}$  είναι η σταθερά ημι-ημικορεσμού για το διαλυτό εξασθενές χρώμιο ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$Ki_{cr(VI)}$  είναι η σταθερά ημι-αναχαίτισης για το διαλυτό εξασθενές χρώμιο ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων  $k_{cr,max}$ ,  $Ks_{cr(VI)}$  και  $Ki_{cr(VI)}$  απαιτείται η διεξαγωγή κατάλληλων batch πειραμάτων. Δεδομένου ότι δεν υπήρχε αυτή η δυνατότητα στα πλαίσια της παρούσης εργασίας, για τον προσδιορισμό των ανωτέρω παραμέτρων χρησιμοποιήθηκαν αποτελέσματα πειραμάτων από την εργασία της Νύκταρη (2012) στα οποία εξετάζεται η απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης

σε διάφορες θερμοκρασίες. Βάσει των πειραματικών μετρήσεων, με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων προσδιορίστηκαν οι τιμές των παραμέτρων  $k_{cr,max}$ ,  $K_{s_{Cr(VI)}}$  και  $KI_{Cr(VI)}$ , για τις οποίες ικανοποιούνται δυο συνθήκες: αφ'ενός η συσχέτιση μεταξύ των υπολογισμένων τιμών των συγκεντρώσεων διαλυτού εξασθενούς χρωμίου και των αντίστοιχων πειραματικών να είναι η βέλτιστη και αφετέρου οι τιμές της παραμέτρου  $k_{cr,max}$  να ακολουθούν μια σχέση Arrhenius συναρτήσει της θερμοκρασίας του εκάστοτε πειράματος. Σαν παράδειγμα παρουσιάζεται η προσέγγιση πειράματος της Νύκταρη σε θερμοκρασία 31 °C στο σχήμα που ακολουθεί:



Σχήμα 5.1. Παράδειγμα προσέγγισης πειραματικών μετρήσεων με κινητική τύπου περιορισμού υποστρώματος και αναχαίτισης.

Από τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή  $k_{cr,max}$  ακολουθεί τη σχέση τύπου Arrhenius:

$$k_{cr,max}(T) = k_{cr,max}(20) \cdot \theta_{cr,max}^{(T-20^{\circ}C)} \quad \begin{array}{l} \text{Ειδικός συντελεστής ρυθμού} \\ \text{αναγωγής εξασθενούς χρωμίου} \\ (\mu\text{gCr(VI)} \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}) \end{array} \quad (5.40)$$

όπου:  $k_{cr,max}(20)$  είναι ο ειδικός συντελεστής ρυθμού απομάκρυνσης χρωμίου στους  $20^{\circ}C$  ( $\mu\text{g} \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )

$\theta_{cr,max}$  είναι ο συντελεστής θερμοκρασιακής εξάρτησης ρυθμού απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου.

Από την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, προσδιορίστηκαν οι συντελεστές της κινητικής ως εξής:

$$K_{S_{Cr(VI)}} = 410 \mu\text{gCr(VI)} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{i_{Cr(VI)}} = 90 \mu\text{gCr(VI)} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$k_{cr,max} = k_{cr,max}(20) \cdot \theta^{(T-20)} \quad \text{όπου } k_{cr,max}(20) = 0,019114 \mu\text{gCr(VI)} \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Οι τιμές  $k_{cr,max}(20)$  και  $\theta_{cr,max}$  προέκυψαν ίσες με  $k_{cr,max}(20) = 1146 \mu\text{gCr(VI)} \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  και  $\theta_{cr,max} = 1,0769$ . Τέλος, οι τιμές των παραμέτρων  $K_{S_{Cr(VI)}}$  και  $K_{i_{Cr(VI)}}$  θεωρήθηκε ότι είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας και προσδιορίστηκαν ίσες με  $K_{S_{Cr(VI)}} = 410 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  και  $K_{i_{Cr(VI)}} = 90 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Τονίζεται ωστόσο ότι η αξιοπιστία των προσδιορισμένων παραμέτρων είναι αμφίβολη για τους εξής λόγους. Αφ'ενός ο αριθμός των πειραματικών δεδομένων ήταν περιορισμένος, αφετέρου οι μετρήσεις γίνονταν με μικρή συχνότητα (π.χ. ανά 30 λεπτά) καθώς και λόγω της μεγάλης διακύμανσης που εμφάνιζαν οι πρωτογενείς μετρήσεις ακόμα και σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας.

Τέλος, κατά την προσέγγιση που έγινε, δεν εξετάστηκε το πιθανό φαινόμενο της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου στη βιομάζα, το οποίο ενδεχομένως να περιορίζει τις ταχύτητες απομάκρυνσης.



## 5.9 Υλοποίηση σε αντιδραστήρα SBR

Στο εγχειρίδιο του μοντέλου ADM1 παρέχεται το σύνολο των μαθηματικών εξισώσεων που απαιτούνται για την εφαρμογή του σε αντιδραστήρες συνεχούς ροής πλήρους μίξης (CSTR), οι οποίες παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία στο Κεφάλαιο 4.5. Το μοντέλο ADM1-SC αναπτύχθηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι δυνατή η εφαρμογή του τόσο σε αντιδραστήρες συνεχούς ροής πλήρους μίξης (CSTR) όσο και σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (SBR). Στο παρόν υποκεφάλαιο θα παρουσιαστούν οι μαθηματικές εξισώσεις που περιγράφουν την υλοποίηση του μοντέλου σε SBR αντιδραστήρες και θα γίνει μια σύντομη περιγραφή των αρχών λειτουργίας ενός αντιδραστήρα SBR και στον τρόπο με τον οποίο αυτές ενσωματώνονται στο μοντέλο

## 5.10 Μαθηματική θεμελίωση

### 5.10.1 Ισοζύγια μάζας και διαφορικές εξισώσεις

Κατά το ισοζύγιο μάζας σε ένα αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, ισχύει η Εξίσωση (5.41):

$$\frac{d(V \cdot C_i)}{dt} = \frac{dV}{dt} C_i + \frac{dC_i}{dt} V = \sum \rho_i V + F_{i_0} = \sum \rho_i \cdot V + U_0 \cdot C_{i_0} \quad (5.41)$$

η οποία με αναδιάταξη των όρων γίνεται:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum \rho_i + \frac{U_0(C_{i_0} - C_i)}{V} \quad (5.42)$$

όπου:  $C_{i_0}$  είναι η συγκέντρωση του συστατικού  $i$  στο ρεύμα εισόδου ( $g \cdot L^{-1}$ )

$U_0$  είναι ο ρυθμός πλήρωσης ή εκκένωσης του αντιδραστήρα ( $L \cdot d^{-1}$ )

$F_{i_0}$  είναι η παροχή του συστατικού  $i$  στο ρεύμα εισόδου ( $g \cdot d^{-1}$ )

$V$  είναι ο όγκος του υγρού στον αντιδραστήρα (L)

$\Sigma \rho_i$  είναι ο συνολικός ρυθμός των αντιδράσεων κατανάλωσης του συστατικού  $i$  ( $g \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ )

Όπως προκύπτει από τους συνολικούς ρυθμούς των αντιδράσεων για κάθε συστατικό (βλ. Πίνακες Petersen 4.6 και 4.7) σε συνδυασμό με το ισοζύγιο μάζας σε αντιδραστήρα SBR (βλ. Εξίσωση (5.42)), οι διαφορικές εξισώσεις που περιγράφουν τη μεταβολή συγκέντρωσης για κάθε συστατικό είναι:

$$\frac{dS_{su}}{dt} = U_0 \frac{(S_{su,in} - S_{su})}{V} + \rho_2 + (1 - f_{fa,li})\rho_4 - \rho_5 \quad (5.43)$$

$$\frac{dS_{aa}}{dt} = U_0 \frac{(S_{aa,in} - S_{aa})}{V} + \rho_3 - \rho_6 \quad (5.44)$$

$$\frac{dS_{fa}}{dt} = U_0 \frac{(S_{fa,in} - S_{fa})}{V} + f_{fa,li}\rho_4 - \rho_7 \quad (5.45)$$

$$\frac{dS_{va}}{dt} = U_0 \frac{(S_{va,in} - S_{va})}{V} + (1 - Y_{aa})f_{va,aa}\rho_6 - \rho_8 \quad (5.46)$$

$$\frac{dS_{bu}}{dt} = U_0 \frac{(S_{bu,in} - S_{bu})}{V} + (1 - Y_{su})f_{bu,su}\rho_5 + (1 - Y_{aa})f_{bu,aa}\rho_6 - \rho_9 \quad (5.47)$$

$$\frac{dS_{pro}}{dt} = U_0 \frac{(S_{pro,in} - S_{pro})}{V} + (1 - Y_{su})f_{pro,su}\rho_5 + (1 - Y_{aa})f_{pro,aa}\rho_6 + (1 - Y_{c4})0,54\rho_8 - \rho_{10} \quad (5.48)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{ac}}{dt} = & U_0 \frac{(S_{ac,in} - S_{ac})}{V} + (1 - Y_{su})f_{ac,su}\rho_5 + (1 - Y_{aa})f_{ac,aa}\rho_6 + (1 - Y_{fa})0,7\rho_7 \\ & + (1 - Y_{c4})0,31\rho_8 + (1 - Y_{c4})0,8\rho_9 + (1 - Y_{pro})0,57\rho_{10} - \rho_{11} \end{aligned} \quad (5.49)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{h2}}{dt} = & U_0 \frac{(S_{h2,in} - S_{h2})}{V} + (1 - Y_{su})f_{h2,su}\rho_5 + (1 - Y_{aa})f_{h2,aa}\rho_6 + (1 - Y_{fa})0,3\rho_7 \\ & + (1 - Y_{c4})0,15\rho_8 + (1 - Y_{c4})0,2\rho_9 + (1 - Y_{pro})0,43\rho_{10} - \rho_{12} - \rho_{T,h2} \end{aligned} \quad (5.50)$$

$$\frac{dS_{ch4}}{dt} = U_0 \frac{(S_{ch4,in} - S_{ch4})}{V} + (1 - Y_{ac})\rho_{11} + (1 - Y_{h2})\rho_{12} - \rho_{T,ch4} \quad (5.51)$$

$$\frac{dS_{IC}}{dt} = U_0 \frac{(S_{IC,in} - S_{IC})}{V} - \sum_{j=1}^{20} \left( \sum_{i=1-9,11-26} C_i v_{i,j} \rho_j \right) - \rho_{T,co2} \quad (\beta\lambda. \text{ Εξίσωση (5.74)}) \quad (5.52)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{IN}}{dt} = & U_0 \frac{(S_{IN,in} - S_{IN})}{V} + Y_{su} N_{bac}\rho_5 + (N_{aa} - Y_{aa} N_{bac})\rho_6 - Y_{fa} N_{bac}\rho_7 \\ & - Y_{c4} N_{bac}\rho_8 - Y_{c4} N_{bac}\rho_9 - Y_{pro} N_{bac}\rho_{10} - Y_{ac} N_{bac}\rho_{11} - Y_{h2} N_{bac}\rho_{12} \\ & + \sum_{i=13}^{19} \rho_i (N_{bac} - N_{xc}) + (N_{xc} - f_{xl,xc} N_I - f_{sl,xc} N_I - f_{pr,xc} N_{aa})\rho_1 \end{aligned} \quad (5.53)$$

$$\frac{dS_I}{dt} = U_0 \frac{(S_{I,in} - S_I)}{V} + f_{sl,xc}\rho_1 \quad (5.54)$$

$$\frac{dX_c}{dt} = U_0 \frac{(X_{c,in} - X_c)}{V} - \rho_1 + \sum_{i=13}^{19} \rho_i \quad (5.55)$$

$$\frac{dX_{ch}}{dt} = U_0 \frac{(X_{ch,in} - X_{ch})}{V} + f_{ch,xc} \rho_1 - \rho_2 \quad (5.56)$$

$$\frac{dX_{pr}}{dt} = U_0 \frac{(X_{pr,in} - X_{pr})}{V} + f_{pr,xc} \rho_1 - \rho_3 \quad (5.57)$$

$$\frac{dX_{li}}{dt} = U_0 \frac{(X_{li,in} - X_{li})}{V} + f_{li,xc} \rho_1 - \rho_4 \quad (5.58)$$

$$\frac{dX_{su}}{dt} = U_0 \frac{(X_{su,in} - X_{su})}{V} + Y_{su} \rho_5 - \rho_{13} \quad (5.59)$$

$$\frac{dX_{aa}}{dt} = U_0 \frac{(X_{aa,in} - X_{aa})}{V} + Y_{aa} \rho_6 - \rho_{14} \quad (5.60)$$

$$\frac{dX_{fa}}{dt} = U_0 \frac{(X_{fa,in} - X_{fa})}{V} + Y_{fa} \rho_7 - \rho_{15} \quad (5.61)$$

$$\frac{dX_{c4}}{dt} = U_0 \frac{(X_{c4,in} - X_{c4})}{V} + Y_{c4} \rho_8 + Y_{c4} \rho_9 - \rho_{16} \quad (5.62)$$

$$\frac{dX_{pro}}{dt} = U_0 \frac{(X_{pro,in} - X_{pro})}{V} + Y_{pro} \rho_{10} - \rho_{17} \quad (5.63)$$

$$\frac{dX_{ac}}{dt} = U_0 \frac{(X_{ac,in} - X_{ac})}{V} + Y_{ac} \rho_{11} - \rho_{18} \quad (5.64)$$

$$\frac{dX_{h2}}{dt} = U_0 \frac{(X_{h2,in} - X_{h2})}{V} + Y_{h2} \rho_{12} - \rho_{19} \quad (5.65)$$

$$\frac{dX_I}{dt} = U_0 \frac{(X_{I,in} - X_I)}{V} + f_{xl,xc} \rho_1 \quad (5.66)$$

$$\frac{dS_{Cr(VI)}}{dt} = U_0 \frac{(S_{Cr(VI),in} - S_{Cr(VI)})}{V} - \rho_{20} \quad (5.67)$$

$$\frac{dS_{Cr(III)}}{dt} = U_0 \frac{(S_{Cr(III),in} - S_{Cr(III)})}{V} + \rho_{20} \quad (5.68)$$

$$\frac{dS_{cat^+}}{dt} = U_0 \frac{(S_{cat^+,in} - S_{cat^+})}{V} \quad (5.69)$$

$$\frac{dS_{an^-}}{dt} = U_0 \frac{(S_{an^-,in} - S_{an^-})}{V} \quad (5.70)$$

$$\frac{dS_{\text{gas,h2}}}{dt} = -\frac{S_{\text{gas,h2}} q_{\text{gas}}}{V_{\text{gas}}} + \rho_{\text{T,h2}} \frac{V_{\text{liq}}}{V_{\text{gas}}} \quad (5.71)$$

$$\frac{dS_{\text{gas,ch4}}}{dt} = -\frac{S_{\text{gas,ch4}} q_{\text{gas}}}{V_{\text{gas}}} + \rho_{\text{T,ch4}} \frac{V_{\text{liq}}}{V_{\text{gas}}} \quad (5.72)$$

$$\frac{dS_{\text{gas,co2}}}{dt} = -\frac{S_{\text{gas,co2}} q_{\text{gas}}}{V_{\text{gas}}} + \rho_{\text{T,co2}} \frac{V_{\text{liq}}}{V_{\text{gas}}} \quad (5.73)$$

$$\sum_{j=1}^{20} \left( \sum_{i=1-9,11-26} C_i v_{i,j} \rho_j \right) = \sum_{k=1}^{12} (s_k \rho_k + s_{13} (\rho_{13} + \rho_{14} + \rho_{15} + \rho_{16} + \rho_{17} + \rho_{18} + \rho_{19})) \quad (5.74)$$

$$s_1 = -C_{\text{xc}} + f_{\text{sl,xc}} C_{\text{sl}} + f_{\text{ch,xc}} C_{\text{ch}} + f_{\text{pr,xc}} C_{\text{pr}} + f_{\text{li,xc}} C_{\text{li}} + f_{\text{xI,xc}} C_{\text{xI}} \quad (5.75)$$

$$s_2 = -C_{\text{ch}} + C_{\text{su}} \quad (5.76)$$

$$s_3 = -C_{\text{pr}} + C_{\text{aa}} \quad (5.77)$$

$$s_4 = -C_{\text{li}} + (1 - f_{\text{fa,li}}) C_{\text{su}} + f_{\text{fa,li}} C_{\text{fa}} \quad (5.78)$$

$$s_5 = -C_{\text{su}} + (1 - Y_{\text{su}}) (f_{\text{bu,su}} C_{\text{bu}} + f_{\text{pro,su}} C_{\text{pro}} + f_{\text{ac,su}} C_{\text{ac}}) + Y_{\text{su}} C_{\text{bac}} \quad (5.79)$$

$$s_6 = -C_{\text{aa}} + (1 - Y_{\text{aa}}) (f_{\text{va,aa}} C_{\text{va}} + f_{\text{bu,aa}} C_{\text{bu}} + f_{\text{pro,aa}} C_{\text{pro}} + f_{\text{ac,aa}} C_{\text{ac}}) + Y_{\text{aa}} C_{\text{bac}} \quad (5.80)$$

$$s_7 = -C_{\text{fa}} + (1 - Y_{\text{fa}}) 0,7 C_{\text{ac}} + f_{\text{fa}} C_{\text{bac}} \quad (5.81)$$

$$s_8 = -C_{\text{va}} + (1 - Y_{\text{c4}}) 0,54 C_{\text{pro}} + (1 - Y_{\text{c4}}) 0,31 C_{\text{ac}} + Y_{\text{c4}} C_{\text{bac}} \quad (5.82)$$

$$s_9 = -C_{\text{bu}} + (1 - Y_{\text{c4}}) 0,8 C_{\text{ac}} + Y_{\text{c4}} C_{\text{bac}} \quad (5.83)$$

$$s_{10} = -C_{\text{pro}} + (1 - Y_{\text{pro}}) 0,57 C_{\text{ac}} + Y_{\text{pro}} C_{\text{bac}} \quad (5.84)$$

$$s_{11} = -C_{\text{ac}} + (1 - Y_{\text{ac}}) C_{\text{ch4}} + Y_{\text{ac}} C_{\text{bac}} \quad (5.85)$$

$$s_{12} = (1 - Y_{\text{h2}}) C_{\text{ch4}} + Y_{\text{h2}} C_{\text{bac}} \quad (5.86)$$

$$S_{13} = -C_{bac} + C_{xc} \quad (5.87)$$

### 5.10.2 Υπολογισμός συγκέντρωσης διαλυτού υδρογόνου μέσω DAE

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 5.6.1.1, η προσομοίωση των ταχύτατων αντιδράσεων ιοντισμού οξέων-βάσεων με συνήθεις διαφορικές εξισώσεις αποτελούν παράγοντα δυσκαμψίας του μοντέλου. Ωστόσο, μετά από δοκιμές παρατηρήθηκε ότι η προσέγγιση των διεργασιών αυτών με τη μέθοδο DAE δεν επιφέρει σημαντική βελτίωση όσον αφορά στη δυσκαμψία του μοντέλου, καθώς και πάλι απαιτείται χρήση μικρού υπολογιστικού βήματος ( $< 1s$ ) για τη διατήρηση της ευστάθειας και της ακρίβειας του μοντέλου, γεγονός που οδηγεί σε σχετικά μεγάλους χρόνους υπολογισμού.

Οι Rosen and Jerpson (2006) μετά από διερεύνηση του μοντέλου κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η προσομοίωση των διεργασιών που σχετίζονται με την κατανάλωση του υδρογόνου, η συγκέντρωση του οποίου υπολογίζεται με τη διαφορική εξίσωση (5.50), αποτελεί επίσης παράγοντα δυσκαμψίας και για το λόγο αυτό προτείνουν τον υπολογισμό της με κάποια αλγεβρική εξίσωση.

Η διαφορική εξίσωση υπολογισμού της συγκέντρωσης διαλυτού υδρογόνου

$$\frac{dS_{h2}}{dt} = U_0 \frac{(S_{h2,in} - S_{h2})}{V} + (1 - Y_{su})f_{h2,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa})f_{h2,aa} \rho_6 + (1 - Y_{fa})0,3\rho_7 + (1 - Y_{c4})0,15\rho_8 + (1 - Y_{c4})0,2\rho_9 + (1 - Y_{pro})0,43\rho_{10} - \rho_{12} - \rho_{T,h2} \quad (5.50)$$

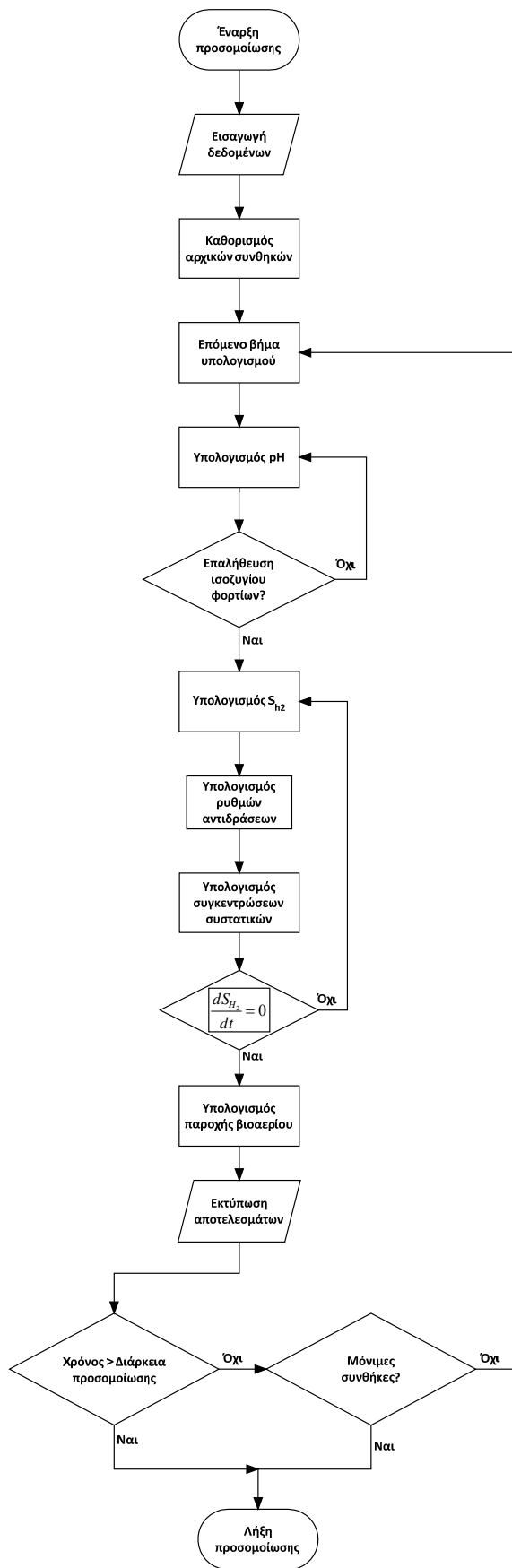
μπορεί να προσεγγιστεί από μια αντίστοιχη αλγεβρική σχέση, όπως στην περίπτωση του υδρογόνου, θέτοντας το διαφορικό της ( $\frac{dS_{h2}}{dt}$ ) ίσο με μηδέν, δηλαδή θεωρώντας ότι η αντίδραση πραγματοποιείται στιγμιαία. Έτσι προκύπτει η σχέση

$$0 = U_0 \frac{(S_{h2,in} - S_{h2})}{V} + (1 - Y_{su})f_{h2,su} \rho_5 + (1 - Y_{aa})f_{h2,aa} \rho_6 + (1 - Y_{fa})0,3\rho_7 + (1 - Y_{c4})0,15\rho_8 + (1 - Y_{c4})0,2\rho_9 + (1 - Y_{pro})0,43\rho_{10} - \rho_{12} - \rho_{T,h2} \quad (5.88)$$

Η αλγεβρική εξίσωση που προκύπτει είναι μη γραμμική και για την επίλυσή της χρησιμοποιείται επαναληπτική μέθοδος (secant) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης διαλυτού υδρογόνου.

Η εφαρμογή της παραπάνω μεθόδου είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της δυσκαμψίας του μοντέλου, που έδωσε τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερο υπολογιστικό βήμα (της τάξεως των 30s), επιταχύνοντας δραματικά την υπολογιστική διαδικασία. Αν και στην υλοποίηση του παρόντος μοντέλου έχει χρησιμοποιηθεί μέθοδος επίλυσης με σταθερό βήμα, εκτιμάται ότι η χρήση μεθόδου μεταβλητού βήματος θα επέφερε περαιτέρω ιδιαίτερα σημαντικές μειώσεις στους χρόνους υπολογισμού.

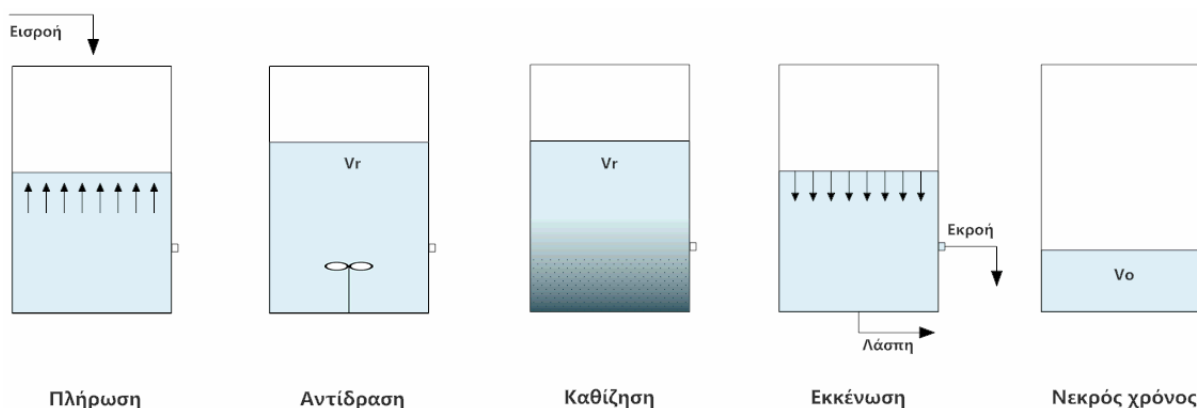
Στο Σχήμα 5.2 απεικονίζεται ένα ενδεικτικό διάγραμμα ροής της υπολογιστικής διαδικασίας για την εκτέλεση προσομοιώσεων στο μοντέλο ADM1-SC.



Σχήμα 5.2. Διάγραμμα ροής της υπολογιστικής διαδικασίας στο μοντέλο ADM1-SC.

## 5.11 Η λειτουργία του αντιδραστήρα SBR

Σε ένα σύστημα SBR οι διεργασίες της πλήρωσης, της αντίδρασης, της καθίζησης και της εκκένωσης πραγματοποιούνται διαδοχικά, στον ίδιο αντιδραστήρα. Μια σχηματική απεικόνιση των φάσεων λειτουργίας ενός τέτοιου συστήματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.3



Σχήμα 5.3. Φάσεις λειτουργίας ενός κύκλου σε αντιδραστήρα SBR.

Έτσι για τους χρόνους της κάθε φάσης λειτουργίας ισχύει η Εξίσωση

$$T_f + T_r + T_s + T_d + T_i = \frac{1}{N_c} \quad (5.89)$$

όπου:  $T_f$  είναι χρονική διάρκεια της φάσης πλήρωσης (d)

$T_r$  είναι χρονική διάρκεια της φάσης αντίδρασης (d)

$T_s$  είναι χρονική διάρκεια της φάσης καθίζησης (d)

$T_d$  είναι χρονική διάρκεια της φάσης εκκένωσης (d)

$T_i$  είναι χρονική διάρκεια του νεκρού χρόνου (d)

$N_c$  είναι ο αριθμός λειτουργικών κύκλων ανά ημέρα ( $d^{-1}$ )

Βασική λειτουργική παράμετρος για τον αντιδραστήρα είναι ο όγκος του υγρού όταν ο αντιδραστήρας είναι πλήρης ( $V_r$ ), για παράδειγμα κατά τη φάση αντίδρασης. Ο όγκος του αντιδραστήρα μετά την εκκένωση και μέχρι τη φάση πλήρωσης του επόμενου κύκλου λειτουργίας ( $V_o$ ) αποτελεί κατασκευαστικό χαρακτηριστικό του αντιδραστήρα και εξαρτάται από τη στάθμη από την οποία γίνεται η εκκένωσή του, με εξαίρεση την περίπτωση που



υπάρχει πλωτή βαλβίδα εξόδου, οπότε στη συγκεκριμένη περίπτωση αποτελεί και αυτός λειτουργική παράμετρο. Το ίδιο προφανώς ισχύει και για τον λόγο  $B=V_r/V_o$ .

Ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των φάσεων ενός κύκλου λειτουργίας σε αντιδραστήρα SBR.

### 5.11.1 Φάση πλήρωσης

Στη φάση της πλήρωσης που διαρκεί χρόνο  $T_f$  γίνεται η είσοδος των λυμάτων στον αντιδραστήρα. Κατά τη φάση πλήρωσης του πρώτου κύκλου λειτουργίας, ο όγκος του εισερχόμενου υγρού είναι  $V_f=V_r$ , ενώ κατά τη φάση πλήρωσης των επόμενων κύκλων λειτουργίας εισάγεται όγκος  $V_f = V_r - V_o$ . Η πλήρωση μπορεί να πραγματοποιείται με έναν από τους παρακάτω τρόπους:

- Στατική πλήρωση (static fill), είναι η πλήρωση κατά την οποία τα λύματα έρχονται στον αντιδραστήρα χωρίς όμως να πραγματοποιείται ανάδευση, με αποτέλεσμα το υπόστρωμα να διατηρείται σε υψηλές συγκεντρώσεις μέχρι την αρχή της φάσης αντίδρασης. Κάτι τέτοιο μπορεί να αποτελεί εναλλακτική λύση έναντι μιας δεξαμενής επιλογής μικροοργανισμών. Στο παρόν μοντέλο, κατά τη στατική πλήρωση θεωρείται ότι τα λύματα δεν έρχονται σε επαφή με την υπάρχουσα βιομάζα, επομένως όλες οι βιοχημικές διεργασίες θεωρούνται ανενεργές ενώ πραγματοποιούνται κανονικά οι φυσικοχημικές διεργασίες.
- Πλήρωση με μίξη (mixed fill), κατά την οποία η είσοδος των λυμάτων συνοδεύεται από ανάδευση. Ως εκ τούτου, τα λύματα αναμιγνύονται με τη βιομάζα και λαμβάνουν χώρα όλες οι βιολογικές αντιδράσεις. Κατά την πλήρωση με μίξη όλες οι βιοχημικές και φυσικοχημικές διεργασίες πραγματοποιούνται κανονικά.

Κατά τη φάση πλήρωσης, η είσοδος της τροφοδοσίας στον ανατιδραστήρα θεωρείται ότι γίνεται με σταθερό ρυθμό  $U_i$ , ο οποίος υπολογίζεται από τη σχέση:

$$U_i = \frac{(V_r - V_o)}{T_r} \quad \text{Ρυθμός πλήρωσης αντιδραστήρα (L·d<sup>-1</sup>)} \quad (5.90)$$

Επομένως, σε κάθε χρονική στιγμή η συγκέντρωση του συστατικού  $i$  κατά τη φάση πλήρωσης,  $X_{i,f}$ , υπολογίζεται από τη σχέση:

$$X_{i,f} = \frac{V_o \cdot X_{i,o} + X_{i,in} \cdot U_o \cdot t}{V_o + U_i \cdot t} \quad \text{Συγκέντρωση του συστατικού } i \text{ κατά τη φάση πλήρωσης} \quad (5.91)$$

### 5.11.2 Φάση αντίδρασης

Κατά τη φάση αντίδρασης, η οποία διαρκεί χρόνο  $T_r$ , πραγματοποιούνται όλες οι βιοχημικές και φυσικοχημικές διεργασίες που περιλαμβάνονται στο μοντέλο, για όγκο  $V_r$  και υπό συνθήκες πλήρους μίξης. Καθώς κατά τη φάση αντίδρασης δε πραγματοποιείται είσοδος λυμάτων στον αντιδραστήρα ισχύει ότι  $U_o=0$ . Κατά τη φάση αντίδρασης η συγκέντρωση του κάθε συστατικού υπολογίζεται από τις διαφορικές εξισώσεις των διεργασιών του μοντέλου.

### 5.11.3 Φάση καθίζησης

Η φάση καθίζησης διαρκεί χρόνο  $T_s$  και ακολουθεί τη φάση αντίδρασης. Κατά τη φάση καθίζησης σταματά η ανάδευση στον αντιδραστήρα και ξεκινά η καθίζηση των στερεών, όπως δηλαδή συμβαίνει σε μια δεξαμενή καθίζησης. Λόγω της πολυπλοκότητας της προσομοίωσης της διεργασίας διαχωρισμού της υγρής από τη στερεή φάση, στο παρόν μοντέλο γίνεται μια απλουστευμένη προσέγγιση του φαινομένου, βασισμένη στην παραδοχή ότι η συνολική διεργασία χαρακτηρίζεται από ένα προκαθορισμένο βαθμό απόδοσης  $A = \frac{TSS_{EFF}}{MLSS}$  που αποτελεί το λόγο της συγκέντρωσης στερεών στην εκροή ( $TSS_{EFF}$ ) προς τη συγκέντρωση στερεών του ανάμικτου υγρού ( $MLSS$ ), και ο οποίος ορίζεται από το χρήστη.

Ελλείψει υπομοντέλου καθίζησης στο παρόν μοντέλο, είναι αδύνατο να προσδιοριστεί ο όγκος της συμπυκνωμένης λάσπης στον πυθμένα του αντιδραστήρα χωρίς την χρήση επιπλέον παραδοχών όπως ο δείκτης  $SVI$  της λάσπης, κάτι που δε θα προσέθετε καμία επιπλέον ακρίβεια στο μοντέλο.

Η φάση της καθίζησης στο παρόν μοντέλο μπορεί να προσομοιωθεί ακριβέστερα με ένα δομημένο υπομοντέλο καθίζησης που μπορεί να εύκολα εισαχθεί μελλοντικά, χωρίς να επηρεάζεται η δομή και η λειτουργικότητα του παρόντος μοντέλου.

Λόγω του διαχωρισμού της βιομάζας από το ανάμικτο υγρό, κατά τη φάση της καθίζησης στο μοντέλο θεωρείται ότι δε πραγματοποιούνται βιοχημικές αντιδράσεις, ενώ πραγματοποιούνται οι διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες.

#### 5.11.4 Φάση εκκένωσης

Κατά τη φάση εκκένωσης, που διαρκεί χρόνο  $T_d$ , επιτελούνται δύο λειτουργίες στο μοντέλο. Από τη μία, γίνεται απομάκρυνση του διαυγασμένου, μετά την καθίζηση, υπερκείμενου υγρού από τον αντιδραστήρα, μέχρι τελικού όγκου  $V_0$ . Αυτό πραγματοποιείται από κάποιο προκαθορισμένο σημείο-στάθμη του αντιδραστήρα με αποτέλεσμα να απομακρύνεται το διαυγασμένο υγρό αλλά όχι τα σωματιδιακά στερεά που έχουν καθιζάνει. Εξαίρεση αποτελούν τα στερεά που δεν έχουν υποστεί καθίζηση κατά τη φάση καθίζησης και βρίσκονται ακόμη σε αιώρηση, μέγεθος που καθορίζεται από το συντελεστή απόδοσης της καθίζησης,  $A$ , όπως αναφέρεται στην προηγούμενη ενότητα. Από την άλλη, κατά τη φάση αυτή απομακρύνεται περίσσεια στερεών, που έχουν καθιζάνει, από τον πυθμένα του αντιδραστήρα. Κατά τη φάση εκκένωσης θεωρείται στο μοντέλο ότι δε πραγματοποιούνται βιοχημικές διεργασίες, ενώ πραγματοποιούνται κανονικά οι διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες.

