



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΠΜΣ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

Μεταπτυχιακή Εργασία

Μαθηματική προσομοίωση επιλογής μικροοργανισμών
βιοσυσσώρευσης ΡΗΑ σε σύστημα επεξεργασίας στραγγιδίων με
απομάκρυνση αζώτου μέσω νιτρωδών

Γκουτζιούπα Βικτωρία

Επιβλέπων:

Νουτσόπουλος Κωνσταντίνος, Επίκουρος Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ 2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αφορά στην μαθηματική προσομοίωση της λειτουργίας ενός συστήματος που συνδυάζει την επεξεργασία στραγγιδίων, εγκατάστασης επεξεργασίας αστικών λυμάτων, μέσω νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης, και παράλληλα επιλέγει τους μικροοργανισμούς που μπορούν να αποθηκεύουν στο εσωτερικό τους πολυ-β-υδροξυαλκανοϊκά (PHAs). Η ανάγκη για περαιτέρω επεξεργασία των στραγγιδίων προκύπτει λόγω της επανακυκλοφορίας τους στην μονάδα επεξεργασίας. Τα στραγγίδια περιέχουν υψηλή συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου και κατά συνέπεια είναι πιθανό να προκαλέσουν προβλήματα στη λειτουργία της μονάδας. Από την άλλη, το ενδιαφέρον για την παραγωγή PHAs οφείλεται στη βιολογική προέλευσή τους, στη βιοδιασπασιμότητα τους και επιπλέον στην ομοιότητά τους με συμβατικά πλαστικά. Για την προσομοίωση του συστήματος τροποποιήθηκε κατάλληλα το Μοντέλο Ενεργού Ιλύος 3 (ASM3). Οι τροποποιήσεις έχουν να κάνουν με τον διαχωρισμό των οξειδωμένων μορφών του αζώτου σε νιτρώδη και νιτρικά και της αυτοτροφικής βιομάζας σε AOB (Ammonium Oxidizing Bacteria) και NOB (Nitrite Oxidizing Bacteria). Για τη μοντελοποίηση των διεργασιών κατασκευάστηκε κώδικας σε γλώσσα Matlab. Οι συγκεντρώσεις των συστατικών, κάθε χρονική στιγμή του πειράματος, υπολογίσθηκαν με την μέθοδο των προς τα εμπρός πεπερασμένων διαφορών. Οι κινητικές και στοιχειομετρικές παράμετροι του μοντέλου επιλέχθηκαν με βάση τη βιβλιογραφία, αλλά και από την ανάλυση ευαισθησίας, που πραγματοποιήθηκε, στις σημαντικότερες απ' αυτές. Η ρύθμιση και η επαλήθευση του μοντέλου έγινε με χρήση των πειραματικών δεδομένων των Frison et al. (2015). Ακόμα εξετάστηκε η επίδραση, μίας σειράς λειτουργικών παραμέτρων, στην συμπεριφορά του συστήματος. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι σε καλή συμφωνία με τα αντίστοιχα πειραματικά. Επιτεύχθηκε, τόσο η απομάκρυνση του αζώτου μέσω νιτρωδών, όσο και η απόκριση της επιλεγμένης βιομάζας σε συνθήκες δυναμικής τροφοδοσίας. Αποδείχθηκε ότι το ASM3, μετά από κατάλληλες αλλαγές, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εργαλείο για τον σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση τέτοιων συστημάτων.

ABSTRACT

In the context of this thesis we performed simulations of a process that integrates the treatment of sludge reject water and the production of Polyhydroxyalkanoates (PHAs). The need for additional processing, of the sludge reject water, arises because it is recirculated in the wastewater treatment plant. The waste is characterized by high concentrations of ammonium nitrogen which when present can make the process unsustainable. Furthermore, PHA production is a very interesting challenge because of their biological origin, their resemblance to conventional tires and the fact that they are biodegradable. The simulations were conducted by appropriately modifying Activated Sludge Model 3 (ASM3). The modifications proposed are focused on the separation of the oxidized forms of nitrogen to nitrite and nitrate and the separation of the autotrophic biomass in AOB (Ammonium Oxidizing Bacteria) and NOB (Nitrite Oxidizing Bacteria). The code for performing the simulation was developed using the widely used Matlab software package. The concentration of each component at a given time was calculated by the front-tracking finite difference method. The kinetic and stoichiometric parameters of our model were selected by combining information extracted from the related literature and from an appropriate sensitivity analysis. The data we used to fit our model results were reported by Frison et al. (2015). In addition, we investigated the effect in the behavior of the system for a set of different operating conditions. Our simulations are in close agreement with the experiments. We achieved complete nitrogen removal via nitrate. Moreover a highly dynamic response of the selected population to transient feeding conditions was observed. Finally, it has been shown that ASM3 can be used to design and optimize the systems of interest.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο για την ανάθεση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας. Ήταν ένα θέμα που από την πρώτη στιγμή μου κέντρισε το ενδιαφέρον και στην πορεία εμπλούτισε τις γνώσεις μου γύρω από την παραγωγή βιοπλαστικών και τις διεργασίες απομάκρυνσης αζώτου. Ακόμα θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τη συνεχή καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας. Εξ' ίσου θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Σίμο Μαλάμη για τη σημαντική βοήθεια του στην κατανόηση του αντικειμένου. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστώ τον Αλέξανδρο Ανδριανόπουλο για την βοήθεια του στο ξεκίνημα της εργασίας.

Από τις ευχαριστίες δεν θα μπορούσα να παραλείψω το σύνολο των καθηγητών που γνώρισα κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Ο καθένας είχε κάτι διαφορετικό να δώσει. Το μεταπτυχιακό ήταν αντάξιο των προσδοκιών μου και τα δύο χρόνια που πέρασαν ήταν γεμάτα καινούριες γνώσεις και εμπειρίες. Βέβαια σημαντική συνεισφορά σε αυτό είχε και μερίδα των συμφοιτητών μου, με τους οποίους, πρέπει να ομολογήσω ότι, υπήρχε πάντα αλληλεγγύη και αλληλοβοήθεια.

Τέλος θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου για την υποστήριξη και τη βοήθεια που μου παρείχε τόσο στις προπτυχιακές, όσο και στις μεταπτυχιακές σπουδές.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	4
2.1 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΑΖΩΤΟΥ.....	5
2.1.1 Νιτροποίηση/απονιτροποίηση.....	7
2.1.2 Νιτρωδοποίηση/απονιτρωδοποίηση.....	10
2.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΩΝ ΚΥΚΛΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ (SBR).....	12
2.3 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ.....	13
2.3.1 Μοντέλο Ενεργού Ιλύος 1 (ASM1).....	15
2.3.2 Μοντέλο Ενεργού Ιλύος 2 (ASM2).....	17
2.3.3 Μοντέλο Ενεργού Ιλύος 2d (ASM2d).....	20
2.3.4 Μοντέλο Ενεργού Ιλύος 3 (ASM3).....	21
2.3.5 Μοντέλα νιτρωδοποίησης/απονιτρωδοποίησης.....	24
2.4 ΒΙΟΠΛΑΣΤΙΚΑ.....	31
2.4.1 Πολυ-β-υδροξυαλκανοϊκά (PHAs).....	34
2.4.2 Παραγωγή PHAs από μικτές καλλιέργειες.....	35
2.4.3 Εμπειρία από τέτοια συστήματα.....	36
3 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΟΜΟΙΩΜΑΤΟΣ.....	40
3.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ.....	41
3.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ.....	47
3.3 ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ.....	62
3.4 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ SBR.....	70
4 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ.....	76
4.1 ΠΡΟΣΟΜΟΙΟΥΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.....	77
4.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ.....	81
4.2.1 Σταθερά του ρυθμού αποθήκευσης.....	85
4.2.2 Μέγιστη ειδική ταχύτητα ανάπτυξης ετεροτροφικών μικροοργανισμών.....	87
4.2.3 Διορθωτικός παράγοντας.....	89
4.2.4 Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης AOB βακτηρίων.....	92
4.2.5 Συντελεστής αναχαίτισης ανάπτυξης AOB λόγω NH ₃	95
4.2.6 Συντελεστής αναχαίτισης ανάπτυξης NOB λόγω NH ₃	99

4.2.7 Αερόβιος συντελεστής απόδοσης του αποθηκευμένου προϊόντος ανά S_s	102
4.2.8 Ανοξικός συντελεστής απόδοσης του αποθηκευμένου προϊόντος ανά S_s παρουσία νιτρωδών	105
4.2.9 Αερόβιος συντελεστής απόδοσης της ετεροτροφικής βιομάζας	108
4.2.10 Ανοξικός συντελεστής απόδοσης της ετεροτροφικής βιομάζας παρουσία νιτρωδών	111
4.2.11 Συντελεστής απόδοσης των ΑΟΒ	113
4.3 ΡΥΘΜΙΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	116
4.4 ΕΠΑΛΗΘΕΥΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	127
4.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ	133
4.5.1 Χρόνος παραμονής στερεών θ_c	133
4.5.2 Οργανική Φόρτιση	138
4.5.3 Φόρτιση άζωτου	143
4.5.4 Αερόβιος χρόνος αντίδρασης	145
5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	150
6 ΑΝΑΦΟΡΕΣ	154

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1: ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ASM1 (ΠΗΓΗ: HENZE ET AL., 1987).	15
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2: ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ ΤΟΥ ASM1 (ΠΗΓΗ: HENZE ET AL., 1987).....	16
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3: ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ASM2 (ΠΗΓΗ: HENZE ET AL., 2000).	18
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.4: ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΡΥΘΜΩΝ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΟΥ ΠΡΟΣΤΙΘΕΝΤΑΙ ΣΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ASM2D (ΠΗΓΗ: HENZE ET AL., 2000).	20
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.5: ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ASM3 (ΠΗΓΗ: GUJER ET AL., 1999).	23
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.6: ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ ΤΟΥ ASM3 (ΠΗΓΗ: GUJER ET AL., 1999).	24
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1: ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΡΥΘΜΩΝ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ P_j ΓΙΑ ΤΟ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ASM3.	59
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2: ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ 3 (MASM3).	66
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3: ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ 3 (MASM3).	68
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1: ΑΡΧΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ.	78
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2: ΚΛΑΣΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ COD.	79
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3: ΚΛΑΣΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΑΖΩΤΟΥ.....	79
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4: ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΕΡΙΣΜΟΥ.....	80
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5: ΧΡΟΝΟΙ ΣΕ ΚΑΘΕ ΦΑΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΣΤΟΝ SBR.	81
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6: ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ.	82
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.7: ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ.....	84
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.8: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ, ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ K_{STO} , ΣΤΟ ΤΕΛΟΣ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	86
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.9: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ, ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ M_H , ΣΤΟ ΤΕΛΟΣ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	88

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.10: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ, ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ H_{NO_2} , ΣΤΟ ΤΕΛΟΣ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	90
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.11: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ, ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ M_{AOB} , ΣΤΟ ΤΕΛΟΣ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	93
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.12: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ, ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ K_{I,AOB,NH_3} , ΣΤΟ ΤΕΛΟΣ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.	96
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.13: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ, ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ K_{I,NOB,NH_3} , ΣΤΟ ΤΕΛΟΣ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.	100
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.14: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ, ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ Y_{STO,O_2} , ΣΤΟ ΤΕΛΟΣ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	103
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.15: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ, ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ Y_{STO,NO_2} , ΣΤΟ ΤΕΛΟΣ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	106
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.16: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ, ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ Y_{H,O_2} , ΣΤΟ ΤΕΛΟΣ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	109
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.17: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ, ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ Y_{H,NO_2} , ΣΤΟ ΤΕΛΟΣ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	111
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.18: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ, ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ Y_{AOB} , ΣΤΟ ΤΕΛΟΣ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	114
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.19: ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΠΡΟΕΚΥΨΑΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ.....	116
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.20: ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΠΡΟΕΚΥΨΑΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ.....	116
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.21: ΚΛΑΣΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ COD.	127
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.22: ΚΛΑΣΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΑΖΩΤΟΥ.	128
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.23: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ, ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ θ_c , ΣΤΟ ΤΕΛΟΣ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	133
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.24: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ, ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ v_{OLR} , ΣΤΟ ΤΕΛΟΣ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	138
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.25: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ, ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΟΥ v_{NLR} , ΣΤΟ ΤΕΛΟΣ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	144

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.26: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ, ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΟΣΟΣΤΑ ΤΟΥ ΑΕΡΟΒΙΟΥ ΧΡΟΝΟΥ, ΣΤΟ ΤΕΛΟΣ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.	145
--	-----

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ 2.1: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΡΗ ΣΤΙΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ ΤΩΝ ΒΑΚΤΗΡΙΩΝ NITROSOMONAS ΚΑΙ NITROBACTER (ΠΗΓΗ: WWW.EPA.GOV).	8
ΣΧΗΜΑ 2.2: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΠΗΓΗ: NEUFELD ET AL., 1986).	9
ΣΧΗΜΑ 2.3: ΒΙΟΧΗΜΙΚΟΙ ΟΔΟΙ ΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΝΙΤΡΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΠΗΓΗ: KELLER ET AL., 2002).	10
ΣΧΗΜΑ 2.4: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΣΕ ΕΝΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ SBR (ΠΗΓΗ: DONARE ET AL., 2014).	12
ΣΧΗΜΑ 2.5: ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΓΙΑ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΕΠΙΤΕΛΟΥΝ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ (ΠΗΓΗ: ΜΑΚΙΝΙΑ, 2010).	14
ΣΧΗΜΑ 2.6: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΡΟΩΝ COD ΤΩΝ ΕΤΕΡΟΤΡΟΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΑΥΤΟΤΡΟΦΙΚΩΝ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ΠΡΩΤΟ ΚΑΙ ΤΡΙΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΕΝΕΡΓΟΥ ΙΛΥΟΣ (ΠΗΓΗ: HENZE ET AL., 2000).	22
ΣΧΗΜΑ 2.7: ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ, ΟΙ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΕΣ ΤΩΝ ΟΠΟΙΩΝ ΕΧΟΥΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΕΙ ΑΠΟ ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ (ΠΗΓΗ: WWW.EUROPEAN-BIOPLASTICS.ORG).	33
ΣΧΗΜΑ 2.8: ΓΕΝΙΚΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΤΩΝ ΡΗΑΣ (ΠΗΓΗ: LEE, 1996).	34
ΣΧΗΜΑ 2.9: ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ P(3HB) ΣΤΟ ΚΥΤΤΑΡΟΠΛΑΣΜΑ ΤΟΥ R. EUTROPHA (ΠΗΓΗ: ΜΑΔΚΟΥΡ ET AL., 2013).	36
ΣΧΗΜΑ 2.10: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΡΗΑΣ ΑΠΟ ΤΑ ΛΥΜΑΤΑ ΤΟΥ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟΥ ΤΗΣ MARS (ΠΗΓΗ: TAMIS ET AL., 2014A).	37
ΣΧΗΜΑ 4.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΜΑΣ (ΠΗΓΗ: FRISON ET AL., 2015).	77
ΣΧΗΜΑ 4.2: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΡΥΘΜΟΥ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ K_{STO} ΣΤΟ S_S	86
ΣΧΗΜΑ 4.3: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΡΥΘΜΟΥ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ K_{STO} ΣΤΟ X_{STO}	87
ΣΧΗΜΑ 4.4: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΣΤΟ X_H	88

ΣΧΗΜΑ 4.5: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΣΤΟ X_H .	89
ΣΧΗΜΑ 4.6: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΔΙΟΡΘΩΤΙΚΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ H_{NO_2} ΣΤΟ X_{STO} .	90
ΣΧΗΜΑ 4.7: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΔΙΟΡΘΩΤΙΚΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ H_{NO_2} ΣΤΟ X_H .	91
ΣΧΗΜΑ 4.8: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΔΙΟΡΘΩΤΙΚΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ H_{NO_2} ΣΤΟ S_{NO_2} .	92
ΣΧΗΜΑ 4.9: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΜΕΓΙΣΤΟΥ ΕΙΔΙΚΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ M_{AOB} ΣΤΟ X_{AOB} .	93
ΣΧΗΜΑ 4.10: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΜΕΓΙΣΤΟΥ ΕΙΔΙΚΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ M_{AOB} ΣΤΟ S_{NH_4} .	94
ΣΧΗΜΑ 4.11: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΜΕΓΙΣΤΟΥ ΕΙΔΙΚΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ M_{AOB} ΣΤΟ S_{NO_2} .	94
ΣΧΗΜΑ 4.12: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΜΕΓΙΣΤΟΥ ΕΙΔΙΚΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ M_{AOB} ΣΤΟ S_{ALK} .	95
ΣΧΗΜΑ 4.13: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΗΣ K_{I,AOB,NH_3} ΣΤΟ X_{AOB} .	96
ΣΧΗΜΑ 4.14: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΗΣ K_{I,AOB,NH_3} ΣΤΟ S_{NH_4} .	97
ΣΧΗΜΑ 4.15: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΗΣ K_{I,AOB,NH_3} ΣΤΟ S_{NO_2} .	98
ΣΧΗΜΑ 4.16: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΗΣ K_{I,AOB,NH_3} ΣΤΟ X_H .	99
ΣΧΗΜΑ 4.17: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΗΣ K_{I,AOB,NH_3} ΣΤΟ X_{STO} .	99
ΣΧΗΜΑ 4.18: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΗΣ K_{I,NOB,NH_3} ΣΤΟ X_{NOB} .	100
ΣΧΗΜΑ 4.19: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΗΣ K_{I,NOB,NH_3} ΣΤΟ S_{NO_2} .	101
ΣΧΗΜΑ 4.20: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΝΑΧΑΙΤΙΣΗΣ K_{I,NOB,NH_3} ΣΤΟ S_{NO_3} .	102
ΣΧΗΜΑ 4.21: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ Y_{STO,O_2} ΣΤΟ X_{STO} .	103
ΣΧΗΜΑ 4.22: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ Y_{STO,O_2} ΣΤΟ X_H .	104
ΣΧΗΜΑ 4.23: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ Y_{STO,O_2} ΣΤΟ ΣΥΝΟΛΟ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.	105
ΣΧΗΜΑ 4.24: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ Y_{STO,NO_2} ΣΤΟ X_{STO} .	106
ΣΧΗΜΑ 4.25: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ Y_{STO,NO_2} ΣΤΟ X_H .	107
ΣΧΗΜΑ 4.26: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ Y_{STO,NO_2} ΣΤΟ S_{NO_2} .	107
ΣΧΗΜΑ 4.27: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ Y_{STO,NO_2} ΣΤΟ ΣΥΝΟΛΟ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.	108
ΣΧΗΜΑ 4.28: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ Y_{H,O_2} ΣΤΟ X_{STO} .	109
ΣΧΗΜΑ 4.29: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ Y_{H,O_2} ΣΤΟ X_H .	110

ΣΧΗΜΑ 4.30: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ Y_{H,O_2} ΣΤΟ ΣΥΝΟΛΟ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.....	110
ΣΧΗΜΑ 4.31: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ Y_{H,NO_2} ΣΤΟ X_{STO}	112
ΣΧΗΜΑ 4.32: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ Y_{H,NO_2} ΣΤΟ X_H	112
ΣΧΗΜΑ 4.33: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ Y_{H,NO_2} ΣΤΟ ΣΥΝΟΛΟ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.....	113
ΣΧΗΜΑ 4.34: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ Y_{AOB} ΣΤΟ X_{AOB}	114
ΣΧΗΜΑ 4.35: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ Y_{AOB} ΣΤΟ S_{NH_4}	115
ΣΧΗΜΑ 4.36: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ Y_{AOB} ΣΤΟ S_{NO_2}	115
ΣΧΗΜΑ 4.37: ΠΡΟΦΙΛ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΣΤΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.	117
ΣΧΗΜΑ 4.38: ΠΡΟΦΙΛ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (ΠΗΓΗ: FRISON ET AL., 2015).	118
ΣΧΗΜΑ 4.39: ΠΡΟΦΙΛ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΑΟΒ ΚΑΙ ΝΟΒ ΣΤΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.	119
ΣΧΗΜΑ 4.40: ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΗΣ ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΤΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.	120
ΣΧΗΜΑ 4.41: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΕΥΚΟΛΟΔΙΑΣΠΑΣΙΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΡΗΑΣ ΣΤΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.	121
ΣΧΗΜΑ 4.42: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΕΥΚΟΛΟΔΙΑΣΠΑΣΙΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΡΗΑΣ ΣΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ (ΠΗΓΗ: FRISON ET AL., 2015).....	122
ΣΧΗΜΑ 4.43: ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΗΣ ΕΤΕΡΟΤΡΟΦΙΚΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΤΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.	123
ΣΧΗΜΑ 4.44: ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΟΛΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΤΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.	124
ΣΧΗΜΑ 4.45: ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΕΝΔΟΚΥΤΤΑΡΙΚΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΜΕΝΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΤΩΝ ΕΤΕΡΟΤΡΟΦΙΚΩΝ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ ΣΤΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.	124

ΣΧΗΜΑ 4.46: ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΥ ΑΔΡΑΝΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΣΤΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.	125
ΣΧΗΜΑ 4.47: ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΔΥΣΚΟΛΑ ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΙΜΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΣΤΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.....	126
ΣΧΗΜΑ 4.48: ΠΡΟΦΙΛ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΣΤΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.	128
ΣΧΗΜΑ 4.49: ΠΡΟΦΙΛ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΑΟΒ ΚΑΙ ΝΟΒ ΣΤΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.	129
ΣΧΗΜΑ 4.50: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΕΥΚΟΛΟΔΙΑΣΠΑΣΙΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΡΗΑΣ ΣΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ (ΠΗΓΗ: FRISON ET AL., 2015).....	130
ΣΧΗΜΑ 4.51: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΕΥΚΟΛΟΔΙΑΣΠΑΣΙΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΡΗΑΣ ΣΤΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.....	131
ΣΧΗΜΑ 4.52: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΕΥΚΟΛΟΔΙΑΣΠΑΣΙΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΡΗΑΣ ΣΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ (ΠΗΓΗ: FRISON ET AL., 2015).....	132
ΣΧΗΜΑ 4.53: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ θ_c ΣΤΟ S_{NH_4}	134
ΣΧΗΜΑ 4.54: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ θ_c ΣΤΟ S_{NO_2}	135
ΣΧΗΜΑ 4.55: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ θ_c ΣΤΟ $X_{ΑΟΒ}$	135
ΣΧΗΜΑ 4.56: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ θ_c ΣΤΟ S_s	136
ΣΧΗΜΑ 4.57: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ θ_c ΣΤΟ X_{STO}	137
ΣΧΗΜΑ 4.58: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ θ_c ΣΤΟ X_H	137
ΣΧΗΜΑ 4.59: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ ΣΤΟ S_s	139
ΣΧΗΜΑ 4.60: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ ΣΤΟ X_{STO}	139
ΣΧΗΜΑ 4.61: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ ΣΤΟ X_H	140
ΣΧΗΜΑ 4.62: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ ΣΤΟ S_I	141
ΣΧΗΜΑ 4.63: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ ΣΤΟ X_I	141
ΣΧΗΜΑ 4.64: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ ΣΤΟ X_s	142

ΣΧΗΜΑ 4.65: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ ΣΤΟ S_{NO2} .	143
ΣΧΗΜΑ 4.66: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΣΤΟ S_{NH4} .	144
ΣΧΗΜΑ 4.67: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΕΡΟΒΙΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΤΟ S_{NH4} .	146
ΣΧΗΜΑ 4.68: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΕΡΟΒΙΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΤΟ S_{NO2} .	146
ΣΧΗΜΑ 4.69: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΕΡΟΒΙΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΤΟ X_{AOB} .	147
ΣΧΗΜΑ 4.70: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΕΡΟΒΙΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΤΟ S_s .	147
ΣΧΗΜΑ 4.71: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΕΡΟΒΙΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΤΟ X_{STO} .	148
ΣΧΗΜΑ 4.72: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΕΡΟΒΙΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΤΟ X_H .	148
ΣΧΗΜΑ 4.73: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΕΡΟΒΙΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΤΟ ΣΥΝΟΛΟ ΤΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.	149

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αναμφισβήτητα η ανάπτυξη των καυσίμων και των πολυμερών, που έχουν σαν βάση το πετρέλαιο ή το φυσικό αέριο, έχει ωφελήσει την ανθρωπότητα με πολλούς τρόπους. Τα πλαστικά που προέχονται από τους προαναφερθέντες ορυκτούς πόρους, ανάλογα με τη σύσταση και τον τρόπο κατασκευής τους, μπορούν να γίνουν ιδιαίτερα ανθεκτικά και να έχουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς. Παρ' όλα αυτά οι φυσικοί πόροι είναι πεπερασμένοι και επιπλέον η διάθεση των αντικειμένων που προέρχονται από τα εν λόγω πλαστικά, όπως οι σακούλες σκουπιδιών, οι συσκευασίες, τα μαχαιροπήρουνα, δημιουργεί περιβαλλοντικό πρόβλημα (Wool et al., 2005). Η καύση των πλαστικών, αν δεν πραγματοποιηθεί υπό τις κατάλληλες συνθήκες, προκαλεί την παραγωγή διοξινών και φουρανίων (Mc Kay, 2002). Από τη άλλη, τα πλαστικά έχουν κατηγορηθεί ως οι κύριοι υπεύθυνοι για τις υψηλές συγκεντρώσεις της δισφαινόλης Α (bisphenol A) στα στραγγίδια των χώρων υγειονομικής ταφής (Yamamoto et al., 2001). Τέλος, δεδομένου ότι έχουν χαμηλούς ρυθμούς βιοαποσύνθεσης, μπορούν να βρεθούν στο φυσικό περιβάλλον για πολλά χρόνια με κίνδυνο, πέραν του να διαφύγουν τοξικές χημικές ουσίες, να καταναλωθούν από τα ζώα (Rios et al., 2010). Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι είναι απαραίτητο να βρεθούν νέοι τρόποι έτσι ώστε να εξασφαλιστεί μια παγκόσμια βιώσιμη διαχείριση στον τομέα ανάπτυξης των πλαστικών υλικών.

Τα PHAs είναι θερμοπλαστικά βιολογικής προέλευσης και αποτελούν προϊόν σύνθεσης μικροοργανισμών. Έχουν παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες με τα συμβατικά πλαστικά και επιπλέον είναι βιοδιασπάσιμα και παράγονται από ανανεώσιμες πηγές (Lee, 1996; Albuquerque et al., 2010). Τα πολυμερή αυτά συσσωρεύονται ενδοκυτταρικά από τους μικροοργανισμούς, φτάνοντας μέχρι και το 90% του ξηρού βάρους του κυττάρου, και

λειτουργούν σαν πηγή άνθρακα και ενέργειας (Reddy, 2003). Γενικά τόσο καθαρές (Marang et al., 2016; Mohapatra et al., 2016), όσο και μικτές (Dias et al., 2006; Morgan-Sagastume et al., 2010; Jiang et al., 2011b; Colombo et al., 2016) καλλιέργειες, έχουν αξιοποιηθεί για την παραγωγή PHAs, με τις δεύτερες να έχουν σαφή οικονομικά πλεονεκτήματα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η βιομάζα των μικτών καλλιεργειών μπορεί να αναπτυχθεί, με χρήση φθηνών υποστρωμάτων, σε όχι απαραίτητα αποστειρωμένα συστήματα (Reis et al., 2003). Η διαδικασία παραγωγής PHAs από μικτές καλλιέργειες περιλαμβάνει τα ακόλουθα τρία στάδια: ζύμωση του υποστρώματος για την παραγωγή VFAs, επιλογή της βιομάζας που αποθηκεύει τα PHAs και τέλος συσσώρευση των PHAs (Tamis et al., 2014a; Morgan-Sagastume et al., 2015). Διάφορα υποστρώματα έχουν χρησιμοποιηθεί ανά περιόδους για την παραγωγή PHAs όπως απόβλητα ελαιοτριβείου (Dionisi et al., 2005), γαλακτοκομικά απόβλητα (Chakravarty et al., 2010), περίσσεια λάσπης βιολογικού καθαρισμού (Jia et al., 2014). Σε κάθε περίπτωση, η επιλογή των μικροοργανισμών που έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν τα PHAs, επιτυγχάνεται μέσω επιβολής δυναμικών συνθηκών τροφοδοσίας (Johnson et al., 2009; Reis et al., 2011). Ακόμα περιοριστικός παράγοντας για την συσσώρευση PHAs, κατά τη διάρκεια του τρίτου σταδίου, είναι η υψηλή συγκέντρωση θρεπτικών στο σύστημα (Albuquerque et al., 2007).

Η επιλογή των μικροοργανισμών που αποθηκεύουν τα PHAs έχει συνδυαστεί πολλές φορές με την απομάκρυνση θρεπτικών από το σύστημα. Η απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου είναι μία ιδιαίτερα κρίσιμη διαδικασία αφού οι προαναφερθείσες ουσίες αποτελούν βασικούς ρύπους των υδάτινων σωμάτων. Έτσι οι Liu et al. (2008), χρησιμοποιώντας σαν υπόστρωμα τα λύματα κονσερβοποιίας ντομάτας, παράγαγαν PHAs σε ποσοστό 20% του βάρους του κυττάρου. Παράλληλα απομάκρυναν από το σύστημα οργανικό φορτίο, αμμωνία και φώσφορο σε ποσοστά 84%, 100% και 76% αντίστοιχα. Στο ίδιο πνεύμα, οι Anterrieu et al. (2014) ερεύνησαν την παραγωγή PHAs, με παράλληλη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων ενός εργοστασίου ζαχαρότευτλων, μέσω νιτροποίησης-απονιτροποίησης. Η μέγιστη ποσότητα PHA που παράχθηκε ήταν 0.6 g PHA/g VSS. Ακόμα οι Morgan-Sagastume et al. (2015), χρησιμοποιώντας σαν υπόστρωμα τη λάσπη βιολογικού καθαρισμού, παράγαγαν έως και 0.4 g PHA/g VSS. Όμως η απομάκρυνση οργανικού άνθρακα και θρεπτικών από το σύστημα δεν ήταν επαρκής.

Στην παρούσα εργασία επιχειρήθηκε η μαθηματική προσομοίωση ενός συστήματος που παράγει PHAs και παράλληλα επεξεργάζεται τα στραγγίδια, που παράγονται στην

μονάδα μηχανικής αφυδάτωσης μίας εγκατάστασης επεξεργασίας αστικών λυμάτων, μέσω νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης. Η επιλογή της νιτροδοποίησης - απονιτροδοποίησης δεν είναι τυχαία καθώς, η εν λόγω διαδικασία απομάκρυνσης αζώτου, προσφέρει σημαντικά οικονομικά οφέλη σε σχέση με την κλασσική νιτροποίηση-απονιτροποίηση. Για την προσομοίωση των βιολογικών διεργασιών, τροποποιήθηκε κατάλληλα το ASM3 (Gujer et al., 1999), έτσι ώστε να είναι δυνατός ο διαχωρισμός των οξειδωμένων μορφών του αζώτου σε νιτρώδη και νιτρικά και της αυτοτροφικής βιομάζας σε AOB και NOB βακτήρια. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν εργασίες που τροποποιούν με παρόμοιο τρόπο το ASM3 (Iacopozzi et al., 2007; Kaelin et al., 2009). Ακόμα υπάρχουν εργασίες που, βασιζόμενες σε πειραματικά δεδομένα, προσομοιώνουν την διαδικασία της παραγωγής PHAs και εξετάζουν τους διάφορους παράγοντες που την επηρεάζουν (Jiang et al., 2011a; Pardelha et al., 2014; Tamis et al., 2014b). Παρ' όλα αυτά είναι η πρώτη φορά που προσομοιώνεται ένα σύστημα που συνδυάζει την παραγωγή των PHAs και την επεξεργασία των στραγγιδίων μέσω νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης.

Η μεταπτυχιακή αυτή εργασία αποτελείται από 5 κεφάλαια. Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται μία εισαγωγή στο θέμα της εργασίας. Συγκεκριμένα εξηγείται η αναγκαιότητα για την εκπόνησή της και επιπλέον περιγράφεται ο στόχος και η διάρθρωσή της. Στο Κεφάλαιο 2 καλύπτεται το θεωρητικό υπόβαθρο για την επεξεργασία των στραγγιδίων, αλλά και για την παραγωγή των PHAs. Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται το μοντέλο που καταστρώθηκε για τη προσομοίωση του συστήματος. Στο Κεφάλαιο 4 βλέπουμε τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου. Τέλος, στο Κεφάλαιο 5 συγκεντρώνονται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν μετά την ολοκλήρωση της μοντελοποίησης.

2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται το βασικό θεωρητικό υπόβαθρο που ήταν απαραίτητο για την εκπόνηση της εργασίας. Ακόμα παρατίθενται οι κύριες ελληνικές και ξενόγλωσσες αναφορές που μελετήθηκαν για να είναι δυνατή μια πιο ολοκληρωμένη και εμπειριστατωμένη προσέγγιση των θεμάτων που παρουσιάζονται. Σημειώνεται ότι στην συγκεκριμένη εργασία εξετάζεται τόσο η επεξεργασία των στραγγιδίων, έργων επεξεργασίας ιλύος από ΕΕΛ, όσο και η επιλογή των ετεροτροφικών μικροοργανισμών που μπορούν να αποθηκεύουν PHAs. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι είναι απαραίτητο να καλυφθεί το θεωρητικό υπόβαθρο και για τις δύο προαναφερθείσες διαδικασίες.

Το κεφάλαιο ξεκινάει εξηγώντας τη σημασία της απομάκρυνσης του αζώτου από τα λύματα, ενώ παράλληλα αναφέρει τις βασικές μεθόδους απομάκρυνσης που χρησιμοποιούνται στις μέρες μας. Είναι προφανές ότι εστιάζει στις βιολογικές μεθόδους απομάκρυνσης αζώτου και ιδιαίτερα στη νιτροποίηση-απονιτροποίηση και στη νιτροδοποίηση-απονιτροδοποίηση με τη τελευταία να εμφανίζει σαφή πλεονεκτήματα έναντι της πρώτης.

Στη συνέχεια γίνεται μία συνοπτική αναφορά στον αντιδραστήρα εναλλασσόμενων κύκλων λειτουργίας ή, όπως διαφορετικά είναι γνωστός, στον SBR. Η λειτουργία ενός τέτοιου τύπου αντιδραστήρα προσομοιώνεται, στην παρούσα εργασία, για την επιτέλεση των βιολογικών διεργασιών. Σημαντικό γνώρισμα του SBR αποτελεί το γεγονός ότι όλες οι λειτουργίες του συστήματος (γέμισμα, αντίδραση, καθίζηση, εκκένωση) πραγματοποιούνται σε μία μόνο δεξαμενή.

Μετά ακολουθεί η παρουσίαση των μαθηματικών μοντέλων που χρησιμοποιούνται ευρέως για την μοντελοποίηση των συστημάτων ενεργού ιλύος. Αναμφισβήτητα εξέχουσα θέση κατέχουν τα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί από την ομάδα εργασίας της IWA. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τη παρούσα εργασία καθώς το Activated Sludge Model 3 (ASM3) αποτέλεσε τη βάση για την κατάστρωση του μοντέλου μας.

Τέλος, έμφαση δίνεται στο δεύτερο σκέλος της εργασίας, δηλαδή στην παραγωγή των βιοπλαστικών. Εξηγείται τι είναι τα βιοπλαστικά, από πού προέρχονται, καθώς επίσης και τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους. Έπειτα γίνεται εκτενής αναφορά στα PHAs. Παρουσιάζονται οι ιδιότητές τους, ο τρόπος παραγωγής τους, αλλά και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες οι μικροοργανισμοί, που αποθηκεύουν τα PHAs, αποκτούν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα σε σχέση με τους υπόλοιπους. Ακόμα γίνεται αναλυτική περιγραφή των συστημάτων που έχουν τεθεί σε εφαρμογή μέχρι σήμερα, σε πιλοτική ή εργαστηριακή κλίμακα, με σκοπό την παραγωγή PHAs.

2.1 Βιολογική απομάκρυνση αζώτου

Το άζωτο αποτελεί ένα απαραίτητο στοιχείο για την ανάπτυξη όλων των ζωντανών οργανισμών. Οι κύριες πηγές του είναι i) οι αζωτούχες ενώσεις φυτικής και ζωικής προέλευσης, ii) το νιτρικό νάτριο και iii) το ατμοσφαιρικό άζωτο. Οι πιο σημαντικές μορφές αζώτου στα λύματα και οι αντίστοιχοι αριθμοί οξειδωσής του είναι η αμμωνία (NH_3 , -III), το αέριο άζωτο (N_2 , 0), τα νιτρώδη (NO_2^- , +III) και τα νιτρικά (NO_3^- , +V) (Metcalf & Eddy, 2003). Πιο συχνά βρίσκεται στα λύματα ως ουρία (ασταθής ένωση που υδρολύεται άμεσα από ένζυμα σε αμμωνία) ενώ τα νιτρώδη και τα νιτρικά παρατηρούνται συνήθως σε αμελητέες συγκεντρώσεις (Ανδρεαδάκης, 2008).

Αν και, όπως προαναφέρθηκε, το άζωτο είναι ένα από τα βασικότερα συστατικά για τους οργανισμούς, η παρουσία του στα λύματα, σε μεγάλες ποσότητες, δεν είναι επιθυμητή. Οι λόγοι που επιβάλλουν την απομάκρυνση του αζώτου από τις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων σχετίζονται με το γεγονός ότι κάποιες μορφές του, οξειδωμένες ή μη, είναι τοξικές για τα ψάρια και επιπλέον είναι πιθανό να προκαλέσουν ευτροφισμό και αποξυγόνωση στα υδάτινα σώματα. Ενδεικτικά, η συγκέντρωση του ολικού αζώτου στα οικιακά λύματα μπορεί να ποικίλει από 40 έως 80 mg/l (10-14 g ανά κάτοικο και ημέρα). Το πλήρες θεσμικό πλαίσιο που, μεταξύ άλλων, ορίζει την ελάχιστη αναγκαία τεχνική υποδομή σε δίκτυα και εγκαταστάσεις, τους υδάτινους αποδέκτες που μπορούν να καταλήγουν τα αστικά λύματα και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων λυμάτων περιγράφεται από την Οδηγία 91/271/ΕΟΚ.

Ακόμα, στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ), υπάρχει πρόσθετη πίεση για την απομάκρυνση του αζώτου από τα στραγγίδια. Τα στραγγίδια παράγονται, κατά κύριο λόγο, κατά τις διαδικασίες αφυδάτωσης ιλύος που έχει, προηγουμένως, υποστεί αναερόβια χώνευση. Όμως η αναερόβια χώνευση έχει σαν αποτέλεσμα τη διάσπαση των μικροοργανισμών και κατά συνέπεια την απελευθέρωση μεγάλης ποσότητας αμμωνιακού αζώτου. Έτσι, δεδομένου ότι τα στραγγίδια επανακυκλοφορούνται στην κύρια γραμμή επεξεργασίας της ΕΕΛ, αυξάνεται το φορτίο αζώτου των εισερχόμενων λυμάτων κατά 15 έως 20% (Metcalf & Eddy, 2003). Το γεγονός αυτό, καταλαβαίνουμε ότι, οδηγεί σε αστοχία σχεδιασμού της εγκατάστασης καθώς είναι πιθανό να υπάρχει αδυναμία ανταπόκρισής της στο υψηλό φορτίο αζώτου. Ακόμα αυξάνεται το κόστος αερισμού της ΕΕΛ, και αρά και το λειτουργικό της κόστος, αφού η βιολογική απομάκρυνση του αζώτου λαμβάνει χώρα υπό αερόβιες συνθήκες. Σύμφωνα με τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι, είναι αναγκαία η περαιτέρω επεξεργασία των στραγγιδίων, στην κύρια γραμμή ή σε ξεχωριστό ρεύμα, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η εύρυθμη λειτουργία της εγκατάστασης.

Στη βιβλιογραφία έχουν καταγραφεί διάφορες μέθοδοι απομάκρυνσης αζώτου από τα λύματα. Οι κυριότερες είναι η χημική κατακρήμνιση, η διαδικασία απομάκρυνσης αέρα/ατμού και τέλος η βιολογική απομάκρυνση. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι βιοχημικές μέθοδοι, όπως η τελευταία που αναφέραμε, υπερτερούν των χημικών και φυσικοχημικών για οικονομικούς κυρίως λόγους.

Η διεργασία της βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου (BNR) αφορά τη μετατροπή του αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4\text{-N}$) σε αέριο άζωτο (N_2) με χρήση κατάλληλων μικροοργανισμών. Παραδοσιακά πραγματοποιείται μέσω της νιτροποίησης-απονιτροποίησης. Παρ' όλα αυτά, τις τελευταίες δεκαετίες, οι έρευνες έχουν στραφεί στην ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων, συμπεριλαμβανομένων της νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης (Abeling et al., 1992), της διεργασίας SHARON (Single reactor High activity Ammonia Removal over Nitrite) (Hellings et al., 1998), της απομάκρυνσης με χρήση anammox βακτηρίων (Strous et al., 1997; Kuypers et al., 2003; Kartal et al., 2010) και της διεργασίας CANON (Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite) (Third et al., 2001; Vázquez-Padín et al., 2009).

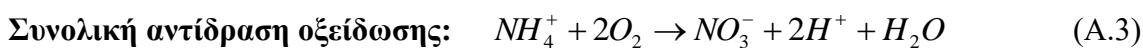
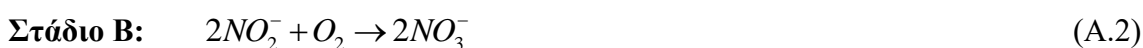
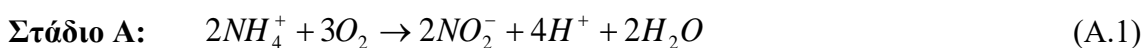
Στην παρούσα εργασία η διεργασία απομάκρυνσης αζώτου που θα προσομοιωθεί είναι αυτή της νιτροδοποίησης – απονιτροδοποίησης. Αναλυτική περιγραφή της, ακολουθεί σε επόμενη ενότητα. Ακόμα γίνεται αναφορά στην κλασική διεργασία της νιτροποίησης – απονιτροποίησης.

2.1.1 Νιτροποίηση/απονιτροποίηση

Η νιτροποίηση/απονιτροποίηση είναι η κύρια βιολογική διεργασία που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του αζώτου από τα λύματα. Η νιτροποίηση λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Στο πρώτο, το αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) οξειδώνεται σε νιτρώδη ($\text{NO}_2^-\text{-N}$), ενώ στο δεύτερο, τα νιτρώδη οξειδώνονται σε νιτρικά ($\text{NO}_3^-\text{-N}$).