Η απομάκρυνση του υγρού από τον αντιδραστήρα στο μοντέλο θεωρείται ότι γίνεται με σταθερό ρυθμό  $U_0$ , ο οποίος υπολογίζεται από τη σχέση:

$$U_0 = \frac{(V_r - V_0)}{T_r} \quad \text{Περίσσεια συστατικού } i \text{ στην εκροή (g}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (5.92)$$

Εξετάζοντας το 'σωματιδιακό συστατικό  $i$  στο μοντέλο, η συνολική μάζα συστατικού  $i$  που απομακρύνεται σε κάθε λειτουργικό κύκλο από τον αντιδραστήρα ως περίσσεια,  $M_{i,out}$ , είναι:

$$M_{i,out} = \frac{M_{i,r}}{N_c \cdot \theta_c} = \frac{V_r \cdot X_{i,r}}{N_c \cdot \theta_c} \quad \text{Περίσσεια συστατικού } i \text{ στην εκροή (g}\cdot\text{L}^{-1}\text{)} \quad (5.93)$$

όπου:  $M_{i,r}$  είναι η συνολική μάζα του συστατικού  $i$  στο ανάμικτο υγρό στο τέλος της φάσης αντίδρασης (g)

$N_c$  είναι ο ημερήσιος αριθμός κύκλων λειτουργίας του συστήματος ( $d^{-1}$ )

$\theta_c$  είναι ο χρόνος παραμονής στερεών στον αντιδραστήρα (d)

Δεδομένου ότι κατά τη φάση εκκένωσης απομακρύνονται σωματιδιακά συστατικά τόσο από το διαυγασμένο υγρό όσο και από τη καθιζάνουσα ιλύ, ισχύει η σχέση:

$$M_{i,out} = M_{i,eff} + M_{i,w} \quad \text{Περίσσεια συστατικού } i \text{ στην εκροή (g}\cdot\text{L}^{-1}\text{)} \quad (5.94)$$

όπου:  $M_{i,eff}$  είναι η συνολική μάζα συστατικού  $i$  που απομακρύνεται από την εκροή (g)

$M_{i,w}$  είναι η συνολική μάζα συστατικού  $i$  που απομακρύνεται από ρεύμα ιλύος (g)

Η συγκέντρωση του συστατικού  $i$  στο διαυγασμένο υγρό, που απομακρύνεται κατά την εκκένωση, είναι

$$X_{i,eff} = A \cdot X_{i,r} \quad \text{Συγκέντρωση συστατικού } i \text{ στην εκροή (g}\cdot\text{L}^{-1}\text{)} \quad (5.95)$$

όπου:  $A$  είναι ο συντελεστής απόδοσης της διεργασίας καθίζησης (αδιάστατο)

$X_{i,r}$  είναι η συγκέντρωση του συστατικού  $i$  στο ανάμικτο υγρό στο τέλος της φάσης αντίδρασης ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Επομένως, η συνολική μάζα του συστατικού που απομακρύνεται από τον αντιδραστήρα κατά την εκκένωσή του είναι

$$M_{i,eff} = (V_r - V_o)X_{i,eff} \quad \text{Μάζα συστατικού } i \text{ που απομακρύνεται με την εκροή (g)} \quad (5.96)$$

Μια άλλη λειτουργία που επιτελείται κατά τη φάση εκκένωσης είναι η απομάκρυνση από τον πυθμένα του αντιδραστήρα της περίσσειας ιλύος, δηλαδή της πλεονάζουσας ποσότητας σωματιδιακών συστατικών που προκύπτουν από την ανάπτυξη της βιομάζας κατά τη διάρκεια του λειτουργικού κύκλου. Η συνολική μάζα του σωματιδιακού συστατικού  $i$ ,  $M_{i,w}$ , που απομακρύνεται σε κάθε κύκλο υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$M_{i,w} = M_{i,out} - M_{i,eff} \quad \text{Απομακρυνόμενη μάζα συστατικού } i \text{ ανά κύκλο (g}\cdot\text{d}^{-1}\text{)} \quad (5.97)$$

όπου:  $\Theta_c$  είναι ο χρόνος παραμονής στερεών στον αντιδραστήρα (d)

$N_c$  είναι ο αριθμός κύκλων λειτουργίας ανά ημέρα ( $\text{d}^{-1}$ )

$X_{i,0}$  είναι η συγκέντρωση του συστατικού  $i$  στον αντιδραστήρα πριν τη φάση εκκένωσης ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$M_{i,tot}$  είναι η συνολική μάζα του συστατικού  $i$  στον αντιδραστήρα (g)

Στο μοντέλο, ο ρυθμός με τον οποίο απομακρύνεται η περίσσεια στερεών συνολικά (από την εκροή και από την περίσσεια ιλύος) θεωρείται σταθερός, για όλα τα συστατικά. Έτσι, ο ρυθμός απομάκρυνσης στερεών  $W_o$  είναι:

$$W_o = \frac{M_{i,out}}{T_d} \quad \text{Ρυθμός απομάκρυνσης στερεών (g}\cdot\text{d}^{-1}\text{)} \quad (5.98)$$

Στο τέλος της φάσης εκκένωσης, στον αντιδραστήρα παραμένει υγρό όγκου  $V_o$ . Σύμφωνα με το ισοζύγιο μάζας, η συνολική μάζα του συστατικού  $i$  που παραμένει στον αντιδραστήρα μετά τη φάση εκκένωσης,  $M_{i,o}$  είναι:

$$M_{i,o} = M_{i,r} - M_{i,out} \quad \text{Μάζα συστατικού } i \text{ που παραμένει στον αντιδραστήρα (g)} \quad (5.99)$$

Η συγκέντρωση του σωματιδιακού συστατικού  $i$  στον αντιδραστήρα κατά τη φάση εκκένωσης υπολογίζεται ως εξής:

$$X_{i,o} = \frac{V_r \cdot X_{i,r} - W_o \cdot t}{V_r - U_o \cdot t} \quad \text{Συγκέντρωση του συστατικού } i \text{ κατά τη φάση εκκένωσης (g}\cdot\text{L}^{-1}\text{)} \quad (5.100)$$

Παράλληλα, συγκέντρωση των διαλυτών συστατικών παραμένει σταθερή κατά τη φάση εκκένωσης.

### 5.11.5 Φάση Νεκρού χρόνου

Κατά τη νεκρή φάση, που διαρκεί χρόνο  $T_i$ , πραγματοποιούνται μόνο φυσικοχημικές διεργασίες. Το τέλος της νεκρής φάσης συμπίπτει με το τέλος του λειτουργικού κύκλου.

## **5.12 Ανάλυση Ευαισθησίας**

### **5.12.1 Γενικά**

Μετά την ολοκλήρωση του μαθηματικού μοντέλου έγινε η ανάλυση της ευαισθησίας αυτού στις μεταβολές των τιμών διαφόρων βιοχημικών παραμέτρων. Με την ανάλυση ευαισθησίας επιχειρήθηκε ο προσδιορισμός της επίδρασης που έχουν στα αποτελέσματα του μοντέλου οι αλλαγές σε διάφορες παραμέτρους. Δεδομένου ότι το μοντέλο, λόγω της πολυπλοκότητάς του, βασίζεται σε ένα μεγάλο πλήθος παραμέτρων που είναι δύσκολο και συχνά αδύνατο να προσδιοριστούν πειραματικά, η ανάλυση ευαισθησίας εξυπηρετεί το σκοπό του προσδιορισμού των παραμέτρων που είναι σημαντικότερες, δηλαδή έχουν την εντονότερη επίδραση στα αποτελέσματα του μοντέλου, ώστε στη συνέχεια να αξιολογηθούν/προσδιοριστούν εκ νέου.

### **5.12.2 Μέθοδος ανάλυσης ευαισθησίας**

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε τοπική ανάλυση ευαισθησίας με τη μέθοδο OAT (one-at-a-time). Κατά τη μέθοδο αυτή, αρχικά ορίζονται κάποιες βασικές-προκαθορισμένες τιμές στις υπό εξέταση παραμέτρους που να είναι κατ'εκτίμηση σωστές ή τουλάχιστον να έχουν φυσική σημασία και καταγράφονται οι μεταβλητές εξόδου του μοντέλου. Στη συνέχεια, μεταβάλλεται μια από τις παραμέτρους κατά ένα προκαθορισμένο ποσοστό επί της αρχικής της τιμής και καταγράφεται η επίδραση που έχει η μεταβολή αυτή στις διάφορες μεταβλητές εξόδου. Έπειτα, επαναφέρεται η τιμή της συγκεκριμένης παραμέτρου στην προκαθορισμένη τιμή και επαναλαμβάνεται η ανωτέρω διαδικασία διαδοχικά, για όλες τις παραμέτρους.

Βασικό μειονέκτημα της μεθόδου OAT είναι το γεγονός ότι, καθώς δεν εξετάζεται η απόκριση των μεταβλητών εξόδου κατά την ταυτόχρονη μεταβολή δύο ή περισσότερων παραμέτρων, δε μπορούν να ανιχνευτούν πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραμέτρων του μοντέλου. Επιπλέον, τα συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτού του τύπου ανάλυση ευαισθησίας ισχύουν για το συγκεκριμένο εύρος διακύμανσης των παραμέτρων ενώ είναι αβέβαιο αν ισχύουν εκτός αυτού, δηλαδή δε μπορεί να γίνει

προέκταση των συμπερασμάτων στο σύνολο του συναρτησιακού χώρου για τις διάφορες παραμέτρους.

### **5.12.3 Παράμετροι και μεταβλητές εξόδου**

Οι παράμετροι για τις οποίες έγινε ανάλυση ευαισθησίας είναι οι βιοχημικές παράμετροι του μοντέλου, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 0.1. Η επιλογή αυτή έγινε καθώς ήταν αδύνατο στα πλαίσια της εργασίας να προσδιοριστούν πειραματικά οι συγκεκριμένες παράμετροι, ενώ τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας θα μπορούσαν να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για τη διόρθωση στη συνέχεια των παραμέτρων αυτών. Οι μεταβλητές εξόδου που εξετάστηκαν ήταν οι καταστατικές μεταβλητές των συγκεντρώσεων των συστατικών  $i = 1-26$ , το pH, οι συγκεντρώσεις σωματιδιακού και διαλυτού COD, τα MLSS και τα MLVSS.

### **5.12.4 Μεθοδολογία αναλύσεων**

Για κάθε παράμετρο του μοντέλου εκτελέστηκαν 5 προσομοιώσεις. Η πρώτη αντιστοιχεί στη βασική-προκαθορισμένη τιμή της παραμέτρου. Οι υπόλοιπες τέσσερις προσομοιώσεις έγιναν με την τιμή της παραμέτρου προσαυξημένη κατά 25% και 50% καθώς και μειωμένης κατά 25% και 50%.

Για την εκτέλεση της ανάλυσης ευαισθησίας, εκτελέστηκαν διαδοχικά όλες οι απαιτούμενες προσομοιώσεις και καταγράφηκαν οι διάφορες μεταβλητές εξόδου στο τέλος της φάσης αντίδρασης όταν το σύστημα επιτύγχανε λειτουργία υπό μόνιμη κατάσταση. Το κριτήριο για την επίτευξη μόνιμης κατάστασης ήταν η μέγιστη διαφορά τιμής για όλες τις μεταβλητές εξόδου μεταξύ δύο διαδοχικών κύκλων λειτουργίας να μην ξεπερνά το 1% της τιμής αυτής.

### 5.12.5 Αποτελέσματα

Δεδομένου ότι εξετάστηκαν 33 παράμετροι για 4 επίπεδα μεταβολής ο καθένας (-50%, -25%, +25%, +50%), συμπεριλαμβανομένου του βασικού επιπέδου όπου όλες οι παράμετροι διατηρήθηκαν στις βασικές τους τιμές, εκτελέστηκαν συνολικά  $33 \times 4 + 1 = 133$  προσομοιώσεις. Τα πρωτογενή αποτελέσματα λόγω πολύ μεγάλου όγκου δεν παρουσιάζονται. Στη συνέχεια υπολογίστηκε η ποσοστιαία μεταβολή της κάθε μεταβλητής εξόδου επί της βασικής της τιμής, και κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα της ποσοστιαίας μεταβολής της κάθε μεταβλητής εξόδου συναρτήσει της ποσοστιαίας μεταβολής της κάθε παραμέτρου (Σχήμα 0.1 έως Σχήμα 0.19). Τα διαγράμματα χωρίστηκαν ανάλογα με το είδος των παραμέτρων σε πέντε κατηγορίες:

- συντελεστές μετατροπής υποστρώματος **Y** ( $Y_{su}, Y_{aa}, Y_{fa}, Y_{c4}, Y_{prop}, Y_{ac}, Y_{h2}$ )
- συντελεστές αποσύνθεσης και υδρόλυσης **k<sub>dis</sub>** και **k<sub>hyd</sub>** ( $k_{hyd,ch}, k_{hyd,prot}, k_{hyd,li}$ )
- συντελεστές ρυθμού ανάπτυξης **km** ( $k_{m,su}, k_{m,aa}, k_{m,fa}, k_{m,c4}, k_{m,prop}, k_{m,ac}, k_{m,h2}$ )
- συντελεστές φθοράς **kdec** ( $k_{dec,su}, k_{dec,aa}, k_{dec,fa}, k_{dec,c4}, k_{dec,prop}, k_{dec,ac}, k_{dec,h2}$ )
- συγκεντρώσεις ημικορεσμού **Ks** ( $K_{s,su}, K_{s,aa}, K_{s,fa}, K_{s,c4}, K_{s,prop}, K_{s,ac}, K_{s,h2}$ )

Από τη μελέτη των διαγραμμάτων αυτών φανερώνονται οι τάσεις και η ένταση της μεταβολής της κάθε μεταβλητής εξόδου στο διάστημα τιμών των παραμέτρων του μοντέλου για τις οποίες έγινε η ανάλυση ευαισθησίας. Ακολουθούν τα συμπεράσματα από την μελέτη των διαγραμμάτων αυτών για τις κυριότερες μεταβλητές εξόδου.

#### 5.12.5.1 Συντελεστές μετατροπής υποστρώματος (Y)

Όσον αφορά την επίδραση των συντελεστών μετατροπής υποστρώματος (Y) στις συγκεντρώσεις διαλυτών συστατικών  $S_{su}, S_{aa}, S_{fa}, S_{va}, S_{bu}, S_{prop}, S_{ac}$  και  $S_{h2}$ , παρατηρείται μια άμεση εξάρτηση, αντιστρόφως ανάλογη, μεταξύ του εκάστοτε συντελεστή  $Y_i$  (π.χ.  $Y_{su}$ ) και της συγκέντρωσης του αντίστοιχου συστατικού  $S_i$  (π.χ.  $S_{su}$ ). Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι αύξηση του εκάστοτε συντελεστή  $Y_i$  οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης του αντίστοιχου συστατικού  $S_i$ . Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς η αύξηση των συντελεστών μετατροπής υποστρώματος οδηγεί άμεσα σε αύξηση της συγκέντρωσης των αντίστοιχων μικροοργανισμών. Έτσι αυξάνεται ο ρυθμός κατανάλωσης του αντίστοιχου υποστρώματος με αποτέλεσμα να μειώνονται οι συγκεντρώσεις του.



Η αύξηση κάποιας παραμέτρου  $Y_i$  οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των αντίστοιχων μικροοργανισμών ( $X_i$ ). Αυτό όμως έχει ως συνέπεια και την αύξηση του ρυθμού φθοράς των μικροοργανισμών  $X_i$ . Ως εκ τούτου, αυξάνεται η συγκέντρωση σύνθετων σωματιδιακών στερεών (όντας δεξαμενή άνθρακα για τη νεκρή βιομάζα). Στη συνέχεια τα σύνθετα σωματιδιακά στερεά διασπώνται σε λιπίδια, πρωτεΐνες και υδατάνθρακες, και αυτά με τη σειρά τους υδρολύονται προς παραγωγή των διαφόρων διαλυτών συστατικών.

Πράγματι, όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας, αύξηση του συντελεστή  $Y_i$  επιφέρει αύξηση των συγκεντρώσεων των αντίστοιχων μικροοργανισμών ( $X_i$ ), των διαλυτών συστατικών  $S_{k \neq i}$ , των σύνθετων σωματιδιακών στερεών ( $X_c$ ), των υδατανθράκων ( $X_{ch}$ ), των πρωτεϊνών ( $X_{pr}$ ), των λιπιδίων ( $X_{li}$ ) και των σωματιδιακών αδρανών ( $X_i$ ). Παρατηρείται ακόμη αύξηση των συγκεντρώσεων και των υπόλοιπων μικροοργανισμών ( $X_{k \neq i}$ ) που πιθανότατα οφείλεται στην αύξηση των συγκεντρώσεων των διαλυτών συστατικών.

Εξαίρεση αποτελεί ο διαλυτός ανόργανος άνθρακας ( $S_{ic}$ ) η συγκέντρωση του οποίου μειώνεται με την αύξηση των παραμέτρων  $Y_i$  καθώς ο ανόργανος άνθρακας αποτελεί πηγή άνθρακα για τα προϊόντα του αναβολισμού. Το ίδιο συμβαίνει και με το ανόργανο άζωτο ( $S_{in}$ ), το οποίο επίσης μειώνεται με την αύξηση των συντελεστών  $Y_i$ .

Όσον αφορά στο σωματιδιακό COD ( $X_{cod}$ ), αυτό εμφανίζει αύξηση με την αύξηση του εκάστοτε συντελεστή  $Y_j$ , γεγονός που αποδίδεται στην αύξηση του αριθμού των αντίστοιχων μικροοργανισμών  $X_j$ .

Αντίθετα, όσον αφορά στο συνολικό διαλυτό COD ( $S_{cod}$ ), η επίδραση από τις μεταβολές των παραμέτρων  $Y_j$  θεωρείται αμελητέα καθώς κυμαίνεται κάτω από το 1% για όλες τις περιπτώσεις.

Τέλος, τόσο τα οργανικά όσο και τα ολικά αιωρούμενα στερεά στο σύστημα (MLSS) φαίνεται να επηρεάζονται από όλους τους συντελεστές  $Y_j$  κατά τρόπο ανάλογο, δηλαδή αύξηση του εκάστοτε συντελεστή  $Y_j$  οδηγεί σε αύξηση των MLSS. Από τα ποσοστά

μεταβολής διακρίνεται ότι το γεγονός αυτό πιθανότατα οφείλεται στην αύξηση των αντίστοιχων κατηγοριών μικροοργανισμών.

#### **5.12.5.2 Συντελεστές αποσύνθεσης και υδρόλυσης ( $k_{dis}$ και $K_{hyd,j}$ )**

Όσον αφορά στην επίδραση του συντελεστή αποσύνθεσης των σύνθετων σωματιδιακών στερεών  $k_{dis}$  στις συγκεντρώσεις των διαλυτών συστατικών, αυτός παρουσιάζεται να επηρεάζει σε ένα μικρό βαθμό αναλογικά τις συγκεντρώσεις των σακχάρων ( $S_{su}$ ), των αμινοξέων ( $S_{aa}$ ), των λιπαρών οξέων ( $S_{fa}$ ), του βουτυρικού ( $S_{bu}$ ) και βαλερικού οξέος ( $S_{va}$ ), του προπιονικού οξέος ( $S_{prop}$ ), του οξικού οξέος ( $S_{ac}$ ), του υδρογόνου ( $S_{h_2}$ ) και των διαλυτών αδρανών ( $S_i$ ). Δηλαδή αύξηση του συντελεστή  $k_{dis}$  οδηγεί σε μικρή αύξηση των συγκεντρώσεων των παραπάνω συστατικών. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η αποσύνθεση των σύνθετων σωματιδιακών στερεών παράγει προϊόντα που μεταβολίζονται περαιτέρω στα παραπάνω διαλυτά συστατικά. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις του μεθανίου ( $S_{ch_4}$ ) καθώς και του ανόργανου διαλυτού άνθρακα ( $S_{ic}$ ) και αζώτου ( $S_{in}$ ) παραμένουν πρακτικά ανεπηρέαστες.

Όσον αφορά στην επίδραση του συντελεστή αποσύνθεσης των σύνθετων σωματιδιακών στερεών  $k_{dis}$  στις συγκεντρώσεις των σωματιδιακών συστατικών, όπως είναι αναμενόμενο, παρατηρείται μια αντιστρόφως ανάλογη σχέση με τη συγκέντρωση των σύνθετων σωματιδιακών στερεών ( $X_c$ ) τα οποία υφίστανται αποσύνθεση. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις των υδατανθράκων ( $X_{ch}$ ), των πρωτεϊνών ( $X_{prot}$ ), των λιπιδίων ( $X_{li}$ ) και των σύνθετων σωματιδιακών αδρανών ( $X_i$ ) έχουν αντιστρόφως ανάλογη σχέση με την παράμετρο  $k_{dis}$ , καθώς τα παραπάνω συστατικά αποτελούν προϊόντα της αποσύνθεσης. Οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ειδών μικροοργανισμών ( $X_{su}$ ,  $X_{aa}$ ,  $X_{fa}$ ,  $X_{va}$ ,  $X_{bu}$ ,  $X_{prop}$  και  $X_{ac}$ ) παρουσιάζουν ουσιαστικά αμελητέα επίδραση από το συντελεστή  $k_{dis}$ , αν και είναι φανερή μια αναλογική σχέση μεταξύ τους. Δηλαδή αύξηση του  $k_{dis}$  οδηγεί σε αύξηση των συγκεντρώσεων των διαφόρων μικροοργανισμών, πιθανότατα λόγω του γεγονότος ότι αυξάνεται το διαθέσιμο υπόστρωμα λόγω της αποσύνθεσης.

Όσον αφορά στο σωματιδιακό COD ( $X_{COD}$ ), αυτό εμφανίζει ελαφρώς αντίστροφη σχέση με τον συντελεστή  $k_{dis}$ , γεγονός που αποδίδεται πιθανότατα στην κατανάλωση των σύνθετων

σωματιδιακών στερεών. Το διαλυτό COD ( $S_{COD}$ ) εμφανίζεται ωστόσο πρακτικά ανεπηρέαστο στις μεταβολές του  $k_{dis}$ .

Τέλος, τόσο τα οργανικά όσο και τα ολικά αιωρούμενα στερεά στο σύστημα (MLSS) επηρεάζονται με τρόπο αντίστοιχο με το σωματιδιακό COD, δηλαδή αύξηση του  $k_{dis}$  οδηγεί σε ελαφρά μείωση των MLSS.

Όσον αφορά στις επιδράσεις που έχουν οι συντελεστές  $k_{hyd,ch}$ ,  $k_{hyd,prot}$  και  $k_{hyd,li}$  στα συστατικά του μοντέλου, φαίνεται ότι αυτές είναι αμελητέες στην πλειονότητα των μεταβλητών. Ωστόσο, στις οικείες μεταβλητές τους, δηλαδή στις συγκεντρώσεις των υδατανθράκων ( $X_{ch}$ ), των πρωτεϊνών ( $X_{prot}$ ), των λιπιδίων ( $X_{li}$ ) αντίστοιχα παρατηρείται μια έντονη επίδραση που ακολουθεί μια αντιστρόφως ανάλογη σχέση. Για παράδειγμα, αύξηση του συντελεστή  $k_{hyd,ch}$  οδηγεί σε έντονη μείωση της συγκέντρωσης των υδατανθράκων ( $X_{ch}$ ), γεγονός αναμενόμενο αφού αυξάνεται η ταχύτητα υδρόλυσης του συγκεκριμένου συστατικού.

#### **5.12.5.3 Συντελεστές φθοράς μικροοργανισμών ( $k_{dec,j}$ )**

Όπως είναι αναμενόμενο, οι μεταβολές των συντελεστών φθοράς των μικροοργανισμών  $k_{dec,j}$  επηρεάζουν άμεσα και αντιστρόφως ανάλογα τα αντίστοιχα είδη μικροοργανισμών. Για παράδειγμα, αύξηση του συντελεστή  $k_{dec,su}$  οδηγεί σε μείωση των μικροοργανισμών που καταναλώνουν σάκχαρα ( $X_{su}$ ) ενώ οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων μικροοργανισμών παραμένουν σχεδόν ανεπηρέαστες. Άμεση και αναλογική είναι η επίδραση στη συγκέντρωση των σύνθετων σωματιδιακών στερεών ( $X_c$ ), γεγονός αναμενόμενο καθώς στο μοντέλο η νεκρή βιομάζα θεωρείται πως αποτελεί σύνθετα σωματιδιακά στερεά. Το ίδιο ισχύει και για τη σωματιδιακά αδρανή στερεά ( $X_i$ ), τους υδρανθρακες ( $X_{ch}$ ), τις πρωτεΐνες ( $X_{prot}$ ) και τα λιπίδια ( $X_{li}$ ), γεγονός επίσης αναμενόμενο καθώς όλα αποτελούν προϊόντα αποσύνθεσης των σύνθετων σωματιδιακών στερεών (νεκρής βιομάζας).

Όσον αφορά στην επίδραση των συντελεστών φθοράς των μικροοργανισμών  $k_{dec,j}$  στις συγκεντρώσεις των διαλυτών συστατικών, αυτοί παρουσιάζονται να επηρεάζουν αναλογικά πρωτίστως τις οικείες μεταβλητές και σε μικρότερο βαθμό τις συγκεντρώσεις των

υπολοίπων διαλυτών οργανικών υποστρωμάτων. Για παράδειγμα, αύξηση του συντελεστή  $k_{dec,su}$  οδηγεί σε έντονη αύξηση των σακχάρων ( $S_{su}$ ) και σε μικρότερο βαθμό σε αύξηση των  $S_{su}$ ,  $S_{aa}$ ,  $S_{fa}$ ,  $S_{va}$ ,  $S_{bu}$ ,  $S_{prop}$ ,  $S_{ac}$  και  $S_{h2}$ . Η έντονη αύξηση του αντίστοιχου υποστρώματος οφείλεται στη μείωση των μικροοργανισμών που το καταναλώνουν ενώ η μικρή αύξηση των υπόλοιπων υποστρωμάτων οφείλεται πιθανότατα στο γεγονός ότι η επιπλέον νεκρή βιομάζα υπόκειται σε αποσύνθεση, υδρόλυση και τελικά μεταβολίζεται στα συστατικά αυτά. Ωστόσο, αμελητέα παρουσιάζεται η μεταβολή των συγκεντρώσεων του ανόργανου άνθρακα ( $S_{ic}$ ), αζώτου ( $S_{in}$ ) και του μεθανίου ( $S_{ch4}$ ).

Όσον αφορά στο σωματιδιακό COD ( $X_{COD}$ ), αυτό εμφανίζει ελαφρώς αντίστροφη σχέση με τις παραμέτρους  $k_{dec,j}$ , γεγονός που αποδίδεται πιθανότατα στην μείωση της βιομάζας που συντηρείται στο σύστημα. Κατά συνέπεια, την ίδια συμπεριφορά παρουσιάζουν τόσο τα οργανικά όσο και τα ολικά αιωρούμενα στερεά στο σύστημα (MLSS). Τέλος, το διαλυτό COD ( $S_{COD}$ ) εμφανίζεται ωστόσο πρακτικά ανεπηρέαστο στις μεταβολές των παραμέτρων  $k_{dec,j}$ .

#### **5.12.5.4 Παράμετρος συγκεντρώσεων ημικορεσμού ( $K_s$ )**

Οι διάφορες παράμετροι συγκεντρώσεων ημικορεσμού παρουσιάζουν αναλογική και μάλιστα γραμμική επίδραση στα αντίστοιχα διαλυτά συστατικά. Για παράδειγμα, αύξηση της παραμέτρου  $K_{s,su}$  οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης σακχάρων ( $S_{su}$ ). Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο, καθώς σύμφωνα με την κινητική τύπου Monod, αύξηση της σταθεράς ημικορεσμού για μια βιοχημική διεργασία οδηγεί σε ελάττωση του ρυθμού αυτής και κατ'επέκταση σε μικρότερη κατανάλωση του αντίστοιχου υποστρώματος για δεδομένο χρόνο. Παρατηρείται ότι η επίδραση της εκάστοτε παραμέτρου  $K_s$  έχει μηδαμινή ή καθόλου επιρροή στις συγκεντρώσεις των υπολοίπων οργανικών διαλυτών συστατικών και του υδρογόνου. Εξαίρεση αποτελεί η παράμετρος  $K_{s,in}$  η οποία φαίνεται να επηρεάζει σε μικρό βαθμό αναλογικά, όλα τα οργανικά διαλυτά συστατικά. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην παράμετρο αναχαίτισης λόγω ανεπάρκειας αζώτου ως θρεπτικό, που υπεισέρχεται στις βιοχημικές διεργασίες (βλ. Εξίσωση (4.27)). Ο διαλυτός ανόργανος άνθρακας ( $S_{ic}$ ), το διαλυτό ανόργανο άζωτο ( $S_{in}$ ), το διαλυτό μεθάνιο ( $S_{ch4}$ ) και τα διαλυτά αδρανή ( $S_i$ ) παρουσιάζονται πρακτικά ανεπηρέαστα από τις μεταβολές των παραμέτρων  $K_s$ .

Τέλος, η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων συγκεντρώσεων ημικορεσμού στα σωματιδιακά συστατικά του συστήματος, στο διαλυτό και το σωματιδιακό COD και στα αιωρούμενα στερεά είναι αμελητέα.

#### **5.12.5.5 Παράμετρος ειδικού ρυθμού πρόσληψης τροφής ( $k_m$ )**

Όπως προκύπτει από την ανάλυση ευαισθησίας, οι διάφορες παράμετροι ειδικού ρυθμού πρόσληψης τροφής ( $k_m$ ) παρουσιάζουν έντονη επίδραση με τρόπο αντιστρόφως ανάλογο, στις συγκεντρώσεις των οικείων διαλυτών οργανικών συστατικών ( $S_{su}$ ,  $S_{aa}$ ,  $S_{fa}$ ,  $S_{va}$ ,  $S_{bu}$ ,  $S_{prop}$ ,  $S_{ac}$  και  $S_{h2}$ ) και του υδρογόνου ( $S_{h2}$ ). Για παράδειγμα, αύξηση της παραμέτρου  $k_{m,su}$  οδηγεί σε έντονη μείωση της συγκέντρωσης σακάρων ( $S_{su}$ ) ενώ δεν επηρεάζει τα υπόλοιπα διαλυτά οργανικά συστατικά και το υδρογόνο. Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο, καθώς σύμφωνα με την κινητική τύπου Monod, αύξηση της παραμέτρου  $k_{m,su}$  για μια βιοχημική διεργασία οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού αυτής και κατ'επέκταση σε μεγαλύτερη κατανάλωση του αντίστοιχου υποστρώματος για δεδομένο χρόνο. Ο διαλυτός ανόργανος άνθρακας ( $S_{ic}$ ), το διαλυτό ανόργανο άζωτο ( $S_{in}$ ), το διαλυτό μεθάνιο ( $S_{ch4}$ ) και τα διαλυτά αδρανή ( $S_i$ ) παρουσιάζονται πρακτικά ανεπηρέαστα από τις μεταβολές των παραμέτρων  $k_m$ .

Τέλος, η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων ειδικού ρυθμού πρόσληψης τροφής ( $k_m$ ) στα σωματιδιακά συστατικά του συστήματος, στο διαλυτό και το σωματιδιακό COD και στα αιωρούμενα στερεά είναι αμελητέα.

#### **5.12.6 Συμπεράσματα ανάλυσης ευαισθησίας**

Πέρα από τον ποιοτικό προσδιορισμό της επίδρασης που έχει η κάθε παράμετρος στην κάθε μεταβλητή εξόδου όπως έγινε παραπάνω, από μια γενική θεώρηση των αποτελεσμάτων ευαισθησίας μπορούν να προσδιοριστούν οι παράμετροι εκείνες που επηρεάζουν περισσότερο ή λιγότερο τις μεταβλητές εξόδου του μοντέλου.

Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις των διαλυτών οργανικών συστατικών ( $S_{su}$ ,  $S_{aa}$ ,  $S_{fa}$ ,  $S_{va}$ ,  $S_{bu}$ ,  $S_{prop}$ ,  $S_{ac}$ ) καθώς και του υδρογόνου ( $S_{h2}$ ), από τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας γίνεται σαφές ότι οι παράμετροι με τη μεγαλύτερη επίδραση στην εκάστοτε μεταβλητή

είναι φθίνουσας σημαντικότητα, οι οικείες παράμετροι  $Y$ ,  $k_m$  και  $K_s$ . Οι μεν παράμετροι  $Y$  και  $k_m$  έχουν αντιστρόφως ανάλογη επίδραση στη μεταβλητή εξόδου ενώ η παράμετρος  $K_s$  έχει αναλογική επίδραση. Για παράδειγμα, αύξηση των παραμέτρων  $Y_{su}$  και  $k_{m,su}$  έχει ως αποτέλεσμα την έντονη μείωση της συγκέντρωσης  $S_{su}$  ενώ αύξηση της παραμέτρου  $k_{s,su}$  έχει ως αποτέλεσμα την έντονη αύξηση της συγκέντρωσης  $S_{su}$ .

Οι συγκεντρώσεις του ανόργανου άνθρακα και του διαλυτού μεθανίου παρουσιάζουν ελάχιστη ευαισθησία στις μεταβολές των παραμέτρων που εξετάστηκαν. Μικρή επίδραση παρατηρείται στη συγκέντρωση του ανόργανου αζώτου η οποία εμφανίζει αντιστρόφως ανάλογη σχέση με τη μεταβολή των διαφόρων παραμέτρων μετατροπής υποστρώματος  $Y$ .

Τέλος, η συγκέντρωση διαλυτών και σωματιδιακών αδρανών ( $S_i$  και  $X_i$ ) ακολουθεί μια αναλογική σχέση με τη μεταβολή των παραμέτρων  $Y$ ,  $k_m$ ,  $k_{dis}$  και  $k_{dec}$  ενώ είναι πρακτικά ανεπηρέαστη από τις παραμέτρους  $K_s$ . Κυριότερη επίδραση στα διαλυτά αδρανή εμφανίζουν οι παράμετροι  $Y_{fa}$ ,  $k_{dec,fa}$ ,  $Y_{ac}$ ,  $k_{dec,su}$ ,  $Y_{su}$  και  $k_{dec,ac}$ .

Η συγκέντρωση των σύνθετων σωματιδιακών στερεών επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη σταθερά  $k_{dis}$  με τρόπο αντιστρόφως ανάλογο. Λίγο έως καθόλου επηρεάζεται από όλες τις υπόλοιπες παραμέτρους με τρόπο ανάλογο προς τη μεταβολή τους.

Το αντίστροφο ισχύει για τους υδατάνθρακες ( $X_{ch}$ ), τις πρωτεΐνες ( $X_{prot}$ ) και τα λιπίδια ( $X_{li}$ ), τα οποία επηρεάζονται έντονα από τις οικείες παραμέτρους υδρόλυσης ( $k_{hyd,ch}$ ,  $k_{hyd,prot}$  και  $k_{hyd,li}$  αντίστοιχα) με τρόπο αντιστρόφως ανάλογο, ενώ λίγο έως καθόλου επηρεάζονται από όλες τις υπόλοιπες παραμέτρους με τρόπο αντιστρόφως ανάλογο προς τη μεταβολή τους.

Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις των διαφόρων ειδών μικροοργανισμών, σε όλες τις περιπτώσεις φαίνεται έντονη η επίδραση των οικείων παραμέτρων  $Y$  που επηρεάζουν με τρόπο αναλογικό ενώ σε μικρότερο βαθμό εμφανίζεται η επίδραση των οικείων παραμέτρων  $k_{dec}$ , που επηρεάζουν με τρόπο αντιστρόφως ανάλογο της μεταβολής του. Η επίδραση των λοιπών παραμέτρων κρίνεται αμελητέα.

Όσον αφορά στις μεταβολές και του σωματιδιακού COD καθώς και των MLSS, έντονη θετική επίδραση έχουν οι παράμετροι  $Y$  ενώ αρνητική επίδραση έχουν οι παράμετροι  $k_{dec}$ . Η επίδραση των λοιπών παραμέτρων κρίνεται αμελητέα.

## 6 Το λογισμικό

Οι υπολογισμοί του μοντέλου ADM1-SC πραγματοποιούνται μέσω λογισμικού που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Ο κώδικας γράφτηκε σε γλώσσα VBA (Visual Basic for Applications) ο οποίος εκτελείται εντός του προγράμματος Microsoft Office Excel ενώ η εισαγωγή δεδομένων και η παρουσίαση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων γίνεται σε υπολογιστικά φύλλα Excel.

Το μοντέλο ADM1 έχει ήδη υλοποιηθεί σε πολλές γλώσσες προγραμματισμού τόσο από άλλους ερευνητές όσο και από εταιρίες λογισμικού ποιότητας νερού και επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Κύρια παραδείγματα είναι η εφαρμογή σε περιβάλλον Matlab, AquaSim, WEST, GPS-X και άλλα. Εντούτοις, δύο ήταν οι λόγοι που οδήγησαν στην επιλογή του περιβάλλοντος Excel Visual Basic για την υλοποίηση του παρόντος μοντέλου. Αφ'ενός, η δική μου εξοικείωση με τη συγκεκριμένη γλώσσα προγραμματισμού και παράλληλα η ευκολία που προσφέρει η μέθοδος αυτή για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων και τροποποίηση των δεδομένων ή ακόμα και του ίδιου του μοντέλου από άτομα που δεν είναι ιδιαίτερα εξοικειωμένα με την ανάπτυξη κώδικα προγραμματισμού. Ακολουθεί μια σύντομη παρουσίαση των βασικών λειτουργιών του λογισμικού.

### 6.1 Επιλογή τύπου αντιδραστήρα

Το μοντέλο ADM1-SC δίνει τη δυνατότητα προσομοίωσης των αναερόβιων διεργασιών τόσο σε αντιδραστήρες συνεχούς ροής πλήρους μίξης (CSTR) όσο και σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (SBR). Μέσα από το λογισμικό δίνεται η δυνατότητα επιλογής είδους αντιδραστήρα και στη συνέχεια καθορισμός των λειτουργικών παραμέτρων αυτού.

### 6.2 Εισαγωγή δεδομένων εισόδου

Η περιγραφή του συστήματος αναερόβιας χώνευσης γίνεται από ένα σύνολο 26 συστατικών που αποτελούν καταστατικές μεταβλητές για το μοντέλο ADM1-SC (βλ. Πίνακες Petersen 5.6 και 5.7, συστατικά  $i = 1-26$ ). Για τη διεξαγωγή προσομοιώσεων είναι απαραίτητος ο



καθορισμός των αρχικών συγκεντρώσεων ( $C_i$ ) των συστατικών αυτών στον αντιδραστήρα και στο ρεύμα εισόδου ( $C_{i,in}$ ).

Δίνεται επιπλέον η δυνατότητα εισαγωγής αρχικών τιμών και για τις υπόλοιπες καταστατικές μεταβλητές του συστήματος, κάτι που είναι χρήσιμο για την συνέχιση παλαιότερων προσομοιώσεων.

### **6.3 Εισαγωγή παραμέτρων**

Για τη διεξαγωγή προσομοιώσεων με το λογισμικό είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός των τιμών μιας σειράς από παραμέτρους που αφορούν είτε στο μοντέλο ADM1-SC (στοιχειομετρικές, βιοχημικές και φυσικοχημικές), είτε στα λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος προσομοίωσης. Η εισαγωγή των παραμέτρων αυτών γίνεται μέσω ενός φύλλου υπολογισμών Excel.

Όσον αφορά στο μοντέλο ADM1-SC οι απαραίτητες παράμετροι για τον πλήρη καθορισμό των φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών του μοντέλου παρουσιάζονται συνοπτικά στους Πίνακες του Παραρτήματος (0.1, 0.2 και 0.3), όπου δίνονται και κάποιες προκαθορισμένες τιμές όπως προτείνονται από τους Batstone et al για το πρωτότυπο μοντέλο ADM1. Τονίζεται, ωστόσο, ότι είναι καθοριστικής σημασίας για την σωστή λειτουργία του μοντέλου η προσαρμογή των διαφόρων παραμέτρων ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή.