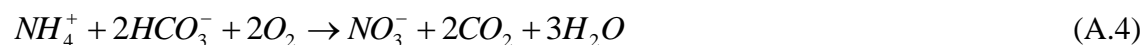
Υπεύθυνοι για την πραγματοποίηση της νιτροποίησης είναι αερόβιοι χημικολιθοαυτοτροφικοί μικροοργανισμοί. Σημειώνεται όμως ότι κάθε στάδιο της διεργασίας επιτελείται από διαφορετική οικογένεια αυτοτροφικών μικροοργανισμών. Συγκεκριμένα τα βακτήρια που μπορούν να παίρνουν ενέργεια από την οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη είναι τα *Nitrosomonas*, τα *Nitrosococcus*, τα *Nitrospira*, τα *Nitrosolobus* και τα *Nitrosorobrio*. Αυτά τα βακτήρια διαφορετικά ονομάζονται AOB (Ammonium Oxidizing Bacteria). Από την άλλη, τα νιτρώδη μπορούν να οξειδωθούν από βακτήρια των οικογενειών *Nitrobacter*, *Nitrococcus*, *Nitrospira* και *Nitrospina*. Τα βακτήρια αυτά διαφορετικά αποκαλούνται και NOB (Nitrite Oxidizing Bacteria).

Οι αντιδράσεις του κάθε σταδίου αλλά και της συνολικής διεργασίας της νιτροποίησης είναι οι ακόλουθες:

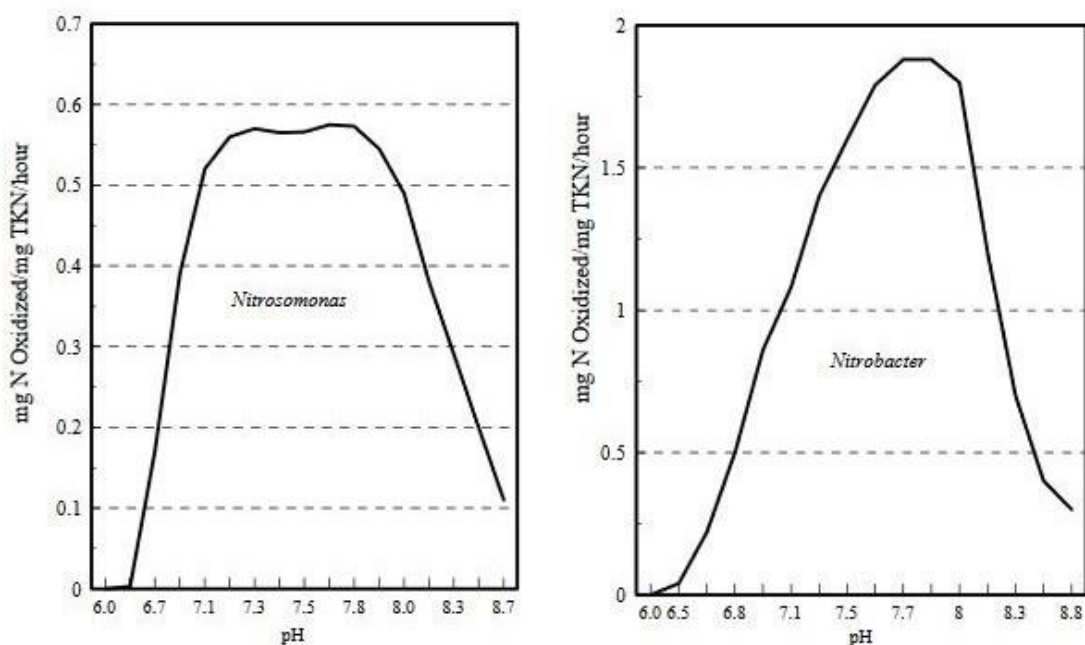


Από την παραπάνω συνολική αντίδραση συμπεραίνουμε ότι η απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου, για την πλήρη οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου, είναι 4.57 g O_2/g οξειδωμένου N. Από αυτά, τα 3.43 g O_2/g NH_4^+ χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των νιτρωδών και τα 1.14 g O_2/g NO_2^- για την παραγωγή των νιτρικών. Σημειώνεται ότι, αν λάβουμε υπόψη και τη ανάπτυξη της βιομάζας, η απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου θα είναι μικρότερη καθώς μέρος του αμμωνιακού αζώτου χρησιμοποιείται από τους μικροοργανισμούς για τη σύνθεση των κυττάρων τους.

Ακόμα η αλκαλικότητα που απαιτείται για την πραγματοποίηση της διεργασίας μπορεί να υπολογισθεί γράφοντας την αντίδραση (A.3) με τον ακόλουθο τρόπο:



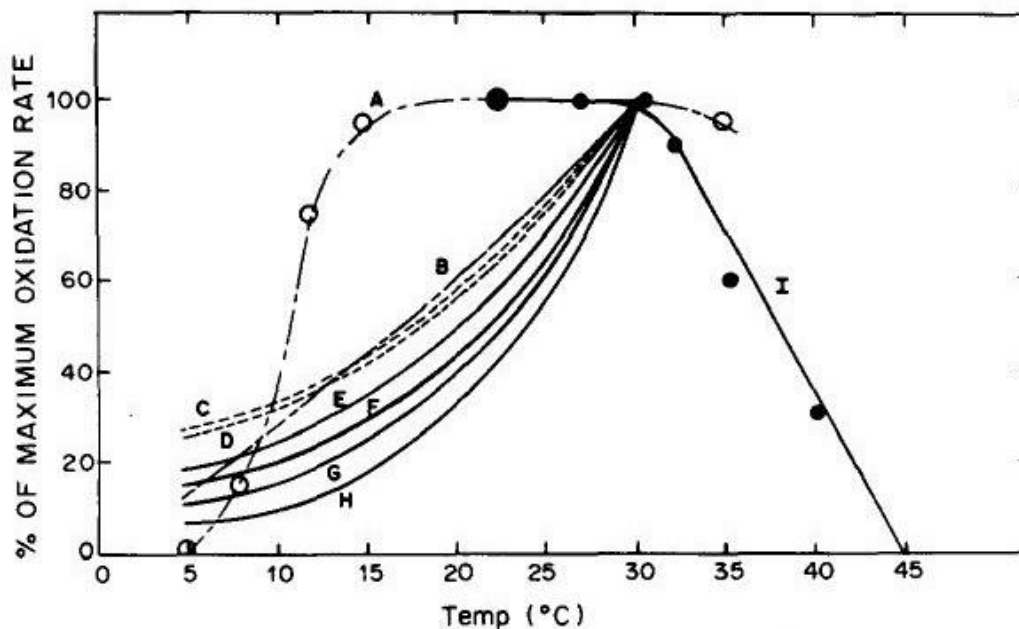
Η αντίδραση (Α.4) δείχνει ότι, για κάθε γραμμοισοδύναμο NH_4^+ που οξειδώνεται, θα χρησιμοποιηθούν 2 γραμμοισοδύναμα HCO_3^- . Συνεπώς απαιτούνται 7.14 mg αλκαλικότητας ως CaCO_3 ανά mg NH_4^+ -N. Ομοίως με πριν, αν λάβουμε υπόψιν μας τη σύνθεση της βιομάζας, η τιμή της αλκαλικότητας αναμένεται να είναι χαμηλότερη γιατί ένα μικρό μέρος της ενσωματώνεται στο κυτταρόπλασμα. Το μεγαλύτερο μέρος της χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση των ιόντων υδρογόνου που ελευθερώνονται κατά την οξείδωση. Σε αντίθετη περίπτωση, αν δηλαδή δεν είναι δυνατή η εξουδετέρωση των εν λόγω ιόντων, το pH του συστήματος μειώνεται και η διεργασία της νιτροποίησης αναχαιτίζεται. Αυτό είναι άλλωστε εμφανές και από το Σχήμα 2.1 αφού βλέπουμε ότι, όταν το pH αποκλίνει από την ουδετερότητα, μειώνεται σημαντικά η συγκέντρωση των βακτηρίων *Nitrosomonas* και *Nitrobacter*.



Σχήμα 2.1: Επίδραση του pH στις καλλιέργειες των βακτηρίων *Nitrosomonas* και *Nitrobacter* (πηγή: www.epa.gov).

Πέραν της αλκαλικότητας υπάρχουν πολλοί παράγοντες που συντελούν στην μείωση της ταχύτητας νιτροποίησης ή ακόμα και στην πλήρη αδρανοποίηση της διεργασίας. Κάποιοι από τους πιο σημαντικούς είναι οι ακόλουθοι: i) η συγκέντρωση του υποστρώματος, ii) η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, iii) η θερμοκρασία, iv) η συγκέντρωση των τοξικών ουσιών και v) τα μέταλλα. Γενικά είναι επιθυμητό η συγκέντρωση του DO να είναι τουλάχιστον 2-3 mg/l (Grady Jr. et al., 1999), η θερμοκρασία του συστήματος να κυμαίνεται γύρω στους 20 με 30° C (Neufeld et al., 1986) και οι συγκεντρώσεις των

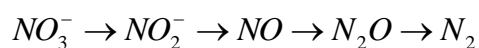
τοξικών ουσιών και των μετάλλων να είναι χαμηλές (Lee et al., 1997; Kim et al., 2008). Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στη διεργασία της νιτροποίησης. Είναι σαφές ότι οι μέγιστοι ρυθμοί επιτυγχάνονται όταν η θερμοκρασία είναι περίπου 30° C.



Σχήμα 2.2: Επίδραση της θερμοκρασίας στη διεργασία της νιτροποίησης (πηγή: Neufeld et al., 1986).

Με τον όρο απονιτροποίηση αναφερόμαστε στην ανοξική εκείνη βιοχημική διεργασία κατά την οποία τα νιτρικά (NO_3^-) ανάγονται σε αέριο άζωτο (N_2), από ετεροτροφικά κυρίως βακτήρια, χρησιμοποιώντας ως δότη ηλεκτρονίων οργανικό άνθρακα. Εκτός από μέθοδο απομάκρυνσης αζώτου, πρόκειται και για έναν εναλλακτικό τρόπο ανάπτυξης της ετεροτροφικής βιομάζας σε συστήματα που απουσιάζει το οξυγόνο. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι για να επιτευχθεί μια καλή απόδοση απονιτροποίησης, το επίπεδο του διαλυμένου οξυγόνου, κατά τη διάρκεια της διεργασίας, πρέπει να είναι μικρότερο του 0.5 mg/l. Αυτό γιατί, σε διαφορετική περίπτωση, η παρουσία οξυγόνου έχει ως αποτέλεσμα την καταστολή της σύνθεσης των ενζύμων που ανάγουν τα νιτρικά.

Οι μικροοργανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την απονιτροποίηση προέρχονται από τα ακόλουθα είδη: *Acinetobacter*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Aerobacter*, *Mikrococcus*, *Bacillus*, *Pseudomonas* και *Flabobaterum*. Τα εν λόγω μη αφομοιωτικά ένζυμα δρουν σύμφωνα με τον παρακάτω βιοχημικό δρόμο:

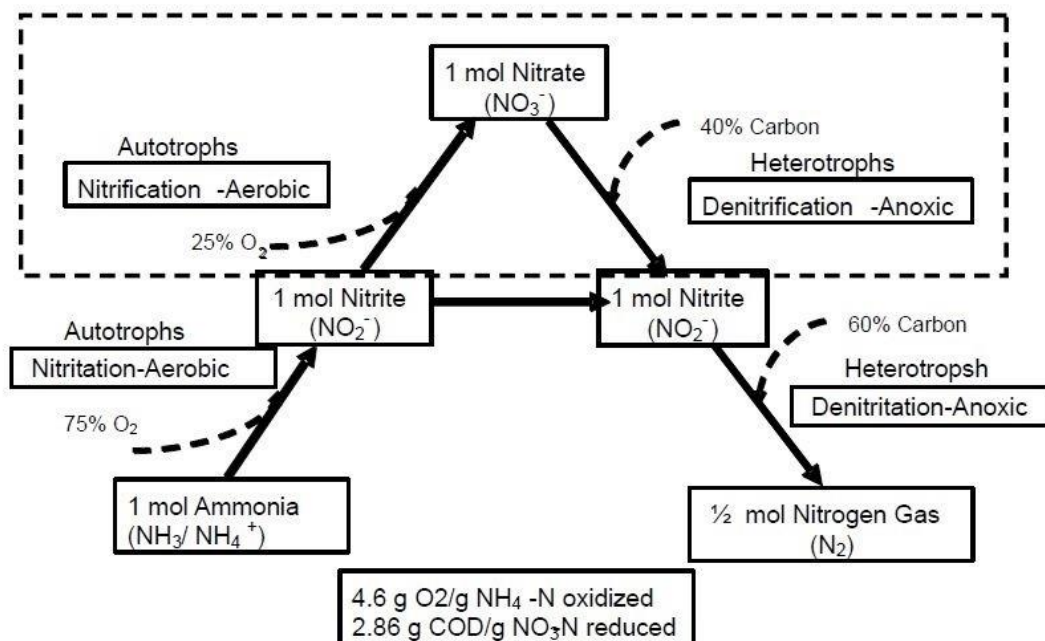


Οποιαδήποτε από τα τρία τελευταία παράγωγα (NO, N₂O, N₂), μπορεί να ελευθερωθεί ως αέριο τελικό παράγωγο, αλλά για ελάχιστη περιβαλλοντική υποβάθμιση προτιμάται η απελευθέρωση αερίου άζωτου.

Η διεργασία της απονιτροποίησης, αν και είναι λιγότερο ευαίσθητη από αυτή της νιτροποίησης, επηρεάζεται από μια σειρά παραγόντων. Αρνητική επίδραση, όπως προαναφέρθηκε, έχει η υψηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου. Ακόμα περιοριστικός παράγοντας είναι η διαθεσιμότητα του οργανικού άνθρακα. Επιπλέον το pH του συστήματος πρέπει να κυμαίνεται, ιδανικά, κοντά στην ουδετερότητα. Βέβαια, αντίθετα με τη νιτροποίηση, η διεργασία έχει μεγαλύτερη ανοχή σε πιθανές αυξήσεις των τιμών του pH. Όσον αφορά τη θερμοκρασία, σύμφωνα με τις έρευνες, το βέλτιστο εύρος είναι από 10 έως 35°C (Knowles, 1982).

2.1.2 Νιτρωδοποίηση/απονιτρωδοποίηση

Η νιτρωδοποίηση-απονιτρωδοποίηση αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδο απομάκρυνσης αζώτου από τα λύματα. Κατά τη διάρκεια της νιτρωδοποίησης, το αμμωνιακό άζωτο μετατρέπεται σε νιτρώδη. Με άλλα λόγια επιτελείται το πρώτο στάδιο της νιτροποίησης. Στη συνέχεια το άζωτο απομακρύνεται από το σύστημα μέσω της απονιτρωδοποίησης, δηλαδή μέσω της αναγωγής των νιτρωδών σε αέριο άζωτο.



Σχήμα 2.3: Βιοχημικοί οδοί νιτροποίησης και απονιτροποίησης (πηγή: Keller et al., 2002).

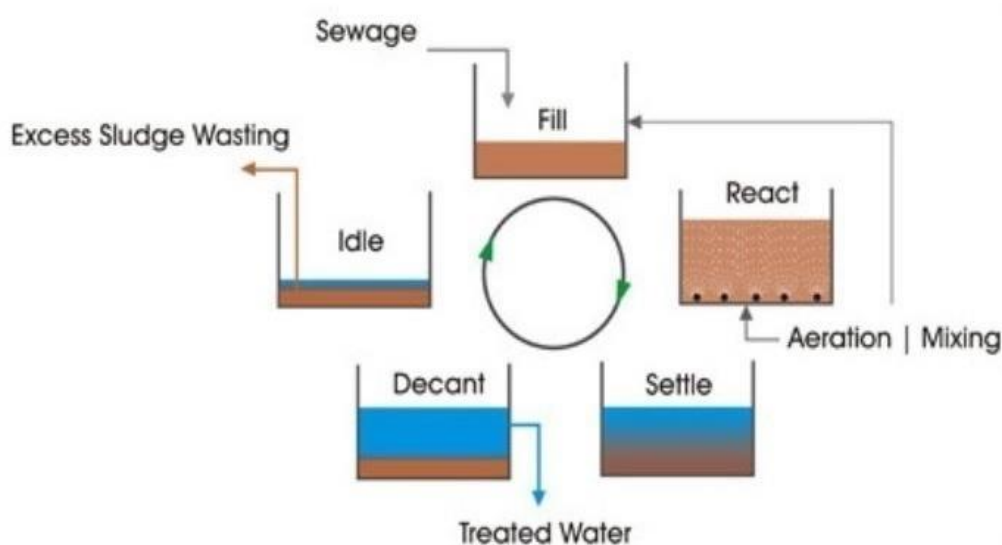
Η νιτροδοποίηση-απονιτροδοποίηση πλεονεκτεί σε πολλά σημεία σε σχέση με την κλασσική νιτροποίηση-απονιτροποίηση. Αρχικά εξοικονομείται το 25% της απαιτούμενης ποσότητας οξυγόνου με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά το κόστος λειτουργίας μιας μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Επιπροσθέτως μειώνεται κατά 40% η απαίτηση σε οργανικό άνθρακα των ετεροτροφικών μικροοργανισμών και κατά 20% οι εκπομπές του CO₂. Επιπλέον, ο ρυθμός απομάκρυνσης του αζώτου από το σύστημα είναι ως και 2 φορές μεγαλύτερος και ακόμα παράγεται μικρότερη ποσότητα βιομάζας (Fux et al., 2006; Peng et al., 2006; Queiroz et al., 2011). Οι δύο προαναφερθείσες μέθοδοι συγκρίνονται στο Σχήμα 2.3.

Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία η αναχαίτιση του δεύτερου σταδίου της νιτροποίησης επιτυγχάνεται με διοχέτευση ελεύθερης αμμωνίας στο σύστημα. Σύμφωνα με έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί (Anthonisen et al., 1976; Mauret et al., 1996; Vadivelu et al., 2007), έχει παρατηρηθεί ότι, η ελεύθερη αμμωνία, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, είναι ικανή να αδρανοποιήσει τις αναβολικές και καταβολικές διεργασίες των NOB βακτηρίων. Αντίθετα τα AOB βακτήρια δεν επηρεάζονται στον ίδιο βαθμό από την παρουσία της. Έτσι, για να σταματήσει η σύνθεση και η παραγωγή ενέργειας των AOB βακτηρίων, πρέπει η συγκέντρωση της ελεύθερης αμμωνίας να είναι πολύ μεγάλη. Μοντελοποιούμε λοιπόν το σύστημα μας, εκμεταλλευόμενοι αυτή την ιδιότητα της ελεύθερης αμμωνίας.

2.2 Αντιδραστήρας εναλλασσόμενων κύκλων λειτουργίας (SBR)

Οι αντιδραστήρες εναλλασσόμενων κύκλων λειτουργίας (Sequencing Batch Reactors) χρησιμοποιούνται ευρέως για την επεξεργασία των αστικών αλλά και των βιομηχανικών λυμάτων. Η λειτουργία τους είναι περιοδική και περιλαμβάνει την εισαγωγή των αντιδρώντων (λύματα) στο σύστημα και την εξαγωγή των προϊόντων (επεξεργασμένο υγρό) μετά το τέλος της αντίδρασης. Σημαντικό χαρακτηριστικό του συστήματος αποτελεί το γεγονός ότι οι βιολογικές διεργασίες (οξείδωση οργανικού άνθρακα, νιτροποίηση, απονιτροποίηση), αλλά και η καθίζηση λαμβάνουν χώρα σε μία μόνο δεξαμενή.

Οι πέντε φάσεις λειτουργίας των αντιδραστήρων SBR επαναλαμβάνονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα ανάλογα με τον αριθμό των κύκλων λειτουργίας (Σχήμα 2.4). Στην πρώτη φάση, δηλαδή στη φάση γεμίσματος (fill), το προς επεξεργασία υγρό εισέρχεται στον αντιδραστήρα, ο οποίος περιέχει ήδη βιομάζα. Στη δεύτερη φάση, δηλαδή στη φάση αντίδρασης (react), επιτελείται η βιολογική απομάκρυνση του οργανικού άνθρακα και των θρεπτικών από τα λύματα, και γενικότερα οι εκάστοτε διεργασίες. Στη επόμενη φάση, δηλαδή σε αυτή της καθίζησης (settle), πραγματοποιείται, λόγω βαρύτητας, ο διαχωρισμός των συσσωματωμένων μικροοργανισμών και των προσροφημένων στερεών από το μίγμα. Στην φάση εκκένωσης (decant), που ακολουθεί, απομακρύνεται από το σύστημα το διαυγασμένο υγρό που έχει προκύψει. Τέλος η νεκρή φάση (idle) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να γίνουν ενδεχόμενες διορθώσεις στο σύστημα ή εναλλακτικά για την αποβολή της περίσσειας ιλύος.



Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση των φάσεων λειτουργίας σε ένα αντιδραστήρα SBR (πηγή: Dohare et al., 2014).

2.3 Μαθηματικά μοντέλα προσομοίωσης συστημάτων ενεργού ιλύος

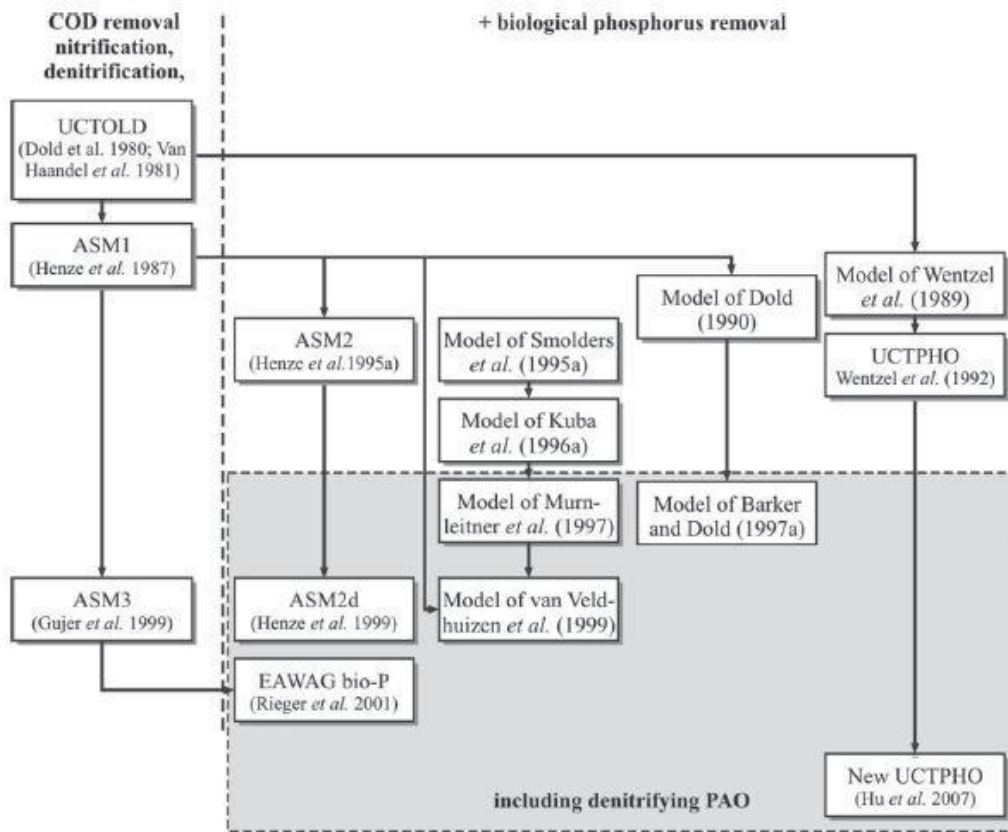
Η μέθοδος της ενεργού ιλύος είναι σήμερα η πιο διαδεδομένη τεχνολογία για τη δευτεροβάθμια επεξεργασία των αστικών λυμάτων και αποτελεί την «καρδιά» πολλών εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ). Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, ένα εναιώρημα βακτηριακής βιομάζας, δηλαδή η ενεργός ιλύς, είναι υπεύθυνο για την απορρύπανση των λυμάτων. Ανάλογα με τον σχεδιασμό της, μια μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, μπορεί να επιτύχει εκτός από απομάκρυνση οργανικού υλικού, και βιολογική απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου.

Η μαθηματική προσομοίωση αποτελεί ένα βοηθητικό εργαλείο για το σχεδιασμό, την αναβάθμιση και τη βελτιστοποίηση των εγκαταστάσεων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Ένα σύστημα ενεργού ιλύος είναι ένα περίπλοκο φυσικο-χημικο-βιολογικό σύστημα με πολλές εσωτερικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών του και ακόμα με δυναμική συμπεριφορά των μεταβλητών εισόδου και των τοπικών συνθηκών. Έτσι είναι προφανές ότι η μοντελοποίηση τέτοιων συστημάτων συχνά βασίζεται σε απλοποιήσεις της πραγματικότητας, καθώς δεν είναι πάντα δυνατή η ακριβής αποτύπωση της μέσω των εξισώσεων.

Η ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου πρέπει, από τη μία να ενσωματώνει τα σημαντικότερα συμβάντα στο σύστημα, και από τη άλλη να περιλαμβάνει εξισώσεις που μπορούν να επιλύονται με σχετικά εύκολο τρόπο. Γενικά οποιοδήποτε καλό μοντέλο θα πρέπει να είναι κατασκευασμένο με βάση τα εξής κριτήρια: θα πρέπει να έχει όσο το δυνατόν λιγότερες μεταβλητές, θα πρέπει να μπορεί να γίνεται εύκολα κατανοητό και να χαρακτηρίζεται από φυσικό νόημα, θα πρέπει οι μεταβλητές του να αντιστοιχίζονται σε έννοιες με υπόσταση και τέλος θα πρέπει να παρουσιάζει μια επαρκώς καλή περιγραφή των δεδομένων.

Ωθηση για την κατάστροψη δυναμικών μοντέλων ενεργού ιλύος δόθηκε τη δεκαετία του 1970 με την εδραίωση της χρήσης ηλεκτρονικών υπολογιστών. Αναμφισβήτητα η ανάπτυξη των Μοντέλων Ενεργού Ιλύος από την IWA (Henze et al., 2000) αποτελεί την πιο σημαντική συνεισφορά στον τομέα της προσομοίωσης βιολογικών διεργασιών επεξεργασίας αστικών λυμάτων τα τελευταία 20 χρόνια. Αναλυτική περιγραφή τους ακολουθεί σε επόμενες ενότητες. Επιπλέον εξέχουσα θέση κατέχει το μοντέλο UCTOLD. Πρόκειται για μια μίξη των μοντέλων των Dold et al. (1980) για αερόβια συστήματα και των van Haandel et al. (1981) για απονιτροποίηση. Ακόμα αξιόλογη προσπάθεια είναι

αυτή των Barker et al. το 1997, οι οποίοι, έχοντας σαν βάση το ASM1, προέβλεψαν τη βιολογική απομάκρυνση του αζώτου, αλλά και του φωσφόρου, από το σύστημα. Ομοίως οι van Veldhuizen et al. (1999) συνδυάζοντας το ASM1 και το μοντέλο των Murnleitner et al. (1997), το οποίο προέβλεπε αερόβια και ανοξική απομάκρυνση φωσφόρου, επιχείρησαν να περιγράψουν τις διεργασίες σε μια ΕΕΛ. Το μοντέλο αυτό διαφορετικά είναι γνωστό σαν μοντέλο του πανεπιστημίου του Delft (TUDP). Η ανάπτυξη των σημαντικότερων μοντέλων παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5: Ανάπτυξη σύνθετων μοντέλων για περιγραφή συστημάτων που επιτελούν βιολογική απομάκρυνση αζώτου και φωσφόρου (πηγή: Makinia, 2010).

2.3.1 Μοντέλο Ενεργού Ιλύος 1 (ASM1)

Το ASM1 αποτελεί το πρώτο κατά σειρά μοντέλο που αναπτύχθηκε από την ομάδα εργασίας της IWA. Δημοσιεύτηκε το 1987 από τους Henze et al. με σκοπό την περιγραφή της απομάκρυνσης οργανικού άνθρακα και αζώτου, με παράλληλη κατανάλωση οξυγόνου ή νιτρικών, από συστήματα ενεργού ιλύος. Έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον από την ερευνητική κοινότητα για τη μοντελοποίηση συστημάτων επεξεργασίας αστικών, κυρίως, αποβλήτων. Ακόμα αποτελεί σημαντικό εργαλείο στην προσπάθεια πρόβλεψης της συμπεριφοράς των προαναφερθέντων συστημάτων αλλά και βελτιστοποίησής τους. Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του οργανικού υλικού χρησιμοποιήθηκε το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD). Οι εξισώσεις των κινητικών του μοντέλου, αλλά και η στοιχειομετρία του, παρουσιάζονται στους Πίνακες 2.1 και 2.2.

Πίνακας 2.1: Κινητικές των διεργασιών για το ASM1 (πηγή: Henze et al., 1987).

j	Διεργασίες	Ρυθμοί διεργασιών ρ_j
1	Αερόβια ανάπτυξη ετεροτροφικών	$\mu_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) X_{B,H}$
2	Ανοξική ανάπτυξη ετεροτροφικών	$\mu_H \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \cdot$ $\left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \eta_g X_{B,H}$
3	Αερόβια ανάπτυξη αυτοτροφικών	$\mu_A \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{K_{O,A} + S_O} \right) X_{B,A}$
4	Αποσύνθεση ετεροτροφικών	$b_H X_{B,H}$
5	Αποσύνθεση αυτοτροφικών	$b_A X_{B,A}$
6	Αμμωνιοποίηση του διαλυτού οργανικού αζώτου	$k_a S_{ND} X_{B,H}$
7	Υδρόλυση των παγιδευμένων οργανικών	$k_h \frac{X_S / X_{B,H}}{K_X + (X_S / X_{B,H})} \left[\left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \right) \right.$ $\left. + \eta_b \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right] X_{B,H}$
8	Υδρόλυση του παγιδευμένου οργανικού αζώτου	$\rho_7 (X_{ND} / X_S)$

Πίνακας 2.2: Στοιχειομετρία του ASM1 (πηγή: Henze et al., 1987).

i →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
j ↓	S _I	S _S	X _I	X _S	X _{B,H}	X _{B,A}	X _P	S _O	S _{NO}	S _{NH}	S _{ND}	X _{ND}	S _{ALK}
1		$-\frac{1}{Y_H}$			1			$-\frac{1 - Y_H}{Y_H}$		$-i_{XB}$			$-\frac{i_{XB}}{14}$
2		$-\frac{1}{Y_H}$			1				$-\frac{1 - Y_H}{2.86Y_H}$	$-i_{XB}$			$\frac{1 - Y_H}{14 \cdot 2.86Y_H}$ $-\frac{i_{XB}}{14}$
3						1		$-\frac{4.57 - Y_A}{Y_A}$	$\frac{1}{Y_A}$	$-i_{XB}$ $-\frac{1}{Y_A}$			$-\frac{i_{XB}}{14}$ $-\frac{1}{7Y_A}$
4				1 $-f_p$	-1		f_p					i_{XB} $-f_p i_{XP}$	
5				1 $-f_p$		-1	f_p					i_{XB} $-f_p i_{XP}$	
6										1	-1		$\frac{1}{14}$
7		1		-1									
8											1	-1	
$r_i = \sum_j v_{ij} \rho_j$													

Όπως παρατηρούμε, από τον στοιχειομετρικό πίνακα, το μοντέλο αποτελείται από 8 διεργασίες και 13 μεταβλητές. Οι μεταβλητές του οργανικού άνθρακα και του αζώτου υποδιαιρούνται σε κλάσματα ανάλογα με την βιοδιασπασιμότητα και τη διαλυτότητα τους. Οι διεργασίες του αφορούν την αερόβια και ανοξική ανάπτυξη των ετεροτροφικών μικροοργανισμών, την αερόβια ανάπτυξη των αυτοτροφικών μικροοργανισμών, την αποσύνθεση της βιομάζας, την αμμωνιοποίηση του διαλυτού οργανικού αζώτου και την υδρόλυση των παγιδευμένων οργανικών ουσιών και του οργανικού αζώτου. Βλέπουμε ότι η ανάπτυξη της βιομάζας οδηγεί σε κατανάλωση τροφής, θρεπτικών και οξυγόνου ή νιτρικών, ανάλογα με το αν οι συνθήκες είναι αερόβιες ή ανοξικές. Από την άλλη, η αποσύνθεση της βιομάζας, παράγει σωματιδιακό οργανικό υπόστρωμα, σωματιδιακό

οργανικό άζωτο και σωματιδιακά αδρανή προϊόντα. Παρατηρούμε ότι η αποσύνθεση των βακτηρίων λαμβάνει χώρα απουσία οξυγόνου, νιτρικών ή νιτρωδών. Με άλλα λόγια δεν υπάρχει διαφοροποίηση στους ρυθμούς αποσύνθεσης των ετεροτροφικών και αυτοτροφικών μικροοργανισμών ανάλογα με τους τελικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων. Το αμμωνιακό άζωτο δημιουργείται μέσω της αμμωνιοποίησης ενώ οι διαλυτές οργανικές και αζωτούχες ενώσεις μέσω υδρόλυσης των αντίστοιχων σωματιδιακών.

2.3.2 Μοντέλο Ενεργού Ιλύος 2 (ASM2)

Το ASM2 αναπτύχθηκε από την ομάδα εργασίας της IWA, σε μια προσπάθεια επέκτασης του ASM1, με σκοπό την περιγραφή της βιολογικής απομάκρυνσης του φωσφόρου. Ακόμα στο μοντέλο προβλέπεται και τη χημική απομάκρυνση του φωσφόρου μέσω κατακρήμνισης. Είναι προφανές ότι το ASM2 είναι πιο σύνθετο από το ASM1 καθώς περιλαμβάνει περισσότερες διεργασίες και μεταβλητές για το χαρακτηρισμό των λυμάτων και της ενεργού ιλύος. Παρ' όλα αυτά η κύρια διαφορά τους εντοπίζεται στο γεγονός ότι στο ASM2, προκειμένου να είναι πιο αποτελεσματική η περιγραφή της απομάκρυνσης του φωσφόρου, θεωρείται ότι η βιομάζα έχει ενδοκυτταρική δομή.

Το μοντέλο αποτελείται από 19 διεργασίες και 19 συστατικά. Ομοίως με πριν προβλέπεται η αερόβια και ανοξική ανάπτυξη της βιομάζας αλλά και η αποσύνθεση της. Όμως εντοπίζονται και διαφορές σε μία σειρά διεργασιών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό της υδρόλυσης του σωματιδιακού οργανικού υποστρώματος, η οποία θεωρείται ότι εξαρτάται από την ύπαρξη αλλά και το είδος του τελικού αποδέκτη ηλεκτρονίων. Ακόμα αίσθηση προκαλεί η διεργασία της ζύμωσης. Στο ASM2 πιστεύεται ότι οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί, κάτω από αναερόβιες συνθήκες, μπορούν να μετατρέπουν εύκολα βιοδιασπάσιμα οργανικά υλικά σε προϊόντα ζύμωσης. Σημειώνεται ότι αυτή η θεώρηση τροποποιεί και τις εξισώσεις ανάπτυξης των ετεροτροφικών μικροοργανισμών. Τέλος στο ASM2 εξετάζονται και οι διεργασίες των ΡΑΟ οργανισμών, δηλαδή αυτών που συσσωρεύουν φώσφορο. Μεταξύ άλλων αυτές περιλαμβάνουν την ανάπτυξη και την αποσύνθεση των εν λόγω μικροοργανισμών αλλά και την ενδοκυτταρική αποθήκευση οργανικών υλικών και φωσφόρου. Το σύνολο των διεργασιών και οι εξισώσεις των ρυθμών τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Κινητικές των διεργασιών για το ASM2 (πηγή: Henze et al., 2000).

j	Διεργασίες	Ρυθμοί διεργασιών ρ_j
<i>Υδρόλυση</i>		
1	Αερόβια υδρόλυση	$K_h \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \cdot X_H$
2	Ανοξική υδρόλυση	$K_h \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \cdot X_H$
3	Αναερόβια υδρόλυση	$K_h \cdot \eta_{fe} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{K_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} \cdot X_H$
<i>Ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί: X_H</i>		
4	Ανάπτυξη με ζυμώσιμο υπόστρωμα, S_F	$\mu_H \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_F}{K_F + S_F} \cdot \frac{S_F}{S_F + S_A} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot X_H$
5	Ανάπτυξη με προϊόντα ζύμωσης, S_A	$\mu_H \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_A}{K_A + S_A} \cdot \frac{S_A}{S_F + S_A} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot X_H$
6	Απονιτροποίηση με ζυμώσιμο υπόστρωμα, S_F	$\mu_H \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_F}{K_F + S_F} \cdot \frac{S_F}{S_F + S_A} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot X_H$
7	Απονιτροποίηση με προϊόντα ζύμωσης, S_A	$\mu_H \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_A}{K_A + S_A} \cdot \frac{S_A}{S_F + S_A} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot X_H$
8	Ζύμωση	$q_{fe} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{K_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_F}{K_{fe} + S_F} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot X_H$
9	Λύση	$b_H \cdot X_H$

<i>Οργανισμοί που συσσωρεύουν φώσφορο (PAO): X_{PAO}</i>		
10	Αποθήκευση του X _{P_{HA}}	$q_{P_{HA}} \cdot \frac{S_A}{K_A + S_A} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{PP}/X_{PAO}}{K_{PP} + X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$
11	Αποθήκευση του X _{PP}	$q_{PP} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_{PS} + S_{PO_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{P_{HA}}/X_{PAO}}{K_{P_{HA}} + X_{P_{HA}}/X_{PAO}} \cdot \frac{K_{MAX} - X_{PP}/X_{PAO}}{K_{IPP} + K_{MAX} - X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$
12	Αερόβια ανάπτυξη με X _{P_{HA}}	$\mu_{PAO} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \cdot \frac{X_{P_{HA}}/X_{PAO}}{K_{P_{HA}} + X_{P_{HA}}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$
13	Λύση του X _{PAO}	$b_{PAO} \cdot X_{PAO} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}}$
14	Λύση του X _{PP}	$b_{PP} \cdot X_{PP} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}}$
15	Λύση του X _{P_{HA}}	$b_{P_{HA}} \cdot X_{P_{HA}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}}$
<i>Νιτροποιητές: X_{AUT}</i>		
16	Ανάπτυξη	$\mu_{AUT} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot X_{AUT}$
17	Λύση	$b_{AUT} \cdot X_{AUT}$
<i>Ταυτόχρονη κατακρήμνιση του φωσφόρου με υδροξείδιο του σιδήρου Fe(OH)₃</i>		
18	Κατακρήμνιση	$k_{PRE} \cdot S_{PO_4} \cdot X_{MeOH}$
19	Επαναδιάλυση	$k_{RED} \cdot X_{MeP} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}}$

2.3.3 Μοντέλο Ενεργού Ιλύος 2d (ASM2d)

Το ASM2d (Henze et al., 1999) αποτελεί μία μικρή επέκταση του ASM2. Η επέκταση αφορά τη θεώρηση ότι οι μικροοργανισμοί που συσσωρεύουν το φώσφορο (PAOs) μπορούν να χρησιμοποιήσουν τα ενδοκυτταρικά προϊόντα αποθήκευσης για απονιτροποίηση. Με άλλα λόγια στο ASM2d, σε αντίθεση με το ASM2, γίνεται η υπόθεση ότι οι PAOs μικροοργανισμοί αναπτύσσονται και σε ανοξικό περιβάλλον. Αυτή η υπόθεση είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των εξισώσεων του μοντέλου κατά δύο. Έτσι το ASM2d περιλαμβάνει 21 διεργασίες και 19 μεταβλητές. Οι εξισώσεις των ρυθμών των διεργασιών που προστίθενται στο μοντέλο παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.4.

Πίνακας 2.4: Εξισώσεις των ρυθμών των διεργασιών που προστίθενται στο μοντέλο ASM2d (πηγή: Henze et al., 2000).

j	Διεργασίες	Ρυθμοί διεργασιών ρ _j
11	Αερόβια αποθήκευση του X _{PP}	$q_{PP} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_{PS} + S_{PO_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{K_{PHA} + X_{PHA}/X_{PAO}} \cdot \frac{K_{MAX} - X_{PP}/X_{PAO}}{K_{IPP} + K_{MAX} - X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$
12	Ανοξική αποθήκευση του X _{PP}	$\rho_{11} \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}}$
13	Αερόβια ανάπτυξη με X _{PHA}	$\mu_{PAO} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{K_{PHA} + X_{PHA}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$
14	Ανοξική ανάπτυξη με X _{PHA}	$\rho_{13} \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}}$

2.3.4 Μοντέλο Ενεργού Ιλύος 3 (ASM3)

Κίνητρο για την ανάπτυξη του ASM3 (Gujer et al., 1999) ήταν η διόρθωση ορισμένων ατελειών του ASM1. Αν και τα δύο προαναφερθέντα μοντέλα έχουν τη δυνατότητα να προσομοιώνουν τις ίδιες βιολογικές διεργασίες (οξειδωση του άνθρακα, νιτροποίηση και απονιτροποίηση), ανάμεσά τους, εντοπίζονται σημαντικές εννοιολογικές διαφορές.

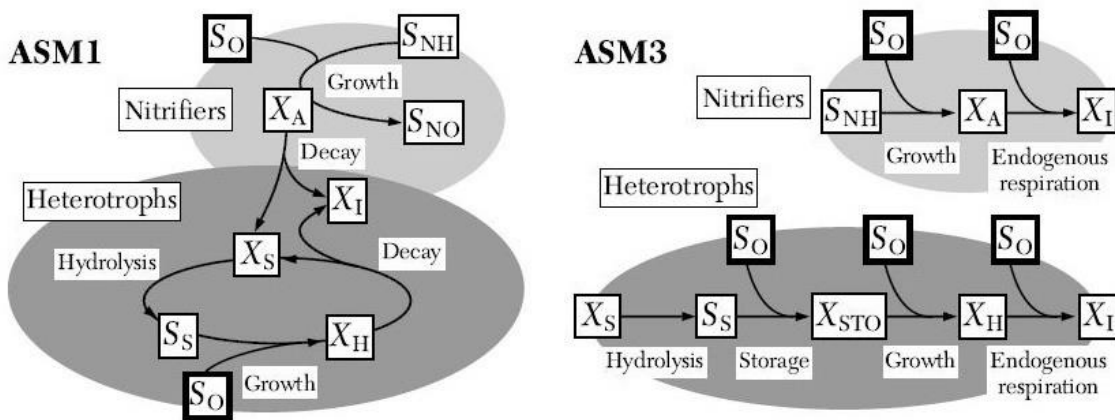
Η κύρια διαφορά τους αφορά την προέλευση της τροφής των ετεροτροφικών μικροοργανισμών. Στο ASM1 θεωρείται ότι η ετεροτροφική βιομάζα χρησιμοποιεί ως πηγή άνθρακα και ενέργειας το ευκολοδιασπάσιμο οργανικό υπόστρωμα (S_s) που βρίσκεται εκτός του κυττάρου του. Αντίθετα στο ASM3 τα ετερότροφα βακτήρια, προκείμενου να αναπτυχθούν, χρησιμοποιούν το ενδοκυτταρικό οργανικό προϊόν που έχουν αποθηκεύσει με τη μορφή X_{sto} .