Όσον αφορά στα λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος, αυτά ορίζονται από το χρήστη και αφορούν στις φυσικές παραμέτρους του συστήματος όσο και στις ειδικές παραμέτρους του αντιδραστήρα (CSTR ή SBR).

### **6.4 Ρυθμίσεις προσομοίωσης**

Για την εκτέλεση προσομοιώσεων πρέπει επίσης να οριστούν μια σειρά από σταθερές που αφορούν στη λειτουργία του λογισμικού.

### **6.4.1 Υπολογιστικό βήμα**

Το μέγεθος του υπολογιστικού βήματος μπορεί να οριστεί από το χρήστη και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ταχύτητα εκτέλεσης των υπολογισμών. Ωστόσο, μεγάλες τιμές υπολογιστικού βήματος ενδέχεται να οδηγήσουν σε αστάθειες του μοντέλου και σε μειωμένη ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Η υλοποίηση με τη μέθοδο DAE για τον υπολογισμό του pH και του υδρογόνου (βλ. Κεφάλαια 5.6.1.1 και 5.10.2) επιτρέπει τη χρήση υπολογιστικού βήματος μέχρι περίπου 1 min. Αντίθετα, η χρήση της μεθόδου DAE μόνο για τον υπολογισμό του pH περιορίζει το βήμα σε μεγέθη μέχρι 1s ενώ η χρήση του αρχικού συστήματος ODE περιορίζει το βήμα σε μεγέθη μέχρι 10ms.

### **6.4.2 Διάρκεια προσομοίωσης**

Ένα άλλο μέγεθος που πρέπει να οριστεί είναι η χρονική διάρκεια για την οποία επιθυμούμε να προσομοιωθεί το σύστημα αναερόβιας χώνευσης. Μετά το πέρας της τιμής αυτής τερματίζεται η εκτέλεση της προσομοίωσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι ανάλογα με τις συνθήκες του συστήματος, το είδος του υποστρώματος και τον τύπο αντιδραστήρα, το σύστημα μπορεί να φτάσει σε μόνιμη κατάσταση (στην περίπτωση που αυτό είναι εφικτό) εντός ημερών ή εντός μηνών.

Δίνεται επίσης η δυνατότητα το πρόγραμμα να σταματά αυτόματα την προσομοίωση όταν επιτευχθεί μόνιμη κατάσταση. Κριτήριο για την επίτευξη μόνιμης κατάστασης είναι η σχετική μεταβολή των τιμών των καταστατικών μεταβλητών μεταξύ δύο διαδοχικών βημάτων υπολογισμού στην περίπτωση αντιδραστήρα CSTR ή μεταξύ δύο διαδοχικών κύκλων στην περίπτωση αντιδραστήρα SBR. Η τιμή-κατώφλι για τη σχετική μεταβολή των τιμών καθορίζεται από το χρήστη.

### **6.4.3 Χρονικό βήμα αποθήκευσης**

Μια άλλη παράμετρος που πρέπει να οριστεί στο πρόγραμμα είναι η συχνότητα με την οποία θα εκτυπώνονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Ωστόσο το πρόγραμμα εκτυπώνει αυτόματα τα αποτελέσματα στην έναρξη και στη λήξη της προσομοίωσης για την

περίπτωση αντιδραστήρα CSTR ή στην αρχή και στη λήξη κάθε φάσης λειτουργίας (π.χ. πλήρωση, αντίδραση κλπ.) για την περίπτωση αντιδραστήρα SBR.

Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι επιλογή πολύ μεγάλης συχνότητας αποθήκευσης (π.χ. μικρότερης του ενός λεπτού) μπορεί να οδηγήσει σε καθυστέρηση των υπολογισμών, κάτι που οφείλεται στο πρόγραμμα Excel.

#### **6.4.4 Ακρίβεια υπολογισμού pH και Υδρογόνου**

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, για τον υπολογισμό του pH και της συγκέντρωσης διαλυτού υδρογόνου μέσω της μεθόδου DAE χρησιμοποιείται η επαναληπτική μέθοδος secant. Η σχετική ακρίβεια του υπολογισμού των μεγεθών αυτών ορίζεται από το χρήστη. Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι τιμές σχετικής ακρίβειας μικρότερης του  $10^{-6}$  ενδέχεται να οδηγήσουν σε μειωμένη ακρίβεια των αποτελεσμάτων ενώ σχετικής ακρίβειας μεγαλύτερης του  $10^{-14}$  οδηγούν σε έντονη αύξηση του υπολογιστικού χρόνου.

#### **6.4.5 Παρουσίαση αποτελεσμάτων**

Κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης τα αποτελέσματα εκτυπώνονται σε γραμμές του αντίστοιχου υπολογιστικού φύλλου με συχνότητα που ορίζεται από το χρήστη (βλ. Κεφ. 6.4.3). Καταγράφονται οι τιμές όλων των καταστατικών μεταβλητών του συστήματος καθώς και παράγωγα αυτών (π.χ. παροχή βιαερίου, πίεση, ρυθμοί αντιδράσεων ανά συστατικό, συγκέντρωση ολικών και αιωρούμενων στερεών κ.α.). Επιπλέον, δίνεται η δυνατότητα αυτοματοποιημένης κατασκευής διαγραμμάτων όλων των αποτελεσμάτων συναρτήσει του χρόνου είτε στο τέλος της προσομοίωσης είτε κατά τη διάρκεια αυτής. Τα αποτελέσματα μπορούν να αποθηκεύονται σε αρχεία τύπου Excel.

Επίσης κατά τη διάρκεια εκτέλεσης της προσομοίωσης παρουσιάζονται μαζί με τα αποτελέσματα και πληροφορίες για την πρόοδο της εκτέλεσης της προσομοίωσης (ποσοστό ολοκλήρωσης, υπολειπόμενος χρόνος κ.α.).

## **7 Εφαρμογή του μοντέλου ADM1-SC**

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η εφαρμογή του μοντέλου ADM1-SC για την προσομοίωση της αναγωγής εξασθενούς χρωμίου σε αντιδραστήρα SBR υπό αναερόβιες συνθήκες. Γίνεται παρουσίαση του πλαισίου εφαρμογής, του συστήματος επεξεργασίας, της τροφοδοσίας και των συνθηκών της προσομοίωσης, περιγραφή της διαδικασίας εφαρμογής, παρουσίαση των αποτελεσμάτων και σύγκριση αυτών με αποτελέσματα από πειραματικές μετρήσεις.

### **7.1 Πλαίσιο εφαρμογής**

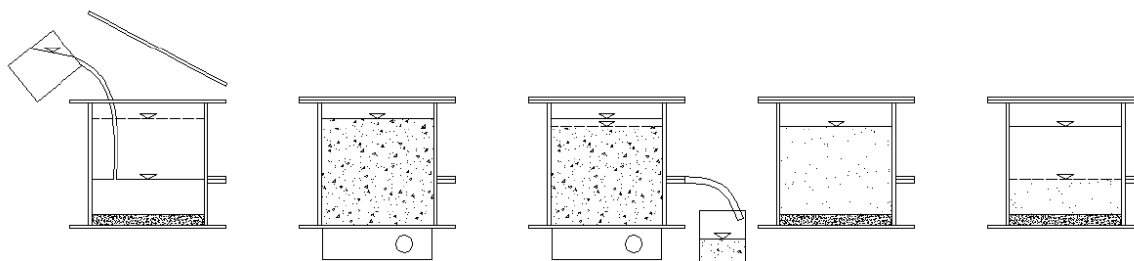
Η προσομοίωση που παρουσιάζεται έχει ως στόχο τη διερεύνηση της συμπεριφοράς του μοντέλου υπό διάφορες συνθήκες λειτουργίας και παράλληλα τη διερεύνηση της ικανότητάς του, μέσω κατάλληλης προσαρμογής ορισμένων παραμέτρων, να προσομοιάζει πειραματικά αποτελέσματα από πειράματα αναερόβιας αναγωγής εξασθενούς χρωμίου σε ρυπασμένα ύδατα.

Στα πλαίσια μιας πρόσφατης μεταπτυχιακής εργασίας (Νύκταρη, 2012) πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τη διερεύνηση της απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από ύδατα με χαμηλό οργανικό φορτίο υπό αναερόβιες συνθήκες. Στην παρούσα εφαρμογή έγινε μια προσπάθεια προσομοίωσης των πειραμάτων της Νύκταρη με τη χρήση του μοντέλου ADM1-SC καθώς και περεταίρω διερεύνηση των δυνατοτήτων του συστήματος σε μεγαλύτερες φορτίσεις ρυπασμένων υδάτων.

### **7.2 Περιγραφή συστήματος επεξεργασίας**

Το σύστημα επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων από τη Νύκταρη αποτελείτο από ένα batch αντιδραστήρα που, βάσει του τρόπου διεξαγωγής των πειραμάτων, μπορεί να θεωρηθεί σαν αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (SBR). Ο αντιδραστήρας ήταν καλυμμένος εξωτερικά με φύλλο αλουμινίου ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη αλγών λόγω ηλιακής ακτινοβολίας, τα οποία θα επηρρέαζαν τη λειτουργία του

συστήματος μέσω της παραγωγής οξυγόνου. Ο λειτουργικός κύκλος του αντιδραστήρα αποτελείται από το στάδιο της πλήρωσης όπου γίνονται η εισαγωγή της τροφοδοσίας, το στάδιο της αντίδρασης υπό ανάδευση, το στάδιο της απομάκρυνσης της περίσσειας στερεών, το στάδιο της καθίζησης και το στάδιο της εκκένωσης. Στο Σχήμα 7.1 παρουσιάζεται η αλληλουχία των σταδίων του λειτουργικού κύκλου.



Σχήμα 7.1. Στάδια του λειτουργικού κύκλου των πειραμάτων της Νύκταρη (Νύκταρη, 2012).

Σημειώνεται ότι ο λειτουργικός κύκλος του batch αντιδραστήρα διαφέρει ελαφρά από τον τυπικό λειτουργικό κύκλο αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (SBR) (βλ. Σχήμα 5.3). Η διαφορά συνίσταται στο γεγονός ότι η περίσσεια στερεών απομακρύνεται κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα υπό ανάδευση, γεγονός που σημαίνει ότι δεν απομακρύνεται ιλύς αλλά ανάμικτο υγρό, ενώ κατά τη φάση εκκένωσης δεν πραγματοποιείται απομάκρυνση ιλύος αλλά μόνο απομάκρυνση του υπερκείμενου υγρού.

Το μοντέλο ADM1-SC είναι δομημένο με τρόπο που να επιτρέπει την προσομοίωση αναερόβιας επεξεργασίας σε τυπικά συστήματα συνεχούς ροής (CSTR) και διαλείποντος έργου (SBR). Για την εφαρμογή του μοντέλου για την προσομοίωση των πειραμάτων της Νύκταρη, έγινε κατάλληλη τροποποίηση του μοντέλου όσον αφορά στις φάσεις του λειτουργικού κύκλου και στα ισοζύγια μάζας ώστε να προσομοιώνεται ο τρόπος λειτουργίας του αντιδραστήρα των πειραμάτων.

Ο λειτουργικός κύκλος ενός αντιδραστήρα SBR και η υλοποίησή του στα πλαίσια του μαθηματικού ομοιώματος της παρούσης εργασίας παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 5.9.

### 7.3 Τροφοδοσία

Στα πειράματα που διεξήχθησαν στα πλαίσια της μεταπτυχιακής εργασίας της Νύκταρη, ως πηγή COD χρησιμοποιήθηκε αγελαδινό γάλα αποτελεί μια τροφή πλούσια σε θρεπτικά και ιχνοστοιχεία, πλεονέκτημα το οποίο δεν εμφανίζουν άλλα υποστρώματα όπως η ζάχαρη ή το ξύδι, αφετέρου διότι σε προηγούμενες μελέτες ο ορός γάλακτος και η λακτόζη εμφάνισαν πολύ ικανοποιητικές αποδόσεις σε σχέση με αντίστοιχες πηγές άνθρακα (Νύκταρη, 2012· Orozco et al., 2009). Η τροφοδοσία περιείχε επίσης εξασθενές χρώμιο το οποίο εισαγόταν υπό τη μορφή διχρωμικού καλίου. Τέλος, περιείχε αμμωνιακό άζωτο και φώσφορο σαν πηγή θρεπτικών. Η σύσταση του υγρού τροφοδοσίας παρουσιάζεται στον Πίνακα :

Πίνακας 7.1. Συστατικά τροφοδοσίας πειραμάτων (Νύκταρη, 2012).

Συστατικά υγρού τροφοδοσίας	Συγκέντρωση
Αγελαδινό γάλα	200 mgCOD / L
Cr+6	0,2 mg / L
PO4--P	2 mg / L
NH4--N	3 mg / L

Το μοντέλο ADM1-SC δεν περιλαμβάνει διεργασίες που να σχετίζονται με την κατανάλωση του φωσφόρου, επομένως ο φώσφορος δεν εξετάζεται. Όμως για την εισαγωγή των συστατικών της τροφοδοσίας στο μοντέλο είναι απαραίτητος ο καταμερισμός της στα αντίστοιχα συστατικά-καταστατικές μεταβλητές του μοντέλου ( $i = 1-26$ , βλ. Πίνακα 5.6). Η διαδικασία προσδιορισμού και καταμερισμού των συστατικών παρουσιάζεται παρακάτω.

### 7.3.1 Γάλα

Σύμφωνα με τη Νύκταρη, η σύσταση του αγελαδινού γάλακτος είναι αυτή που παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.2:

Πίνακας 7.2. Σύσταση αγελαδινού γάλακτος (Νύκταρη, 2012).

Συστατικά αγελαδινού γάλακτος	% (w/w)
Νερό	87,6
Λιπαρά	3,5
Υδατάνθρακες	4,6
Πρωτεΐνες	3,3
Άλατα	0,2
Μέταλλα	0,7
Βιταμίνες & Ιχνοστοιχεία	0,1

Όσον αφορά στα λιπαρά του αγελαδινού γάλακτος, αυτά αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό λιπαρών οξέων. Σύμφωνα με τους Chilliard et al. (2001), η σύσταση των λιπαρών οξέων του αγελαδινού γάλακτος παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.3, μαζί με τους υπολογισμούς για το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ανά γραμμάριο λιπαρών οξέων:

Πίνακας 7.3. Τυπική σύσταση και COD λιπαρών οξέων αγελαδινού γάλακτος (Chilliard et al., 2001).

Λιπαρά οξέα αγελαδινού γάλακτος	Περιεκτικότητα (g / g λιπαρών οξέων)	C	H	O	N	ThOD (g COD / g)	ThOD (g COD / g λιπαρών οξέων)
Butyric	0,04	4	8	2	0	1,82	0,07
Caproic	0,02	6	12	2	0	2,21	0,05
Caprylic	0,02	8	16	2	0	2,44	0,05
Capric	0,04	10	20	2	0	2,60	0,11
Lauric	0,04	12	24	2	0	2,72	0,12
Myristic	0,13	14	28	2	0	2,81	0,37
Palmitic	0,35	16	32	2	0	2,88	1,01
Palmitoleic	0,02	16	30	2	0	2,83	0,07
Stearic	0,09	18	36	2	0	2,93	0,25
Oleic	0,21	18	34	2	0	2,89	0,61
Linoleic	0,02	18	32	2	0	2,86	0,07
α-Linoleic	0,00	18	30	2	0	2,82	0,01
Σύνολο	1,00						2,79

Όσον αφορά στους υδατάνθρακες στο γάλα, αυτοί αποτελούνται κατά 80% w/w από λακτόζη και κατά 20% w/w από γλυκόζη. Ο χημικός τύπος της λακτόζης είναι  $C_{12}H_{22}O_{11}$  ενώ της γλυκόζης είναι  $C_6H_{12}O_6$ . Με βάση τα στοιχεία αυτά μπορεί βάσει της Εξίσωσης (5.1) να υπολογιστεί το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ανά γραμμάριο υδατανθράκων, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.4.

Πίνακας 7.4. Τυπική σύσταση και COD υδατανθράκων στο αγελαδινό γάλα.

Υδατάνθρακες αγελαδινού γάλακτος	Περιεκτικότητα (g / g υδατανθράκων)	C	H	O	N	ThOD (g COD / g)
Λακτόζη	0,8	12	22	11	0	1,12
Γλυκόζη	0,2	6	12	6	0	1,07
Σύνολο	1,0					1,11

Τέλος, οι πρωτεΐνες του γάλακτος αποτελούνται κατά κύριο λόγο από καζεΐνη. Ο χημικός τύπος της καζεΐνης είναι  $C_{47}H_{48}O_7N_3$ . Επομένως, βάσει της Εξίσωσης (5.1) το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ανά γραμμάριο πρωτεϊνών είναι  $ThOD = 2,22 \text{ g COD / g πρωτεΐνης}$ .

Από τα παραπάνω προκύπτει η κατανομή των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών και των λιπαρών οξέων στο γάλα σε όρους COD όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.5:

Πίνακας 7.5. Κατανομή υδατανθράκων, πρωτεϊνών και λιπαρών δε όρους COD στο αγελαδινό γάλα.

Συστατικά αγελαδινού γάλακτος	Ποσοστό COD %
Υδατάνθρακες	23%
Πρωτεΐνες	33%
Λιπαρά οξέα	44%
Σύνολο	100%

Σύμφωνα με μετρήσεις της Νύκταρη, η συγκέντρωση του γάλακτος σε όρους COD στο υγρό της τροφοδοσίας ήταν  $0,2 \text{ gCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ . εκ του οποίου το 75% ήταν σωματιδιακό και το 25% ήταν διαλυτό. Τα διαλυτά κλάσμα του COD του γάλακτος μπορεί να αποδοθεί στα αντίστοιχα διαλυτά συστατικά του μοντέλου ( $S_i$ ), δηλαδή σε σάκχαρα ( $S_{su}$ ), αμινοξέα ( $S_{aa}$ ) και λιπαρά οξέα ( $S_{fa}$ ) ενώ το σωματιδιακό κλάσμα του COD του γάλακτος μπορεί να αποδοθεί στα αντίστοιχα σωματιδιακά συστατικά του μοντέλου, δηλαδή σε υδατάνθρακες



( $X_{ch}$ ), πρωτεΐνες ( $X_{prot}$ ) και λιπίδια ( $X_{li}$ ) αντίστοιχα. Έτσι, βάσει και της κατανομής των συστατικών του γάλακτος σε όρους COD (βλ. Πίνακας 7.5) μπορεί να γίνει η κλασματοποίηση του COD της τροφοδοσίας στα συστατικά του μοντέλου ADM1-SC, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.6:

Πίνακας 7.6. Κατανομή συστατικών γάλακτος στο υγρό τροφοδοσίας σε όρους COD.

Υγρό τροφοδοσίας			
Διαλυτό κλάσμα		Σωματιδιακό κλάσμα	
Συστατικό	Συγκέντρωση (gCOD / L)	Συστατικό	Συγκέντρωση (gCOD / L)
Σάκχαρα ( $S_{su}$ )	0,01	Υδατάνθρακες ( $X_{ch}$ )	0,03
Αμινοξέα ( $S_{aa}$ )	0,02	Πρωτεΐνες ( $X_{prot}$ )	0,05
Λιπαρά οξέα ( $S_{fa}$ )	0,02	Λιπίδια ( $X_{li}$ )	0,07
Σύνολο	0,05	Σύνολο	0,15

### 7.3.2 Άζωτο

Το υγρό της τροφοδοσίας περιείχε επίσης άζωτο υπό τη μορφή αμμωνιακών ιόντων. Το αμμωνιακό άζωτο μπορεί να αποδοθεί στο συστατικό του μοντέλου  $S_{IN}$ , ανόργανο άζωτο. Εντούτοις, για την εισαγωγή του αζώτου στο μοντέλο πρέπει να γίνει η μετατροπή του σε όρους συγκέντρωσης αντιστοιχούς με το συστατικό  $S_{IN}$ , δηλαδή σε  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Το μοριακό βάρος του αμμωνιακού ιόντος είναι  $18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Έτσι, τα 3 mg αμμωνιακού αζώτου  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  αντιστοιχούν σε  $1,67\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ανόργανου αζώτου.

### 7.3.3 Χρώμιο

Το εξασθενές χρώμιο που εισάγεται με την τροφοδοσία έχει συγκέντρωση  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Στο μοντέλο το εξασθενές και τρισθενές χρώμιο θεωρείται ότι βρίσκονται σε διαλυτή μορφή (βλ. Κεφ. 5.8), αντιπροσωπεύονται από τις καταστατικές μεταβλητές διαλυτό εξασθενές χρώμιο ( $S_{Cr(VI)}$ ) και διαλυτό τρισθενές χρώμιο ( $S_{Cr(III)}$ ) και εκφράζονται σε όρους  $\text{mgCr}\cdot\text{L}^{-1}$ . Επομένως το εξασθενές χρώμιο της τροφοδοσίας εισάγεται στο μοντέλο εισάγεται ως  $S_{Cr(VI)} = 200 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 7.3.4 Αλκαλικότητα

Τέλος, για τη διατήρηση του pH κοντά στην ουδετερότητα, όπως έγινε και στα πειράματα της Νύκταρη, στην τροφοδοσία περιέχεται και αλκαλικότητα υπό τη μορφή συνολικών κατιόντων. Στο μοντέλο η αλκαλικότητα εισάγεται μέσω της μεταβλητής  $S_{cat}^+$  ( $equ \cdot L^{-1}$ ).

## 7.4 Συνθήκες πειραμάτων

Σύμφωνα με τη Νύκταρη (2012), στα πλαίσια της έρευνας της πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές πειραμάτων απομάκρυνσης χρωμίου. Ακολουθεί σύντομη περιγραφή των συνθηκών των δυο σειρών πειραμάτων.

Κατά την πρώτη σειρά πειραμάτων εξετάστηκε η συμπεριφορά του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου σε batch αντιδραστήρα με ένα κύκλο λειτουργίας ανά ημέρα, δηλαδή με μονή τροφοδοσία και σε τρία διαφορετικά θερμοκρασιακά ευρή λειτουργίας (12, 17,4 και 33,8 °C). Η εκκίνηση του συστήματος γινόταν με 0,4 L χωνευμένης ιλύος ( $TSS = 30 \text{ g} \cdot L^{-1}$ ) από την ΕΕΛ Ψυττάλειας. Ο χρόνος παραμονής στερεών στα πειράματα αυτά ήταν 10 d.

Κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων εξετάστηκε η συμπεριφορά του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου σε batch αντιδραστήρα με ένα δύο κύκλους λειτουργίας ανά ημέρα, δηλαδή με διπλή τροφοδοσία και σε ένα θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας (32,2 °C). Η εκκίνηση του συστήματος γινόταν με 2,1 L βιομάζας από το ανάμικτο υγρό του αναερόβιου αντιδραστήρα αναγωγής εξασθενούς χρωμίου της πρώτης σειράς πειραμάτων. Ο χρόνος παραμονής στερεών στα πειράματα αυτά ήταν 6,5 d.

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος κατά τις δύο σειρές πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.7 που ακολουθεί:

Πίνακας 7.7. Λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος κατά τις δύο σειρές πειραμάτων.

Λειτουργικές παράμετροι			Μονή τροφοδοσία			Διπλή τροφοδοσία
Θερμοκρασία	T	(°C)	12,00	17,40	33,80	32,20
Συνολικός όγκος	V <sub>r</sub>	(L)	5,10	5,10	5,10	5,10
Υπολειπόμενος όγκος	V <sub>o</sub>	(L)	2,20	2,20	2,20	2,30
Πλήρωση	T <sub>f</sub>	(h)	0,50	0,50	0,50	0,25
Αντίδραση	T <sub>r</sub>	(h)	22,00	22,00	22,00	10,50
Καθίζηση	T <sub>s</sub>	(h)	1,00	1,00	1,00	1,00
Εκκένωση	T <sub>d</sub>	(h)	0,50	0,50	0,50	0,25
Νεκρός χρόνος	T <sub>i</sub>	(h)	0,00	0,00	0,00	0,00
Χρόνος παραμονής στερεών	θ <sub>c</sub>	(d)	10	10	10	6,5
Κύκλοι ανά ημέρα	N <sub>c</sub>	(d <sup>-1</sup> )	1	1	1	2

## 7.5 Προσομοίωση λειτουργίας αναερόβιου συστήματος

Σε πρώτη φάση, επιχειρήθηκε η εφαρμογή του μοντέλου για την προσομοίωση της λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα στα πειράματα της Νύκταρη (2012). Με βάση την τροφοδοσία των πειραμάτων της Νύκταρη και τις συνθήκες που επικρατούσαν, μια προσομοίωση για κάθε θερμοκρασιακό εύρος της πρώτης σειράς πειραμάτων και μια προσομοίωση για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.

Βάσει των συμπερασμάτων που διεξήχθησαν από την ανάλυση ευαισθησίας, οι παράμετροι του μοντέλου προσαρμόστηκαν κατάλληλα ώστε το μοντέλο να είναι σε θέση να περιγράφει ικανοποιητικά τη λειτουργία του αναερόβιου αντιδραστήρα υπό τις εκάστοτε συνθήκες. Εν τούτοις, αν και δεν ήταν εφικτό στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, κρίνεται

απαραίτητη η διεξαγωγή πειραμάτων για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου.

Για να είναι ακριβέστεροι οι υπολογισμοί, όσον αφορά στο  $\theta_c$ , αυτό διορθώθηκε ώστε να αντιστοιχεί με τις ροές μάζας σε κάθε πείραμα. Έτσι, βάσει των μετρήσεων των πειραμάτων και βάση της σχέσης

$$N_c \cdot \theta_c = \frac{V_r \cdot MLSS}{W \cdot MLSS + (V_r - V_o - W) \cdot TSS_{eff}} \quad \text{Υπολογισμός } \theta_c \text{ (d)} \quad (7.1)$$

υπολογίστηκαν οι χρόνοι παραμονής στερεών για κάθε πείραμα, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.8:

Πίνακας 7.8. Χρόνοι παραμονής στερεών για κάθε πείραμα.

Χρόνος παραμονής στερεών		Μονή τροφοδοσία			Διπλή τροφοδοσία
		12 °C	17,4 °C	33,8 °C	32,2 °C
Ονομαστικός	(d)	10	10	10	6,5
Πραγματικός	(d)	10,78	10	10,11	5,12

Το μοντέλο έχει τη δυνατότητα να προσομοιώνει δυναμικά την κατάσταση του συστήματος στο χρόνο. Λόγω του μεγάλου αριθμού και όγκου των διαγραμμάτων που απεικονίζουν τη χρονική εξέλιξη της κάθε προσομοίωσης όσον αφορά στις καταστατικές μεταβλητές του συστήματος, στο Παράρτημα Β παρουσιάζονται ενδεικτικά τα διαγράμματα μεταβολής ορισμένων εκ των κυριότερων μεταβλητών εξόδου του μοντέλου για την προσομοίωση συστήματος μονής τροφοδοσίας στους 33,8 °C. Άλλωστε, ελλείψει πειραματικών μετρήσεων για τη δυναμική απόκριση του συστήματος δεν είναι δυνατή η επιβεβαίωση των δυναμικών αποτελεσμάτων του μοντέλου.

Η κάθε προσομοίωση εκτελέστηκε μέχρι το σύστημα να φτάσει σε μόνιμη κατάσταση, όπου συγκρίθηκαν οι τιμές των διαφόρων παραμέτρων με τις αντίστοιχες πειραματικές. Ακολουθούν τα τελικά αποτελέσματα των προσομοιώσεων (σε μόνιμη κατάσταση).

### 7.5.1 Μονή τροφοδοσία

Αρχικά εκτελέστηκαν οι προσομοιώσεις για τα πειράματα υπό μονή τροφοδοσία ανά ημέρα. Τα τελικά αποτελέσματα των προσομοιώσεων (σε μόνιμη κατάσταση) παρουσιάζονται στους Πίνακες 7.9, 7.10 και 7.11 που ακολουθούν.

Πίνακας 7.9. Αποτελέσματα προσομοίωσης για μονή τροφοδοσία και για T = 12 °C.

Παράμετρος			Πειραματικά	Προσομοίωση
Θερμοκρασία	T	(°C)		12
Αιωρούμενα στερεά	MLSS	(mg·L <sup>-1</sup> )	724,40	706,77
Αιωρούμενα πτητικά στερεά	MLVSS	(mg·L <sup>-1</sup> )	659,70	690,12
Αιωρούμενα στερεά εκροής	TSS	(mg·L <sup>-1</sup> )	65,10	57,26
Διαλυτο COD	sCOD	(mg·L <sup>-1</sup> )	28,60	15,50
	pH		7,30	7,32
Πίεση βιοαερίου	p <sub>gas</sub>	bar	-	0,22
Διαλ/να σάκχαρα	S <sub>su</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	1,42
Διαλ/να αμινοξέα	S <sub>aa</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	1,90
Διαλ/να λιπαρά οξέα	S <sub>fa</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	0,69
Διαλ/νο βαλερικό οξύ	S <sub>va</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	2,44
Διαλ/νο βουτυρικό οξύ	S <sub>bu</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	3,01
Διαλ/νο προπιονικό οξύ	S <sub>pro</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	1,65
Διαλ/νο οξικό οξύ	S <sub>ac</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	0,90
Διαλ/νο υδρογόνο	S <sub>h2</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	0,00
Διαλ/νο μεθάνιο	S <sub>ch4</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	20,25
Διαλ/νος ανόργανος C	S <sub>IC</sub>	(mol·L <sup>-1</sup> )	-	15,47
Διαλ/νο ανόργανο N	S <sub>IN</sub>	(mol·L <sup>-1</sup> )	-	1,33
Διαλ/να αδρανή	S <sub>I</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	3,50
Σύνθετα σωματιδιακά	X <sub>c</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	32,45
Υδατάνθρακες	X <sub>ch</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	1,26
Πρωτεΐνες	X <sub>pr</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	1,46
Λιπίδια	X <sub>li</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	1,35
Βιομάζα (σάκχαρα)	X <sub>su</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	244,52
Βιομάζα (αμινοξέα)	X <sub>aa</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	136,17
Βιομάζα (λιπαρά οξέα)	X <sub>fa</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	368,71
Βιομάζα (βαλερικό οξύ)	X <sub>c4</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	28,14
Βιομάζα (προπιονικό οξύ)	X <sub>pro</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	13,94
Βιομάζα (οξικό οξύ)	X <sub>ac</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	132,15
Βιομάζα (υδρογόνο)	X <sub>h2</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	26,46
Σωματιδιακά αδρανή	X <sub>I</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	21,57

Πίνακας 7.10. Αποτελέσματα προσομοίωσης για μονή τροφοδοσία και για T = 17,4 °C.

Παράμετρος			Πειραματικά	Προσομοίωση
Θερμοκρασία	T	(°C)		17,4
Αιωρούμενα στερεά	MLSS	(mg·L <sup>-1</sup> )	604,40	595,68
Αιωρούμενα πτητικά στερεά	MLVSS	(mg·L <sup>-1</sup> )	541,20	560,72
Αιωρούμενα στερεά εκροής	TSS	(mg·L <sup>-1</sup> )	65,10	48,33
Διαλυτο COD	sCOD	(mg·L <sup>-1</sup> )	28,60	18,87
	pH		7,30	7,28
Πίεση βιοαερίου	p <sub>gas</sub>	bar	-	0,33
Διαλ/να σάκχαρα	S <sub>su</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	1,92
Διαλ/να αμινοξέα	S <sub>aa</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	2,23
Διαλ/να λιπαρά οξέα	S <sub>fa</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	1,02
Διαλ/νο βαλερικό οξύ	S <sub>va</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	1,42
Διαλ/νο βουτυρικό οξύ	S <sub>bu</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	1,66
Διαλ/νο προπιονικό οξύ	S <sub>pro</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	1,12
Διαλ/νο οξικό οξύ	S <sub>ac</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	0,97
Διαλ/νο υδρογόνο	S <sub>h2</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	0,00
Διαλ/νο μεθάνιο	S <sub>ch4</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	27,90
Διαλ/νος ανόργανος C	S <sub>IC</sub>	(mol·L <sup>-1</sup> )	-	15,60
Διαλ/νο ανόργανο N	S <sub>IN</sub>	(mol·L <sup>-1</sup> )	-	1,39
Διαλ/να αδρανή	S <sub>I</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	8,53
Σύνθετα σωματιδιακά	X <sub>c</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	55,27
Υδατάνθρακες	X <sub>ch</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	1,70
Πρωτεΐνες	X <sub>pr</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	1,98
Λιπίδια	X <sub>li</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	1,83
Βιομάζα (σάκχαρα)	X <sub>su</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	192,80
Βιομάζα (αμινοξέα)	X <sub>aa</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	121,27
Βιομάζα (λιπαρά οξέα)	X <sub>fa</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	261,27
Βιομάζα (βαλερικό οξύ)	X <sub>c4</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	32,85
Βιομάζα (προπιονικό οξύ)	X <sub>pro</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	13,82
Βιομάζα (οξικό οξύ)	X <sub>ac</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	106,41
Βιομάζα (υδρογόνο)	X <sub>h2</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	20,71
Σωματιδιακά αδρανή	X <sub>I</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	48,13

Πίνακας 7.11. Αποτελέσματα προσομοίωσης για μονή τροφοδοσία και για T = 17,4 °C.

Παράμετρος		Πειραματικά	Προσομοίωση
Θερμοκρασία	T	(°C)	33,8
Αιωρούμενα στερεά	MLSS	(mg·L <sup>-1</sup> )	463,90
Αιωρούμενα πτητικά στερεά	MLVSS	(mg·L <sup>-1</sup> )	414,40
Αιωρούμενα στερεά εκροής	TSS	(mg·L <sup>-1</sup> )	36,50
Διαλυτο COD	sCOD	(mg·L <sup>-1</sup> )	24,30
	pH		7,30
Πίεση βιοαερίου	p <sub>gas</sub>	bar	-
Διαλ/να σάκχαρα	S <sub>su</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Διαλ/να αμινοξέα	S <sub>aa</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Διαλ/να λιπαρά οξέα	S <sub>fa</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Διαλ/νο βαλερικό οξύ	S <sub>va</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Διαλ/νο βουτυρικό οξύ	S <sub>bu</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Διαλ/νο προπιονικό οξύ	S <sub>pro</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Διαλ/νο οξικό οξύ	S <sub>ac</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Διαλ/νο υδρογόνο	S <sub>h2</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Διαλ/νο μεθάνιο	S <sub>ch4</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Διαλ/νος ανόργανος C	S <sub>IC</sub>	(mol·L <sup>-1</sup> )	-
Διαλ/νο ανόργανο N	S <sub>IN</sub>	(mol·L <sup>-1</sup> )	-
Διαλ/να αδρανή	S <sub>I</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Σύνθετα σωματιδιακά	X <sub>c</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Υδατάνθρακες	X <sub>ch</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Πρωτεΐνες	X <sub>pr</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Λιπίδια	X <sub>li</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Βιομάζα (σάκχαρα)	X <sub>su</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Βιομάζα (αμινοξέα)	X <sub>aa</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Βιομάζα (λιπαρά οξέα)	X <sub>fa</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Βιομάζα (βαλερικό οξύ)	X <sub>c4</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Βιομάζα (προπιονικό οξύ)	X <sub>pro</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Βιομάζα (οξικό οξύ)	X <sub>ac</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Βιομάζα (υδρογόνο)	X <sub>h2</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-
Σωματιδιακά αδρανή	X <sub>I</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων και για τα τρία θερμοκρασιακά εύρη λειτουργίας προσεγγίζουν ικανοποιητικά τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις στις περισσότερες των περιπτώσεων. Οι αποκλίσεις που παρατηρούνται μπορούν να αποδοθούν σε πλήθος παραγόντων μεταξύ των οποίων είναι η αβεβαιότητα της ακριβούς σύστασης της τροφοδοσίας, η ακρίβεια των πειραματικών μετρήσεων και η αβεβαιότητα για το αν ο αντιδραστήρας του εκάστοτε πειράματος βρισκόταν σε μόνιμη κατάσταση. Για την επίτευξη

μόνιμης κατάστασης, χρειάστηκαν αρκετές μέρες προσομοίωσης (πάνω από 30), κάτι που στα πλαίσια διεξαγωγής των πειραμάτων δεν ήταν εφικτό.

Άλλωστε, τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων που παρουσιάζονται στους προηγούμενους πίνακες αποτελούν τις μέσες τιμές για κάθε κατηγορία πειράματος, ενώ αυτά εμφάνιζαν συχνά σημαντικές αποκλίσεις. Εν τέλει, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το μοντέλο περιγράφει αρκετά ικανοποιητικά τη συμπεριφορά του αντιδραστήρα υπό αναερόβιες συνθήκες.

### 7.5.2 Διπλή τροφοδοσία

Στη συνέχεια εκτελέστηκε προσομοίωση για το πείραμα υπό μονή τροφοδοσία ανά ημέρα. Τα τελικά αποτελέσματα της προσομοίωσης (σε μόνιμη κατάσταση) παρουσιάζονται στον Πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 7.12. Αποτελέσματα προσομοίωσης για διπλή τροφοδοσία και για  $T = 32,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Παράμετρος	Πειραματικά	Προσομοίωση		
Θερμοκρασία	T	( $^\circ\text{C}$ )	32,2	
Αιωρούμενα στερεά	MLSS	( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	390,00	526,27
Αιωρούμενα πηκτικά στερεά	MLVSS	( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	335,00	490,17
Αιωρούμενα στερεά εκροής	TSS	( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	37,19	42,35
Διαλυτο COD	sCOD	( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	25,13	38,79
	pH		7,30	7,29
Πίεση βιοαερίου	$p_{\text{gas}}$	bar	-	0,27
Διαλ/να σάκχαρα	S_su	( $\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	4,44
Διαλ/να αμινοξέα	S_aa	( $\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	5,34
Διαλ/να λιπαρά οξέα	S_fa	( $\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	2,36
Διαλ/νο βαλερικό οξύ	S_va	( $\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	5,08
Διαλ/νο βουτυρικό οξύ	S_bu	( $\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	6,60
Διαλ/νο προπιονικό οξύ	S_pro	( $\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	4,01
Διαλ/νο οξικό οξύ	S_ac	( $\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	2,72
Διαλ/νο υδρογόνο	S_h2	( $\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	0,00
Διαλ/νο μεθάνιο	S_ch4	( $\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	25,05
Διαλ/νος ανόργανος C	S_IC	( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	15,67
Διαλ/νο ανόργανο N	S_IN	( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	1,49
Διαλ/να αδρανή	S_I	( $\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	8,24
Σύνθετα σωματιδιακά	X_c	( $\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	91,38
Υδατάνθρακες	X_ch	( $\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	2,53
Πρωτεΐνες	X_pr	( $\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	2,93
Λιπίδια	X_li	( $\text{mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$ )	-	2,72



Βιομάζα (σάκχαρα)	X <sub>su</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	165,56
Βιομάζα (αμινοξέα)	X <sub>aa</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	102,44
Βιομάζα (λιπαρά οξέα)	X <sub>fa</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	228,15
Βιομάζα (βαλερικό οξύ)	X <sub>c4</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	15,45
Βιομάζα (προπιονικό οξύ)	X <sub>pro</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	7,23
Βιομάζα (οξικό οξύ)	X <sub>ac</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	85,17
Βιομάζα (υδρογόνο)	X <sub>h2</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	16,84
Σωματιδιακά αδρανή	X <sub>l</sub>	(mgCOD·L <sup>-1</sup> )	-	46,73

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για το πείραμα της διπλής τροφοδοσίας, υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις όσον αφορά στις συγκεντρώσεις ολικών και πτητικών στερεών του ανάμικτου υγρού μεταξύ πειραματικών και υπολογισμένων τιμών. Αν και θα περιμέναμε πράγματι αύξηση των στερεών στο σύστημα δεδομένης της αυξημένης φόρτισής του (καθώς εισαγόταν διπλάσια ποσότητα τροφής), οι πειραματικές μετρήσεις έδειξαν ότι συμβαίνει το αντίθετο.

Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη υποενότητα, οι παράγοντες στους οποίους ενδεχομένως οφείλονται οι ασυμφωνίες μεταξύ πειραματικών και υπολογισμένων τιμών είναι πολλοί. Εν τούτοις, συνολικά η ικανότητα του μοντέλου να περιγράφει τη συμπεριφορά του αναερόβιου συστήματος κρίνεται ικανοποιητική.

Τέλος, από τις προσομοιώσεις λειτουργίας των συστημάτων τόσο για μονή όσο και για διπλή τροφοδοσία, δεν παρατηρείται παραγωγή πλεονάζοντος βιοαερίου καθώς οι πιέσεις αυτού είναι σε κάθε περίπτωση χαμηλές. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλή οργανική φόρτιση του συστήματος.

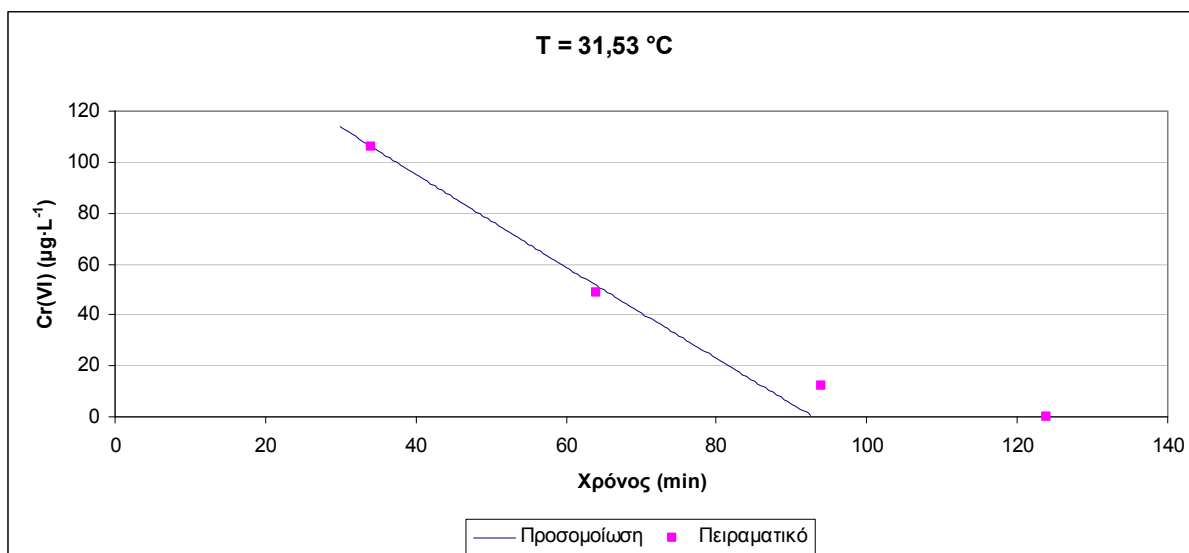
## **7.6 Προσομοίωση αναγωγής εξασθενούς χρωμίου**

Έχοντας εξασφαλίσει την ικανοποιητική προσομοίωση της λειτουργίας του αντιδραστήρα υπό αναερόβιες συνθήκες, επιχειρήθηκε εφαρμογή του μοντέλου για την προσομοίωση της διεργασίας απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου. Έγιναν δυο προσεγγίσεις του συγκεκριμένου φαινομένου. Αρχικά επιχειρήθηκε η προσομοίωση της διεργασίας αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου εφαρμόζοντας κινητική πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση της βιομάζας, χρησιμοποιώντας τους μέσους ρυθμούς απομάκρυνσης που υπολογίστηκαν πειραματικά από τη Νύκταρη (βλ. Κεφάλαιο 5.8.1). Στη συνέχεια, το φαινόμενο προσεγγίστηκε με την κινητική που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 5.8.2, λαμβάνοντας υπόψη τον περιορισμό του υποστρώματος, δηλαδή του εξασθενούς χρωμίου, αλλά και με αναχαίτιση λόγω του εξασθενούς χρωμίου.

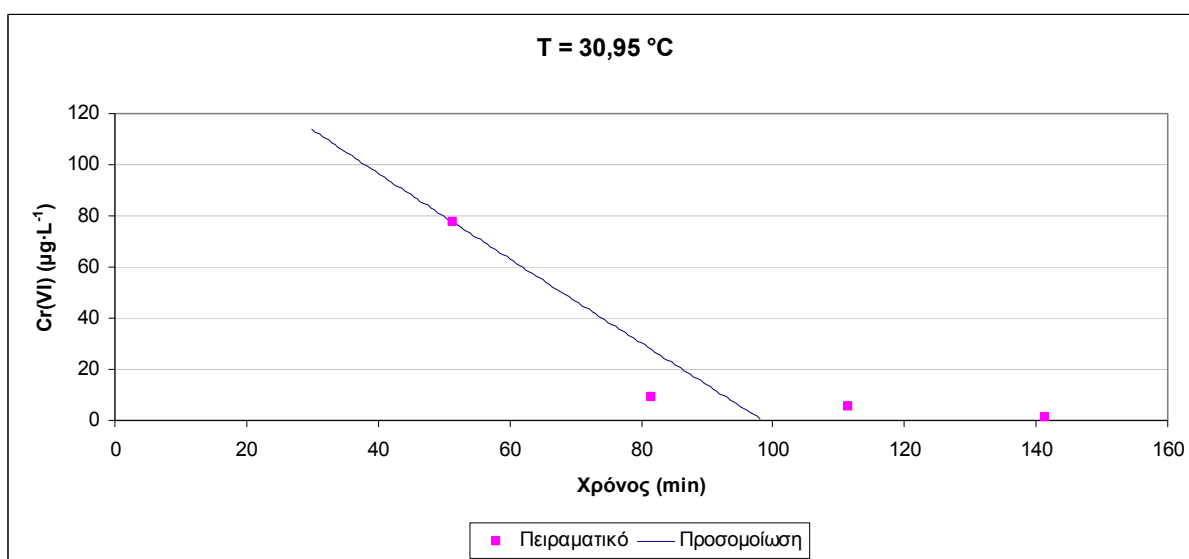
### **7.6.1 Αναγωγή με κινητική πρώτης τάξης**

Για την προσομοίωση του φαινομένου της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου πραγματοποιήθηκε για κάθε πείραμα προσομοίωση της λειτουργία του αναερόβιου αντιδραστήρα στις κατάλληλες συνθήκες (θερμοκρασία, θc), μέχρι να αποκατασταθούν μόνιμες συνθήκες. Τα σχήματα που παρουσιάζονται παρακάτω απεικονίζουν το φαινόμενο της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου και αντιστοιχούν στην έναρξη της φάσης αντίδρασης καθώς στο μοντέλο θεωρείται ότι δε γίνονται βιοχημικές διεργασίες κατά τη φάση πλήρωσης όπου και εισέρχεται το εξασθενές χρώμιο στο αντιδραστήρα (βλ. Κεφ. 5.11.1).

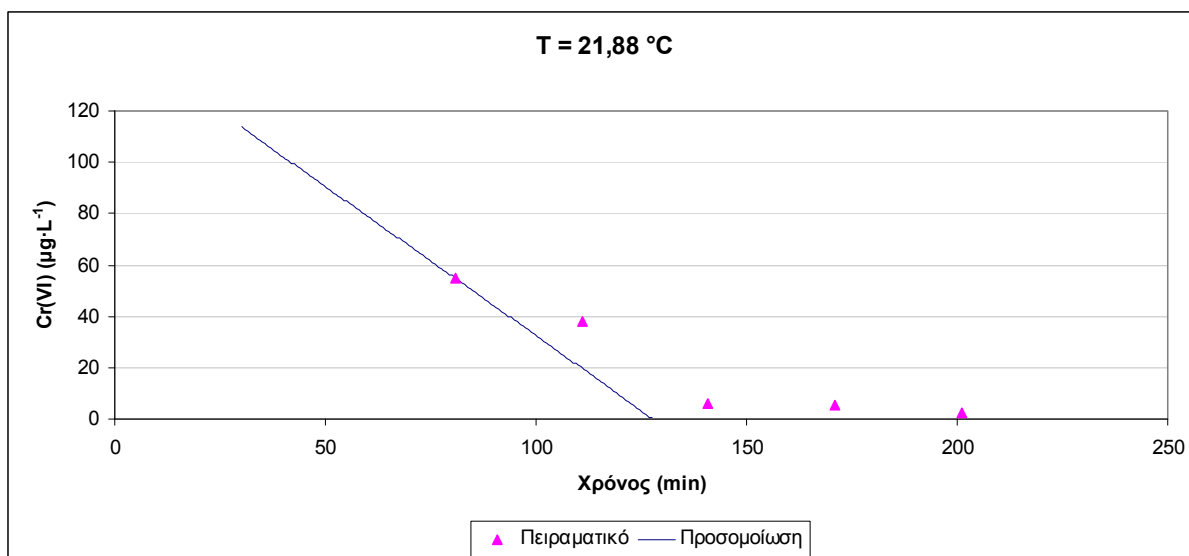
Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης βάσει κινητικής πρώτης τάξης παρουσιάζονται στα σχήματα που ακολουθούν:



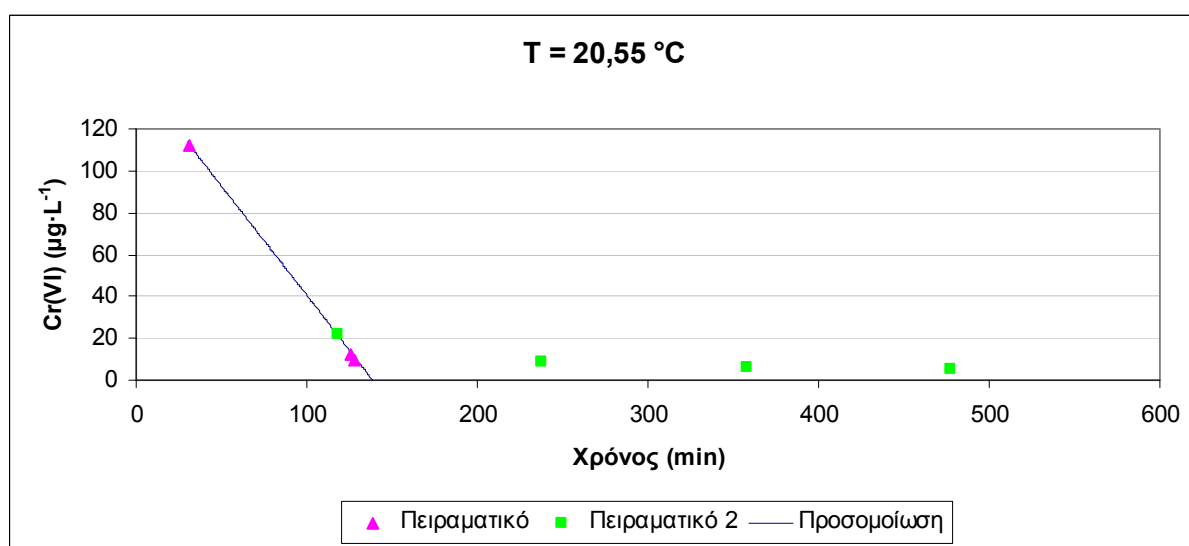
Σχήμα 7.2. Προσομοίωση του πειράματος σε θερμοκρασία  $T = 31,53 \text{ }^{\circ}\text{C}$  με κινητική πρώτης τάξης.



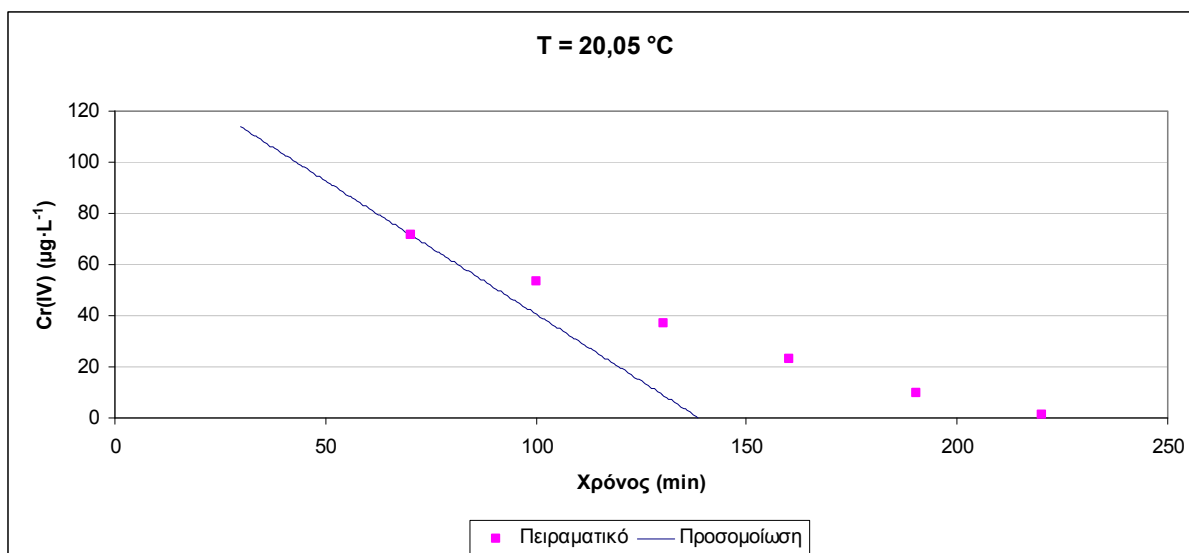
Σχήμα 7.3. Προσομοίωση του πειράματος σε θερμοκρασία  $T = 30,95 \text{ }^{\circ}\text{C}$  με κινητική πρώτης τάξης.



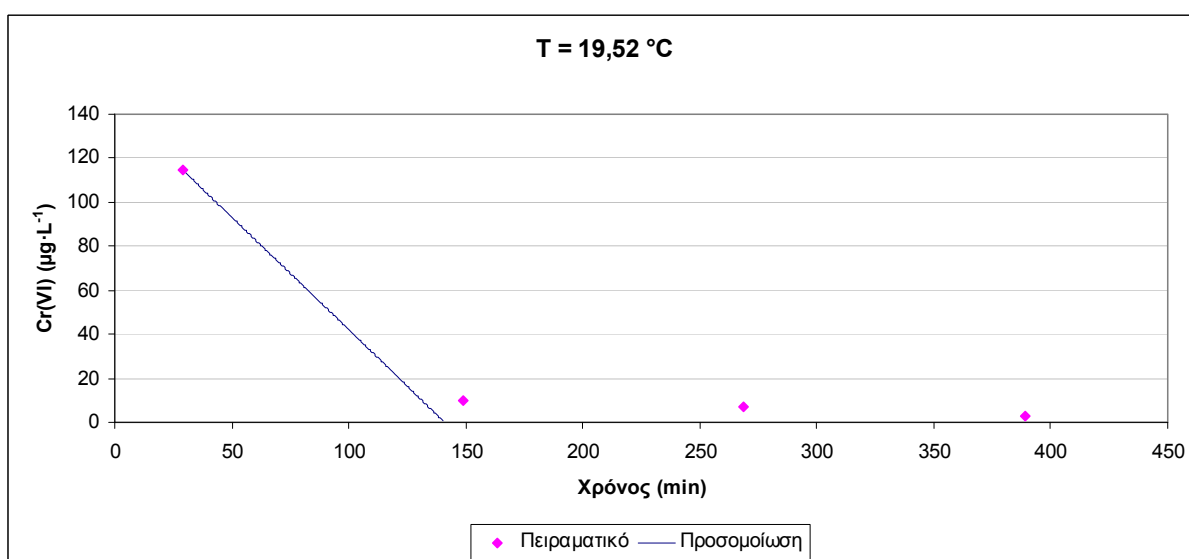
Σχήμα 7.4. Προσομοίωση του πειράματος σε θερμοκρασία T = 21,88 °C με κινητική πρώτης τάξης.



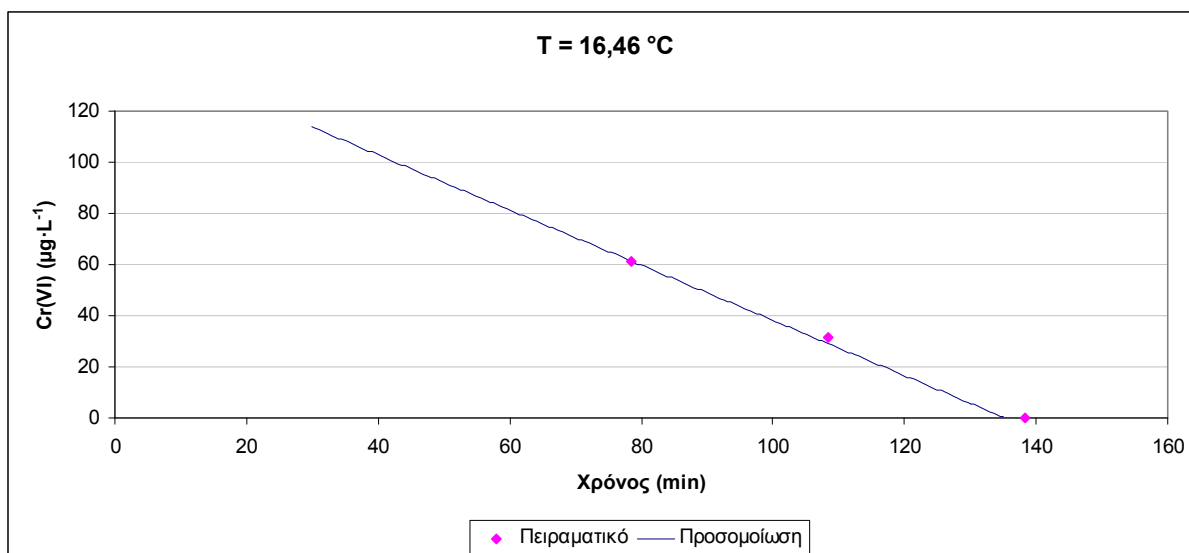
Σχήμα 7.5. Προσομοίωση του πειράματος σε θερμοκρασία T = 20,55 °C με κινητική πρώτης τάξης.



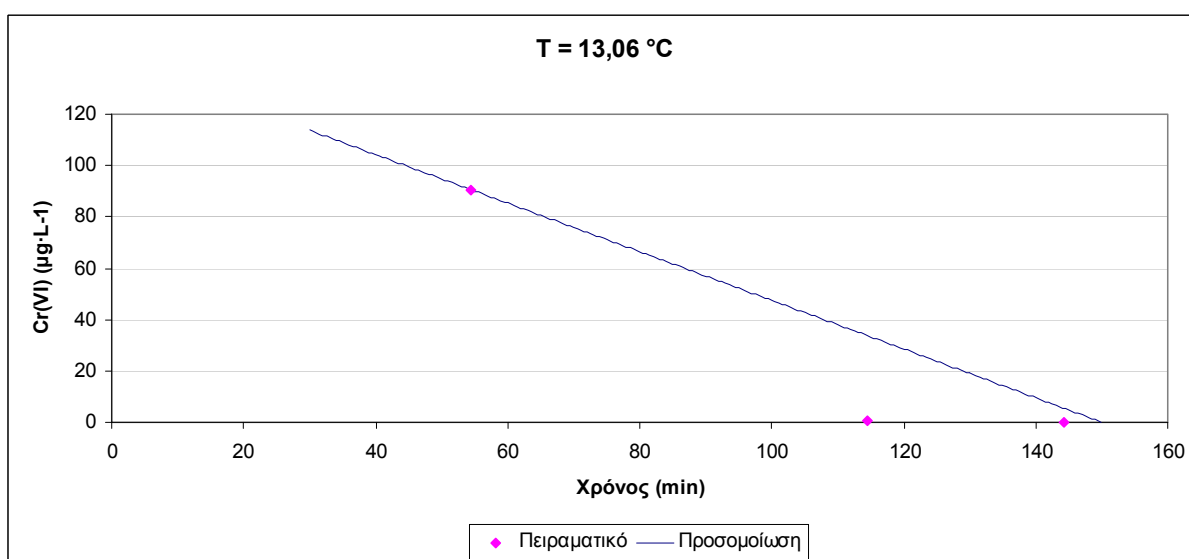
Σχήμα 7.6. Προσομοίωση του πειράματος σε θερμοκρασία T = 20,05 °C με κινητική πρώτης τάξης.



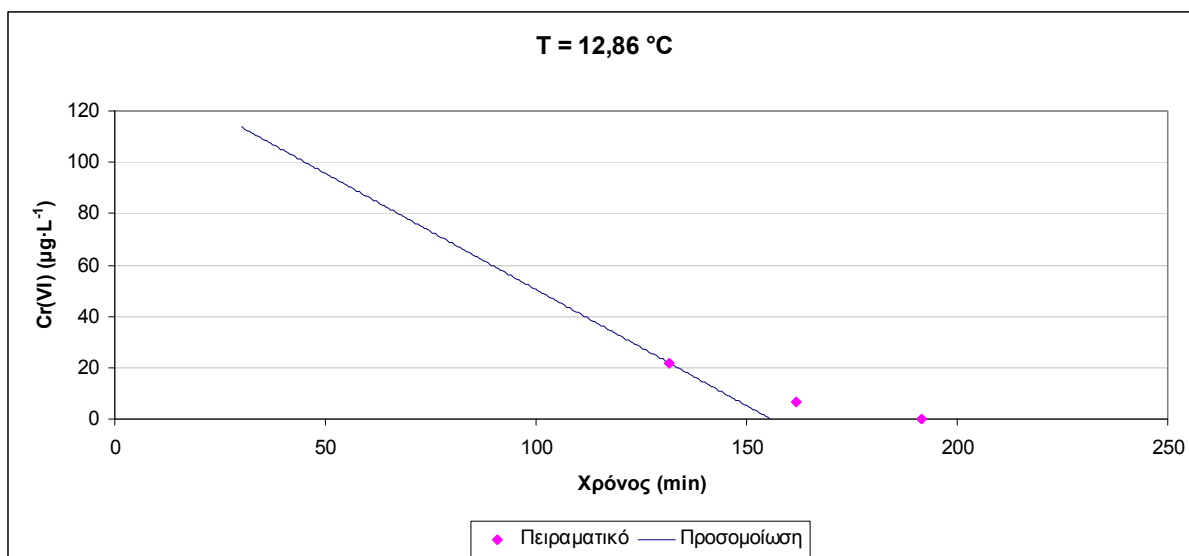
Σχήμα 7.7. Προσομοίωση του πειράματος σε θερμοκρασία T = 19,52 °C με κινητική πρώτης τάξης.



Σχήμα 7.8. Προσομοίωση του πειράματος σε θερμοκρασία  $T = 16,46 \text{ }^{\circ}\text{C}$  με κινητική πρώτης τάξης.



Σχήμα 7.9. Προσομοίωση του πειράματος σε θερμοκρασία  $T = 13,06 \text{ }^{\circ}\text{C}$  με κινητική πρώτης τάξης.



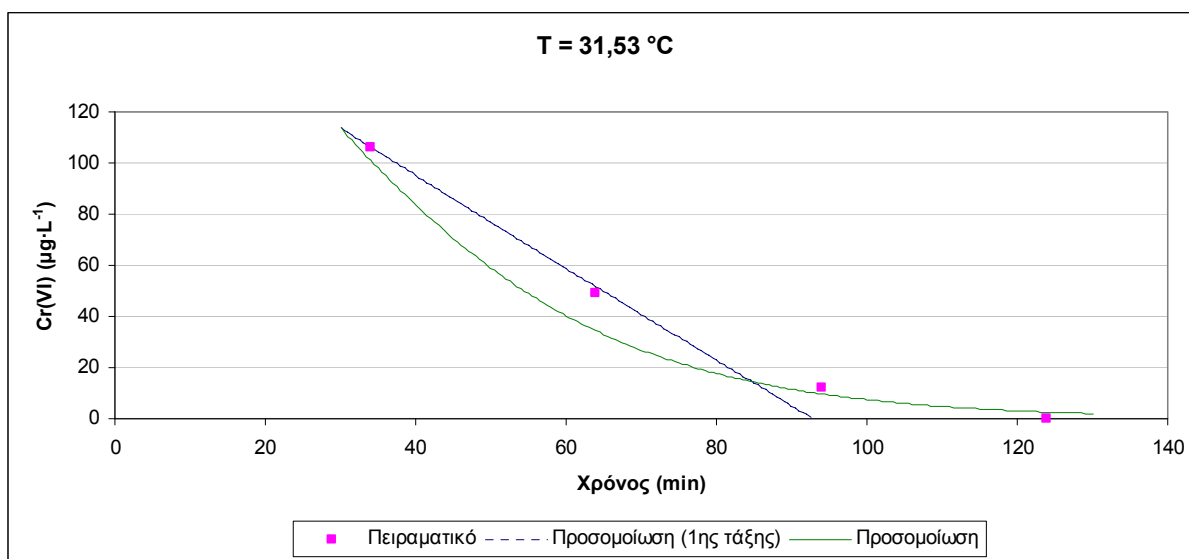
Σχήμα 7.10. Προσομείωση του πειράματος σε θερμοκρασία  $T = 12,86 \text{ }^{\circ}\text{C}$  με κινητική πρώτης τάξης.

Από τα αποτελέσματα της προσομείωσης προκύπτει ότι η κινητική πρώτης τάξης που προτείνεται από τη Νύκταρη μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά την εξέλιξη του φαινομένου της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου στις περισσότερες περιπτώσεις.

Εξετάζοντας τα πειραματικά δεδομένα διακρίνεται μια μείωση του ρυθμού της απομάκρυνσης κατά την εξέλιξη του φαινομένου η οποία προφανώς δε μπορεί να αποδοθεί από την κινητική πρώτης τάξης. Αυτός ήταν και ο λόγος για τον οποίο προτάθηκε στην παρούσα εργασία μια εναλλακτική κινητική που να λαμβάνει υπόψη την εξάντληση του υποστρώματος αλλά και την αναίτιση. Σε πολλές περιπτώσεις, η κινητική πρώτης τάξης υπερεκτιμά τις δυνατότητες του συστήματος καθώς προβλέπει πλήρη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ενώ από τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει υπολειματική συγκέντρωση μέχρι και 6 ώρες αργότερα (βλ. Σχήμα 7.5). Εν τούτοις, στα πλαίσια λειτουργίας του αντιδραστήρα με ένα κύκλο ανά ημέρα, δηλαδή με μονή τροφοδοσία, όπου ο διαθέσιμος χρόνος αντίδρασης είναι περίπου 22 ώρες, αυτό δεν επηρεάζει το τελικό αποτέλεσμα που είναι πρακτικά πλήρης απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.

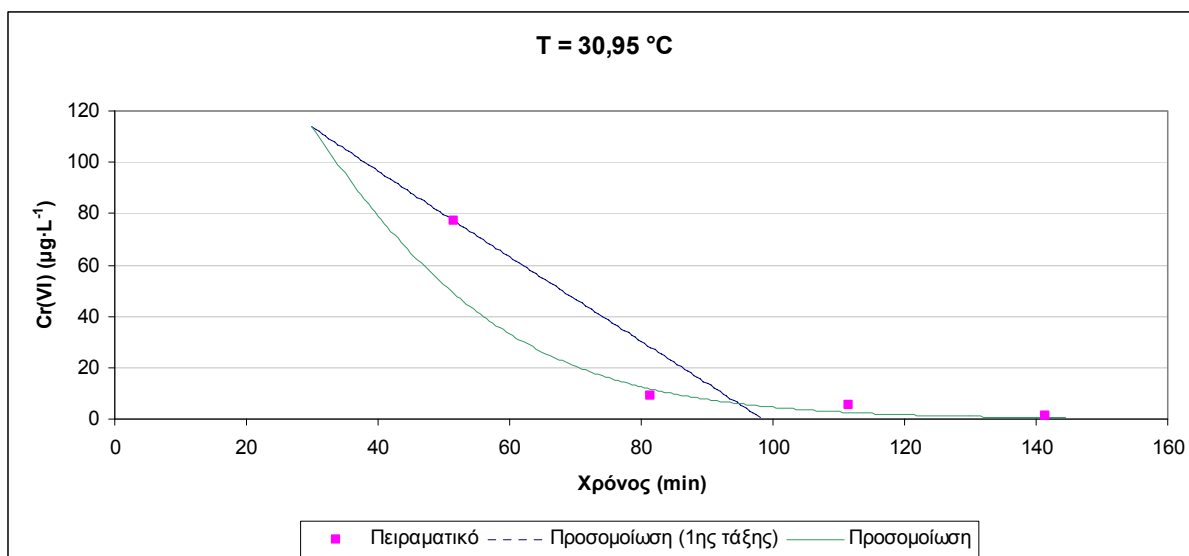
## 7.6.2 Αναγωγή με κινητική περιορισμού υποστρώματος και αναχαίτισης

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσομοίωση των πειραμάτων με χρήση της κινητικής που παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 5.8.2. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης παρουσιάζονται στα σχήματα που ακολουθούν, όπου απεικονίζονται και τα αποτελέσματα από την προσομοίωση με κινητική πρώτης τάξης με διακεκομμένες γραμμές:

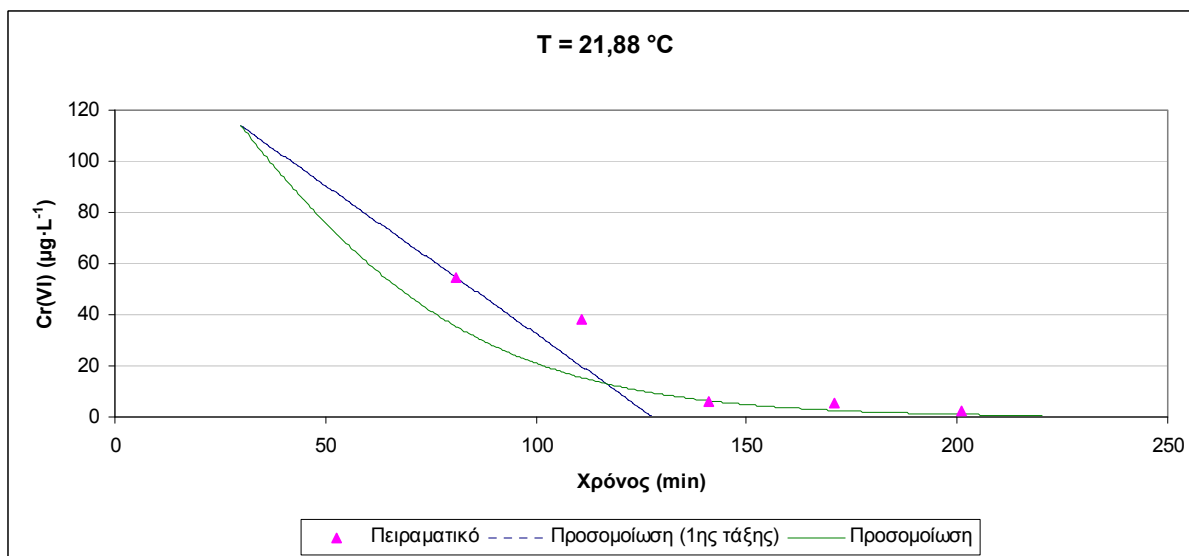


Σχήμα 7.11. Προσομοίωση του πειράματος σε θερμοκρασία  $T = 31,53\text{ }^{\circ}\text{C}$  με κινητική περιορισμού υποστρώματος και αναχαίτισης.

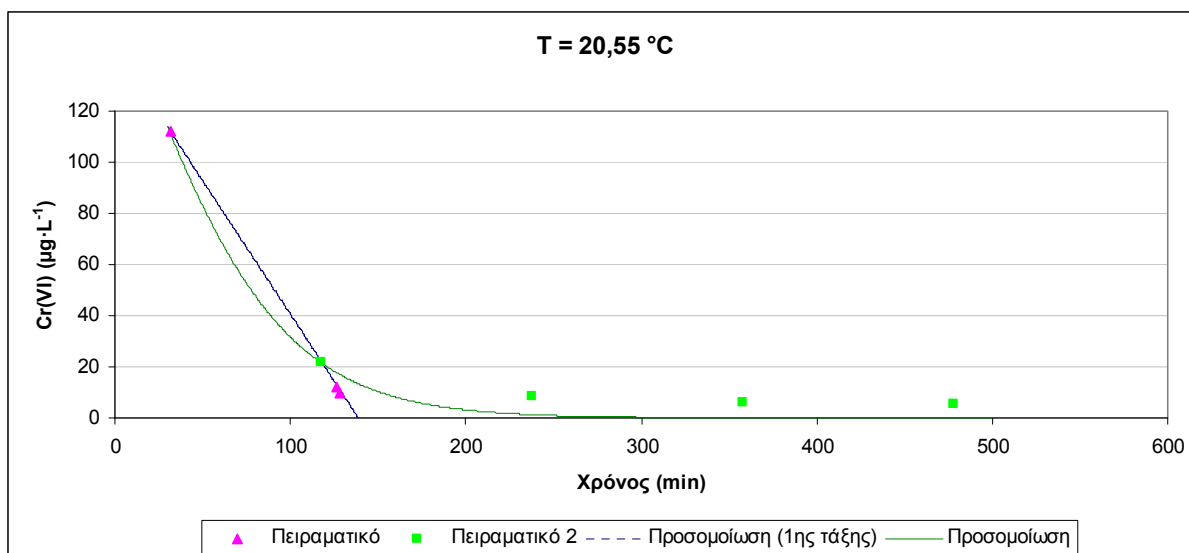




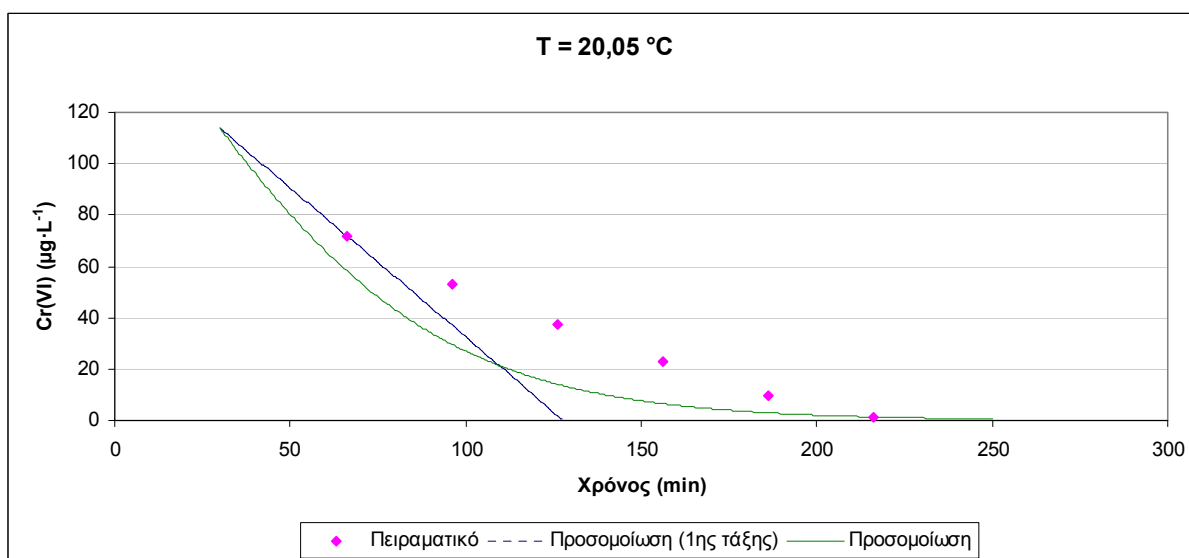
Σχήμα 7.12. Προσομοίωση του πειράματος σε θερμοκρασία  $T = 30,95 \text{ }^\circ\text{C}$  με κινητική περιορισμού υποστρώματος και αναχαίτισης.