Ακόμα στα δύο μοντέλα προσεγγίζεται με διαφορετικό τρόπο η απώλεια μάζας των μικροοργανισμών. Έτσι στο ASM3 η υπόθεση του «θανάτου - αναγέννησης», που υιοθετείται από το ASM1, αντικαθίσταται από την πιο παραδοσιακή ιδέα της ενδογενούς αναπνοής. Επομένως, σε αυτό το μοντέλο, στο πλαίσιο της αποσύνθεσης της αυτοτροφικής και ετεροτροφικής βιομάζας, δεν παράγεται δυσκολοδιασπάσιμο οργανικό υλικό X_s . Κατά συνέπεια η διεργασία της υδρόλυσης δεν παίζει τόσο σημαντικό ρόλο. Αυτή η διαφορετική θεώρηση του ASM3 έχει σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερη ευκολία στη ρύθμισή του (Gernaey et al., 2004).

Γενικά, θα μπορούσαμε να πούμε ότι, στο Μοντέλο Ενεργού Ιλύος 3 η ροή του COD είναι περισσότερο γραμμική. Συγκεκριμένα, το δυσκολοδιασπάσιμο υπόστρωμα X_s υδρολύεται και μετατρέπεται σε ευκολοδιασπάσιμο S_s , κατόπιν το S_s αποθηκεύεται ενδοκυτταρικά με τη μορφή X_{sto} , στη συνέχεια το X_{sto} καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς οι οποίοι και αναπτύσσονται. Η ενδογενής αναπνοή που ακολουθεί έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της βιομάζας και την παραγωγή του αδρανούς σωματιδιακού οργανικού υλικού X_i . Πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα στάδια που μόλις αναφέρθηκαν, με εξαίρεση την υδρόλυση, πραγματοποιούνται παρουσία οξυγόνου, νιτρικών ή νιτροδών. Αντίστοιχη, αν και πιο σύντομη, είναι η διαδικασία για τα αυτοτροφικά βακτήρια τα οποία συνθέτουν κυτταρικό υλικό έχοντας σαν πηγή ενέργειας το αμμωνιακό άζωτο και στη συνέχεια αποσυντίθενται παράγοντας X_i .

Επιπροσθέτως το ASM3 διαφοροποιείται από το ASM1 στα εξής: i) η υδρόλυση είναι ανεξάρτητη από τον τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων και λαμβάνει χώρα με τον ίδιο ρυθμό είτε υπό αερόβιες, είτε υπό ανοξικές συνθήκες, ii) ο ρυθμός απώλειας της ετεροτροφικής

και της αυτοτροφικής βιομάζας είναι μικρότερος σε ανοξικό περιβάλλον, iii) τα δύο κλάσματα του αδρανούς σωματιδιακού υλικού δεν διαχωρίζονται ανάλογα με το αν προέρχονται από τα εισερχόμενα λύματα (X_I) ή την αποσύνθεση της βιομάζας (X_P), iv) το βιοδιασπάσιμο διαλυτό (S_{ND}) και σωματιδιακό (X_{ND}) οργανικό άζωτο δεν συμπεριλαμβάνονται στα συστατικά του μοντέλου και v) η αμμωνιοποίηση του βιοδιασπάσιμου σωματιδιακού αζώτου παραλείπεται καθώς πρόκειται για μια γρήγορη διεργασία που δεν επηρεάζει τις προβλέψεις της προσομοίωσης. Σύγκριση των δύο μοντέλων πραγματοποιείται και στο Σχήμα 2.6.



Σχήμα 2.6: Συγκριτική απεικόνιση των ροών COD των ετεροτροφικών και αυτοτροφικών μικροοργανισμών για το πρώτο και τρίτο Μοντέλο Ενεργού Ιλύος (πηγή: Henze et al., 2000).

Το ASM3 αποτελείται, λοιπόν, από 12 βιολογικές διεργασίες και 13 μεταβλητές. Αναλυτικά οι διεργασίες, αλλά και η στοιχειομετρία του μοντέλου, παρουσιάζονται στους πίνακες 2.5 και 2.6.

Πίνακας 2.5: Κινητικές των διεργασιών για το ASM3 (πηγή: Gujer et al., 1999).

j	Διεργασίες	Ρυθμοί διεργασιών ρ_j
1	Υδρόλυση	$k_H \cdot \frac{(X_S/X_H)}{K_X + (X_S/X_H)} \cdot X_H$
<i>Ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί: X_H</i>		
2	Αερόβια αποθήκευση S _s	$k_{STO} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H$
3	Ανοξική αποθήκευση S _s	$k_{STO} \cdot \eta_{NOX} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NOX}}{K_{NOX} + S_{NOX}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H$
4	Αερόβια ανάπτυξη	$\mu_H \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{(X_{STO}/X_H)}{K_{STO} + (X_{STO}/X_H)} \cdot X_H$
5	Ανοξική ανάπτυξη	$\mu_H \cdot \eta_{NOX} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NOX}}{K_{NOX} + S_{NOX}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{(X_{STO}/X_H)}{K_{STO} + (X_{STO}/X_H)} \cdot X_H$
6	$b_{H,O_2} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot X_H$	
7	Ανοξική ενδογενής αναπνοή	$b_{H,NOX} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NOX}}{K_{NOX} + S_{NOX}} \cdot X_H$
8	Αερόβια αναπνοή του X _{STO}	$b_{STO,O_2} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot X_{STO}$
9	Ανοξική αναπνοή του X _{STO}	$b_{STO,NOX} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NOX}}{K_{NOX} + S_{NOX}} \cdot X_{STO}$
<i>Αυτοτροφικοί μικροοργανισμοί: X_A</i>		
10	Αερόβια ανάπτυξη X _A	$\mu_A \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{A,O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{A,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{A,ALK} + S_{ALK}} \cdot X_A$
11	Αερόβια ενδογενής αναπνοή των X _A	$b_{A,O_2} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{A,O_2} + S_{O_2}} \cdot X_A$
12	Ανοξική ενδογενής αναπνοή των X _A	$b_{A,NOX} \cdot \frac{K_{A,O_2}}{K_{A,O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NOX}}{K_{A,NOX} + S_{NOX}} \cdot X_A$

Πίνακας 2.6: Στοιχειομετρία του ASM3 (πηγή: Gujer et al., 1999).

i →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
j ↓	S _{O₂}	S _I	S _S	S _{NH₄}	S _{N₂}	S _{NO_x}	S _{ALK}	X _I	X _S	X _H	X _{STO}	X _A	X _{SS}
1		f _{S_I}	x ₁	y ₁			z ₁		-1				-i _{X_S}
2	x ₂		-1	y ₂			z ₂				Y _{STO,O₂}		t ₂
3			-1	y ₃	-x ₃	x ₃	z ₃				Y _{STO,NO_x}		t ₃
4	x ₄			y ₄			z ₄			1	-1/Y _{H,O₂}		t ₄
5				y ₅	-x ₅	x ₅	z ₅			1	-1/Y _{H,NO_x}		t ₅
6	x ₆			y ₆			z ₆	f _{X_I}		-1			t ₆
7				y ₇	-x ₇	x ₇	z ₇	f _{X_I}		-1			t ₇
8	x ₈										-1		t ₈
9					-x ₉	x ₉	z ₉				-1		t ₉
10	x ₁₀			y ₁₀		1/Y _A	z ₁₀					1	t ₁₀
11	x ₁₁			y ₁₁			z ₁₁	f _{X_I}				-1	t ₁₁
12				y ₁₂	-x ₁₂	x ₁₂	z ₁₂	f _{X_I}				-1	t ₁₂

$$r_i = \sum_j v_{ij} \rho_j$$

Είναι προφανές ότι το ASM3 πλεονεκτεί του ASM1 σε περιπτώσεις που η αποθήκευση του ευκολοδιασπάσιμου οργανικού υλικού είναι σημαντική όπως στα βιομηχανικά λύματα (Koch et al., 2000). Παρ' όλα αυτά πρέπει να αναφέρουμε ότι, τόσο το ASM1, όσο και το ASM3, έχουν τη δυνατότητα να περιγράψουν αποτελεσματικά τη δυναμική συμπεριφορά της βιομάζας και των λυμάτων στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας.

2.3.5 Μοντέλα νιτροδοποίησης/απονιτροδοποίησης

Η μοντελοποίηση συστημάτων που προβλέπουν τη νιτροδοποίηση-απονιτροδοποίηση είναι χρήσιμη και ενδιαφέρουσα και αυτό γιατί, όπως προαναφέρθηκε, η εν λόγω διεργασία αποτελεί έναν ελκυστικό τρόπο απομάκρυνσης αζώτου με οικονομικά και περιβαλλοντικά προτερήματα. Στις μέρες μας, μοντέλα νιτροδοποίησης - απονιτροδοποίησης έχουν αναπτυχθεί, κατά κύριο λόγο, έχοντας σαν βάση αυτά της

IWA (Henze et al., 2000). Τα συγκεκριμένα μοντέλα, αποτελούν εργαλεία αξιολόγησης και βοηθούν τον σχεδιασμό, τη λειτουργία, αλλά και τη βελτιστοποίηση των συστημάτων ενεργού ιλύος.

Έτσι οι Ostace et al. (2011), προκειμένου να εξετάσουν τη μείωση κόστους σε μία μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, τροποποίησαν το πρώτο κατά σειρά μοντέλο της IWA (Henze et al., 1987) προσθέτοντας διαφορετικές εξισώσεις ανάπτυξης και αποσύνθεσης για τους AOB και διαφορετικές για τους NOB. Ακόμα διαχώρισαν τις οξειδωμένες μορφές του αζώτου σε νιτρώδη και νιτρικά. Οι εξισώσεις των διεργασιών του μοντέλου που άλλαξαν είναι οι ακόλουθες:

Ανοξική ανάπτυξη ετεροτροφικών

$$\rho_2 = \mu_H \cdot \eta_{NO_2} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_x} + S_{NO_2}} \cdot X_{BH} \quad (2.3.1)$$

$$\rho_3 = \mu_H \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_x} + S_{NO_3}} \cdot X_{BH} \quad (2.3.2)$$

Αερόβια ανάπτυξη AOB

$$\rho_5 = \mu_{NS} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \cdot X_{NS} \quad (2.3.3)$$

Αερόβια ανάπτυξη NOB

$$\rho_6 = \mu_{NB} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \cdot \frac{K_{NHI}}{K_{NHI} + S_{NH}} \cdot X_{NB} \quad (2.3.4)$$

Αποσύνθεση AOB

$$\rho_7 = b_{NS} \cdot X_{NS} \quad (2.3.5)$$

Αποσύνθεση NOB

$$\rho_8 = b_{NB} \cdot X_{NB} \quad (2.3.6)$$

Υδρόλυση παγιδευμένων οργανικών

$$\rho_{10} = k_h \cdot \frac{X_S / X_{BH}}{K_X + X_S / X_{BH}} \cdot \left[\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} + \eta_h \cdot \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \cdot \frac{S_{NO_2} + S_{NO_3}}{K_{NO_x} + S_{NO_2} + S_{NO_3}} \right] \cdot X_{BH} \quad (2.3.7)$$

Στην ίδια λογική, ο Αλέξανδρος Ανδριανόπουλος (2015), στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας «Μαθηματική προσομοίωση συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων μέσω νιτροδοποίησης – απονιτροδοποίησης», παράλλαξε το ASM1. Σκοπός του ήταν η διερεύνηση του φαινομένου της μερικής νιτροποίησης και της απονιτροδοποίησης σε αντιδραστήρα εναλλασσόμενης λειτουργίας SBR. Σημειώνεται ότι στη συγκεκριμένη εργασία προστέθηκε και ένας επιπλέον όρος στις εξισώσεις ανάπτυξης των AOB και NOB βακτηρίων για να είναι δυνατή η πρόβλεψη της αναχαίτισης των δεύτερων από την ελεύθερη αμμωνία.

Αντίστοιχες επεκτάσεις, για την περιγραφή του φαινομένου της νιτροδοποίησης - απονιτροδοποίησης, επιχειρήθηκαν και στο ASM2d (Henze et al., 1999). Συγκεκριμένα οι Marsili Libelli et al. (2001) τροποποίησαν και βαθμονόμησαν το συγκεκριμένο μοντέλο έτσι ώστε να είναι δυνατή η προσομοίωση διαδικασιών σε συστήματα εναλλασσόμενων κύκλων λειτουργίας (SBR). Οι τροποποιήσεις αφορούσαν στο διαχωρισμό της διεργασίας της νιτροποίησης σε δύο στάδια, σύμφωνα με τη σειρά οξείδωσης της αμμωνίας και των νιτροδών από τα AOB και NOB βακτήρια. Ακόμα, οι ανοξικές διεργασίες των PAO μικροοργανισμών περιλαμβάναν σαν μεταβλητή, πέρα των νιτρικών, και τα νιτρώδη. Οι αλλαγές που πραγματοποιήθηκαν στο μοντέλο εκφράζονται μέσω των παρακάτω εξισώσεων:

Νιτροποίηση

$$\mu_{N_s} \cdot \frac{S_{O_2}}{S_{O_2} + K_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{S_{NH_4} + K_{NH_4}} \cdot X_{N_s} \quad (2.3.8)$$

$$\mu_{N_b} \cdot \frac{S_{O_2}}{S_{O_2} + K_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{S_{NO_2} + K_{NO_{2ox}}} \cdot \frac{K_{NH_i}}{K_{NH_i} + S_{NH}} \cdot X_{N_b} \quad (2.3.9)$$

Απονιτροποίηση

$$\mu_H \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_S}{S_S + K_S} \cdot \frac{S_{NO_3}}{S_{NO_3} + K_{NO_3}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{S_{NO_3} + S_{NO_2}} \cdot X_{BH} \quad (2.3.10)$$

$$\mu_H \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_S}{S_S + K_S} \cdot \frac{S_{NO_2}}{S_{NO_2} + K_{NO_{2an}}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{S_{NO_3} + S_{NO_2}} \cdot X_{BH} \quad (2.3.11)$$

Αερόβια και ανοξική αποθήκευση του X_{PP}

$$\rho_{13} = q_{PP} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_{PS} + S_{PO_4}} \cdot \frac{X_{PHA} / X_{PAO}}{K_{PHA} + X_{PHA} / X_{PAO}} \cdot \frac{K_{MAX} - X_{PP} / X_{PAO}}{K_{PP} + K_{MAX} - X_{PP} / X_{PAO}} \cdot X_{PAO} \quad (2.3.12)$$

$$\rho_{14} = \rho_{13} \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{S_{NO_2} + S_{NO_3}} \quad (2.3.13)$$

$$\rho_{15} = \rho_{13} \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{S_{NO_2} + S_{NO_3}} \quad (2.3.14)$$

Αερόβια και ανοξική ανάπτυξη των X_{PAO}

$$\rho_{16} = \mu_{PAO} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \cdot \frac{X_{PHA} / X_{PAO}}{K_{PHA} + X_{PHA} / X_{PAO}} \cdot X_{PAO} \quad (2.3.15)$$

$$\rho_{17} = \rho_{16} \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{S_{NO_2} + S_{NO_3}} \quad (2.3.16)$$

$$\rho_{18} = \rho_{16} \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{S_{NO_2} + S_{NO_3}} \quad (2.3.17)$$

Στο ίδιο πνεύμα με τους Marsili Libelli et al. (2001), οι Sin et al. (2006) εξέλιξαν το ASM2d, προσθέτοντας 2 στάδια για τη νιτροποίηση και 2 για την απονιτροποίηση και επιπλέον, θεωρώντας ότι η υδρόλυση του οργανικού αζώτου είναι περιορισμένη. Παρατήρησαν ότι κάνοντας αυτές τις τροποποιήσεις στο μοντέλο, ένα σύστημα τύπου SBR θα ήταν σε θέση να προσαρμόζεται καλύτερα σε πιθανές λειτουργικές αλλαγές. Ακόμα, η σημασία της επέκτασης του μοντέλου, με την προσθήκη των νιτροδών σαν ξεχωριστή μεταβλητή, έγινε πρόδηλη από την εργασία των Guerrero et al. (2013). Παρατηρήθηκε ότι με αυτή τη μετατροπή, ήταν δυνατή η πρόβλεψη της απομάκρυνσης του αζώτου, ακόμα και σε συστήματα με χαμηλό αερισμό.

Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει ανά περιόδους για τη μοντελοποίηση συστημάτων νιτροδοποίησης - απονιτροδοποίησης με βάση το ASM3. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας προσπάθειας είναι αυτή των Kaelin et al. (2009). Ξεκινώντας από το πρωτότυπο

ASM3, διπλασίασαν τις διεργασίες των αυτοτροφικών μικροοργανισμών καθώς τους χώρισαν σε AOB και NOB. Ακόμα διπλασίασαν τις ανοξικές διεργασίες των ετεροτροφικών μικροοργανισμών προκειμένου να συμπεριλάβουν σαν ξεχωριστή μεταβλητή τα νιτρώδη. Στη πρόταση των Kaelin et al. (2009) έχει βασισθεί και η παρούσα εργασία. Πρέπει να σημειωθεί ότι ανάλογη τακτική ακολουθήθηκε και από τους Ni et al. (2008) σε μια απόπειρα βελτίωσης του ASM3. Αναλυτικά οι διεργασίες που τροποποιήθηκαν είναι οι εξής:

Ανοξική αποθήκευση του S_S

$$\rho_3 = k_{STO} \cdot \eta_{H,NO_3} \cdot \frac{K_{H,O_2inh}}{K_{H,O_2inh} + S_O} \cdot \frac{S_S}{K_{H,S_S} + S_S} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{H,NO_3} + S_{NO_3}} \cdot X_H \quad (2.3.18)$$

$$\rho_4 = k_{STO} \cdot \eta_{H,NO_2} \cdot \frac{K_{H,O_2inh}}{K_{H,O_2inh} + S_O} \cdot \frac{S_S}{K_{H,S_S} + S_S} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{H,NO_2} + S_{NO_2}} \cdot X_H \quad (2.3.19)$$

Ανοξική ανάπτυξη ετεροτροφικών

$$\rho_6 = \mu_H \cdot \eta_{H,NO_3} \cdot \frac{K_{H,O_2inh}}{K_{H,O_2inh} + S_O} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{H,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{H,ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{STO} / X_H}{K_{H,STO} + X_{STO} / X_H} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{H,NO_3} + S_{NO_3}} \cdot X_H \quad (2.3.20)$$

$$\rho_7 = \mu_H \cdot \eta_{H,NO_2} \cdot \frac{K_{H,O_2inh}}{K_{H,O_2inh} + S_O} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{H,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{H,ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{STO} / X_H}{K_{H,STO} + X_{STO} / X_H} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{H,NO_2} + S_{NO_2}} \cdot X_H \quad (2.3.21)$$

Ανοξική ενδογενής αναπνοή ετεροτροφικών

$$\rho_9 = b_{H,O_2} \cdot \eta_{H,endNO_3} \cdot \frac{K_{H,O_2inh}}{K_{H,O_2inh} + S_O} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{H,NO_3} + S_{NO_3}} \cdot X_H \quad (2.3.22)$$

$$\rho_{10} = b_{H,O_2} \cdot \eta_{H,endNO_2} \cdot \frac{K_{H,O_2inh}}{K_{H,O_2inh} + S_O} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{H,NO_2} + S_{NO_2}} \cdot X_H \quad (2.3.23)$$

Ανοξική αναπνοή του X_{STO}

$$\rho_{12} = b_{STO,O_2} \cdot \eta_{H,endNO_3} \cdot \frac{K_{H,O_2inh}}{K_{H,O_2inh} + S_O} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{H,NO_3} + S_{NO_3}} \cdot X_{STO} \quad (2.3.24)$$

$$\rho_{13} = b_{STO,O_2} \cdot \eta_{H,endNO_2} \cdot \frac{K_{H,O_2inh}}{K_{H,O_2inh} + S_O} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{H,NO_2} + S_{NO_2}} \cdot X_{STO} \quad (2.3.25)$$

Αερόβια ανάπτυξη AOB βακτηρίων

$$\rho_{14} = \mu_{AOB} \cdot \frac{S_O}{K_{AOB,O_2} + S_O} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{H,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{N,ALK} + S_{ALK}} \cdot X_{AOB} \quad (2.3.26)$$

Αερόβια ενδογενής αναπνοή AOB βακτηρίων

$$\rho_{15} = b_{AOB} \cdot \frac{S_O}{K_{H,O_2} + S_O} \cdot X_{AOB} \quad (2.3.27)$$

Ανοξική ενδογενής αναπνοή AOB βακτηρίων

$$\rho_{16} = b_{AOB} \cdot \eta_{N,end} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{H,NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{K_{H,O_2inh}}{K_{H,O_2inh} + S_O} \cdot X_{AOB} \quad (2.3.28)$$

Αερόβια ανάπτυξη NOB βακτηρίων

$$\rho_{17} = \mu_{NOB} \cdot \frac{S_O}{K_{NOB,O_2} + S_O} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{H,NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{N,ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{H,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot X_{NOB} \quad (2.3.29)$$

Αερόβια ενδογενής αναπνοή NOB βακτηρίων

$$\rho_{18} = b_{NOB} \cdot \frac{S_O}{K_{H,O_2} + S_O} \cdot X_{NOB} \quad (2.3.30)$$

Ανοξική ενδογενής αναπνοή NOB βακτηρίων

$$\rho_{19} = b_{NOB} \cdot \eta_{N,end} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{H,NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{K_{H,O_2inh}}{K_{H,O_2inh} + S_O} \cdot X_{NOB} \quad (2.3.31)$$

Ακόμα αξιόλογες προσπάθειες επέκτασης του ASM3 έχουν γίνει και από άλλους ερευνητές. Οι Iacopozzi et al. (2007), τροποποίησαν το Μοντέλο Ενεργού Ιλύος 3 και, παρουσίασαν στην εργασία τους τις εξισώσεις των κινητικών των διεργασιών και τον

στοιχειομετρικό πίνακα. Αν και η λογική που αναπτύχθηκε το μοντέλο είναι όμοια με αυτή των Kaelin et al. (2009), εντούτοις, εμφανίζονται διαφοροποιήσεις στις εξισώσεις των ανοξικών διεργασιών των ετεροτροφικών μικροοργανισμών.