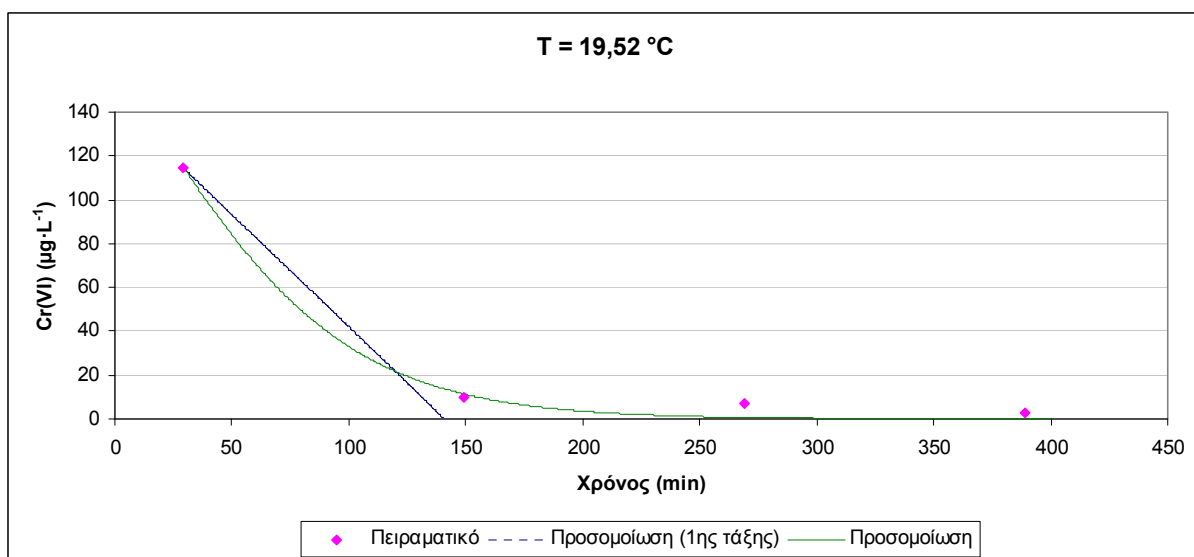
Σχήμα 7.13. Προσομοίωση του πειράματος σε θερμοκρασία  $T = 21,88 \text{ }^\circ\text{C}$  με κινητική περιορισμού υποστρώματος και αναχαίτισης.



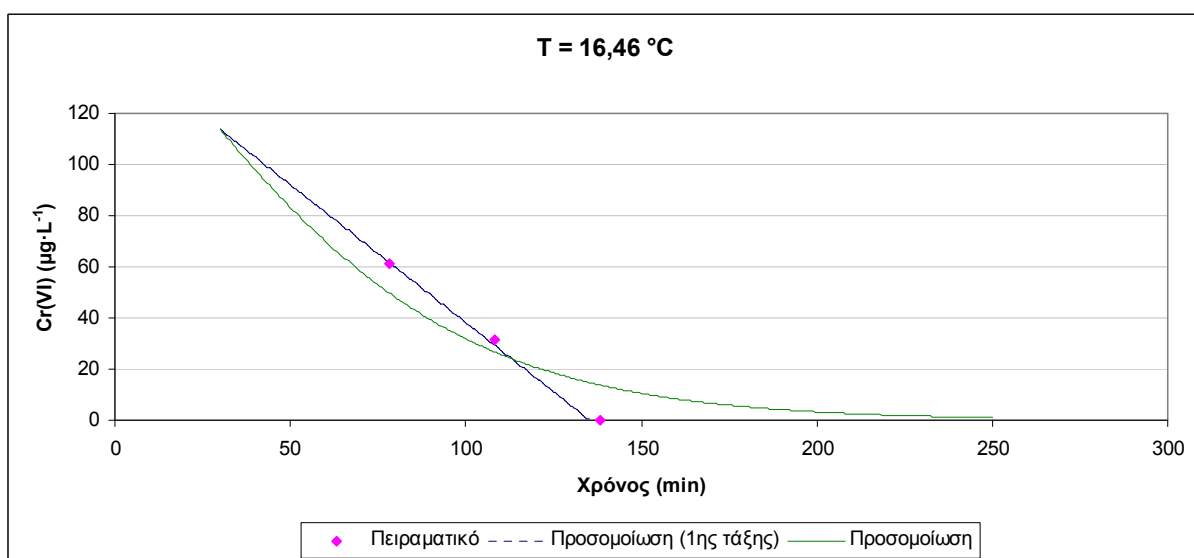
Σχήμα 7.14. Προσομοίωση του πειράματος σε θερμοκρασία  $T = 20,55 \text{ } ^\circ\text{C}$  με κινητική περιορισμού υποστρώματος και αναχαίτισης.



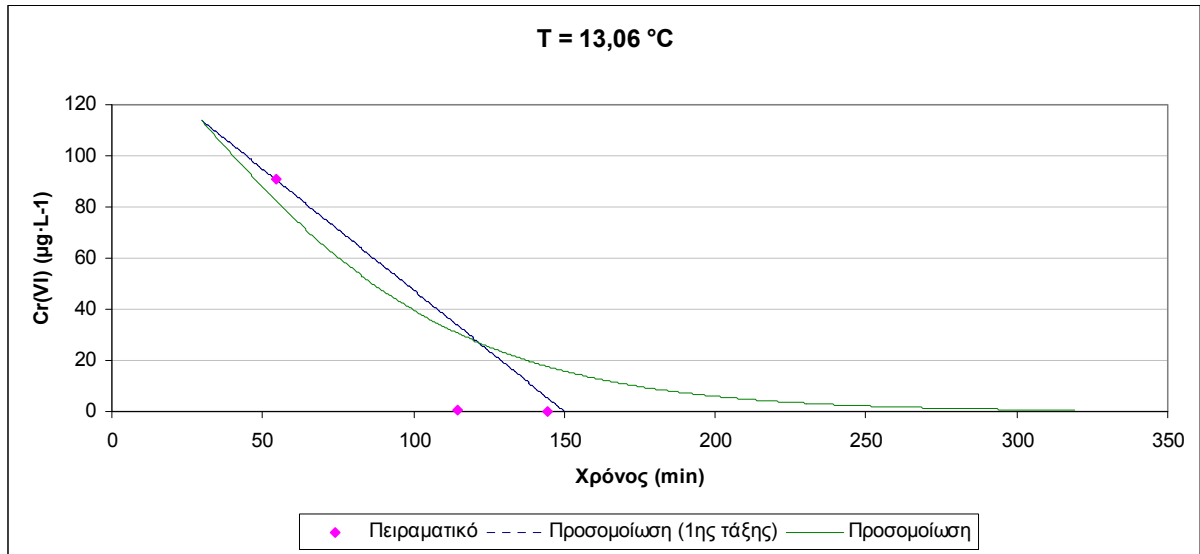
Σχήμα 7.15. Προσομοίωση του πειράματος σε θερμοκρασία  $T = 20,05 \text{ } ^\circ\text{C}$  με κινητική περιορισμού υποστρώματος και αναχαίτισης.



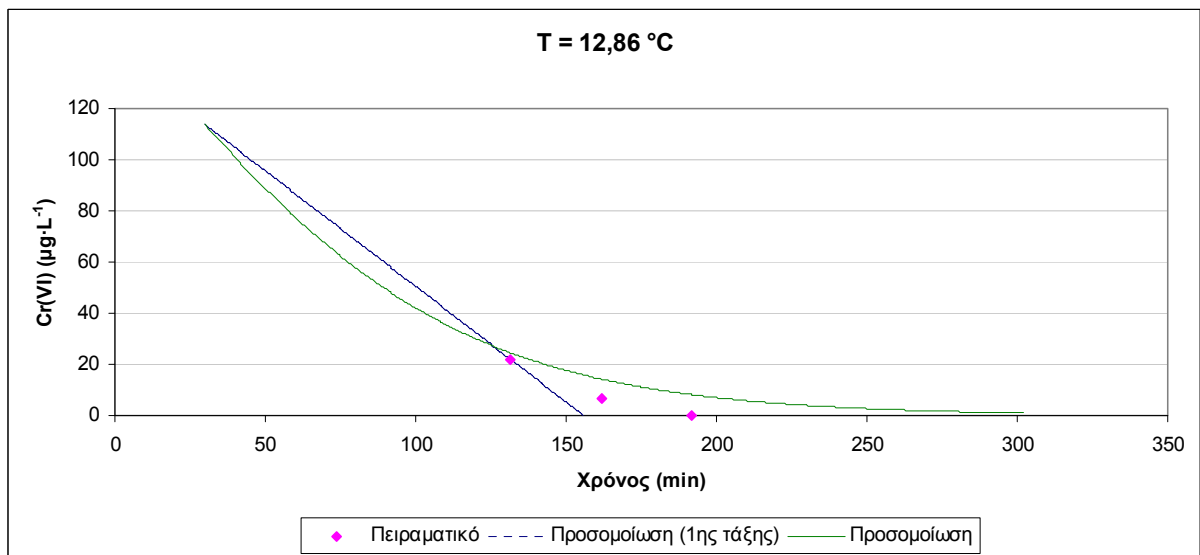
Σχήμα 7.16. Προσομοίωση του πειράματος σε θερμοκρασία  $T = 19,52 \text{ }^{\circ}\text{C}$  με κινητική περιορισμού υποστρώματος και αναχαίτισης.



Σχήμα 7.17. Προσομοίωση του πειράματος σε θερμοκρασία  $T = 16,46 \text{ }^{\circ}\text{C}$  με κινητική περιορισμού υποστρώματος και αναχαίτισης.



Σχήμα 7.18. Προσομοίωση του πειράματος σε θερμοκρασία  $T = 13,06 \text{ }^{\circ}\text{C}$  με κινητική περιορισμού υποστρώματος και αναχαίτισης.



Σχήμα 7.19. Προσομοίωση του πειράματος σε θερμοκρασία  $T = 12,86 \text{ }^{\circ}\text{C}$  με κινητική περιορισμού υποστρώματος και αναχαίτισης.

Από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης προκύπτει ότι η εφαρμογή του μοντέλου με κινητική περιορισμού υποστρώματος και αναχαίτιση δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα και είναι σε θέση να προσομοιώσει το φαινόμενο της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου καλύτερα σε σχέση με την κινητική πρώτης τάξης.

Σε κάποιες περιπτώσεις παρουσιάζονται αποκλίσεις από τη συμπεριφορά του συστήματος όπως καταγράφεται στις πειραματικές μετρήσεις. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε κακή εκτίμηση των παραμέτρων της κινητικής εξίσωσης, σε μη καταλληλότητα της κινητικής εξίσωσης που επιλέχθηκε εν γένει ή στο γεγονός ότι δεν έχουν ληφθεί υπόψη άλλα φαινόμενα που ενδεχομένως λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία όπως πιθανή διεργασία προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου, η οποία ίσως αποτελεί το ρυθμιστικό στάδιο της διεργασίας απομάκρυνσης.

Για παράδειγμα, όπως φαίνεται στο σχήμα Σχήμα 7.14, ενώ τόσο η κινητική πρώτης τάξης όσο και η κινητική περιορισμού υποστρώματος και αναχαίτισης προβλέπουν πλήρη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, από τη μία εκ των δύο πειραματικών μετρήσεων στη συγκεκριμένη θερμοκρασία ( $T = 20,55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) προκύπτει ότι στον αντιδραστήρα παραμένει συγκέντρωση υπολλειματικού εξασθενούς χρωμίου για αρκετό χρόνο αργότερα. Αντίθετα, σε άλλο πείραμα στην ίδια θερμοκρασία παρατηρείται πλήρης απομάκρυνσή του σε πολύ συντομότερο χρόνο.

## **7.7 Έλεγχος συγκεντρώσεων τρισθενούς χρωμίου**

Κατά την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, παράγεται σωματιδιακό και διαλυτό τρισθενές χρώμιο (βλ. Κεφάλαιο 7.7.1). Για την πλήρη περιγραφή του συστήματος επεξεργασίας δεν αρκεί μόνο η προσομοίωση των συγκεντρώσεων διαλυτού εξασθενούς χρωμίου αλλά είναι απαραίτητος και ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων διαλυτού και σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα, δεδομένου ότι στη νομοθεσία θεσπίζονται όρια και γι'αυτές τις μορφές χρωμίου.

Για τον προσδιορισμό των επιπέδων των συγκεντρώσεων του διαλυτού και του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου όπως διαμορφώνονται κατά τη λειτουργία του

συστήματος επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε προσομοίωση σε τρία θερμοκρασιακά εύρη (12, 17,4 και 33,8 °C), βασισμένη στην κινητική περιορισμού του υποστρώματος και αναχαίτισης, μέχρις επίτευξης μόνιμης κατάστασης. Όσον αφορά στα παραγόμενα κλάσματα σωματιδιακού και διαλυτού τρισθενούς από την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε κάθε θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας, η προσομοίωση βασίστηκε στα αποτελέσματα που προκύπτουν από την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων της εργασίας της Νύκταρη, όπως παρουσιάζεται παρακάτω.

### 7.7.1 Ποσοτικοποίηση μορφών τρισθενούς χρωμίου

Η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου οδηγεί στο σχηματισμό διαλυτών και σωματιδιακών μορφών τρισθενούς χρωμίου. Ο μηχανισμός με τον οποίο συμβαίνει αυτό δεν είναι γνωστός. Βάσει των αποτελεσμάτων των πειραματικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων της Νύκταρη επιχειρήθηκε ο προσδιορισμός των κλασμάτων διαλυτού και σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου που προκύπτει από την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.

Από μετρήσεις που έγιναν στην εκροή του συστήματος επεξεργασίας μετά από απλή διήθηση αυτής, προέκυψε αφ'ενός ότι η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην εκροή είναι πρακτικά μη ανιχνεύσιμη και αφ'ετέρου ότι η αναλογία μεταξύ σωματιδιακού και διαλυτού κλάσματος τρισθενούς χρωμίου δεν είναι σταθερή αλλά μεταβάλλεται ανάλογα με τη θερμοκρασία. Στον Πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των συγκεντρώσεων διαλυτού και σωματιδιακού χρωμίου στην εκροή, καθώς και τα ποσοστά του κάθε κλάσματος όπως προκύπτουν.

Πίνακας 7.13. Ποσοτικοποίηση μορφών τρισθενούς χρωμίου από την έξοδο συστήματος επεξεργασίας.

Θερμοκρασία (°C)	12	17,4	33,8	12	17,4	33,8
Ολικό Cr(III) ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	114,35	139,33	61,05	100%	100%	100%
Σωματιδιακό Cr(III) ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	81,39	83,58	44,18	71%	60%	72%
Διαλυτό Cr(III) ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	32,96	55,75	16,87	29%	40%	28%

Ωστόσο, μετά απο διαδοχική διήθηση του διαλυτού κλάσματος του τρισθενούς χρωμίου της εκροής βρέθηκε ότι αυτό αποτελείται κατά 38% από κολλοειδή που προσμετρώνται ως σωματιδιακό τρισθενές με την απλη διήθηση καθώς έχουν μέγεθος πάνω από 30kDa. Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη και τα κολλοειδή ως μέρος του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου, η κατανομή των μορφών τρισθενούς χρωμίου στην εκροή διαμορφώνεται ως εξής:

Πίνακας 7.14. Ποσοτικοποίηση μορφών τρισθενούς χρωμίου στην έξοδο συστήματος επεξερασίας .

Θερμοκρασία (°C)	12	17,4	33,8	12	17,4	33,8
Ολικό Cr(III) ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	114,35	139,33	61,05	100%	100%	100%
Σωματιδιακό Cr(III) ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	101,82	118,14	54,63	89%	85%	89%
Διαλυτό Cr(III) ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	12,52	21,18	6,41	11%	15%	11%

Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τη συγκέντρωση ολικού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό στα τρία θερμοκρασιακά εύρη λειτουργίας. Με γνωστή τη συγκέντρωση του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στον αντιδραστήρα μπόρεσε να υπολογιστεί τελικά η συγκέντρωση του σωματιδιακού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό και κατ'επέκταση και στην περίσσεια ιλύος η οποία απορριπτόταν από το ανάμικτο υγρό. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για το ολικό χρώμιο και οι υπολογισμοί για την ποσοτικοποίηση αυτού στο ανάμικτο υγρό παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.15.

Πίνακας 7.15. Ποσοτικοποίηση μορφών τρισθενούς χρωμίου στο ανάμικτο υγρό .

Θερμοκρασία (°C)	12	17,4	33,8	12	17,4	33,8
Ολικό Cr(III) ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1490,33	1917,47	1260,41	100%	100%	100%
Σωματιδιακό Cr(III) ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1477,80	1896,28	1253,99	99%	99%	99%
Διαλυτό Cr(III) ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	12,52	21,18	6,41	1%	1%	1%

Με γνωστή τη συγκέντρωση του σωματιδιακού και διαλυτού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό στην εκροή και στο ρεύμα περίσσειας ιλύος, και γνωρίζοντας τους όγκους περίσσειας ιλύος από τη λειτουργία του συστήματος στις διάφορες θερμοκρασίες (βλ. Πίνακα 7.7), βάσει του ισοζυγίου μάζας ολικού χρωμίου κατέστη δυνατός ο υπολογισμός των κλασμάτων διαλυτού και σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου που προκύπτει από την αναγωγή του εξασθενούς

χρωμίου. Τα αποτελέσματα για τα διάφορα θερμοκρασιακά ευρή λειτουργίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.16.

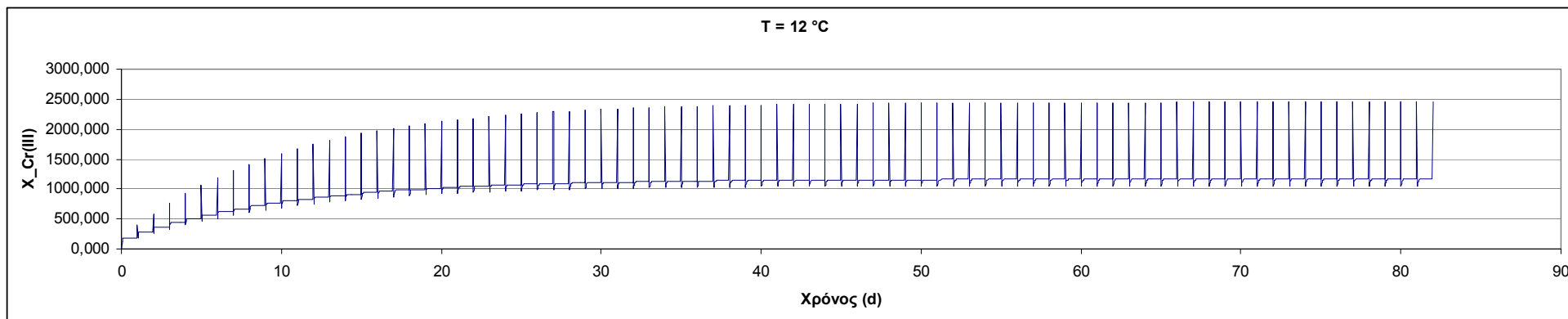
Πίνακας 7.16. Ποσοτικοποίηση μορφών τρισθενούς χρωμίου από την αναγωγή του εξαθενούς χρωμίου.

Θερμοκρασία (°C)	12	17,4	33,8
Ολικό Cr(VI)	1	1	1
Σωματιδιακό Cr(III)	95%	92%	97%
Διαλυτό Cr(III)	5%	8%	3%

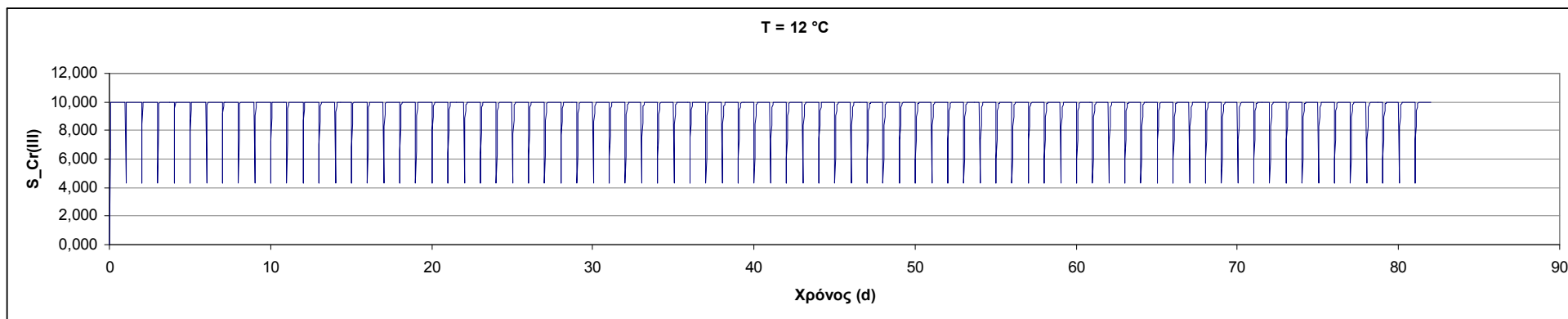
### 7.7.2 Υπολογισμός συγκεντρώσεων τρισθενούς χρωμίου

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων του διαλυτού και του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου για εφαρμογή σε θερμοκρασίες T = 12, 17,4 και 33,8 °C.

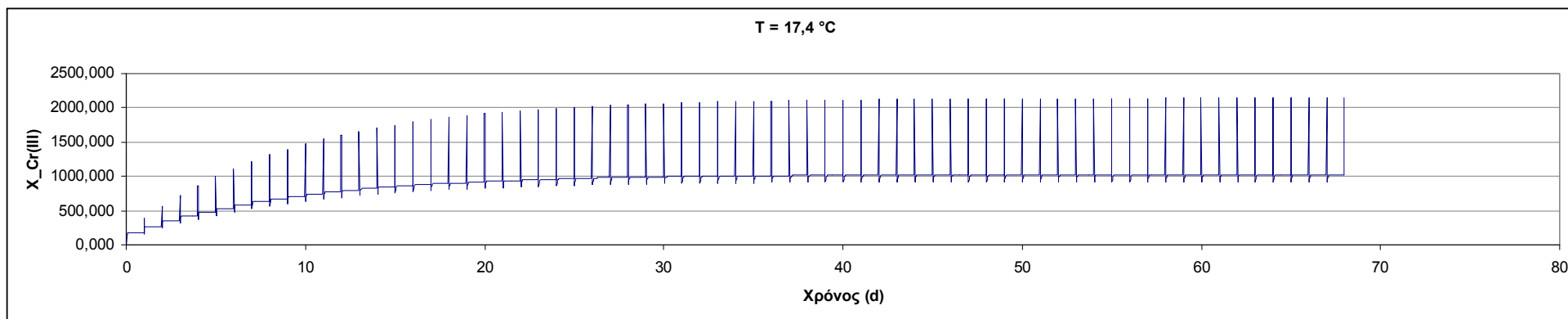




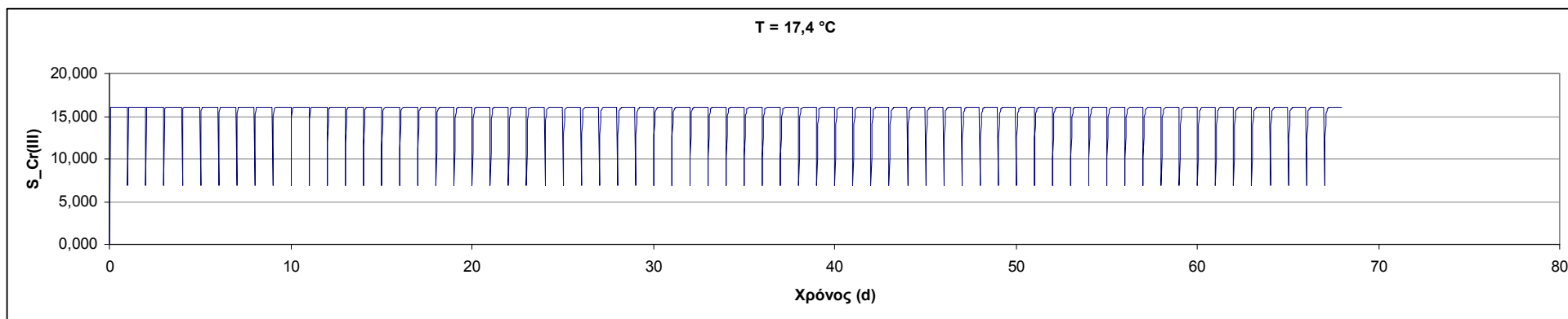
Σχήμα 7.20. Μεταβολή της συγκέντρωσης του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 12 °C.



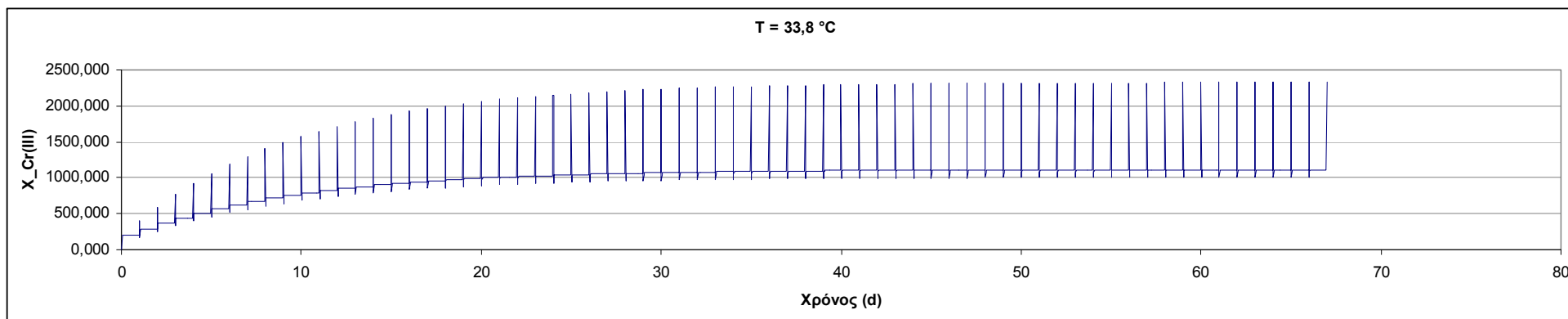
Σχήμα 7.21. Μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 12 °C.



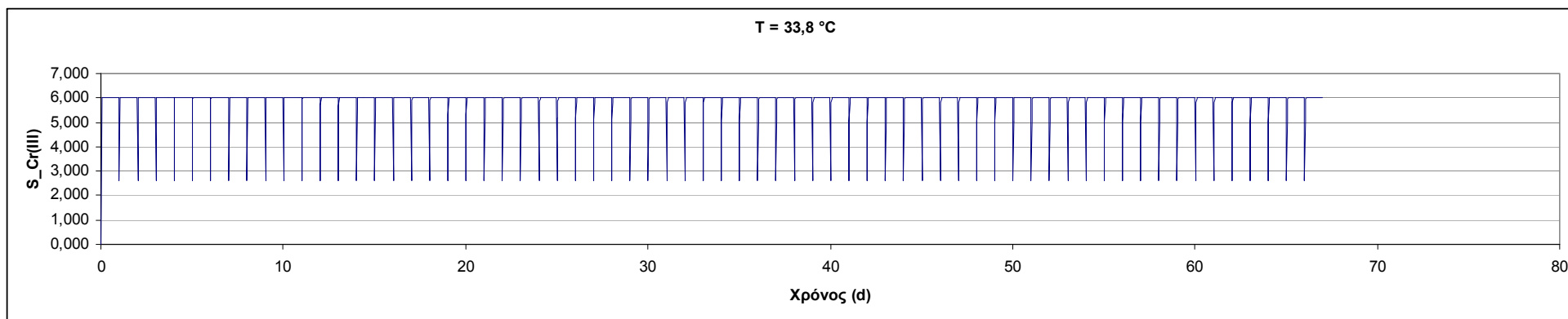
Σχήμα 7.22. Μεταβολή της συγκέντρωσης του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 17,4 °C.



Σχήμα 7.23. Μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 17,4 °C.



Σχήμα 7.24. Μεταβολή της συγκέντρωσης του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 33,8 °C.



Σχήμα 7.25. Μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 33,8 °C.

Από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων προκύπτει ότι σε όλες τις περιπτώσεις η συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στον αντιδραστήρα αυξάνεται σε κάθε διαδοχικό κύκλο λειτουργίας, μέχρι μια μέγιστη τιμή συγκέντρωσης. Αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς το σωματιδιακό τρισθενές χρώμιο συσσωρεύεται στον αντιδραστήρα καθώς ο χρόνος παραμονής του είναι μεγαλύτερος τυ υδραυλικού χρόνου παραμονής του αντιδραστήρα.

Αντίθετα, η συγκέντρωση του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου στο σύστημα, όπως φαίνεται στα σχήματα, παραμένει σταθερή κατά τους διαδοχικούς κύκλους λειτουργίας.

Πρέπει να σημειωθεί ότι παρατηρείται μια έντονη ασυμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου και των πειραματικών μετρήσεων των αντίστοιχων πειραμάτων της Νύκταρη. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.15, οι συγκεντρώσεις σωματιδιακού χρωμίου στο ανάμικτο υγρό είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από αυτές που υπολογίζονται από το μοντέλο.

Εν τούτοις, αξιολογώντας τις πειραματικά προσδιορισμένες τιμές των συγκεντρώσεων σωματιδιακού χρωμίου του Πίνακα 7.15 παρατηρείται ότι τιμές αυτές παραβιάζουν το ισοζύγιο μάζας του αντιδραστήρα και δε συνάδουν με το χρόνο παραμονής και τη φόρτιση σε εξασθενές χρώμιο του αντιδραστήρα. Αυτό μπορεί να φανεί με τη βοήθεια του παραδείγματος που ακολουθεί.

Δεχόμενοι ότι σε κάθε κύκλο εισέρχεται στον αντιδραστήρα μάζα εξασθενούς χρωμίου ίση με  $M_{Cr(VI),in} = V_f \cdot S_{Cr(VI),in} = 2,9 \text{ L} \cdot 200 \text{ mgCr(VI)} \cdot \text{L}^{-1} = 580 \text{ } \mu\text{g Cr(VI)}$

και θεωρώντας ότι αυτή ανάγεται πλήρως σε τρισθενές (πράγμα που συμβαίνει στα αντίστοιχα πειράματα), η μάζα του παραγόμενου τρισθενούς σωματιδιακού χρωμίου σε κάθε κύκλο λειτουργίας θα είναι για τους 12 °C (βλ. Πίνακα 7.16) ίση με

$$M_{Cr(III),r} = 580 \text{ } \mu\text{g Cr(VI)} \cdot 95\% = 551 \text{ } \mu\text{gCr(III)}$$

Με χρόνο παραμονής στερεών στο σύστημα ίσο με 10 ημέρες, η μάζα του τρισθενούς χρωμίου αυξάνει καθώς αφαιρείται καθημερινά μικρότερη ποσότητα από αυτή που παράγεται. Ο υπολογισμός της μάζας σωματιδιακού χρωμίου στο σύστημα, εφ'όσον αυτό συσσωρεύεται, μπορεί να υπολογιστεί από μια γεωμετρική σειρά του τύπου

$$M_{Cr(III),n} = \sum_{n=0}^k \left( M_{Cr(III)r} \cdot \left( 1 - \frac{1}{\theta c} \right)^n \right) \quad (7.2)$$

όπου:  $M_{Cr(III),n}$  είναι η μάζα του τρισθενούς χρωμίου που έχει συσσωρευτεί στον αντιδραστήρα σε  $n$  ημέρες.

$\theta c$  είναι ο χρόνος παραμονής στερεών στο σύστημα.

Η παραπάνω σειρά, όταν το  $n$ , δηλαδή οι ημέρες λειτουργίας τείνουν στο άπειρο, συγκλίνει στην τιμή

$$M_{Cr(III)r,max} = M_{Cr(III)r} \cdot \theta c \quad (7.3)$$

Έτσι, στο παραπάνω παράδειγμα, δηλαδή για τους 12 °C, η μέγιστη δυνατή συγκέντρωση τρισθενούς χρωμίου στον αντιδραστήρα θα είναι

$$X_{Cr(III)r,max} = \frac{M_{Cr(III)r} \cdot \theta c}{V_r} = \frac{551 \mu g Cr(III) \cdot 10 d}{5.1 L} = 1080 \mu g Cr(III) \cdot L^{-1} \quad (7.4)$$

Πράγματι, το μοντέλο υπολογίζει σωστά τη συγκέντρωση του τρισθενούς χρωμίου στο ανάμικτο υγρό του αντιδραστήρα για την οποία αποκαθίσταται ισορροπία. Αντίθετα, τα πειραματικά αποτελέσματα αναφέρουν συγκέντρωση σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου ίση με  $1478 \mu g Cr(III) \cdot L^{-1}$ , γεγονός που υποδεικνύει ότι είτε στο συγκεκριμένο αντιδραστήρα ο χρόνος παραμονής ήταν μεγαλύτερος των 10 ημερών είτε την ύπαρξη πειραματικού σφάλματος κατά τον προσδιορισμό του σωματιδιακού τρισθενούς χρωμίου.

## 8 Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η δημιουργία ενός μαθηματικού ομοιώματος, βασισμένου στις αρχές του αναερόβιου μεταβολισμού, που να δίνει τη δυνατότητα προσομοίωσης της συμπεριφοράς ενός συστήματος αναερόβιας βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από ρυπασμένα ύδατα.

Τα βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την προσπάθεια αυτή συνοψίζονται στα εξής:

- Στα πλαίσια της εργασίας αναπτύχθηκε μαθηματικό ομοίωμα για την περιγραφή των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη βιολογική επεξεργασία υπογείων υδάτων σε σύστημα ενεργού ιλύος υπό αναερόβιες συνθήκες. Οι κυριότερες διεργασίες που προσομοιώνονται στο μαθηματικό ομοίωμα είναι η υδρόλυση των σύνθετων σωματιδιακών οργανικών ενώσεων, η παραγωγή οξέων και η μετατροπή τους σε μεθάνιο και υδρογόνο, καθώς και η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε σωματιδιακό και διαλυτό τρισθενές χρώμιο.
- Η εφαρμογή του μαθηματικού ομοιώματος που αναπτύχθηκε μπορεί να προσομοιώσει ικανοποιητικά συστήματα διαλείποντος έργου αναερόβιας βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου, τόσο ως προς τη συμπεριφορά του συστήματος ενεργού ιλύος υπό αναερόβιες συνθήκες όσο και ως προς την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, όπως επιβεβαιώνεται από πειραματικά δεδομένα.
- Με τη χρήση του μαθηματικού ομοιώματος είναι δυνατή η δυναμική παρακολούθηση των συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου καθώς και του σωματιδιακού και του διαλυτού τρισθενούς χρωμίου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του συστήματος επεξεργασίας διαλείποντος έργου.
- Η διεργασία αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου δεν περιγράφεται ικανοποιητικά από κινητική πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση της βιομάζας αλλά από

κάποια κινητική που να λαμβάνει υπόψη τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ως περιοριστικό υπόστρωμα και ως ενδεχόμενο παράγοντα αναχαίτισης.

- Η κινητική που προτάθηκε και χρησιμοποιήθηκε στο μοντέλο είναι σε θέση να περιγράψει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά του συστήματος, τουλάχιστον στις συνθήκες θερμοκρασίας και φόρτισης εξασθενούς χρωμίου και τροφής στις οποίες εφαρμόστηκε.
- Είναι δυνατή η προσομοίωση συστημάτων επεξεργασίας συνεχούς ροής, αν και η συμπεριφορά του μαθηματικού ομοιώματος σε αυτή την περίπτωση δεν έχει εξεταστεί σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα.
- Από την ανάλυση ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε στο μοντέλο που αναπτύχθηκε, προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι συντελεστές μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα  $Y$  για κάθε ομάδα μικροοργανισμών του συστήματος αναερόβιας χώνευσης είναι οι μεταβλητές με τη μεγαλύτερη επίδραση στις μεταβλητές εξόδου του μοντέλου συμπεριλαμβανομένων αυτών που άπτονται του άμεσου ενδιαφέροντος της εφαρμογής στο σύστημα επεξεργασίας, όπως τα MLSS, MLVSS και διαλυτό COD.

## 9 Προτάσεις

Κατά την ανάπτυξη του μαθηματικού ομοιώματος που παρουσιάζεται στην παρούσα εργασία προέκυψαν ορισμένα ζητήματα τα οποία αποτελούν κατά την προσωπική μου άποψη αφορμή για περαιτέρω έρευνα στο αντικείμενο της μαθηματικής προσομοίωσης της αναερόβιας βιολογικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου.

Ιδιαίτερη σημασία για την ορθή λειτουργία του μοντέλου έχει ο προσδιορισμός των διαφόρων παραμέτρων του (calibration) ώστε τα αποτελέσματά του να αποδίδουν πιστά το φαινόμενο που μελετάται. Προτείνεται επομένως η διεξαγωγή πειραμάτων για τον προσδιορισμό των διαφόρων παραμέτρων του μοντέλου ή, τουλάχιστον, αυτών που έχουν μεγάλη επίδραση στις μεταβλητές εξόδου του μοντέλου όπως προκύπτει από την ανάλυση ευαιθησίας, όπως για παράδειγμα οι συντελεστές μετατροπής υποστρώματος σε βιομάζα  $Y$  για κάθε ομάδα μικροοργανισμών του συστήματος αναερόβιας χώνευσης.

Ιδιαίτερη σημασία έχει επίσης η διερεύνηση της κινητικής που περιγράφει την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου. Περαιτέρω έρευνα θα πρέπει να γίνει για τη διερεύνηση του πιθανού περιορισμού του ρυθμού αναγωγής από τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, της ενδεχόμενης επίδρασης του εξασθενούς και του τρισθενούς χρωμίου στη βιομάζα του συστήματος αναερόβιας χώνευσης ως παράγοντας αναχαίτισης, καθώς και της επίδρασης ενδεχόμενων φαινομένων προσρόφησης (π.χ. με ισόθερμες Langmuir, Freundlich κλπ.) του τρισθενούς χρωμίου στη βιομάζα, στο ρυθμό απομάκρυνσης.



## 10 Βιβλιογραφία

- Angela, A., Karakashev, D., Angelidaki, I., Sousa, D., Alves, M. (2012). Biohydrogen production from arabinose and glucose using extreme thermophilic anaerobic mixed cultures, *Biotechnology for Biofuels*, 5:6
- Angelidaki, I., and Sanders, W. (2004). Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Technology*, 3: 117-129.
- Angelidaki, I., Ellegaard, L., Ahring, B.K. (1993). A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. *Biotechnology and Bioengineering* 42 (2), 159-166.
- Angelidaki, I., Ellegaard, L., Ahring, B.K., (1999). A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnology and Bioengineering* 63 (3), 363-372.
- Batstone D.J., D., Keller, J., Newell, R., Newland, M. (2000). Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. I: model development. *Bioresource Technology* 75, 67e74.
- Batstone D.J., J. Keller, I. Angelidaki, S.V. Kalyuzhnyi, S.G. Pavlostathis, A. Rozzi, W.T.M. Sanders, H. Siegrist and V.A. Vavilin (2002). The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1), *Water Science and Technology* Vol 45 No 10 pp 65–73 © IWA Publishing
- Batstone D.J., Pind P.F. and Angelidaki I. (2003). Kinetics of thermophilic, anaerobic oxidation of straight and branched chain butyrate and valerate. *Biotech. Bioeng.*, 84(2), 195-204.
- Batstone D. J., Keller J. and Steyer J. P. (2006). A review of ADM1 extensions, applications, and analysis: 2002–2005. *Water Science and Technology*, 54 (4), 1–10.
- Bjornsson L., Murto, Mattiasson B. (2000) Evaluation of parameters for monitoring an anaerobic co-digestion process, *Appl Microbiol Biotechnol* 54: 844-849
- Boe Kanokwan (2006) *Online monitoring and control of the biogas process*, Institute of Environment & Resources, Technical University of Denmark

- Chilliard, Y., Ferlay, A., Doreau, M., (2001). Effect of different types of forages, animal fat or marine oils in cow's diet on milk fat secretion and composition, especially conjugated linoleic acid (CLA) and polyunsaturated fatty acids, *Livestock Production Science* 70, 31–48
- Costello, D.J., Greenfield, P.F., Lee, P.L., (1991). Dynamic modeling of a single-stage high-rate anaerobic reactor: 1. Model derivation. *Water Research* 25 (7), 847-858.
- Dinopoulou, G., Rudd, T., Lester, J.N. (1998). Anaerobic acidogenesis of a complex wastewater: I. The influence of operational parameters on reactor performance. *Journal of Biotechnology and Bioengineering*, 31: 958-68.
- Eastman, J.A., Ferguson, J.F., (1981). Solubilization of particulate organic-carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *Journal of Water Pollution Control Federation* 53 (3), 352-366
- Feng Y. (2004). *Calibration and verification of a mathematical model for the simulation of blackwater/biowaste digestion*. Master thesis at Hamburg University of Technology, Institute of Wastewater Management and Water Protection, Germany
- Girault R., Bridoux, G., Nauleau, F., Poullain, C., Buffet, J., Steyer, J.P., Sadowski, A.G., Beline F., (2012). A waste characterisation procedure for ADM1 implementation based on degradation kinetics, *Water Research* 46, 4099 - 4110
- Grady, C.P.L., Lim, H.C. (1980). *Biological wastewater treatment: Theory and applications*. Marcel Dekker, New York, USA
- Grady, C.P.L., Daigger, G.T., Lim, H.C. (1999). *Biological Wastewater Treatment*. 2nd Edition, Marcel Dekker Inc., New York.
- Graef, S.P., Andrews, J.F. (1974). Stability and control of anaerobic digestion. *Journal WPCF*, 46, 667-682.
- Gujer, W., Zehnder, A.J.B. (1983). Conversion Processes in Anaerobic Digestion, *Water Science & Technology* Vol 15 No 8-9 pp 127–167 © IWA Publishing

- Gunstone, F.D. (1996). *Fatty Acid and Lipid Chemistry*, pp. 137–139, Chapman & Hall, Glasgow.
- Haag, J.E., Vande Wouwer, A., Queinnec, I., (2003). Macroscopic modelling and identification of an anaerobic waste treatment process. *Chemical Engineering Science* 58, 4307-4316.
- Haldane, J.B.S. (1930). *Enzymes*. Longman Green and Co, London, UK
- Ghosh, S., Henry, M.P., Sajjad, A., Mensinger, M.C., Arora, J.L. (2000). Pilot-scale gasification of municipal solid wastes by high-rate and two-phase anaerobic digestion (TPAD). *Water Science and Technology*, 41, 101-110.
- Henze, M., Harremoes, P. (1983). Anaerobic Treatment of Wastewater in Fixed Film Reactors - A Literature Review., *Water Science & Technology* Vol 15 No 8-9 pp 1–101 © IWA Publishing
- Henze, M., et al. (1986). Activated Sludge Model No.1., IAWPRC Task Group on Mathematical Modeling for Design and Operation of biological Wastewater Treatment.
- Henze, M., Van Loosdrecht, M.C.M., Ekama, G.A., Brdjanovic, D. (2008). *Biological Wastewater Treatment*, IWA Publishing
- Hill, D.T., (1982). A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis. *Transactions of the ASAE* 25 (5), 1374-1380
- Hill, D.T., Barth, C., (1977). A dynamical model for simulation of animal waste digestion. *Journal of Water Pollution Control Association* 10, 2129-2143.
- Hoover, S.R., Porges, N. (1952). Assimilation of Dairy Wastes by Activated Sludge-II. The Equation of Synthesis and Rate of Oxygen Utilization. *Sewage Ind. Wastes*, 24 , 306-312.
- Hwang, M.H., Jang, N.J., Hyun, S.H., Kim, I.S. (2004). Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: the role of pH. *Journal of Biotechnology*, 111 (3), 297–309.

- Kalyuzhnyi, S.V., Davlyatshina, M.A., (1997). Batch anaerobic digestion of glucose and its mathematical modeling: 1. Kinetic investigations. *Bioresource Technology* 59 (1), 73-80.
- Keshtkar, A., Meyssami, B., Abolhamd, G., Ghaforian, H., Khalagi Asadi, M., (2003). Mathematical modeling of non-ideal mixing continuous flow reactors for anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresource Technology* 87 (1), 113-124.
- Kleinstreuer, C. and Poweigha, T. (1982). Dynamic simulator for anaerobic digestion process. *Biotechnology and Bioengineering*, 24, 1941-1951
- Koch, K., Manfred, L., Gehring, T., Wichern, M., Horn, H. (2010). Biogas from grass silage – Measurements and modeling with ADM1, *Bioresource Technology* 101, 8158–8165
- Lee, C., Kim, J., Hwang, K., O’Flaherty, V., Hwang, S. (2009). Quantitative analysis of ethanogenic community dynamics in three anaerobic batch digesters treating different wastewaters, *Water Research* 43, 157 – 165
- Lide, D.R. (2001) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd Edition CRC Press.
- Lyberatos, G., Skiadas, I. (1999). Modelling of anaerobic digestion – a review. *Global NEST Journal*, 1(2), 63–76.
- Madigan, M.T., Martinko, J.H., and Parker, J. (2003). *Brock - Biology of microorganisms*, 13th ed. Prentice Hall International Inc., USA
- Mara, D. (2003). *Domestic wastewater treatment in developing countries*, Earthscan
- Marsili-Libelli, S., Nardini, M., (1985). Stability and sensitivity analysis of anaerobic digestion models. *Environ. Technol. Lett.*, 6: 602-609.
- McCarty P.L., John S.J. (1965). *The biochemistry of methane fermentation using C14 tracers*, Stanford University
- Moletta, R., Albagnac, G. (1982). A gas meter for low rates of gas flow: application to the methane fermentation. *Biotechnology Letters*. 4(5):319-322.

- Moletta, R., Verrier, D., Albagnac, G. (1986). Dynamic modelling of anaerobic digestion. *Wat Res* 20 pp 427-434
- Mosche, M., Jordening, H.J. (1999). Comparison of different models of substrate and product inhibition in anaerobic digestion. *Wat. Res.* 33, 2545-2554
- Musvoto, E.V., Wentzel, M.C., Loewenthal, R.E., Ekama, G.A., (2000a). Integrated chemical-physical processes modelling – Development of a kinetic-based model for mixed weak acid/base systems. *Wat. Res.* Vol 34: 1857-1867
- Nagase Michihiko and Tomonori Matsuo (1982). *Interactions Between Amino-Acid-Degrading Bacteria and Methanogenic Bacteria in Anaerobic Digestion*, Department of Urban Engineering, The University of Tokyo
- Nopens, I., Batstone, D., Copp, J., Jeppsson, U., Volcke, E., Alex, J., Vanrolleghem, P. (2009). An ASM/ADM model interface for dynamic plant-wide simulation, *Water Research* 43, 1913-1923
- Parawira, W. (2004). *Anaerobic treatment of agricultural residues and wastewater - Application of high-rate reactors*, Lund University, Department of Biotechnology
- Pavlostathis S.G., GiraldoGomez, E. (1991). Kinetics of anaerobic treatment: A critical review, *Critical Reviews in Environmental Control*, 21:5-6, 411-490
- Petersen, B. (2000). *Calibration, Identifiability and Optimal Experimental Design of Activated Sludge Models*, University Gent
- Ren, N.Q., Wang, B.Z., Huang, J.C., (1997). Ethanol-type fermentation from carbohydrate in high rate acidogenic reactor. *Biotechnol. Bioeng.* 54, 428–433.
- Rosen, C., Jeppsson, U. (2006). *Aspects on ADM1 implementation within the BSM2 framework*, Lund University
- Ruzicka, M., (1996). The effect of hydrogen on acidogenic glucose cleavage. *Water Research* 30 (10), 2447-2451.

- Scheper, T., Belkin, S., Doran, P.M., Endo, I., Gu, M.B., Hu, W.S., Mattiasson, B., Nielsen, J., Stephanopoulos, G.N., Ulber, R., Zeng, A.-P., Zhong, J.-J., Zhou, W. (2002). *Advances in biochemical engineering/biotechnology*, Springer-Verlag, Berlin
- Schink, B. (1997). Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation, *Biol. Rev.* June 1997 vol. 61 no. 2 262- 280.
- Schön, M. (2009). *Numerical modeling of anaerobic digestion processes in agricultural biogas plants*, Universität Innsbruck
- Siegrist, H., Renggli, D., Gujer, W., (1993). Mathematical-Modeling of anaerobic mesophilic sewage-sludge treatment. *Water Science and Technology* 27 (2), 25e36.
- Siegrist, H., Vogt, D., Garcia-Heras, J., Gujer, W., (2002). Mathematical model for meso- and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. *Environmental Science and Technology* 36 (5), 1113-1123.
- Sillen, L.G., Martel, A.E. (1964). Stability Constants of Metal Ion Complexes, *The Chemical Society*, London, Special Publications Numbers 17 (1964) and 25 (1971).
- Smith, P.H., Bordeaux, F.M., Goto, M., Shiralipour, A., Wilke, A., Andrews, J.F., Ide, S. and Barnett, M.W. (1988). Biological production of methane from biomass. In: Methane from biomass. A treatment approach. Smith, W.H. and Frank, J.R. (Eds.), Elsevier, London, 291-334.
- Smith, M.R., Mah, R.A. (1980). Acetate as Sole Carbon and Energy Source for Growth of Methanosarcina Strain 227. *Appl. Environ. Microbiol.*, 39 , 993- 999.
- Smith, M.R., Mah, R.A. (1978). Growth and Methanogenesis by Methanosarcina Strain 227 on Acetate and Methanol. *Appl. Environ. Microbiol.*, 36 , 870- 879.
- Smith, P. H.; Mah, R. A. (1966). Kinetics of Acetate Metabolism During Sludge Digestion. *Appl. Microbiol.*, 14 , 368- 371.
- Speece, R.E., (1996). Anaerobic Biotechnology: For Industrial Wastewater. *Archae Press*.

- Takacs I., Vanrolleghem, P. (2006). *Elemental Balances in Activated Sludge Modelling*, IWA Publishing, London, UK.
- Tartakovsky, B., Morel, E., Steyer, J.P., Guiot, S.R., (2002). Application of a variable structure model in observation and control of an anaerobic digester. *Biotechnology Progress* 18 (4), 898e903.
- Van Lier J.B., Rebac S., Lettinga G. (1997). High-rate anaerobic wastewater treatment under psychrophilic and thermophilic conditions. *Water Science and Technology*, 35 (10), 199-206.
- Vavilin, V.A., Vasiliev, V.B., Ponomarev, A.V., Rytov, S.V., (1994) Simulation-model methane as a tool for effective biogas production during anaerobic conversion of complex organicmatter. *Bioresource Technology* 48 (1), 1-8.
- Vavilin V.A, S.V.Rytov, Lokshina, L. (1996). A Description of Hydrolysis Kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter, *Bioresource Technology* 56, 229-237
- Wang P., Zhan S., Yu H., Xue X., Hong, N. (2010). The effects of temperature and catalysts on the pyrolysis of industrial wastes, *Bioresour. Technol* 101(9). 3236-3241.
- Whitman, W.G., (1923). Preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas absorption. *Chem. metall. Engng* 29, 146-148.

## Παράρτημα Α

Πίνακας 0.1. Προτεινόμενες τιμές παραμέτρων για τα μοντέλα ADM1 και ADM1-SC.

Παράμετρος	Προτεινόμενη τιμή		Εξίσωση	Παρατηρήσεις
	ADM1	ADM1-SC		
$f_{SI,Xc}$	0,1	0,05	1	
$f_{XI,Xc}$	0,2	0,05	1	
$f_{ch,Xc}$	0,2	0,28	1	
$f_{pr,Xc}$	0,2	0,32	1	
$f_{li,Xc}$	0,3	0,3	1	
$f_{fa,li}$	0,95	0,95	4	
$f_{h2,su}$	0,19	0,19	5	
$f_{bu,su}$	0,13	0,13	5	
$f_{pro,su}$	0,27	0,27	5	
$f_{ac,su}$	0,41	0,41	5	
$f_{h2,aa}$	0,06	0,06	6	
$f_{va,aa}$	0,23	0,23	6	
$f_{bu,aa}$	0,26	0,26	6	
$f_{pro,aa}$	0,05	0,05	6	
$f_{ac,aa}$	0,4	0,4	6	
$f_{scr3,cr6}$		Μεταβλητό		
$f_{xcr3,cr6}$		Μεταβλητό		
$N_{Xc}$	0,002685714	0,002685714	1,13-19	
$N_I$	0,004285714	0,004285714	1	
$N_{aa}$	0,007	0,007	1,6	
$N_{bac}$	0,005714286	0,005714286	5-19	
$C_{su}$	0,0313	0,0313	2,5	$C_1$ στην εξίσωση (5.36)
$C_{aa}$	0,03	0,03	3,6	$C_2$ στην εξίσωση (5.36)
$C_{fa}$	0,0217	0,0217	4,7	$C_3$ στην εξίσωση (5.36)
$C_{va}$	0,024	0,024	6,8	$C_4$ στην εξίσωση (5.36)
$C_{bu}$	0,025	0,025	5,6,9	$C_5$ στην εξίσωση (5.36)
$C_{pro}$	0,0268	0,0268	5,6,8,10	$C_6$ στην εξίσωση (5.36)
$C_{ac}$	0,0313	0,0313	5-11	$C_7$ στην εξίσωση (5.36)
$C_{h2}$	0	0	10	$C_8$ στην εξίσωση (5.36)
$C_{ch4}$	0,0156	0,0156	11,12	$C_9$ στην εξίσωση (5.36)
$C_{IC}$	1	1		$C_{10}$ στην εξίσωση (5.36)
$C_{IN}$	0	0	10	$C_{11}$ στην εξίσωση (5.36)
$C_{SI}$	0,03	0,03	1	$C_{12}$ στην εξίσωση (5.36)
$C_{Xc}$	0,02786	0,02786	1,13-19	$C_{13}$ στην εξίσωση (5.36)
$C_{ch}$	0,0313	0,0313	1,2	$C_{14}$ στην εξίσωση (5.36)
$C_{pr}$	0,03	0,03	1,3	$C_{15}$ στην εξίσωση (5.36)
$C_{li}$	0,022	0,022	1,4	$C_{16}$ στην εξίσωση (5.36)
$C_{bac}$	0,0313	0,0313	5-19	$C_{17}-C_{23}$ εξίσωση (5.36)
$C_{XI}$	0,03	0,03	1	$C_{24}$ στην εξίσωση (5.36)

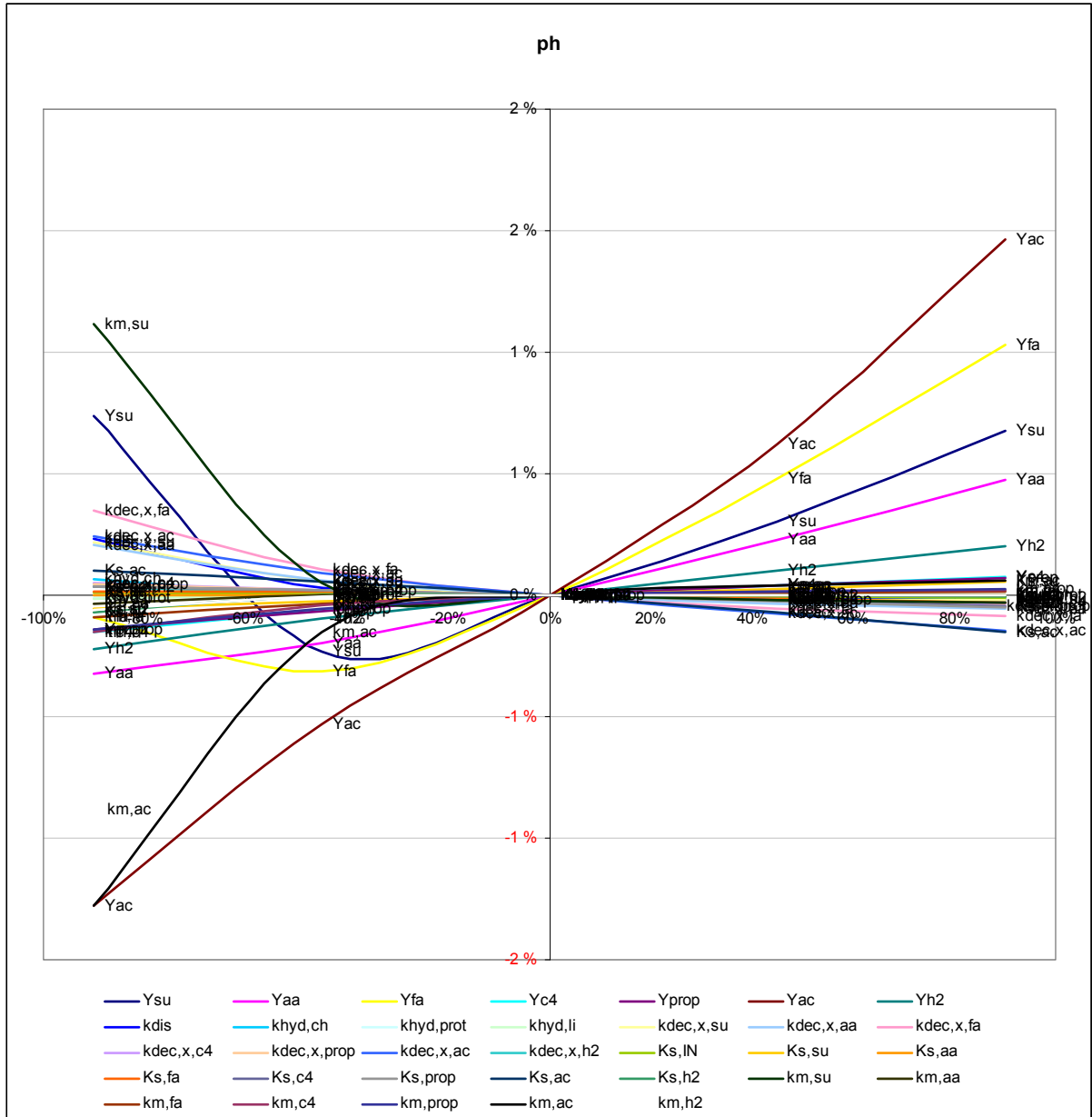


Πίνακας 0.2. Προτεινόμενες τιμές παραμέτρων για τα μοντέλα ADM1 και ADM1-SC (Συνέχεια)

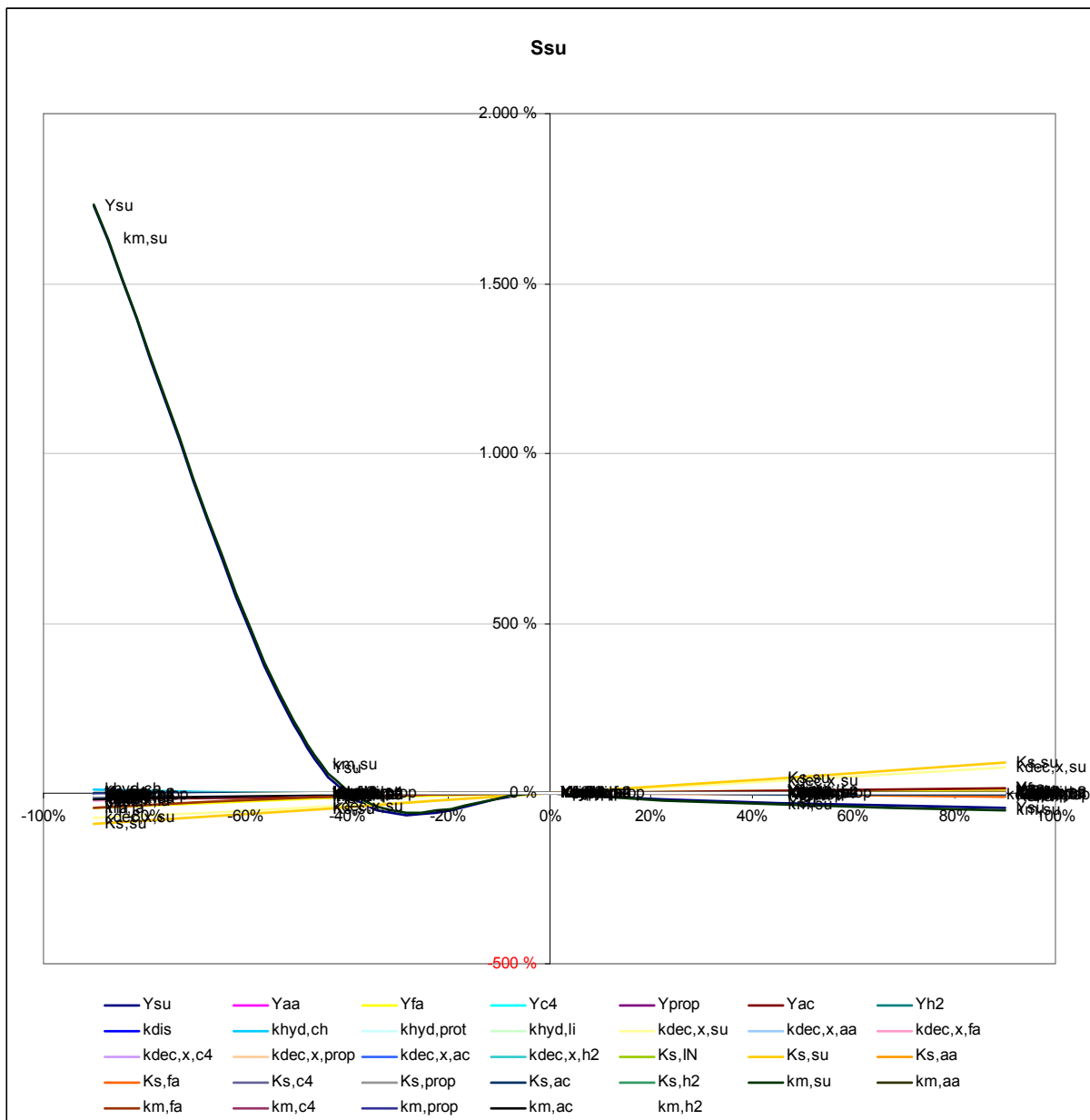
Παράμετρος	Προτεινόμενη τιμή		Εξίσωση
	ADM1	ADM1-SC	
$Y_{su}$	0,1	Μεταβλητό	5
$Y_{aa}$	0,08	Μεταβλητό	6
$Y_{fa}$	0,06	Μεταβλητό	7
$Y_{c4}$	0,06	Μεταβλητό	8,9
$Y_{pro}$	0,04	Μεταβλητό	10
$Y_{ac}$	0,05	Μεταβλητό	11
$Y_{h2}$	0,06	Μεταβλητό	12
$k_{dis}$	0,5	Μεταβλητό	1
$k_{hyd,ch}$	10	Μεταβλητό	2
$k_{hyd,pr}$	10	Μεταβλητό	3
$k_{hyd,li}$	10	Μεταβλητό	4
$k_{m,su}$	30	Μεταβλητό	5
$k_{m,aa}$	50	Μεταβλητό	6
$k_{m,fa}$	6	Μεταβλητό	7
$k_{m,c4}$	20	Μεταβλητό	8,9
$k_{m,pro}$	13	Μεταβλητό	10
$k_{m,ac}$	8	Μεταβλητό	11
$k_{m,h2}$	35	Μεταβλητό	12
$K_{S,su}$	0,5	Μεταβλητό	5
$K_{S,aa}$	0,3	Μεταβλητό	6
$K_{S,fa}$	0,4	Μεταβλητό	7
$K_{S,c4}$	0,2	Μεταβλητό	8,9
$K_{S,pro}$	0,1	Μεταβλητό	10
$K_{S,ac}$	0,15	Μεταβλητό	11
$K_{S,h2}$	7e-6	Μεταβλητό	12
$K_{S,IN}$	1e-4	Μεταβλητό	5-12
$K_{S,cr(VI)}$		410	
$k_{dec,Xsu}$	0,02	Μεταβλητό	13
$k_{dec,Xaa}$	0,02	Μεταβλητό	14
$k_{dec,Xfa}$	0,02	Μεταβλητό	15
$k_{dec,Xc4}$	0,02	Μεταβλητό	16
$k_{dec,Xpro}$	0,02	Μεταβλητό	17
$k_{dec,Xac}$	0,02	Μεταβλητό	18
$k_{dec,Xh2}$	0,02	Μεταβλητό	19
$\rho H_{UL,aa}$	5,5	5,5	5-10
$\rho H_{LL,aa}$	4	4	5-10
$\rho H_{UL,ac}$	7	7	11
$\rho H_{LL,ac}$	6	6	11
$\rho H_{UL,h2}$	6	6	12
$\rho H_{LL,h2}$	5	5	12
$K_{lh2,fa}$	5e-6	5e-6	7
$K_{lh2,c4}$	1e-5	1e-5	8,9
$K_{lh2,pro}$	3,5e-6	3,5e-6	10
$K_{l,nh3}$	0,0018	0,0018	11
$K_{l,cr(VI)}$		90	
$k_{cr}$		125,5	
$k_{cr,max}$		1141	
$\theta_{cr}$		1,067	
$\theta_{cr,max}$		1,077	

Πίνακας 0.3. Τιμές σταθερών στα μοντέλα ADM1 και ADM1-SC.

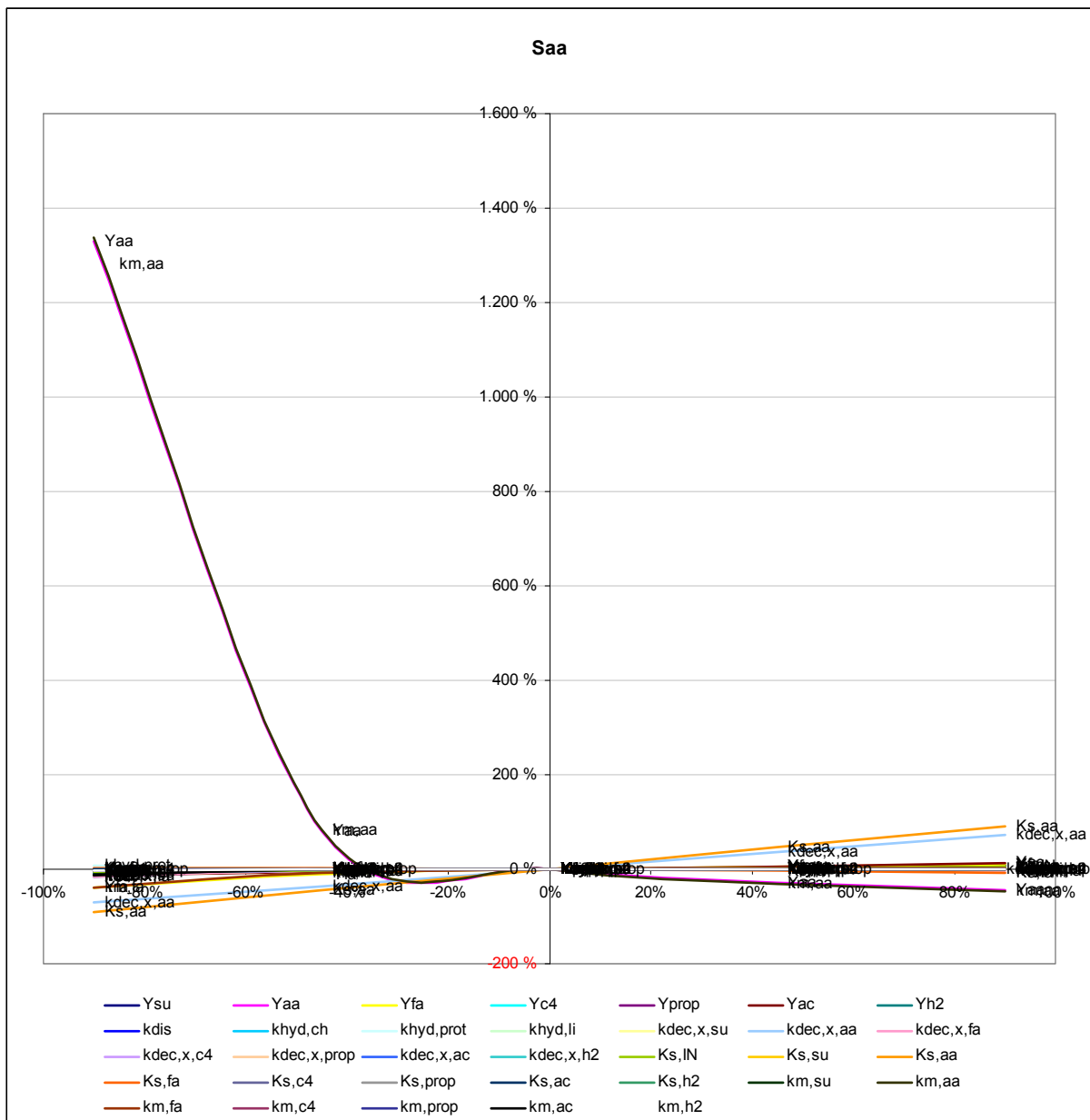
Παράμετρος	Προτεινόμενη τιμή	
	ADM1	ADM1-SC
R	0,083145	0,083145
T <sub>base</sub>	298,15	298,15
T <sub>συστήματος</sub>	308,15	308,15
K <sub>w</sub>	≈2,08e-14	≈2,08e-14
K <sub>a,va</sub>	≈1,38e-5	≈1,38e-5
K <sub>a,bu</sub>	≈1,5e-5	≈1,5e-5
K <sub>a,pro</sub>	≈1,32e-5	≈1,32e-5
K <sub>a,ac</sub>	≈1,74e-5	≈1,74e-5
K <sub>a,co2</sub>	≈4,94e-7	≈4,94e-7
K <sub>a,IN</sub>	≈1,11e-9	≈1,11e-9
k <sub>A,Bva</sub>	1e10	1e10
k <sub>A,Bbu</sub>	1e10	1e10
k <sub>A,Bpro</sub>	1e10	1e10
k <sub>A,Bac</sub>	1e10	1e10
k <sub>A,Bco2</sub>	1e10	1e10
k <sub>A,BIN</sub>	1e10	1e10
P <sub>atm</sub>	1,013	1,013
ρ <sub>gas,h2o</sub>	≈0,0557	≈0,0557
k <sub>p</sub>	5e4	5e4
k <sub>L,a</sub>	200	200
K <sub>H,co2</sub>	≈0,0271	≈0,0271
K <sub>H,ch4</sub>	≈0,00116	≈0,00116
K <sub>H,h2</sub>	≈7,38e-4	≈7,38e-4
ThODch		1,07
ThODpr		1,42
ThODli		2,9
ThODbiom		1,42
ThODch		1,55
ThODc		1,7
ThODc(vs)		1,73



Σχήμα 0.1. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στο pH.



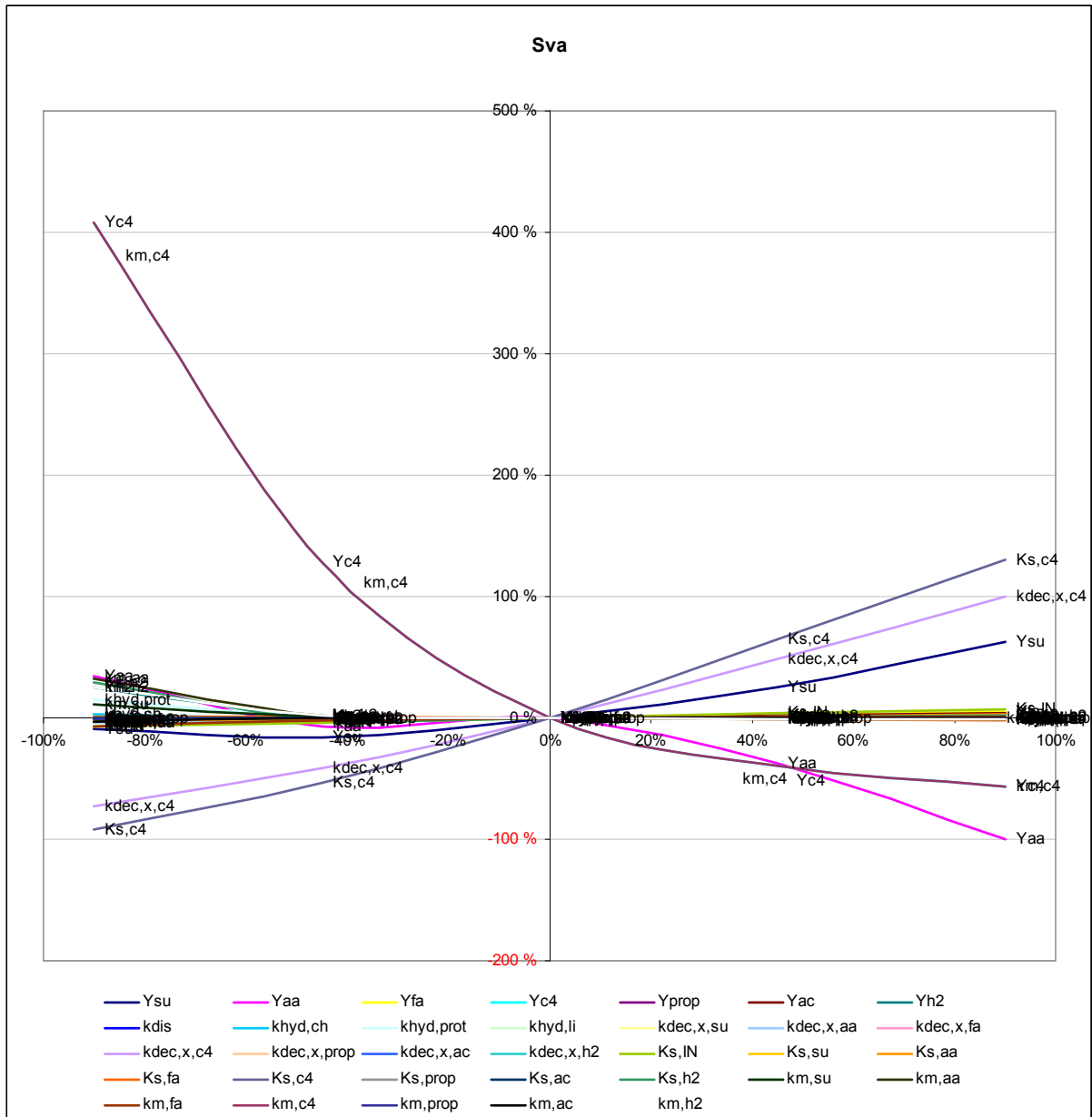
Σχήμα 0.2. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στη συγκέντρωση σακχάρων ( $S_{su}$ ).



Σχήμα 0.3. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στη συγκέντρωση αμινοξέων ( $S_{aa}$ ).