Από την άλλη, οι Zhou et al. (2013), εκτός των κλασικών τροποποιήσεων, που ήδη αναφέρθηκαν, ακολούθησαν το παράδειγμα των Krishna και van Loosdrecht (1999) για την περιγραφή του συστήματος νιτροδοποίησης - απονιτροδοποίησης που εξέταζαν. Έτσι υποστήριξαν ότι, για να είναι αποτελεσματική η μαθηματική αποτύπωση του φαινομένου της εναλλασσόμενης παροχής τροφής στο σύστημα (feast/famine phase), είναι απαραίτητη η προσθήκη επιπλέον εξισώσεων στο μοντέλο, οι οποίες θα περιγράφουν την απευθείας κατανάλωση ευκολοδιασπάσιμης τροφής από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς. Υπενθυμίζεται ότι στο ASM3 θεωρείται ότι η τροφή των μικροοργανισμών εμφανίζεται μόνο με τη μορφή ενδοκυτταρικού οργανικού υλικού X_{STO} .

Παρ' ότι το τροποποιημένο ASM3 (mASM3), κατά την εφαρμογή του, δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα, έχει θεωρηθεί από κάποιους ακατάλληλο για την περιγραφή συστημάτων ενεργού ιλύος. Συγκεκριμένα υποστηρίζεται ότι ο αριθμός των παραμέτρων που πρέπει να προσδιοριστούν είναι μεγάλος, ότι το υπολογιστικό κόστος είναι ασύμφορο και τέλος ότι ορισμένες από τις διεργασίες του mASM3 μπορούν να αγνοηθούν (Balku et al., 2009; Velmurugan et al., 2010). Εναλλακτικά προτιμώνται άλλα μοντέλα, όπως το μη γραμμικό μοντέλο των «5 σταδίων» (Cruz Bournazou et al., 2012). Το μοντέλο των «5 σταδίων» χρησιμοποιήθηκε από τους Cruz Bournazou et al. το 2013, για την βελτιστοποίηση του συστήματος αερισμού σε αντιδραστήρα SBR.

2.4 Βιοπλαστικά

Το πλαστικό είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται κατά κόρον στη βιομηχανία, για την παραγωγή προϊόντων, λόγω του χαμηλού κόστους του, της ευκολίας στην κατασκευή του, της ευελιξίας στη χρήση του, της ανθεκτικότητάς του στο νερό, αλλά και του μικρού βάρους του. Προέρχεται κυρίως από πετρέλαιο ή φυσικό αέριο. Είναι προφανές ότι αποτελεί ένα πολύ ανταγωνιστικό υλικό που έχει καταφέρει σταδιακά να αντικαταστήσει τα πιο παραδοσιακά όπως το ξύλο, την πέτρα, το μέταλλο, το γυαλί, το δέρμα.

Παρ' όλα αυτά, η ευρεία χρήση του, από περιβαλλοντικής άποψης, δημιουργεί ανησυχίες καθώς αποτελεί φυσική και χημική απειλή για το έδαφος, τα υδάτινα σώματα, τα ζώα και τους ανθρώπους (Howell et al., 2012; Li et al., 2016). Οι ανησυχίες εντείνονται από το φόβο της κλιματικής αλλαγής, αλλά και από το γεγονός ότι οι τα ορυκτά καύσιμα λιγοστεύουν. Απόρροια των προαναφερθέντων είναι οι κυβερνήσεις, οι εταιρείες και οι επιστήμονες να ψάχνουν εναλλακτικές λύσεις έτσι ώστε να είναι δυνατή η αποφυγή της χρήσης του αργού πετρελαίου ή του φυσικού αερίου.

Στο πλαίσιο αυτής της προσπάθειας έχει παρατηρηθεί τα τελευταία χρόνια μια αναγέννηση των πλαστικών βιολογικής προέλευσης ή, όπως διαφορετικά ονομάζονται, των βιοπλαστικών. Με τον όρο βιοπλαστικά, αναφερόμαστε στα πλαστικά εκείνα τα οποία φτιάχνονται, μερικώς ή συνολικά, από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Πρέπει να σημειωθεί ότι το πρόθημα «βιο-» σχετίζεται με την προέλευση των πόρων και όχι με την διαχείριση των προϊόντων στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Σήμερα, τα βιοπλαστικά, κατά κύριο λόγο, παράγονται από άμυλο προερχόμενο από αραβόσιτο, ρύζι, ζαχαροκάλαμο ή πατάτες.

Είναι σημαντικό να διαχωρίσουμε τα πλαστικά βιολογικής προέλευσης από τα βιοδιασπώμενα. Βιοδιασπώμενα ονομάζονται τα πλαστικά που έχουν τη δυνατότητα να αποσυντίθενται, από βακτήρια ή άλλους ζωντανούς μικροοργανισμούς, σε νερό, διοξείδιο του άνθρακα (ή μεθάνιο) και βιομάζα. Πάρα το γεγονός ότι η πλειονότητα των βιοαποικοδομήσιμων πλαστικών είναι επί του παρόντος βιοπλαστικά, βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά μπορούν επίσης να παραχθούν από πετρέλαιο ή συνδυασμό πετρελαίου και πόρων βιολογικής προέλευσης. Επιπλέον, ορισμένα πολυμερή βιολογικής προέλευσης, όπως το πολυαιθυλένιο (PE) από βιοαιθανόλη, δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα (Shen et al., 2009; Türünç et al., 2011).

Σήμερα βιοπλαστικά μπορούμε να βρούμε σε πολλά τμήματα της αγοράς. Έχουν εφαρμογή σε διάφορους κλάδους, μεταξύ άλλων, στη γεωργία, στην κηπουρική, στην

ηλεκτρονική, στην ιατρική, στις μεταφορές, στις κατασκευές (Zinn et al., 2001; Alves et al., 2010; Reddy et al., 2013; Köhler-Hammer et al., 2016; www.european-bioplastics.org). Ακόμα βιοπλαστικά χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υφασμάτων. Κατά κύριο λόγο, όμως, βρίσκουν εφαρμογή στις συσκευασίες τροφίμων (Peelman et al., 2013). Ορισμένα βιοπολυμερή, όπως το chitosan, έχουν αντι-μικροβιακή δράση με αποτέλεσμα η αποθήκευση και η διατήρηση των τροφίμων να είναι ακόμα πιο αποτελεσματική (Dutta et al., 2009; Aider, 2010).

Όμως, στις μέρες μας, η ευρεία χρήση των βιοπλαστικών αποτελεί ένα αρκετά αμφιλεγόμενο θέμα. Αρχικά το υψηλό κόστος τους σε σχέση με τα συμβατικά πλαστικά αποτελεί ένα σημαντικό εμπόδιο σε μία πιθανή προσπάθεια αντικατάστασης των τελευταίων (Mohanty et al., 2002). Ακόμα τυχόν σημαντική αύξηση στην παραγωγή τους, σε επίπεδο συγκρίσιμο με αυτό των συμβατικών πλαστικών, μπορεί να επιδράσει αρνητικά στη διαθεσιμότητα και στη τιμή των εδώδιμων φυτών που χρησιμοποιούνται για παραγωγή βιοπλαστικών. Αυτό θα μπορούσε να έχει αρνητικό αντίκτυπο στις αναπτυσσόμενες οικονομίες και τις οικονομίες σε μεταβατικό στάδιο. (European Commission, 2013). Επιπλέον, είναι πιθανό να χαθεί η βιοποικιλότητα, μέσω μετατροπής της ακαλλιέργητης γης και των δασών σε χωράφια, αλλά και να αυξηθεί η κατανάλωση νερού και λιπασμάτων (Gironi et al., 2011; Alvarez-Chavez et al., 2012; European Commission, 2013; Mülhaupt, 2013). Επίσης η μαζική παραχώρηση των καλλιεργήσιμων εδαφών, για την ανάπτυξη πρώτων υλών, με σκοπό την παραγωγή βιοπλαστικών, πέραν του ότι στερεί το φαγητό στις φτωχότερες χώρες, οδηγεί στην αύξηση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα (λόγω των παραγόμενων πολυμερών) και επιταχύνει την υπερθέρμανση του πλανήτη (Weiss et al., 2012; Mülhaupt, 2013).

Αμφιβολίες έχουν εκφραστεί, εκτός των άλλων, και ως προς την ανωτερότητα των βιοπλαστικών έναντι των συμβατικών πλαστικών τόσο στο κομμάτι της βιωσιμότητας των παραγόμενων προϊόντων, όσο και στο κομμάτι των ιδιοτήτων των υλικών. Συγκεκριμένα, έρευνες έχουν δείξει ότι κανένα από τα βιοπλαστικά που είτε βρίσκεται ήδη στο εμπόριο, είτε είναι ακόμα σε πειραματικό στάδιο, είναι απόλυτα βιώσιμο (Alvarez-Chavez et al., 2012). Ακόμα, ερωτήματα τίθενται και ως προς τις μηχανικές ιδιότητες και τις θερμικές αντοχές των βιοπλαστικών που χρησιμοποιούνται για συσκευασίες τροφίμων (Siracusa et al., 2008; Rhim et al., 2013) και όχι μόνο (Van der Oever et al., 2016).



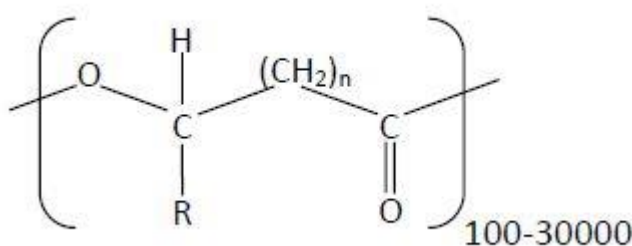
Σχήμα 2.7: Παραδείγματα προϊόντων, οι συσκευασίες των οποίων έχουν κατασκευαστεί από βιοπολυμερή (πηγή: www.european-bioplastics.org).

Κλείνοντας μπορούμε να πούμε ότι το ζήτημα των βιοπλαστικών δεν είναι απλό και πρέπει να συνυπολογιστούν πολλοί παράγοντες για την εξαγωγή ενός ασφαλούς συμπεράσματος. Από τη μία, η χρήση βιοπλαστικών οδηγεί σε χαμηλότερη κατανάλωση ορυκτών πόρων και σε μειωμένες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (Harding et al., 2007). Ακόμα η ανάπτυξη βιο-οικονομιών αποτελεί μια ιδιαίτερη ελκυστική λύση για χώρες με αυξημένες εκπομπές αερίων ρύπων όπως η Κίνα και η Ινδία (Lee, 2016). Από την άλλη, είναι πιθανό να δημιουργηθούν μία σειρά προβλημάτων όπως αυτά που αναλύθηκαν εκτενώς στις δύο προηγούμενες παραγράφους. Αναμφισβήτητα τα βιοπλαστικά είναι απαραίτητα για μία μερική ανεξαρτητοποίηση από τα ορυκτά καύσιμα. Παρ' όλα αυτά η παραγωγή τους πρέπει να συνοδεύεται από έξυπνες τεχνολογίες οι οποίες θα στοχεύουν στη μείωση του κόστους, στην βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του υλικού, στην κατανάλωση λιγότερης ενέργειας και στην έκλυση μικρότερης ποσότητας CO₂. Τα υλικά που παράγονται πρέπει να είναι βιώσιμα και να υπάρχουν επαρκείς επιλογές ανακύκλωσης (Brockhaus et al., 2016). Επίσης επιθυμητό είναι, για την παραγωγή βιοπλαστικών, να χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες παραπροϊόντα άλλων διεργασιών (Khardenavis et al., 2007; Bosco et al., 2010) και όχι βρώσιμα υλικά, για τους λόγους που προαναφέρθηκαν.

2.4.1 Πολυ-β-υδροξυαλκανοϊκά (PHAs)

Τα πολυ-β-υδροξυαλκανοϊκά (PHAs) είναι βιοδιασπώμενα πλαστικά βιολογικής προέλευσης. Πρόκειται για αλιφατικούς πολυεστέρες οι οποίοι παράγονται μέσω ζύμωσης ανανεώσιμων πρώτων υλών. Η σύνθεσή τους γίνεται από βακτήρια, με τη μορφή ενδοκυτταρικών οργανικών προϊόντων αποθήκευσης. Συγκεκριμένα τα PHAs συσσωρεύονται στο κυτταρόπλασμα των κυττάρων σε κροκοειδή σχηματισμό και χρησιμοποιούνται ως πηγή άνθρακα και ενέργειας από τα εν λόγω βακτήρια. Διαφοροποιούνται από τα υπόλοιπα βιοπλαστικά καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος και επιπλέον γιατί έχουν αντοχή στο νερό και στην υγρασία (Reis et al., 2011).

Ο γενικός χημικός τύπος των PHAs παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.8. Ανάλογα με τη τιμή που λαμβάνει το n , και την ένωση (υδρογόνο ή αλυσίδες υδρογονανθράκων) που αντιπροσωπεύει το R, προκύπτει ένα διαφορετικό πολυμερές. Τα κύρια μέλη της οικογένειας των PHAs είναι τα P(3HB), τα P(3HV), τα P(3HHx), τα P(3HO) κ.α. (Shen et al., 2009).



Σχήμα 2.8: Γενικός χημικός τύπος των PHAs (πηγή: Lee, 1996).

Το P(3HB) παρατηρείται πιο συχνά σε σχέση με τα υπόλοιπα (Anderson et al., 1990) και παράγεται όταν το n ισούται με μονάδα και το R είναι μεθύλιο (CH_3). Πρόκειται για ένα πολυμερές με ιδιαίτερα κρυσταλλική δομή και ιδιότητες που ομοιάζουν εκείνες των συμβατικών πλαστικών όπως το πολυπροπυλένιο (Harding et al., 2007). Η θερμοκρασία τήξης του είναι περίπου $173\text{-}180^\circ\text{C}$ και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης περίπου 5°C . Το βασικό μειονέκτημά του είναι ότι, λόγω της υψηλής κρυσταλλικότητάς του, είναι αρκετά εύθραυστο και άκαμπτο.

Προκειμένου να ξεπεραστούν τα μειονεκτήματα του P(3HB), οι έρευνες στράφηκαν στη σύνθεση νέων συμπολυμερών. Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι η ενσωμάτωση μονομερών με μικρές αλυσίδες, διαφορετικών από τα 3HB, όπως τα 3HV, μειώνουν τη

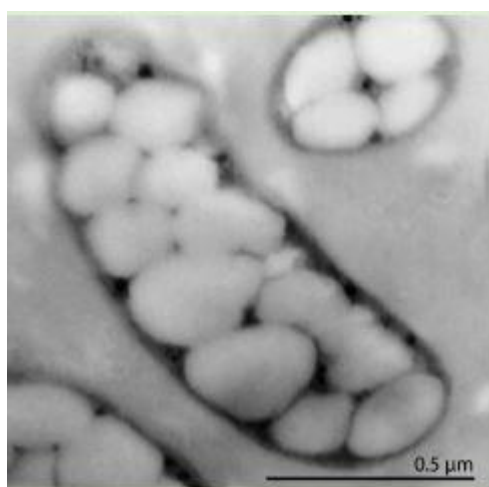
κρυσταλλικότητα των πολυμερών και βελτιώνουν τις μηχανικές τους ιδιότητες. Τα πολυμερή αυτά, σε σχέση με το P(3HB), παρουσιάζουν χαμηλότερες θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάπτωσης και κατά συνέπεια μπορούν να υποστούν επεξεργασία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (Ten et al., 2015). Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων συμπολυμερών είναι τα PHBV, τα PHBHx, τα PHBO κ.α.

2.4.2 Παραγωγή PHAs από μικτές καλλιέργειες

Αναμφισβήτητο το κόστος της παραγωγής των PHAs εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την επιλογή του υποστρώματος. Στην κατεύθυνση αυτή, πραγματοποιούνται έντονες προσπάθειες σύνθεσης PHAs από μικτές καλλιέργειες βακτηρίων (Reis et al., 2003; Salehizadeh et al., 2004; Dias et al., 2006). Αυτό γιατί τέτοιες καλλιέργειες, σε αντίθεση με τις καθарές, είναι πιθανό να επιτρέψουν τη χρήση φθηνότερων υποστρωμάτων όπως απόβλητα της γεωργικής (Khardenavis et al., 2007) ή της γαλακτοκομικής (Colombo et al., 2016) βιομηχανίας και επιπλέον φθηνότερου, όχι απαραίτητα αποστειρωμένου, εξοπλισμού για την επιτέλεση των επιμέρους διεργασιών του συστήματος.

Καθοριστικός παράγοντας για την αποτελεσματική παραγωγή των εν λόγω βιοπλαστικών είναι να ευνοηθεί η ανάπτυξη των ετεροτροφικών μικροοργανισμών που έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν PHAs. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω επιβολής δυναμικών συνθηκών τροφοδοσίας (Reis et al., 2003; Johnson et al., 2009). Συγκεκριμένα, σε σύστημα που επικρατούν αερόβιες συνθήκες, διοχετεύουμε εξωτερική πηγή άνθρακα. Οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί που έχουν την ικανότητα αποθήκευσης PHA, δεσμεύουν το οργανικό υπόστρωμα και το αποθηκεύουν στο κυτταρόπλασμά τους. Οι υπόλοιποι το καταναλώνουν απευθείας για να αναπτυχθούν και για να επιτελέσουν τις επιμέρους λειτουργίες τους. Όταν η εξωτερική πηγή άνθρακα εξαντληθεί, οι μικροοργανισμοί που έχουν αποθηκεύσει τα PHAs μπορούν να συνεχίσουν να αναπτύσσονται χρησιμοποιώντας, σαν πηγή άνθρακα και ενέργειας, την εσωτερικά αποθηκευμένη τροφή τους. Αντίθετα οι υπόλοιποι μικροοργανισμοί καταναλώνουν μέρος της κυτταρικής τους μάζας. Συμπεραίνουν λοιπόν ότι, με αυτό τον τρόπο, υπάρχει ανταγωνιστικό πλεονέκτημα για τους μικροοργανισμούς που μπορούν να αποθηκεύουν το υπόστρωμα και να το ξαναχρησιμοποιούν για ανάπτυξη. Η ανάγκη για φυσιολογική προσαρμογή (αναπλήρωση των ενδοκυτταρικών ενώσεων που απαιτούνται για ανάπτυξη), μετά από κάθε περίοδο αστίας, θεωρείται ο κύριος μηχανισμός ενεργοποίησης για την αποθήκευση PHAs από συγκεκριμένους μικροοργανισμούς (Daigger et al., 1982).

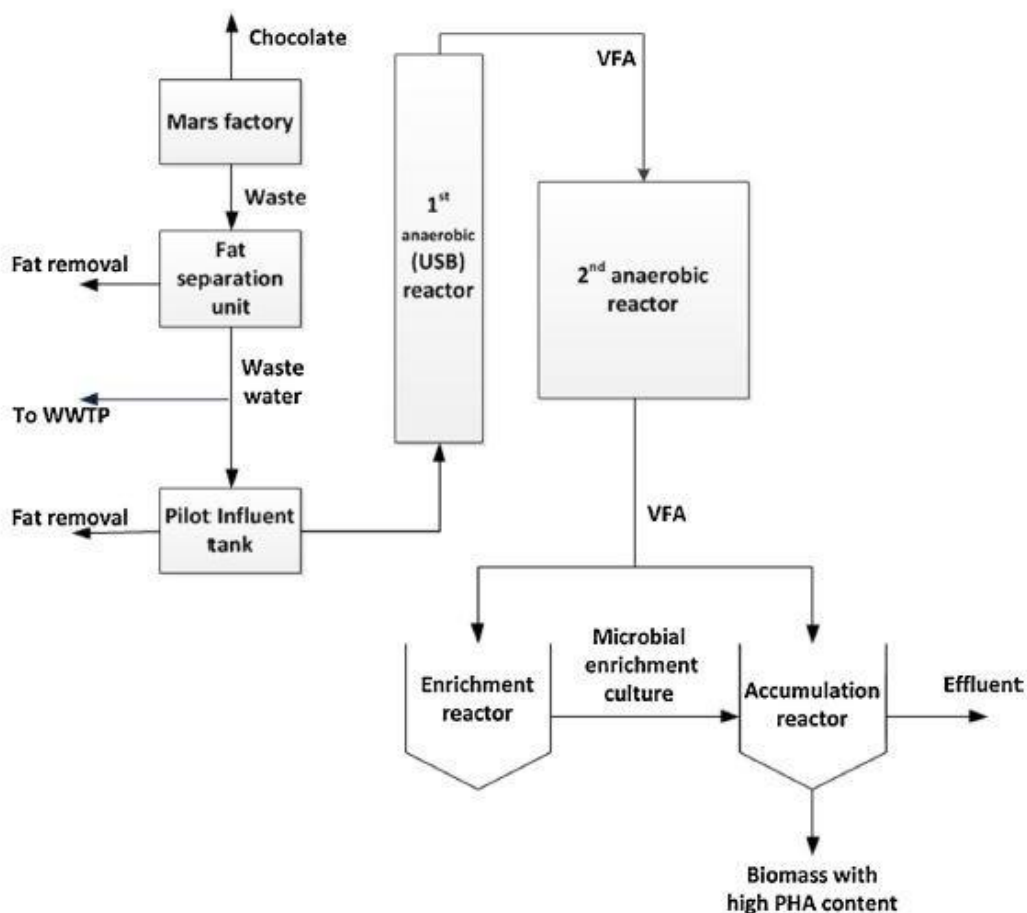
Γενικά τα στάδια που ακολουθούνται για την παραγωγή PHAs από μικτές καλλιέργειες είναι τέσσερα. Το πρώτο αφορά στη ζύμωση του υποστρώματος (π.χ. της λάσπης) για την παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs). Είναι απαραίτητο όταν το υπόστρωμα είναι φτωχό σε VFAs. Το δεύτερο έχει να κάνει με την επιλογή της βιομάζας, που έχει την ικανότητα αποθήκευσης PHAs, σύμφωνα με τη λογική που εξηγήθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Το τρίτο σχετίζεται με τη συσσώρευση των PHAs στο εσωτερικό των κυττάρων. Η διαδικασία αυτή συνήθως λαμβάνει χώρα με τροφοδότηση της βιομάζας με VFAs και ταυτόχρονη στέρηση των θρεπτικών συστατικών (άζωτο, φώσφορο). Τέλος επιτελείται η ανάκτηση των PHAs από τη βιομάζα.