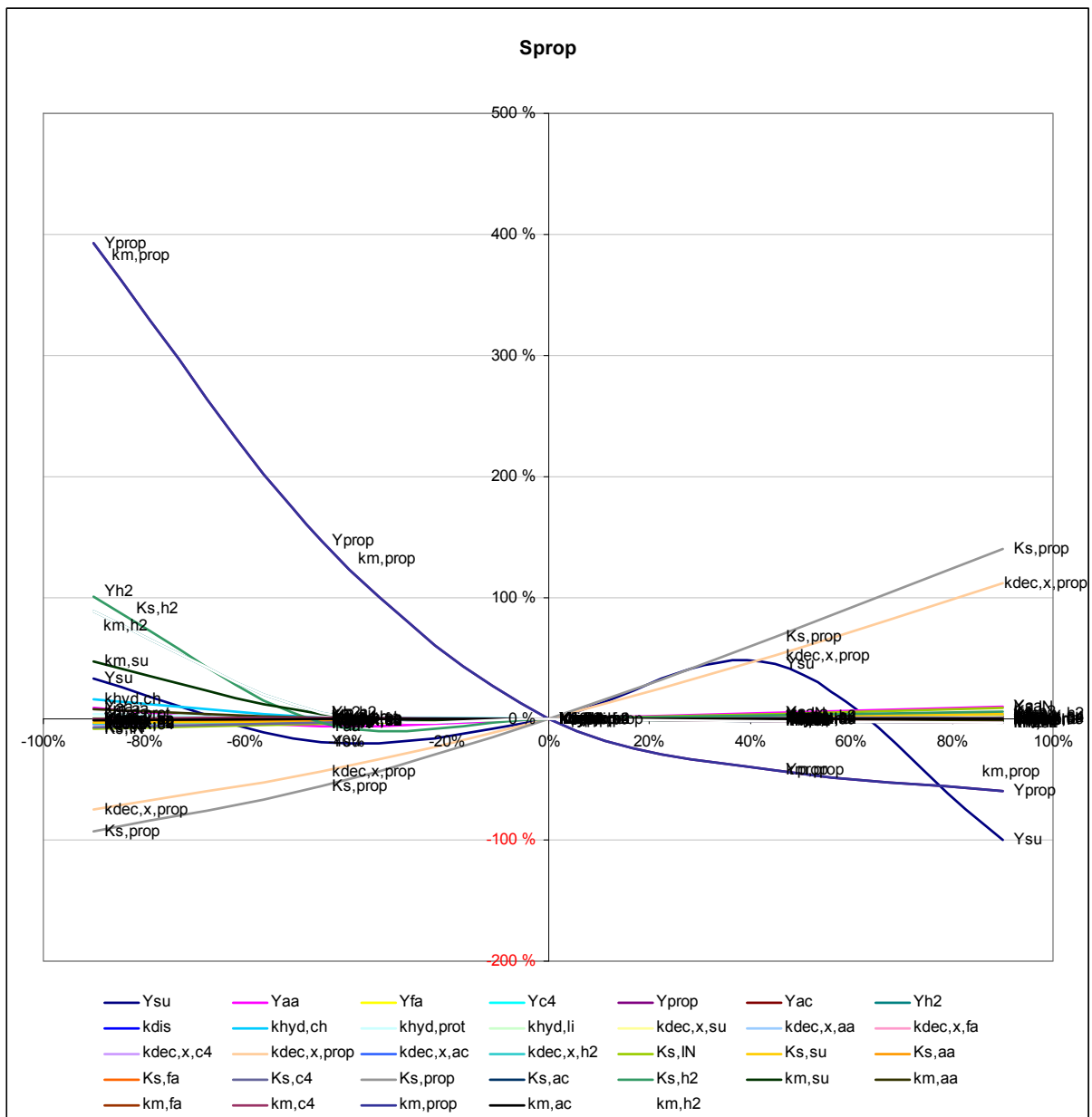
Σχήμα 0.4. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στη συγκέντρωση λιπαρών οξέων ( $S_{fa}$ ).



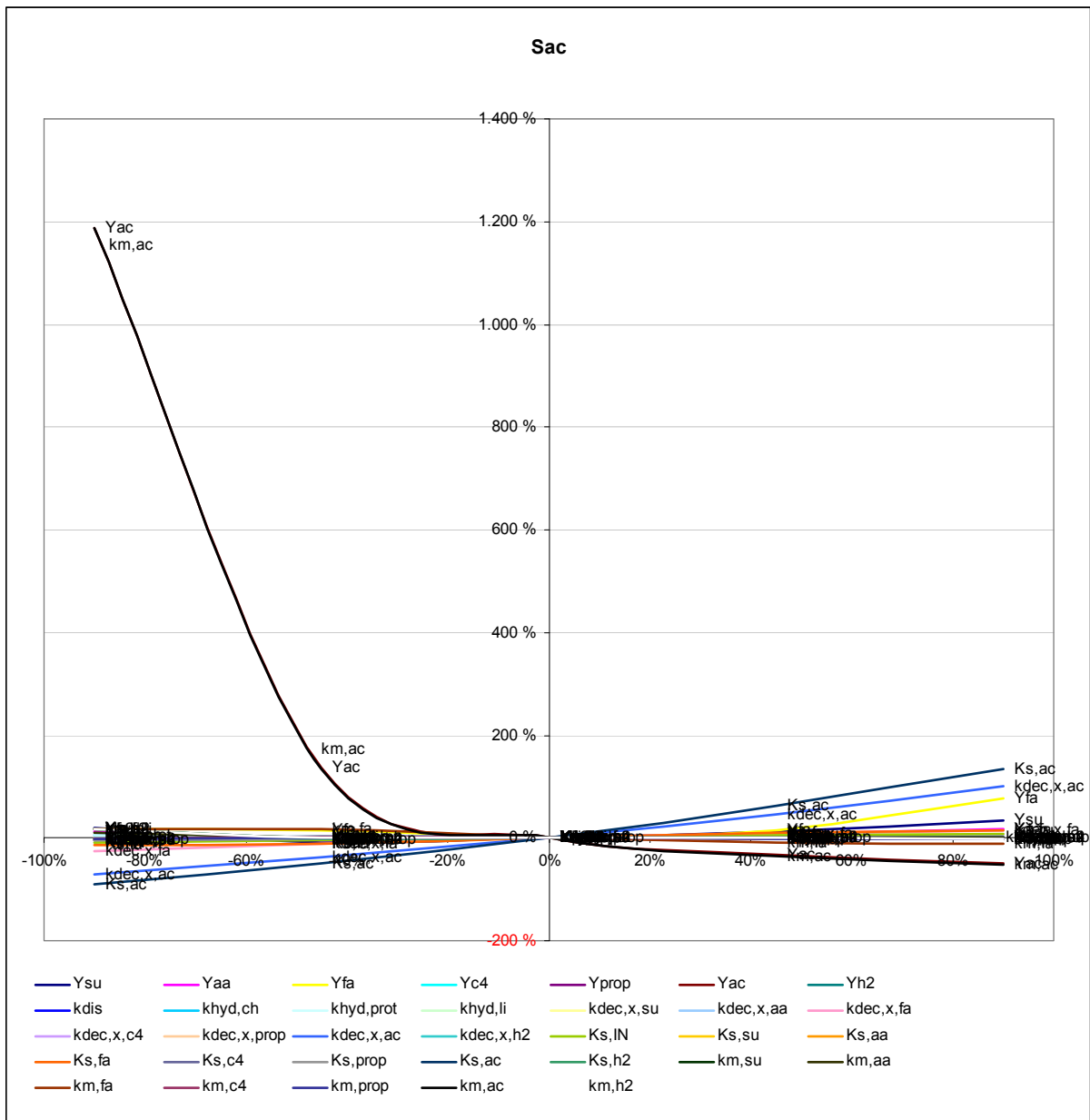
Σχήμα 0.5. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στη συγκέντρωση βαλερικού οξέος ( $S_{va}$ ).



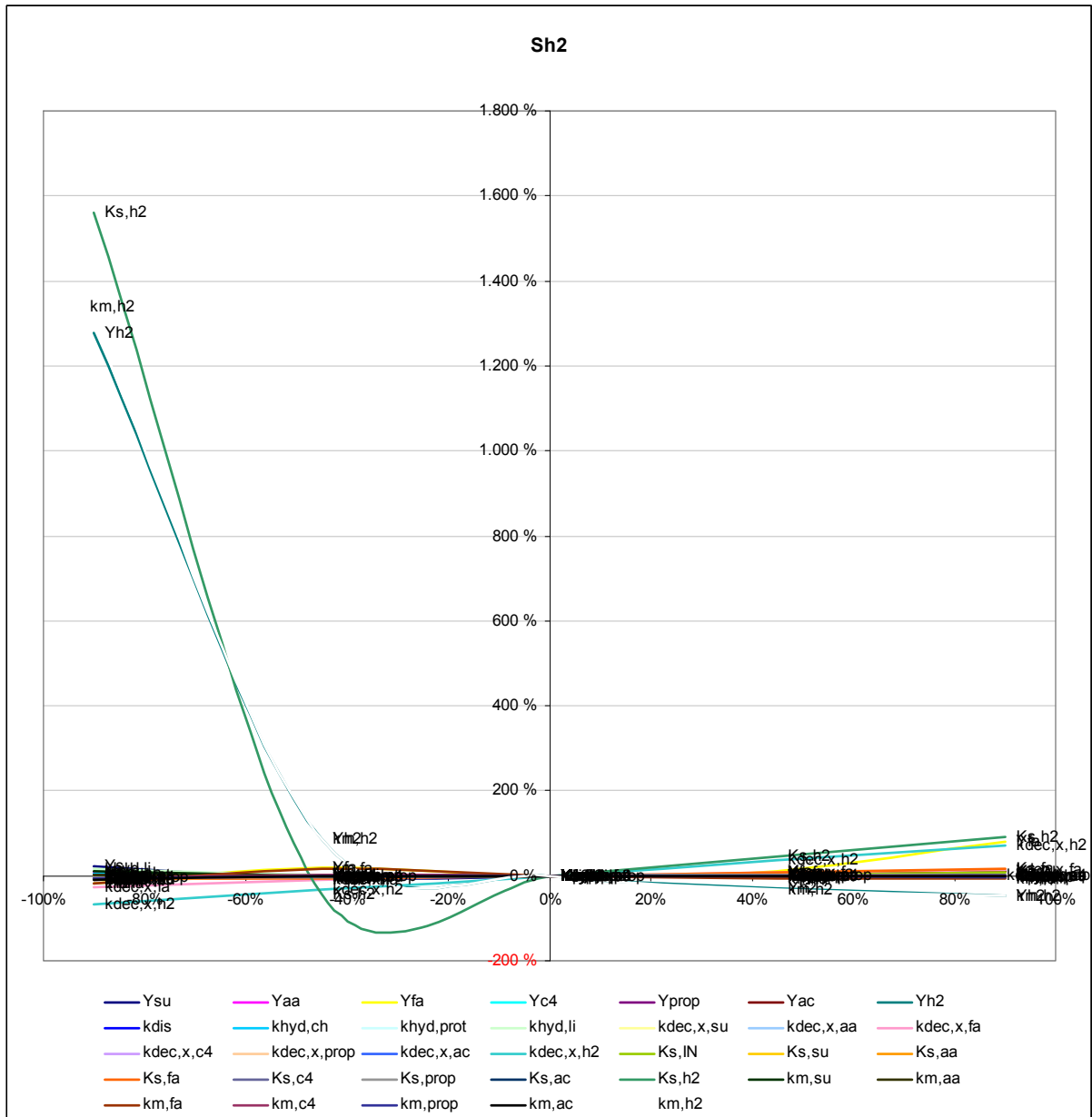




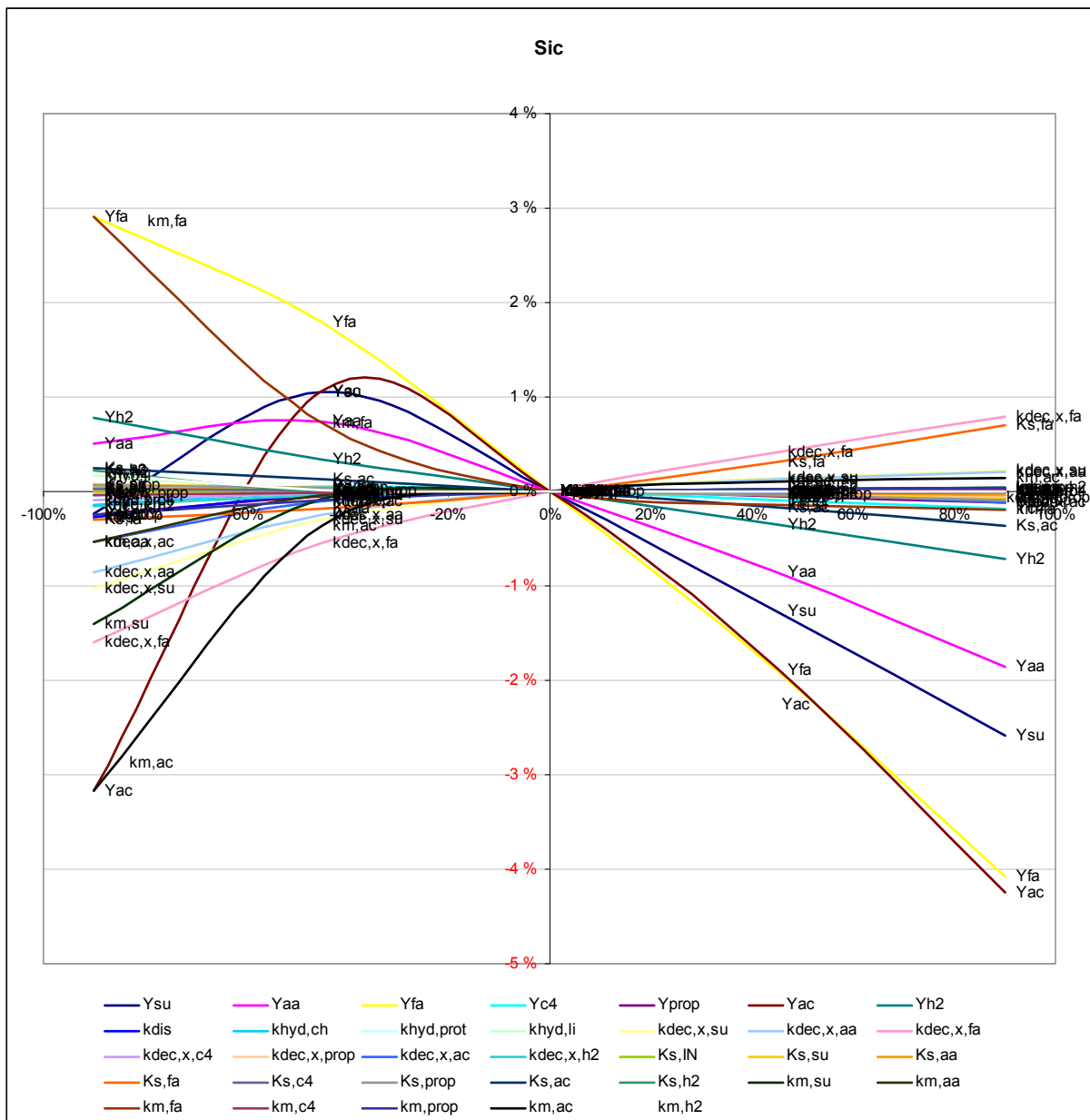
Σχήμα 0.7. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στη συγκέντρωση προπιονικού οξέος ( $S_{prop}$ ).



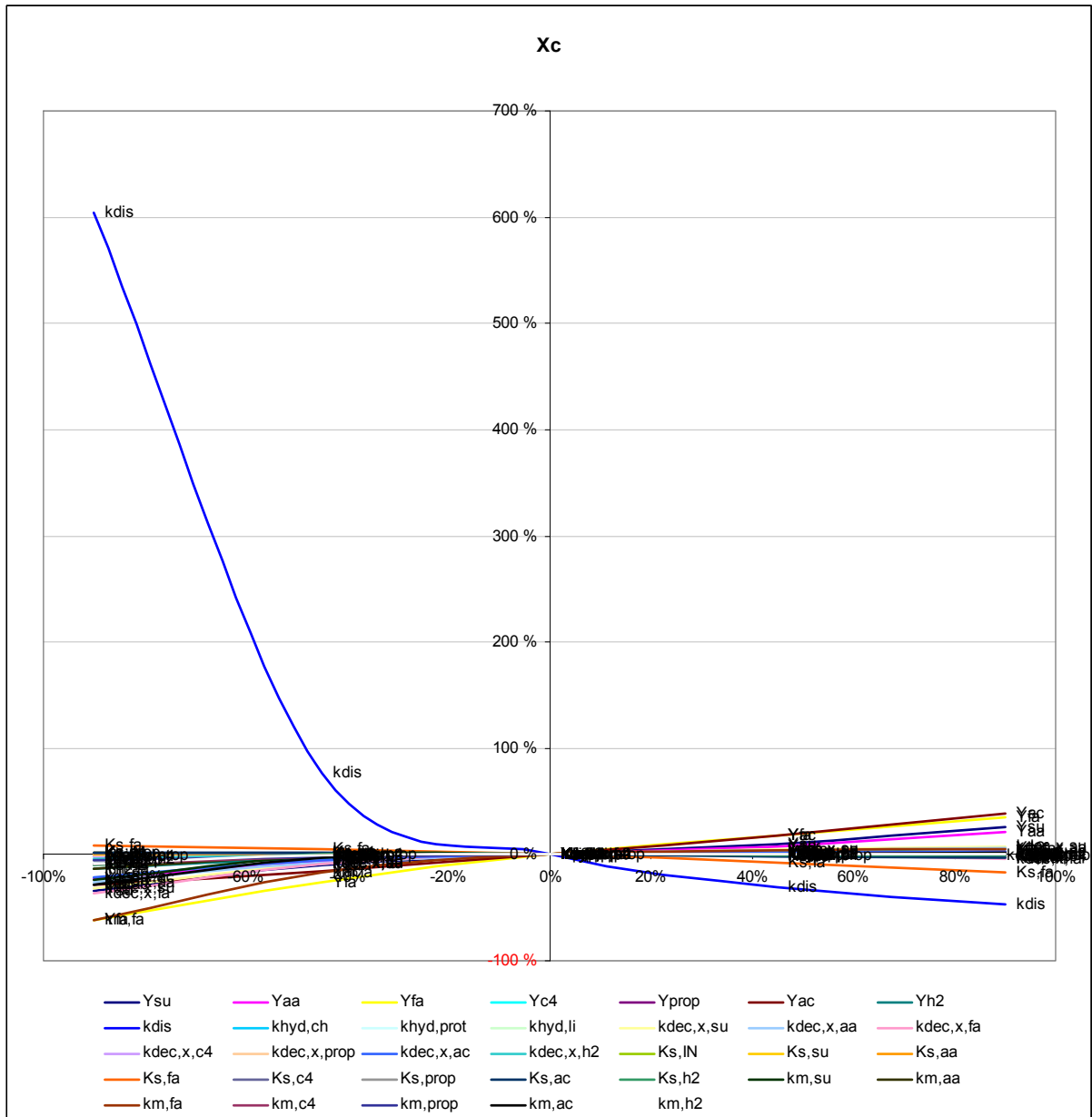
Σχήμα 0.8. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στη συγκέντρωση οξικού οξέος ( $S_{ac}$ ).



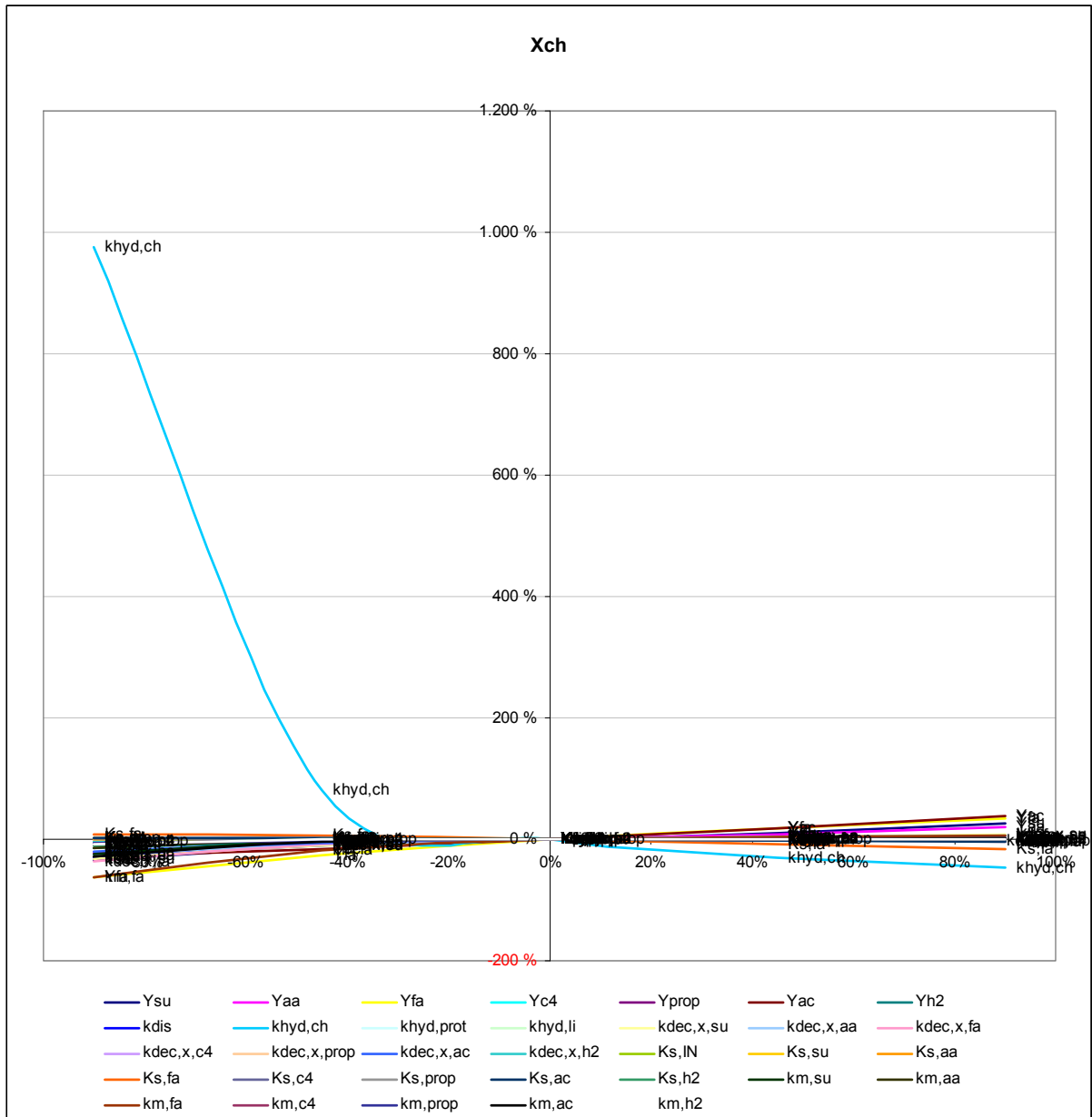
Σχήμα 0.9. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στη συγκέντρωση υδρογόνου ( $S_{H_2}$ ).



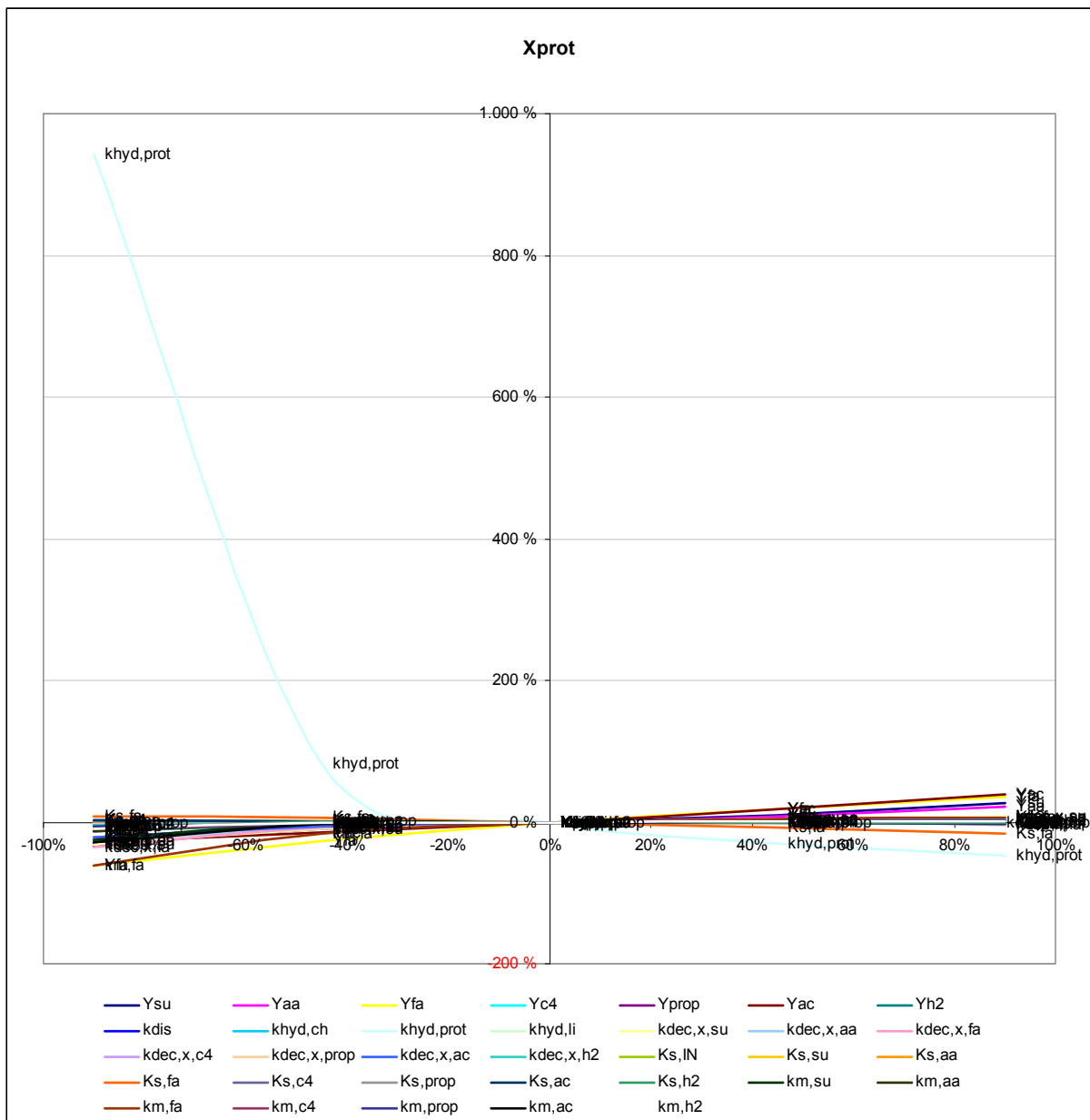
Σχήμα 0.10. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στη συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα ( $S_{IC}$ ).



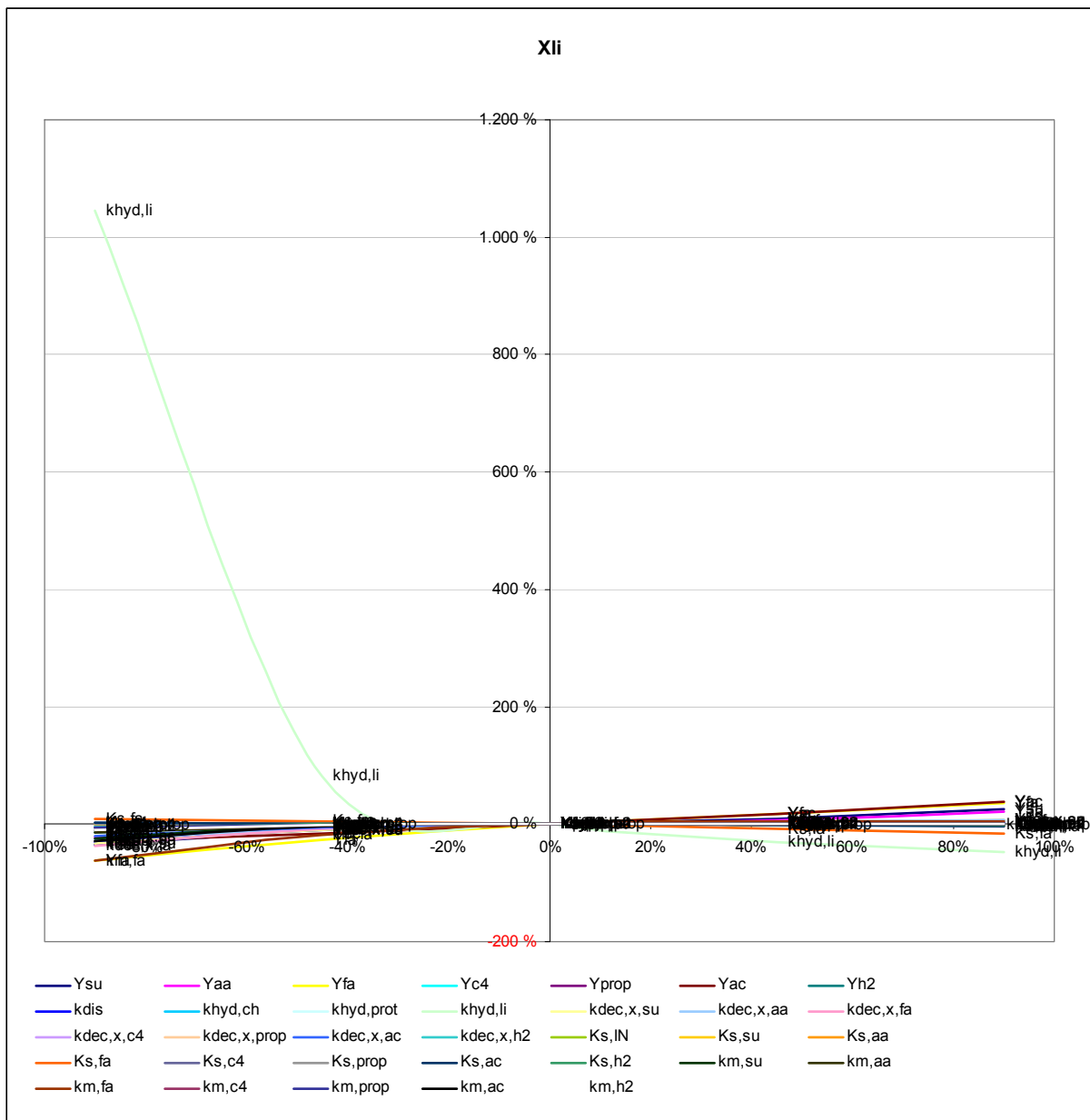
Σχήμα 0.11. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στη συγκέντρωση σύνθετων σωματιδιακών στερεών ( $X_c$ ).



Σχήμα 0.12. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στη συγκέντρωση υδατανθράκων ( $X_{ch}$ ).

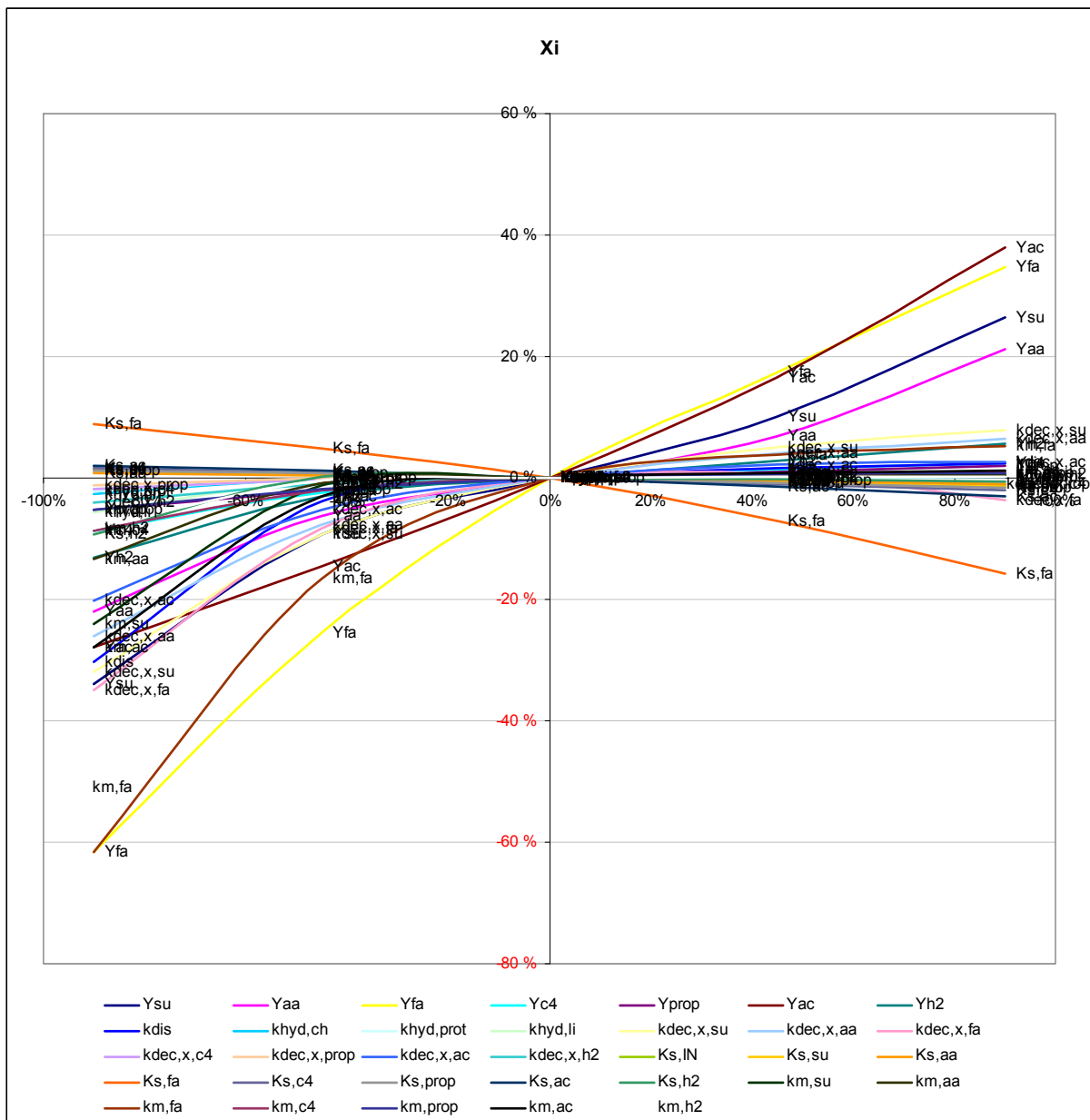


Σχήμα 0.13. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στη συγκέντρωση πρωτεϊνών ( $X_{prot}$ ).

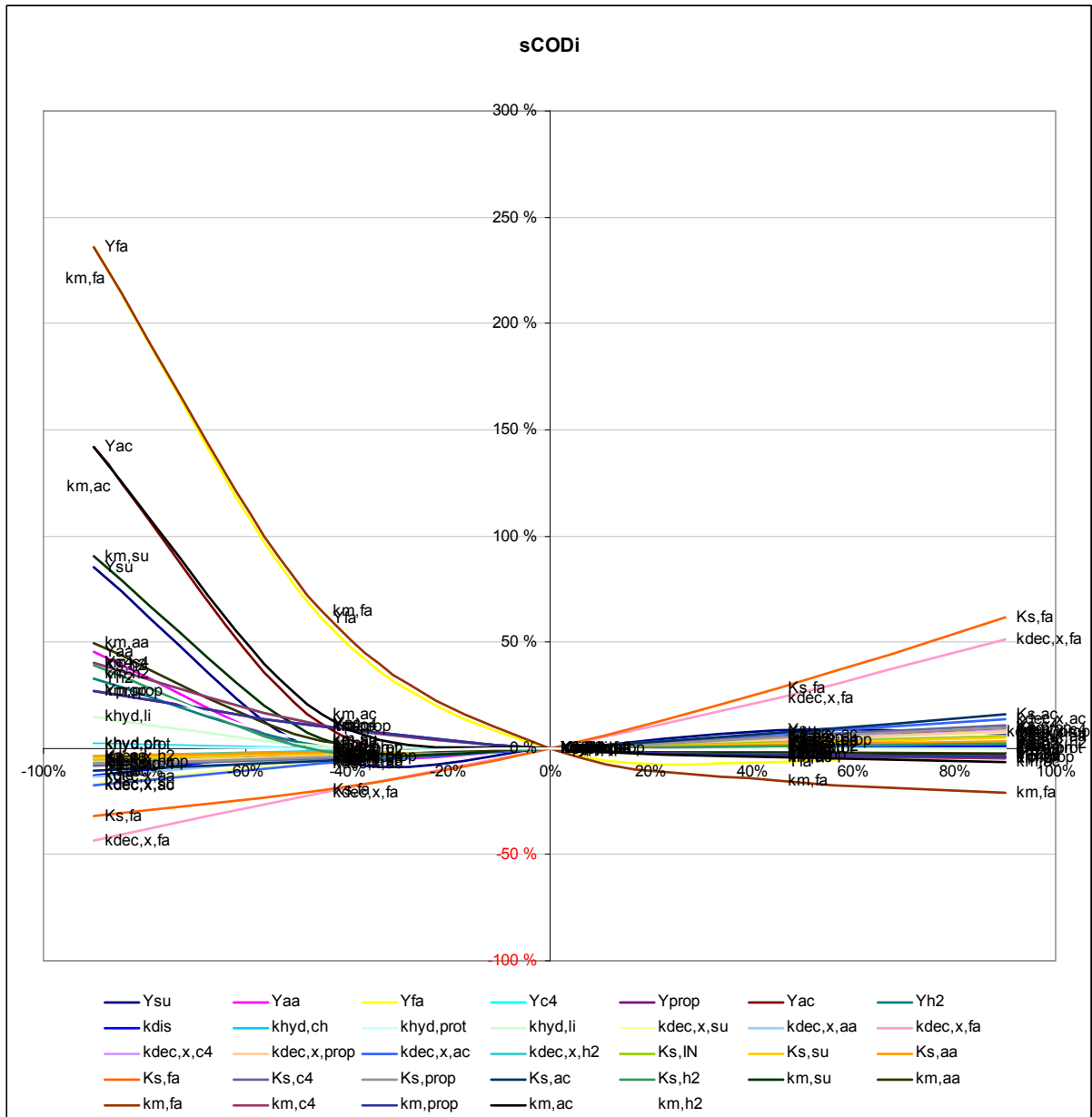


Σχήμα 0.14. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στη συγκέντρωση λιπιδίων ( $X_{ii}$ ).

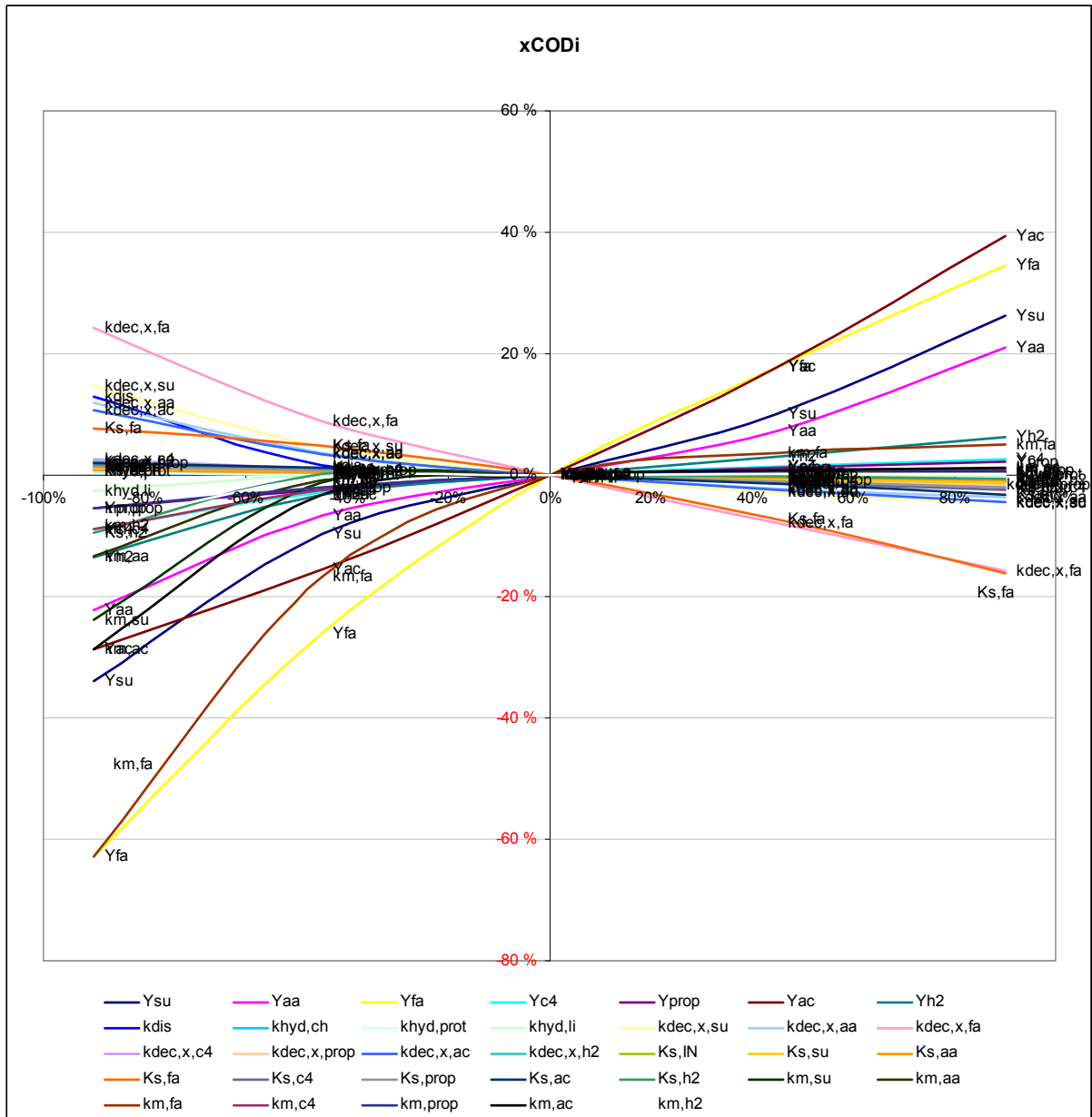




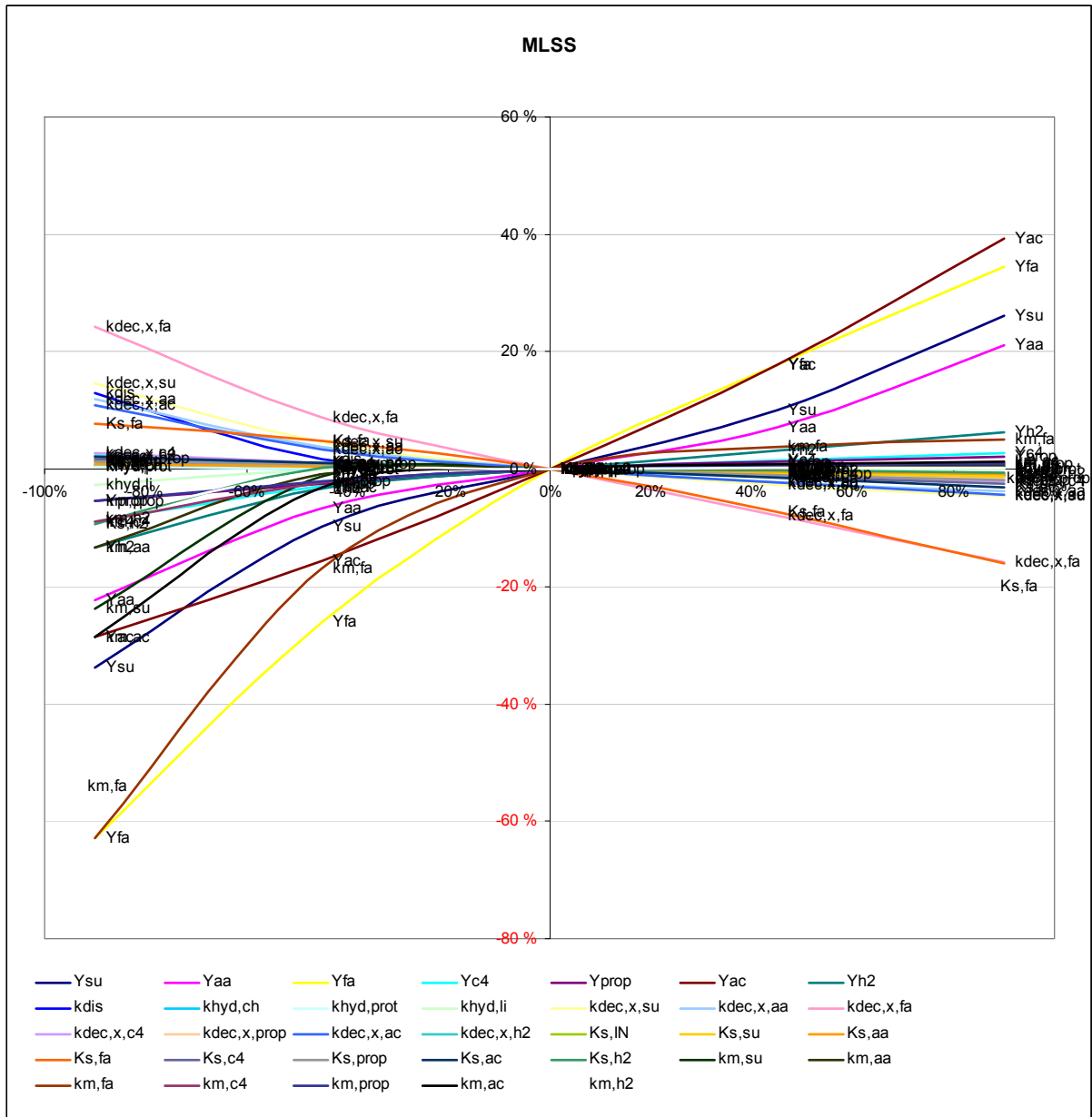
Σχήμα 0.15. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στη συγκέντρωση σωματιδιακών αδρανών ( $X_i$ ).



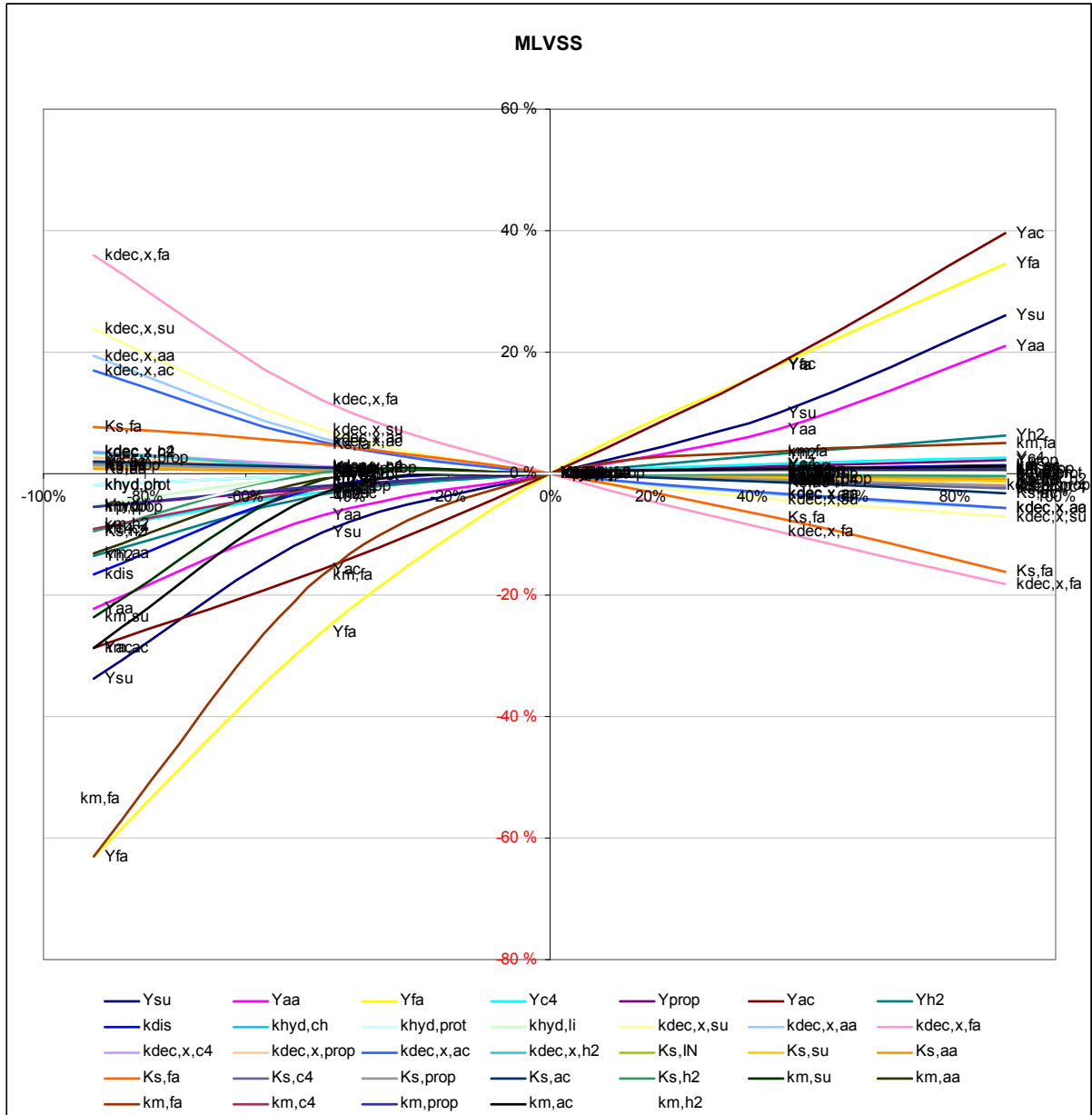
Σχήμα 0.16. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στη συγκέντρωση διαλυτού COD ( $S_{CODi}$ ).



Σχήμα 0.17. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στη συγκέντρωση σωματιδιακού COD ( $X_{CODi}$ ).

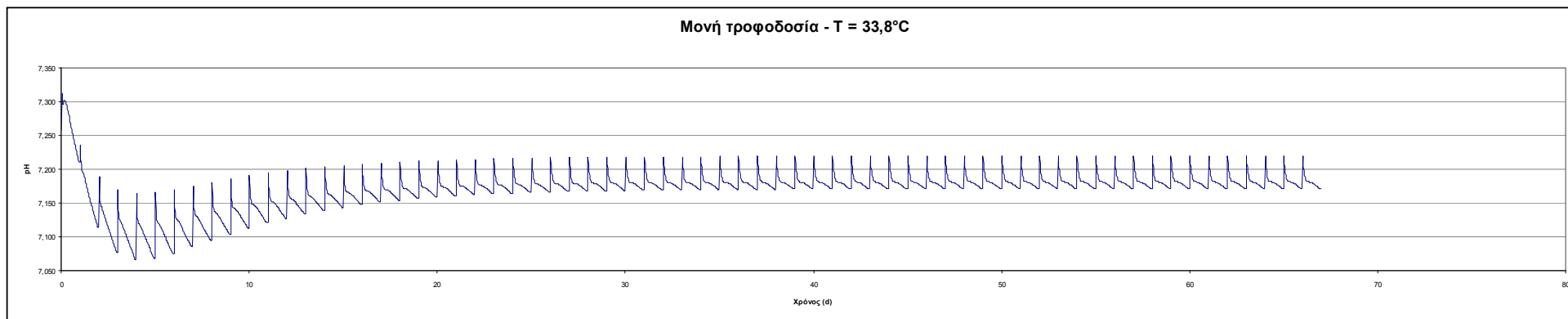


Σχήμα 0.18. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στη συγκέντρωση MLSS.

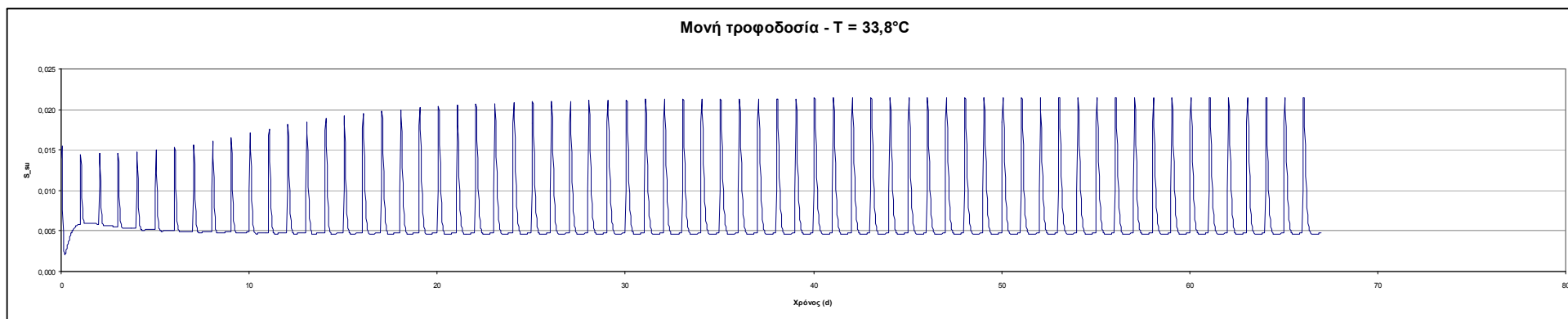


Σχήμα 0.19. Επίδραση των παραμέτρων του μοντέλου ADM1-SC στη συγκέντρωση MLVSS.

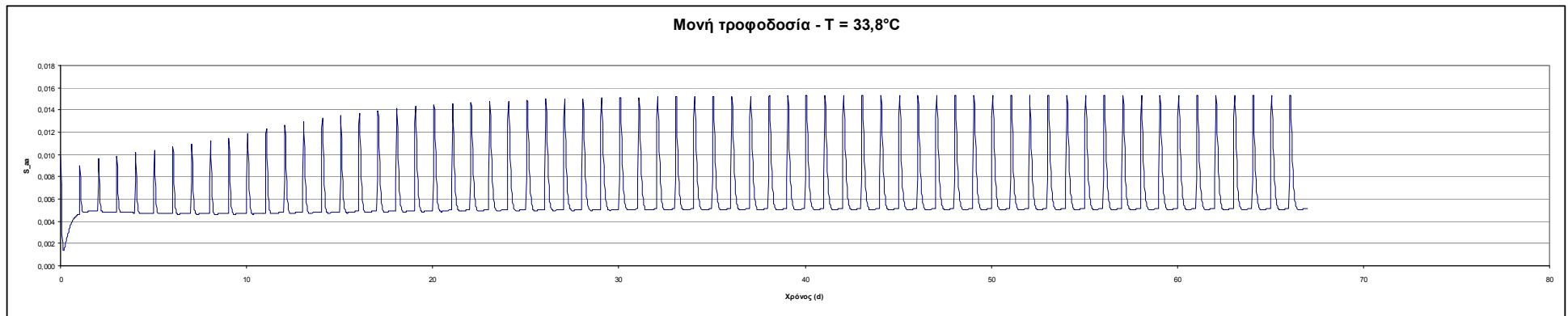
## Παράρτημα Β



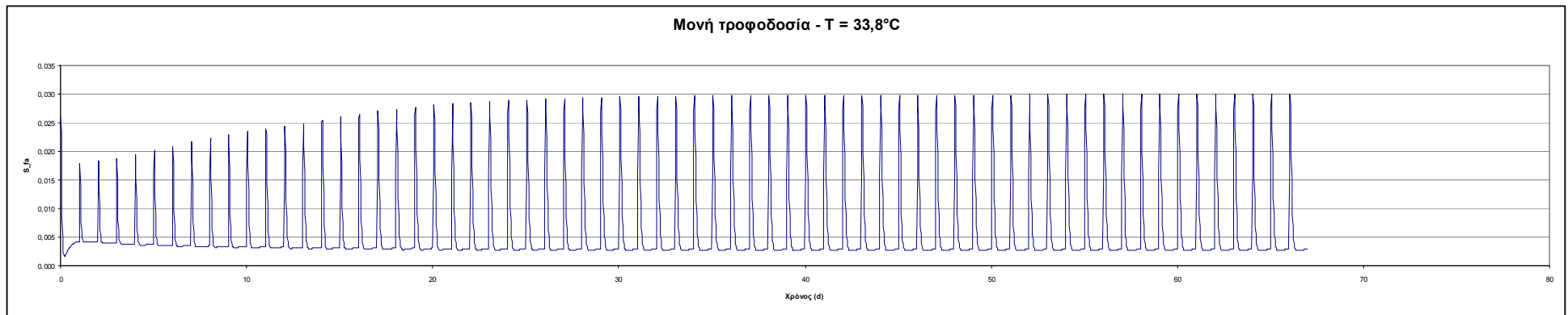
Σχήμα 10.1. Μεταβολή της συγκέντρωσης του pH στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 33,8 °C.



Σχήμα 1.2. Μεταβολή της συγκέντρωσης των σακχάρων στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 33,8 °C.

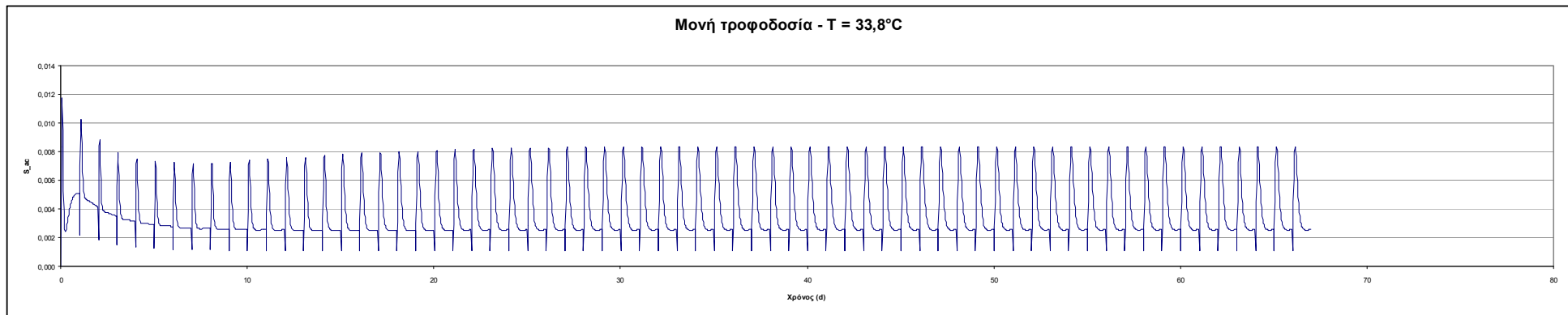


Σχήμα 1.3. Μεταβολή της συγκέντρωσης των αμινοξέων στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 33,8 °C.

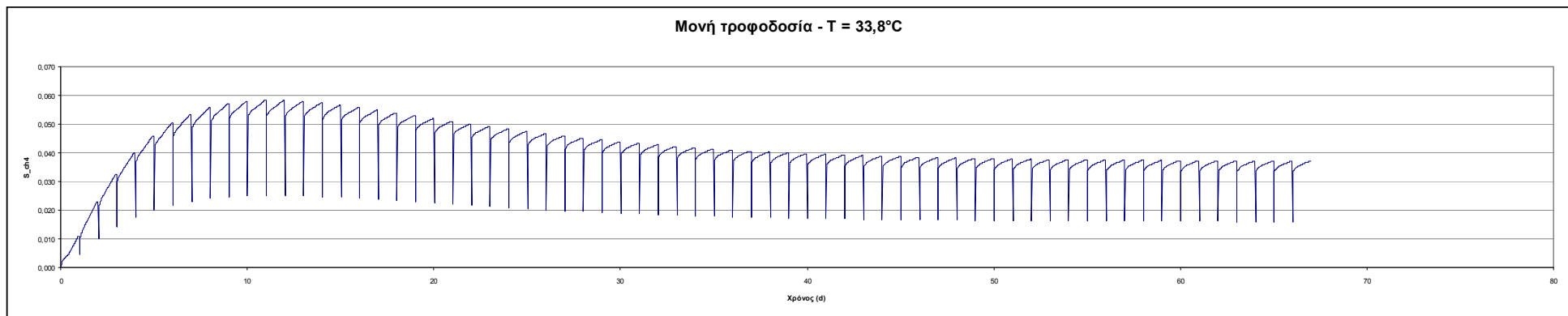


Σχήμα 1.4. Μεταβολή της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 33,8 °C.

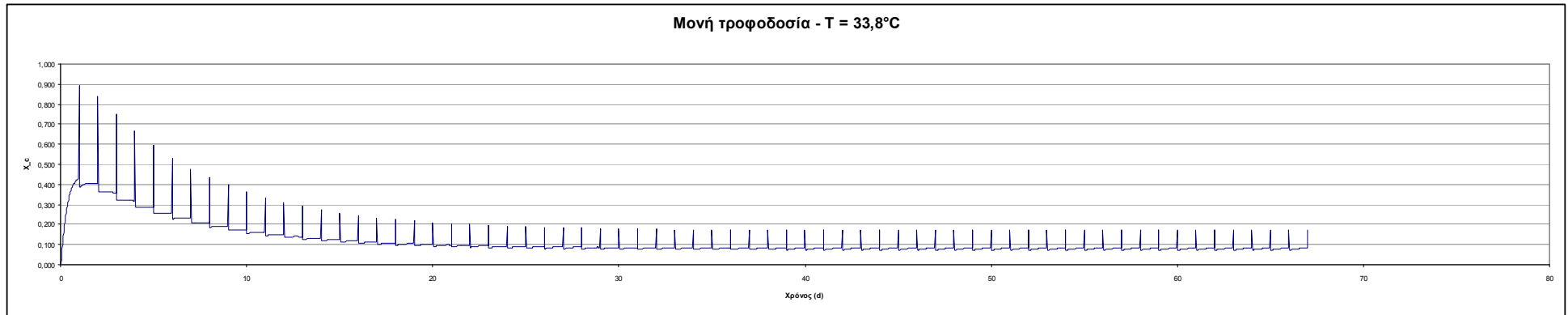




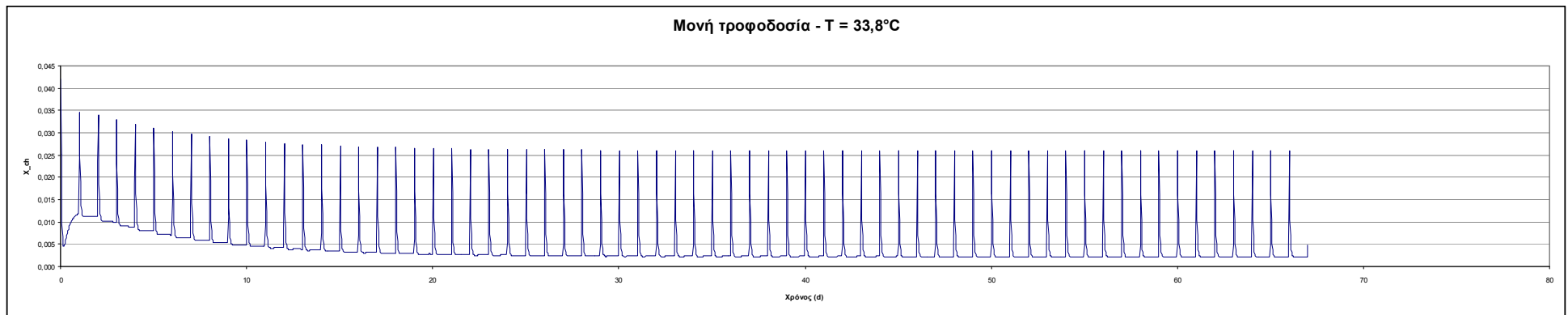
Σχήμα 1.5. Μεταβολή της συγκέντρωσης του οξικού οξέος στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 33,8 °C.



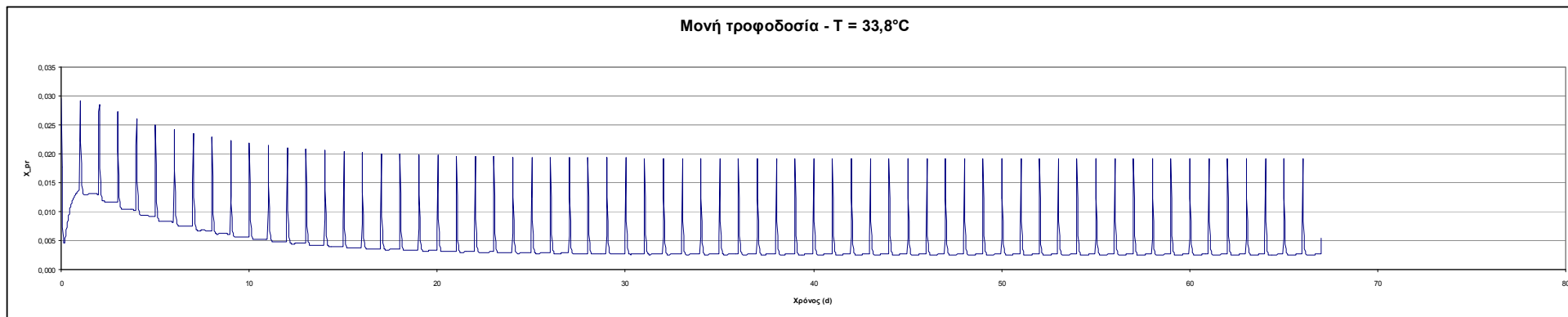
Σχήμα 1.6. Μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυτού μεθανίου στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 33,8 °C.



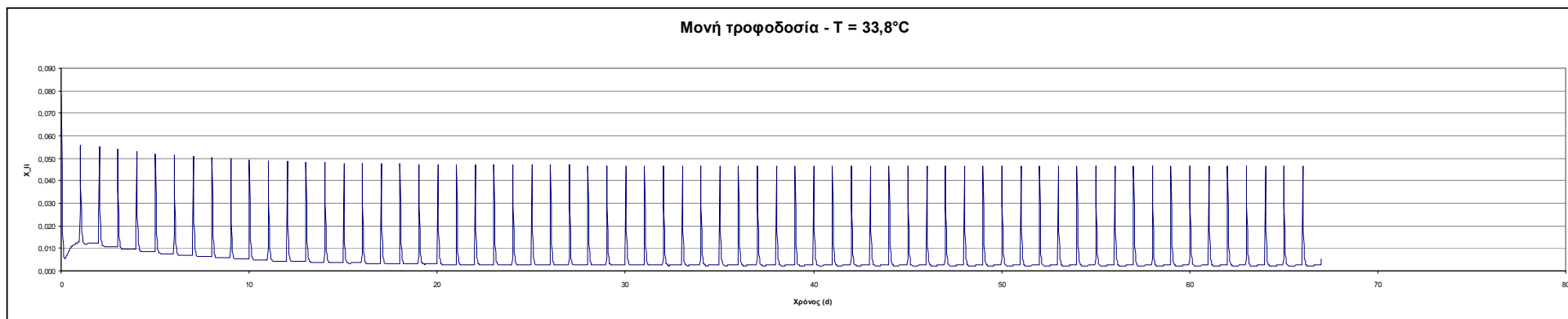
Σχήμα 1.7. Μεταβολή της συγκέντρωσης των σύνθετων σωματιδιακών στερεών στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 33,8 °C.



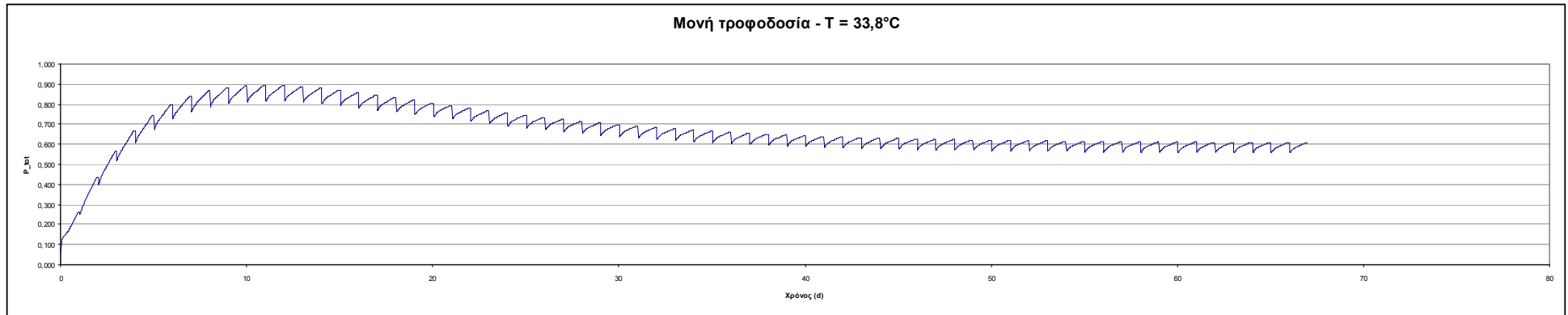
Σχήμα 1.8. Μεταβολή της συγκέντρωσης των υδατανθράκων στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 33,8 °C.



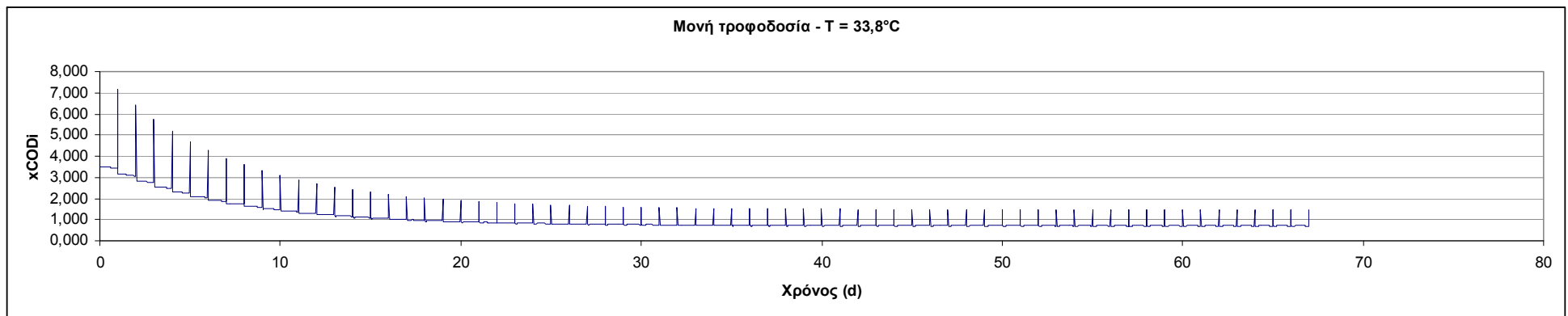
Σχήμα 1.9. Μεταβολή της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 33,8 °C.



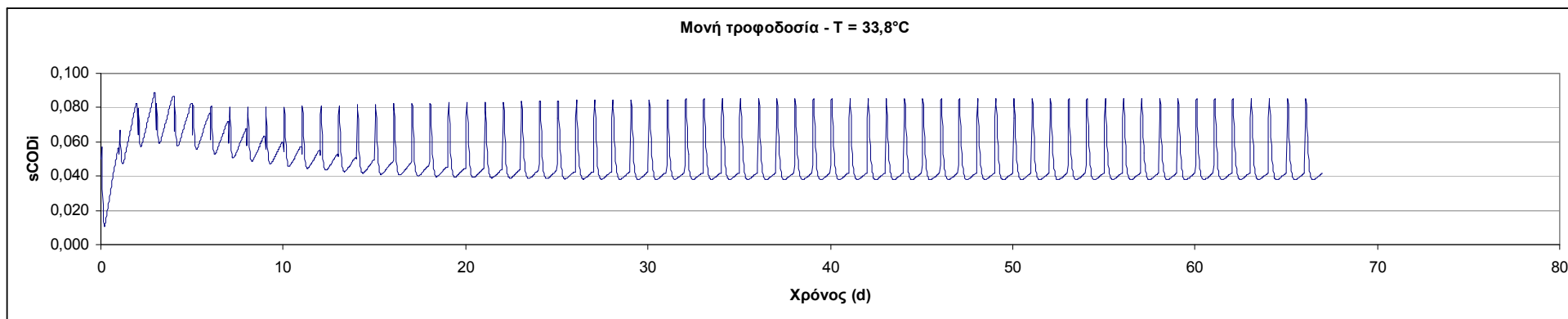
Σχήμα 1.10. Μεταβολή της συγκέντρωσης των λιπιδίων στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 33,8 °C.



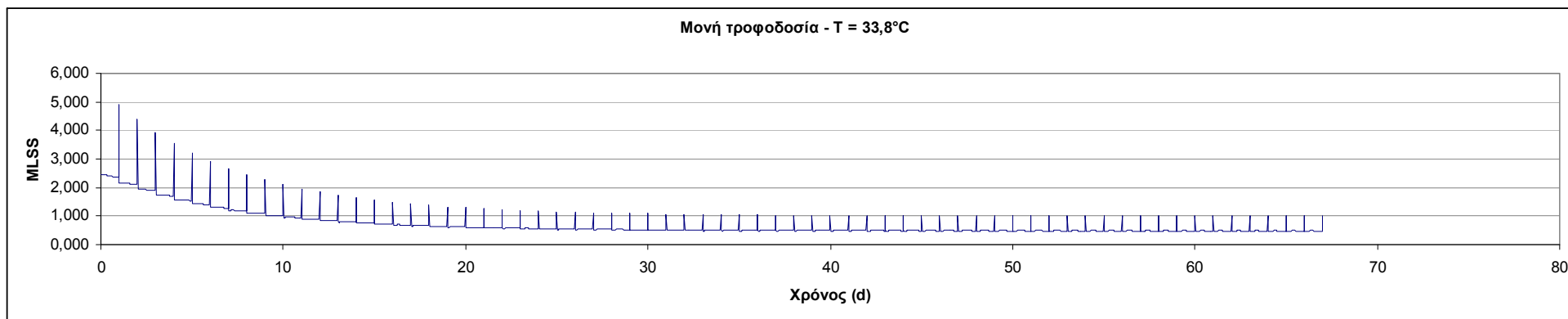
Σχήμα 1.11. Μεταβολή της συνολικής πίεσης στο σύστημα σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 33,8 °C.



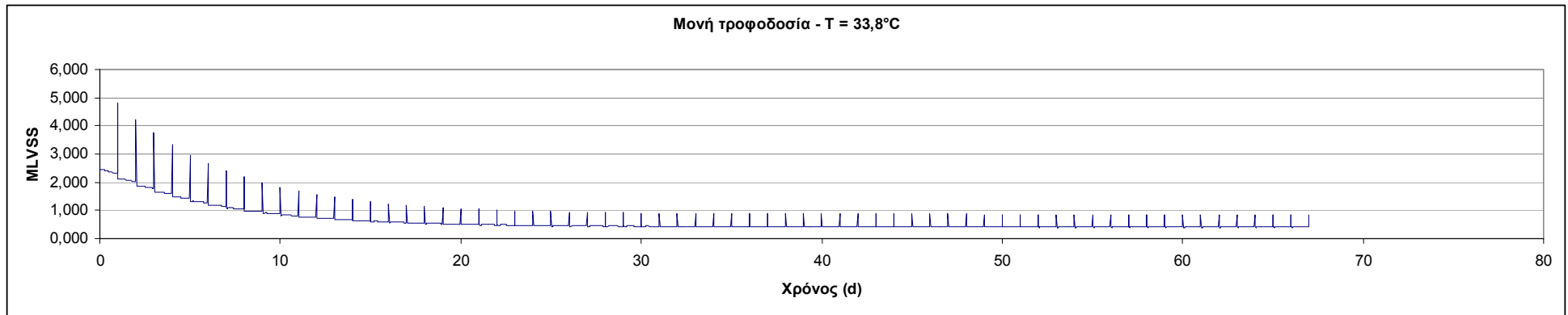
Σχήμα 1.12. Μεταβολή της συγκέντρωσης του σωματιδιακού COD στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 33,8 °C.



Σχήμα 1.13. Μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυτού COD στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 33,8 °C.



Σχήμα 1.14. Μεταβολή της συγκέντρωσης των MLSS στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 33,8 °C.



Σχήμα 1.15. Μεταβολή της συγκέντρωσης των MLVSS στο ανάμικτο υγρό σε λειτουργία υπό θερμοκρασία 33,8 °C.