Σχήμα 2.9: Βιοσυσσώρευση P(3HB) στο κυτταρόπλασμα του *R. Eutropha* (πηγή: Madkour et al., 2013).

2.4.3 Εμπειρία από τέτοια συστήματα

Αναμφισβήτητα τα PHAs έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον τόσο της ερευνητικής κοινότητας, όσο και της βιομηχανίας, καθώς προσφέρουν μία ελκυστική εναλλακτική λύση στην ευρεία χρήση των παραδοσιακών πετροχημικών πλαστικών. Έτσι τα τελευταία χρόνια γίνονται ολοένα και συχνότερα προσπάθειες παραγωγής PHAs σε συστήματα πιλοτικής κλίμακας. Σκοπός αυτών των συστημάτων είναι, μεταξύ άλλων, η αξιολόγηση της βιωσιμότητας της διεργασίας, από τεχνικής και οικονομικής σκοπιάς, σε ενδεχόμενη εφαρμογή της σε μονάδες πλήρους κλίμακας. Επιπλέον τέτοια συστήματα είναι ιδιαίτερα βοηθητικά για τον εντοπισμό τυχόν ατελειών, αστοχιών ή παραλείψεων στη διαδικασία της παραγωγής. Βέβαια σημαντική είναι και η συμβολή των συστημάτων εργαστηριακής κλίμακας.



Σχήμα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση της πιλοτικής μονάδας παραγωγής PHAs από τα λύματα του εργοστασίου της Mars (πηγή: Tamis et al., 2014a).

Αξιόλογη προσπάθεια ανάπτυξης πιλοτικής μονάδας παραγωγής PHAs έγινε, από τους Tamis et al. (2014a), στο εργοστάσιο σοκολάτας της Mars στην Ολλανδία (Σχήμα 2.10). Σύμφωνα με την εργασία τους, οι μικροοργανισμοί της οικογένειας *Plasticicumulans acidivorans*, γνωστοί για την ικανότητά τους να παράγουν PHAs, μπόρεσαν να πολλαπλασιαστούν, χρησιμοποιώντας σαν οργανικό υπόστρωμα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs). Τα VFAs παρήχθησαν ύστερα από επεξεργασία των υγρών αποβλήτων του εργοστασίου σε δύο αναερόβιους αντιδραστήρες. Συγκεντρωτικά οι επιμέρους διεργασίες που επιτελούσε η πιλοτική μονάδα ήταν: αναερόβια ζύμωση, εμπλουτισμός της μικροβιακής κοινότητας που παρήγαγε τα PHAs και τέλος συσσώρευση για μεγιστοποίηση της ποσότητας των PHAs που αποθηκεύονται στο κύτταρο. Μέσα στον αντιδραστήρα εμπλουτισμού οι μικροοργανισμοί υποβλήθηκαν σε καθεστώς δυναμικών συνθηκών τροφοδοσίας (feast-famine). Το αποτέλεσμα ήταν η παραγωγή 0.7 ± 0.05 g PHA/g VSS. Αν και εργαστηριακά έχει επιτευχθεί η παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων

PHAs, το αποτέλεσμα της μονάδας κρίνεται άκρως ικανοποιητικό. Οι διαφορές στις τιμές των PHAs μπορεί να οφείλονται στην παρουσία στερεών στο εισερχόμενο υγρό ή στην ανάπτυξη και στη συσσώρευση μικροοργανισμών που δεν αποθηκεύουν PHAs.

Ανάλογες προσπάθειες πραγματοποιήθηκαν και από τους Morgan-Sagastume et al. (2015) στη βόρεια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων των Βρυξελλών. Οι κύριες διεργασίες του πιλοτικού συστήματος αφορούσαν στην ζύμωση της παχυμένης λάσπης του βιολογικού καθαρισμού για την παραγωγή ενός προϊόντος πλούσιο σε VFAs, στην ανάπτυξη βιομάζας με αυξημένη ικανότητα αποθήκευσης PHAs και τέλος στην συσσώρευση των PHAs που αποθηκεύονται ενδοκυτταρικά. Ομοίως με το σύστημα των Tamis et al., για να είναι αποτελεσματική η ανάπτυξη και η επιλογή των «αποθηκευτικών» βακτηρίων, ήταν απαραίτητη η υποβολή τους σε δυναμικές συνθήκες τροφοδοσίας. Ακόμα πρέπει να σημειωθεί ότι, κατά τη διάρκεια της σύνθεσης των μικροοργανισμών, παρατηρήθηκε απομάκρυνση οργανικού άνθρακα και θρεπτικών (αζώτου, φωσφόρου) από το σύστημα. Αυτή η απομάκρυνση βέβαια, σύμφωνα με τα όρια εξόδου των ΕΕΛ, δεν ήταν επαρκής. Τελικά η ποσότητα PHAs που παράχθηκε από την πιλοτική μονάδα έφτασε μέχρι τα 0.4 g PHA/g VSS. Η βελτιστοποίηση της διεργασίας της συσσώρευσης μπορεί να επιτευχθεί με περαιτέρω έρευνα των υποστρωμάτων που χρησιμοποιούνται αλλά και των επιπέδων των θρεπτικών που περιέχουν.

Στην ίδια λογική οι Jia et al. (2014) έστησαν πιλοτική μονάδα παραγωγής PHAs στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της πόλης Βούξι στην Κίνα. Η μονάδα περιείχε έναν αναερόβιο αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας, για την παραγωγή VFAs από την περίσσεια λάσπης του βιολογικού καθαρισμού, ένα κεραμικό σύστημα μεμβρανών για την απόκτηση υγρού ζύμωσης υψηλής ποιότητας, και ένα βιοαντιδραστήρα εναλλασσόμενων κύκλων λειτουργίας για την επιλογή της ετεροτροφικής βιομάζας που αποθηκεύει τα PHAs. Για την επιλογή της βιομάζας, ο βιοαντιδραστήρας λειτουργούσε σε καθεστώς feast-famine. Τελικά το πιλοτικό σύστημα κατάφερε να παράγει 0.17 g PHA/g COD που καταναλώθηκαν.

Ακόμα κατασκευή πιλοτικής μονάδας παραγωγής PHAs επιχειρήθηκε από τους Chakravarty et al. (2010). Οι βασικές διεργασίες που λάμβαναν χώρα στη μονάδα αφορούσαν στην παραγωγή VFAs από γαλακτοκομικά λύματα, στην παραγωγή ενεργού ιλύος, στη σύνθεση και στην επιλογή των μικροοργανισμών που μπορούν να αποθηκεύουν PHAs και τέλος στην συσσώρευση των PHAs μέσα στο κύτταρο. Το σύστημα πέρα από την παραγωγή PHAs επιτελούσε και βιολογική επεξεργασία των

γαλακτοκομικών αποβλήτων με αποτέλεσμα στο τέλος της διεργασίας να είναι δυνατή η ασφαλής απόρριψη τους. Η μέγιστη παραγωγή PHAs συναρτήσεως του COD που καταναλώθηκε ήταν ίση με 0.25 kg PHA/kg COD το οποίο μεταφράζεται σε 0.4-0.5 g PHA/g VSS.

Από την άλλη οι Anterrieu et al. (2014) ερεύνησαν την παραγωγή PHAs με παράλληλη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων ενός εργοστασίου ζαχαρότευτλων στην Ολλανδία. Σε αυτή την περίπτωση το απαιτούμενο υπόστρωμα, για την ανάπτυξη της μικτής μικροβιακής καλλιέργειας που μπορεί να αποθηκεύει PHAs, προήλθε από τα λύματα του εν λόγω εργοστασίου. Η ενεργός ιλύ που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες της έρευνας παράχθηκε σε βιομηχανία τροφίμων στη Σουηδία. Εν τέλει η μέγιστη ποσότητα PHA που παράχθηκε από το πιλοτικό σύστημα ήταν 0.6 g PHA/g VSS.

Σε εργαστηριακή κλίμακα ενδιαφέρον παρουσιάζει η εργασία των Frison et al. (2015). Στη συγκεκριμένη εργασία συνδυάστηκε η επεξεργασία στραγγιδίων, μέσω νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης, με την επιλογή των μικροοργανισμών που έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν PHAs. Τα απαραίτητα VFAs παρήχθησαν υστερά από ζύμωση της παχυμένης πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας λάσπης, μονάδας επεξεργασίας λυμάτων στο Τρεβίζο της Ιταλίας. Οι διεργασίες, της επιλογής των μικροοργανισμών και της επεξεργασίας των στραγγιδίων, έλαβαν χώρα σε αντιδραστήρα τύπου SBR, σε αερόβιο και ανοξικό περιβάλλον, με επιβολή δυναμικών συνθηκών τροφοδοσίας. Ακολούθησε η συσσώρευση των PHAs στο εσωτερικό των κυττάρων των μικροοργανισμών και εν συνεχεία η ανάκτησή τους. Τελικά το σύστημα κατάφερε να παράγει 0.35 g PHA/g VSS και να απομακρύνει το συνολικό αζώτο κατά περίπου 80%.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι τα προαναφερθέντα πιλοτικά και εργαστηριακά συστήματα παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες μεταξύ τους. Οι τρεις κύριες διεργασίες που επιτελούνται στην πλειοψηφία των μονάδων είναι: η ζύμωση του υποστρώματος για την παραγωγή VFAs, η επιλογή της βιομάζας που αποθηκεύει PHAs με επιβολή δυναμικών συνθηκών τροφοδοσίας (feast-famine) και τέλος η συσσώρευση των PHAs στο εσωτερικό των κυττάρων των μικροοργανισμών. Ακόμα παρατηρούμε ότι κοινός τόπος όλων είναι η χρήση μικτών καλλιεργειών και υποστρωμάτων που αποτελούν παραπροϊόντα άλλων διεργασιών.

3 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΟΜΟΙΩΜΑΤΟΣ

Η ανάπτυξη του μαθηματικού ομοιώματος της παρούσας εργασίας βασίσθηκε στο Μοντέλο Ενεργού Ιλύος 3. Το μοντέλο αυτό επιλέχθηκε γιατί, αφ' ενός προβλεπει την αποθήκευση της ευκολοδιασπάσιμης τροφής, από τα ετεροτροφικά βακτήρια, με την μορφή οργανικών πολυμερών και αφ' ετέρου, περιλαμβάνει τις κατάλληλες εξισώσεις έτσι ώστε να είναι δυνατή η περιγραφή της απομάκρυνσης οργανικού άνθρακα και αζώτου από το σύστημα.

Παρ' όλα αυτά, για να είναι εφικτή η διερεύνηση της νιτροδοποίησης και της απονιτροδοποίησης, το εν λόγω μοντέλο έπρεπε να υποστεί τροποποιήσεις. Οι τροποποιήσεις αυτές αφορούσαν στο διαχωρισμό των οξειδωμένων μορφών του αζώτου σε νιτρώδη και νιτρικά και ακόμα της αυτοτροφικής βιομάζας σε AOB και NOB βακτήρια. Με αυτόν τον τρόπο ήταν δυνατή η ανάπτυξη των βακτηρίων που οξειδώνουν την αμμωνία (AOB) και η παράλληλη αναχαίτιση των βακτηρίων που οξειδώνουν τα νιτρώδη (NOB).

Για τη μοντελοποίηση των διεργασιών κατασκευάστηκε κώδικας σε γλώσσα Matlab. Οι συγκεντρώσεις των συστατικών, κάθε χρονική στιγμή του πειράματος, υπολογίσθηκαν με την μέθοδο των προς τα εμπρός πεπερασμένων διαφορών.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο προσδιορίζονται και επεξηγούνται οι μεταβλητές, αλλά και οι διεργασίες του μοντέλου. Στη συνέχεια αναλύεται η στοιχειομετρία του και τέλος περιγράφεται η λειτουργία του SBR που περικλείει εν πολλοίς και τη λογική πίσω από την κατάστροψη του κώδικα.

3.1 Προσδιορισμός των μεταβλητών του μοντέλου

Οι μεταβλητές του μοντέλου διακρίνονται σε διαλυτές και σωματιδιακές και συμβολίζονται με S και X αντίστοιχα. Τα σωματιδιακά συστατικά ενσωματώνονται στις βιοκροκίδες της ενεργού ιλύος και, εν μέρει, απομακρύνονται από το σύστημα με την περίσσεια λάσπης. Τα διαλυτά, αντίθετα, βρίσκονται στο υπερκείμενο υγρό, το οποίο υπερχειλίζεται και, εν συνεχεία, οδηγείται προς περαιτέρω επεξεργασία ή διάθεση σε επιλεγμένο αποδέκτη (θάλασσα, λίμνη, υδατόρευμα ή έδαφος).

Σε σχέση με το κλασικό Μοντέλο Ενεργού Ιλύος 3 (ASM3) παρατηρούνται δύο διαφοροποιήσεις. Πρώτον η μεταβλητή S_{NOX} χωρίζεται σε S_{NO2} και S_{NO3} . Δεύτερον η αυτοτροφική βιομάζα X_A υποδιαιρείται στα AOB και NOB βακτήρια, δηλαδή σε X_{AOB} και X_{NOB} .

Καθοριστικός παράγοντας για την ανάπτυξη του μοντέλου είναι η ύπαρξη ενός συμβατού τρόπου μέτρησης της συγκέντρωσης της οργανικής ουσίας. Στις μέρες μας, οι επικρατέστερες μέθοδοι μέτρησης του οργανικού φορτίου είναι το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), ο συνολικός οργανικός άνθρακας (TOC) και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD). Η μέτρηση του COD προτιμάται έναντι των υπολοίπων μεθόδων καθώς καθιστά δυνατή τη διασύνδεση μεταξύ του χρησιμοποιούμενου οξυγόνου και των ισοδύναμων ηλεκτρονίων της οργανικής τροφής των μικροοργανισμών. Έτσι, στο μοντέλο μας, οι συγκεντρώσεις των οργανικών ενώσεων εκφράζονται σε όρους COD.

Οι τιμές που λαμβάνουν οι μεταβλητές, κατά τη διάρκεια του πειράματος, αποτελούν ένδειξη της επιτυχημένης, ή μη, λειτουργίας του συστήματος. Ο ακριβής τρόπος υπολογισμού τους, παρουσιάζεται αναλυτικά σε επόμενη ενότητα.

Διαλυμένα συστατικά

S_{O2} : Διαλυμένο οξυγόνο (O_2). Η παράμετρος S_{O2} εκφράζει τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (DO) μέσα στον αντιδραστήρα. Ο υπολογισμός της προκύπτει από το άθροισμα της ποσότητας οξυγόνου που παρέχεται στο σύστημα και της αντίστοιχης ποσότητας που απαιτείται για την υλοποίηση των βιολογικών διεργασιών. Στο μοντέλο,

όμως, προβλέπεται μόνο η ποσότητα του DO που είναι απαραίτητη για την εκπλήρωση των μεταβολικών αναγκών των βακτηρίων. Συνεπώς κρίνεται αναγκαία η ανάπτυξη κινητικών εξισώσεων που θα περιγράφουν την παροχή του διαλυμένου οξυγόνου στο σύστημα μέσω αερισμού. Οξυγόνο καταναλώνεται από ετεροτροφικούς και αυτοτροφικούς μικροοργανισμούς τόσο κατά την αερόβια ανάπτυξη τους, όσο και κατά την αερόβια ενδογενή αναπνοή τους. Ακόμα χρήση οξυγόνου γίνεται στο πλαίσιο της αερόβιας αποθήκευσης του εύκολα-διασπάσιμου συστατικού S_s και της αερόβιας αναπνοής του προϊόντος αποθήκευσης X_{STO} . Αντίθετα, δεν υπάρχει κατανάλωση οξυγόνου όταν ο τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι τα νιτρώδη ή τα νιτρικά.

S_i : Διαλυτό αδρανές οργανικό υλικό (COD). Τα υλικά αυτά θεωρείται ότι είναι βιολογικά αδρανή και επομένως δεν μπορεί να μειωθεί η συγκέντρωσή τους κατά τη διάρκεια οποιασδήποτε βιολογικής διεργασίας. Στο συγκεκριμένο σύστημα επεξεργασίας, κατά κύριο λόγο, εισέρχονται μαζί με τα στραγγίδια και τον πρόσθετο άνθρακα καθώς αποτελούν τμήμα τους. Εκτός αυτού, αντίθετα με τα όσα ισχύουν στο ASM1, είναι πιθανό να παραχθούν στο πλαίσιο της υδρόλυσης του σωματιδιακού υποστρώματος X_s . Έτσι η ποσότητα της μη-βιοδιασπάσιμης διαλυμένης οργανικής ύλης στο εξερχόμενο υγρό, μπορεί να ξεπεράσει την αντίστοιχη ποσότητα στο εισερχόμενο. Όμως, πρέπει να σημειωθεί ότι, στη συγκεκριμένη εργασία δεν προβλέπεται η παραγωγή S_i από την υδρόλυση του X_s . Κατά συνέπεια η συγκέντρωσή του παραμένει σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Παρ' όλα αυτά, συμπεριλαμβάνεται στο μοντέλο έτσι ώστε να είναι πιο ολοκληρωμένη η περιγραφή της διεργασίας αλλά και γιατί συνεισφέρει στο COD της εκροής.

S_s : Εύκολα βιοδιασπάσιμο οργανικό υπόστρωμα (COD). Το εύκολα βιοδιασπάσιμο κλάσμα του COD θεωρείται ότι είναι διαλυτό και αποτελείται από χημικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους. Οι ενώσεις αυτές, μπορούν γρήγορα να δεσμευτούν από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς. Δηλαδή, κάτω από αερόβιες ή ανοξικές συνθήκες, μπορούν να μεταφερθούν στο εσωτερικό των κυττάρων τους και να μετατραπούν σε προϊόντα αποθήκευσης X_{STO} . Παράγονται λόγω της υδρόλυσης του αργά βιοδιασπώμενου υποστρώματος X_s . Χαρακτηριστικά παραδείγματα εύκολα βιοδιασπάσιμων ενώσεων στα λύματα είναι οι αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη), τα πτητικά λιπαρά οξέα, η γλυκόζη και άλλοι μονοσακχαρίτες. Υπενθυμίζεται ότι στο ASM1 το S_s μπορεί κατευθείαν να καταναλωθεί από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς χωρίς να είναι απαραίτητο να μετατραπεί πρώτα σε X_{STO} .

S_{NH4}: Αμμωνιακό άζωτο (N). Στα υδατικά διαλύματα, το αμμωνιακό άζωτο εμφανίζεται είτε ως ιόν αμμωνιακού αζώτου (NH₄⁺-N), είτε σαν αμμωνία σε αέρια μορφή (NH₃-N). Το αν θα κυριαρχήσει η ιονισμένη ή μη ιονισμένη μορφή εξαρτάται από την τιμή του pH του διαλύματος. Κοντά στην ουδετερότητα υπερισχύει το ιόν αμμωνιακού αζώτου (Metcalf & Eddy, 2003). Κατά συνέπεια στα αστικά λύματα, που το pH συνήθως είναι περίπου ίσο με 7 και δεν υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις στην τιμή του, η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου ταυτίζεται με την συγκέντρωση του ιόντος αμμωνιακού αζώτου. Το ποσοστό του αμμωνιακού αζώτου στα στραγγίδια είναι πολύ υψηλό, για τους λόγους που εξηγήθηκαν, και φτάνει μέχρι και το 90-95% του συνολικού αζώτου. Το υπόλοιπο 5-10% αποτελείται από νιτρώδη και νιτρικά. Στο μοντέλο το αμμωνιακό άζωτο καταναλώνεται κατά την ανάπτυξη της ετεροτροφικής και αυτοτροφικής βιομάζας, υπό αερόβιες ή ανοξικές συνθήκες, καθώς αποτελεί ένα από τα βασικά θρεπτικά συστατικά απαραίτητα για την σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού. Η κύρια όμως απομάκρυνση του λαμβάνει χώρα κατά τη διαδικασία της νιτρωδοποίησης όπου, εκτός από θρεπτικό συστατικό, χρησιμοποιείται και σαν πηγή ενέργειας από τα AOB βακτήρια. Αμμωνιακό άζωτο παράγεται στο σύστημα κατά την υδρόλυση του σωματιδιακού υποστρώματος X_S και την αποθήκευση του διαλυτού υποστρώματος S_S, αλλά κυρίως κατά την αερόβια και ανοξική ενδογενή αναπνοή της βιομάζας.

S_{N2}: Αέριο άζωτο (N). Το αέριο άζωτο N₂ θεωρείται ότι είναι το μοναδικό προϊόν της απονιτρωδοποίησης και άρα η συγκέντρωσή του μας δείχνει την ποσότητα του αζώτου που απομακρύνθηκε από το σύστημα. Στο μοντέλο παράγεται κατά την ανοξική αποθήκευση του ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος S_S, την ανοξική ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας X_H, την ανοξική ενδογενή αναπνοή ετεροτροφικής και αυτοτροφικής βιομάζας και τέλος την ανοξική αναπνοή του X_{STO}. Σε όλες τις προαναφερθείσες διεργασίες ο τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι τα νιτρώδη.

S_{NO2}: Νιτρώδες άζωτο (N). Τα νιτρώδη αποτελούν ενδιάμεσο προϊόν της διεργασίας της νιτροποίησης κατά την οποία το αμμωνιακό άζωτο οξειδώνεται σε νιτρικά από αερόβια αυτοτροφικά βακτήρια. Εισάγονται σαν ξεχωριστή μεταβλητή στο μοντέλο μας (σε αντίθεση με το κλασσικό ASM3 που χρησιμοποιεί τη μεταβλητή S_{NOX} για νιτρώδη και νιτρικά μαζί) έτσι ώστε να είναι δυνατή η περιγραφή της νιτρωδοποίησης και της απονιτρωδοποίησης. Στη δεύτερη διεργασία, μάλιστα, αποτελούν τους τελικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων και ανάγονται σε αέριο άζωτο. Γενικά, σαν ένωση, τα νιτρώδη είναι σχετικά ασταθή και ανάγονται εύκολα σε νιτρικά με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή του να είναι μικρή στα επεξεργασμένα λύματα και το υδάτινο περιβάλλον. Παρ' ότι

συνήθως αναμένεται να έχει μικρές συγκεντρώσεις, συνίσταται η παρακολούθησή του καθώς είναι ιδιαίτερα τοξικό για τα ψάρια και άλλα υδρόβια είδη.

SN₀₃: Νιτρικό άζωτο (N). Τα νιτρικά παράγονται από την οξείδωση των νιτρωδών κατά το δεύτερο στάδιο της νιτροποίησης. Αποτελούν την πιο οξειδωμένη μορφή αζώτου που απαντάται στα λύματα. Στην παρούσα εργασία είναι επιθυμητή η αποφυγή αυτού του δεύτερου σταδίου καθώς η απομάκρυνση του αζώτου πραγματοποιείται μέσω απονιτρωδοποίησης. Για το σκοπό αυτό γίνεται προσπάθεια αναχαίτισης των NOB βακτηρίων, που είναι υπεύθυνα για την μετατροπή των νιτρωδών σε νιτρικά, μέσω διοχέτευσης ελεύθερης αμμωνίας. Αναμένονται λοιπόν χαμηλές συγκεντρώσεις νιτρικών στο συγκεκριμένο σύστημα. Γενικά, όμως, σε συστήματα που εφαρμόζεται νιτροποίηση-απονιτροποίηση, η συγκέντρωση τους στο εξερχόμενο υγρό κυμαίνεται από 15 έως 20 mg/l.

S_{ALK}: Αλκαλικότητα των λυμάτων. Γενικά, αλκαλικότητα ονομάζεται η ικανότητα ενός υδατικού διαλύματος να εξουδετερώνει οξέα. Συνήθως μετράται ως ισοδύναμη συγκέντρωση ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃). Στα λύματα είναι σημαντικό να επαρκεί η ποσότητα της αλκαλικότητας. Σε αντίθετη περίπτωση, είναι πιθανό να υπάρχει αδυναμία ουδετεροποίησης των οξέων που παράγονται, από ορισμένες διεργασίες, και κατά συνέπεια να μειωθεί το pH του συστήματος. Παράδειγμα τέτοιας διεργασίας είναι η νιτροποίηση. Κατά τη διάρκεια της νιτροποίησης, ελευθερώνονται ιόντα υδρογόνου και συνεπώς πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα μεγάλο ποσό αλκαλικότητας έτσι ώστε να μη μειωθεί το pH και αναχαιτιστεί η διεργασία. Σημειώνεται ότι τα νιτροποιητικά βακτήρια αδρανοποιούνται πλήρως για τιμές του pH κάτω του 6 και πάνω του 10. Από την άλλη, η απονιτροποίηση προσδίδει αλκαλικότητα στο σύστημα.

Σωματιδιακά συστατικά

X₁: Σωματιδιακό αδρανές οργανικό υλικό (COD). Ο όρος X₁ αντιπροσωπεύει τη σωματιδιακή μορφή των βιολογικά αδρανών ουσιών που είναι πιθανό να βρίσκονται στο εισερχόμενο υγρό. Παρ' ότι τα οργανικά αυτά στοιχεία δεν μεταβολίζονται από τους οργανισμούς (και κατά συνέπεια δεν μειώνεται η συγκέντρωσή τους), παρατηρείται παραγωγή X₁ στο πλαίσιο της ενδογενούς αναπνοής της ετεροτροφικής και της αυτοτροφικής βιομάζας, υπό αερόβιες ή ανοξικές συνθήκες. Στο ASM1, αντίθετα, δεν προβλέπεται συμμετοχή του X₁ σε καμία διεργασία μετατροπής.

X_s: Δύσκολα βιοδιασπάσιμο οργανικό υπόστρωμα (COD). Η αργά βιοδιασπάσιμη τροφή X_s αποτελείται από διαλυτές, κολλοειδείς και σωματιδιακές χημικές ενώσεις

υψηλού μοριακού βάρους. Κοινό χαρακτηριστικό των ενώσεων αυτών είναι ότι, λόγω του μεγάλου μεγέθους και της πολύπλοκης δομής τους, δεν μπορούν κατευθείαν να καταναλωθούν από τους μικροοργανισμούς και συνεπώς πρέπει πρώτα να υποστούν εξωκυτταρική υδρόλυση. Τα προϊόντα της υδρόλυσης, που είναι χημικά όμοια με τις εύκολα-διασπάσιμες ενώσεις, μπορούν στη συνέχεια να μεταβολιστούν από τους μικροοργανισμούς. Στα προϊόντα της υδρόλυσης του X_s , εκτός από το εύκολα-βιοδιασπάσιμο συστατικό S_s , περιλαμβάνονται και τα διαλυτά αδρανή οργανικά υλικά S_i . Συγκρίνοντας τα μοντέλα ASM1 και ASM3 βλέπουμε ότι υπάρχει διαφορετική προσέγγιση σχετικά με την προέλευση του X_s . Συγκεκριμένα στο ASM3 όλη η δύσκολα-διασπάσιμη τροφή προέρχεται από το εισερχόμενο υγρό, ενώ στο ASM1 ένα μεγάλο μέρος του X_s παράγεται κατά τις διεργασίες αποσύνθεσης των μικροοργανισμών.

X_H : Ετεροτροφική βιομάζα (COD). Οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν μία ή περισσότερες οργανικές ενώσεις, ως πηγή άνθρακα και ενέργειας (χημειοργανότροφοι), προκειμένου να αναπτυχθούν σε αερόβιο ή ανοξικό περιβάλλον. Η φθορά τους πραγματοποιείται μέσω της ενδογενούς αναπνοής σε παρουσία ή μη οξυγόνου. Είναι υπεύθυνοι για την εξωκυτταρική υδρόλυση του δύσκολα-βιοδιασπάσιμου υποστρώματος X_s , η οποία και αποτελεί τη μοναδική τους αναερόβια δραστηριότητα. Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι, στο ASM3 οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν σαν πηγή άνθρακα και ενέργειας το X_{STO} , ενώ στο ASM1 το S_s .

X_{STO} : Προϊόν ενδοκυτταρικής αποθήκευσης των ετεροτροφικών μικροοργανισμών (COD). Συγκεκριμένοι τύποι οργανισμών έχουν την ικανότητα να παράγουν ενώσεις, οι οποίες μπορούν να αποθηκευτούν στο εσωτερικό των κυττάρων τους. Στη συνέχεια, οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται από τους προαναφερθέντες μικροοργανισμούς, σαν πηγή άνθρακα και ενέργειας, κατά τις διεργασίες της ανάπτυξης. Η φθορά τους πραγματοποιείται τόσο υπό αερόβιο όσο και υπό ανοξικό καθεστώς. Όπως γίνεται κατανοητό, η παρουσία του X_{STO} είναι άμεσα συνυφασμένη με αυτή του X_H . Στο μοντέλο, όμως, γίνεται η θεώρηση ότι το X_{STO} δεν περιλαμβάνεται στη μάζα του X_H . Στην παρούσα εργασία, η χημική σύσταση του προϊόντος ενδοκυτταρικής αποθήκευσης των βακτηρίων θεωρείται ότι είναι αυτή των πολυ-β-υδροξυαλκανοϊκών (PHAs).

X_{AOB} : Αυτοτροφικά βακτήρια που οξειδώνουν το αμμωνιακό άζωτο (COD). AOB (Ammonium Oxidizing Bacteria) ονομάζονται τα αυτοτροφικά βακτήρια που είναι υπεύθυνα για το πρώτο στάδιο της νιτροποίησης (ή αλλιώς νιτροδοποίηση), δηλαδή για την οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη. Οι οργανισμοί αυτοί είναι

απαραίτητα αερόβιοι και χημειολιθότροφοι που σημαίνει ότι χρησιμοποιούν ανόργανες ενώσεις, ως πηγή ενέργειας, και διοξείδιο του άνθρακα, ως πηγή άνθρακα, προκειμένου να επιτελέσουν τις διεργασίες ανάπτυξής τους, παρουσία οξυγόνου. Αντίθετα, η φθορά τους γίνεται σε αερόβιες, αλλά και σε ανοξικές συνθήκες. Κατά κύριο λόγο προέρχονται από το γένος *Nitrosomonas*.

Χ_{NOB}: Αυτοτροφικά βακτήρια που οξειδώνουν τα νιτρώδη (COD). Η μεταβλητή Χ_{NOB} του μοντέλου αναφέρεται στην αυτοτροφική βιομάζα που εμπλέκεται στο δεύτερο στάδιο της νιτροποίησης, δηλαδή στην οξείδωση των νιτρωδών σε νιτρικά. Τα NOB (Nitrite Oxidizing Bacteria) βακτήρια, όπως και τα AOB, είναι αερόβια και χημειολιθοτροφικά και ακόμα η φθορά τους πραγματοποιείται τόσο υπό αερόβιες όσο και υπό ανοξικές συνθήκες. Σχετικά με την προέλευσή τους, η πλειοψηφία των NOB βακτηρίων, είναι από το γένος *Nitrospira* και όχι *Nitrobacter* όπως για χρόνια θεωρούνταν.

Χ_{SS}: Ολικά αιωρούμενα στερεά (SS). Πρόκειται για το σύνολο των αιωρούμενων στερεών που βρίσκονται στο ανάμικτο υγρό του συστήματος. Περιλαμβάνει, μεταξύ άλλων, αυτοτροφικούς και ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, αδρανή και δυσκολοδιασπάσιμα οργανικά υλικά και τέλος τα προϊόντα ενδοκυτταρικής αποθήκευσης δηλαδή, στην περίπτωσή μας, τα PHAs. Ο υπολογισμός τους απαιτεί προσοχή καθώς, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες οργανικές σωματιδιακές μεταβλητές του μοντέλου, τα TSS (Total Suspended Solids) εκφράζονται σε όρους SS. Πρέπει να σημειωθεί ότι στο σύστημά μας έχουμε θεωρήσει μηδενική είσοδο ανόργανων στερεών και κατά συνέπεια η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) συμπίπτει με αυτή των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS).

3.2 Προσδιορισμός των διεργασιών του μοντέλου

Οι βασικές διεργασίες του μοντέλου σχετίζονται με την υδρόλυση του δύσκολα-διασπάσιμου υποστρώματος, την ανάπτυξη και την απώλεια της ετεροτροφικής και αυτοτροφικής βιομάζας και τέλος την αποθήκευση και ενδογενή αναπνοή του ενδοκυτταρικού οργανικού υλικού των ετεροτροφικών βακτηρίων. Οι προαναφερθείσες διεργασίες, με εξαίρεση την υδρόλυση, λαμβάνουν χώρα τόσο σε αερόβιο όσο και σε ανοξικό περιβάλλον. Σημειώνεται ότι, στην παρούσα εργασία, είναι επιθυμητό να μην επιτελούνται οι διεργασίες όταν ο τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι τα νιτρικά.

Οι εξισώσεις του ASM3 τροποποιούνται για να είναι δυνατή η εξέταση του φαινομένου της μερικής νιτροποίησης. Στο ASM3, κατά τη διάρκεια των ανοξικών διεργασιών, ο τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι μόνο τα νιτρικά. Στην απονιτροδοποίηση όμως, που πραγματοποιείται στο σύστημά μας, τα νιτρώδη ανάγονται σε αέριο άζωτο. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι πρέπει να συμπεριληφθούν διεργασίες όπου ο δέκτης ηλεκτρονίων θα είναι τα νιτρώδη. Ακόμα, δεδομένου ότι η αυτοτροφική βιομάζα χωρίστηκε σε AOB και NOB βακτήρια, είναι απαραίτητη η κατάστρωση διαφορετικών εξισώσεων για τη δράση των δύο αυτών ειδών.

Οι εξισώσεις των κινητικών των διεργασιών, στο σύνολό τους, είναι δομημένες με τον ίδιο τρόπο. Αποτελούνται από συναρτήσεις «διακόπτες», για τα διαλυτά συστατικά του συστήματος, τύπου Monod (Monod, 1942) ή της μορφής $S/(K+S)$. Ο όρος S εκφράζει τη συγκέντρωση του εκάστοτε συστατικού, ενώ το K είναι μία σταθερά κορεσμού. Η συγκεκριμένη μορφή επιλέχθηκε, κατά κύριο λόγο, επειδή προσφέρει μαθηματική ευκολία. Έτσι παρατηρούμε ότι, όταν η συγκέντρωση S τείνει στο μηδέν, η βιολογική δραστηριότητα σταματάει. Σε περιπτώσεις που η υψηλή συγκέντρωση ενός συστατικού αναχαιτίζει τη διεργασία (πχ υψηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου στην ανοξική αναπνοή) η μαθηματική έκφραση είναι της μορφής $K/(K+S)$. Ακόμα συναρτήσεις «διακόπτες» εμφανίζονται στο μοντέλο και για τις σωματιδιακές ενώσεις X_S/X_H και X_{STO}/X_H .

Οι διεργασίες του τροποποιημένου ASM3 και οι κινητικές τους είναι οι ακόλουθες:

Υδρόλυση

Ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία το δύσκολα-διασπάσιμο σωματιδιακό υπόστρωμα, που εισέρχεται με τα λύματα, μετατρέπεται σε εύκολα-διασπάσιμο ή και αδρανές διαλυτό οργανικό υλικό. Με άλλα λόγια, πρόκειται για τη μετατροπή χημικών ενώσεων, υψηλού μοριακού βάρους, σε απλούστερες με τη βοήθεια εξωκυτταρικών

ενζύμων. Οι εύκολα βιοδιασπάσιμες αυτές ουσίες, σε αντίθεση με τις δύσκολα-διασπάσιμες, μπορούν να διαπεράσουν την κυτταρική μεμβράνη των ετεροτροφικών μικροοργανισμών και να αποθηκευτούν με τη μορφή X_{STO} . Θεωρείται ότι είναι μία διεργασία που λαμβάνει χώρα απουσία τελικών αποδεκτών ηλεκτρονίων. Ακόμα στο πλαίσιο της υδρόλυσης παράγεται και μία μικρή ποσότητα αμμωνιακού αζώτου. Η κινητική της περιγράφεται από την Σχέση (3.2.1):

$$\rho_1 = k_H \cdot \frac{(X_S/X_H)}{K_X + (X_S/X_H)} \cdot X_H \quad (3.2.1)$$

Από την Σχέση (3.2.1) παρατηρούμε ότι ο ρυθμός της υδρόλυσης εξαρτάται από τη συγκέντρωση της ετεροτροφικής βιομάζας, αλλά και της αργά βιοδιασπάσιμης τροφής. Το k_H ονομάζεται σταθερά του ρυθμού της υδρόλυσης και εκφράζει το πόσο αργά ή γρήγορα επιτελείται η διεργασία. Οι τιμές του κυμαίνονται από 3 έως 9 d^{-1} . Από την άλλη, ο όρος K_X εκφράζει τη σταθερά κορεσμού. Πρόκειται για την τιμή του (X_S/X_H) , για $\rho = (\rho_{max}/2)$, σε ένα διάγραμμα του ρυθμού ρ συναρτήσεως του λόγου (X_S/X_H) . Ουσιαστικά η τιμή του καθορίζει τα περιθώρια αναχαίτισης της διεργασίας σε περιπτώσεις χαμηλής συγκέντρωσης δυσκολοδιασπάσιμης οργανικής ύλης. Συνήθως ισούται με 1 g COD_{Xs} (g COD_{XH})⁻¹.

Συγκρίνοντας με το ASM1, παρατηρούμε ότι, στο πρώτο κατά σειρά μοντέλο της IWA, η υδρόλυση προσεγγίζεται με διαφορετικό τρόπο. Συγκεκριμένα, θεωρείται ότι η υδρόλυση πραγματοποιείται παρουσία τελικού αποδέκτη ηλεκτρονίων και μάλιστα ότι η ύπαρξη αερόβιων ή ανοξικών συνθηκών επηρεάζει την ταχύτητα της. Έτσι πιστεύεται ότι όταν επικρατούν αερόβιες συνθήκες η υδρόλυση γίνεται πιο γρήγορα απ' ό,τι όταν επικρατούν ανοξικές. Κάτω από αναερόβιες συνθήκες γίνεται η παραδοχή ότι ο ρυθμός τείνει στο μηδέν.

Αερόβια αποθήκευση του S_s

Αφορά στην αποθήκευση εύκολα-διασπάσιμου υλικού S_s με τη μορφή ενδοκυτταρικού προϊόντος X_{STO} παρουσία οξυγόνου. Η ενέργεια που απαιτείται για να γίνει η διεργασία εξασφαλίζεται από την αερόβια αναπνοή των ετεροτροφικών μικροοργανισμών. Στο πλαίσιο της αποθήκευσης παράγεται και μια μικρή ποσότητα αμμωνιακού αζώτου. Για την ανάπτυξη του μοντέλου έχει γίνει η παραδοχή ότι το εύκολα βιοδιασπάσιμο υπόστρωμα πρώτα μετατρέπεται σε προϊόν αποθήκευσης και εν συνεχεία ενσωματώνεται στη βιομάζα. Αυτό βέβαια δεν παρατηρείται στην πραγματικότητα. Παρ' ό,τι η αποθήκευση οργανικών ενώσεων από μικροοργανισμούς, κάτω από συγκεκριμένες

συνθήκες, έχει επανειλημμένα αποδειχθεί πειραματικά, δεν περιλαμβάνεται στο ASM1. Η μαθηματική έκφραση του ρυθμού της διεργασίας είναι η εξής:

$$\rho_2 = k_{STO} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H \quad (3.2.2)$$

Από την Σχέση (3.2.2) βλέπουμε ότι ο ρυθμός είναι ανάλογος της συγκέντρωσης της ετεροτροφικής βιομάζας. Επιπλέον η διεργασία υπόκειται σε δύο περιορισμούς: στην συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου και του ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος. Αυτοί εκφράζονται μαθηματικά μέσω μιας συνάρτησης κορεσμού τύπου Monod και μίας συνάρτησης τύπου S/(K+S). Οι σταθερές κορεσμού, οι οποίες συμβολίζονται ως K_{O_2} και K_S , επιλέγεται να έχουν χαμηλές τιμές έτσι ώστε να μην επηρεάζεται η διεργασία σε περιπτώσεις χαμηλών συγκεντρώσεων DO και S_S . Οι τιμές που λαμβάνουν συνήθως είναι 0.2 mg/l και 2 mg/l αντίστοιχα. Παρ' όλα αυτά αν μία από τις προαναφερθείσες συγκεντρώσεις είναι μηδενική τότε η αποθήκευση αδρανοποιείται. Το k_{STO} ονομάζεται σταθερά του ρυθμού αποθήκευσης και δείχνει την ταχύτητα αποθήκευσης του S_S ως X_{STO} . Τυπικές τιμές του βρίσκονται ανάμεσα στα 5 και 12 d⁻¹.

Ανοξική αποθήκευση του S_S με NO_3

Οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί μπορούν να αποθηκεύουν το εύκολα-διασπάσιμο υπόστρωμα και σε ανοξικό περιβάλλον. Σε αυτή την περίπτωση η ενέργεια που απαιτείται για την πραγματοποίηση της διεργασίας προέρχεται από διαδικασίες απονιτροποίησης ή απονιτροδοποίησης και όχι από την αερόβια αναπνοή. Στην παρούσα εργασία, δεδομένου ότι έχει τροποποιηθεί το μοντέλο έτσι ώστε να εξετάζεται η νιτροδοποίηση-απονιτροδοποίηση, επιβάλλεται ο διαχωρισμός της ανοξικής αποθήκευσης ανάλογα με τον τελικό δέκτη ηλεκτρονίων. Η κινητική της διεργασίας, όταν η αποθήκευση γίνεται παρουσία νιτρικών, δίνεται από τη Σχέση (3.2.3).

$$\rho_3 = k_{STO} \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H \quad (3.2.3)$$

Παρατηρούμε ότι είναι παρόμοια με αυτή της αερόβιας αποθήκευσης του S_S με δύο βασικές διαφορές. Η πρώτη έχει να κάνει με την προσθήκη ενός επιπλέον παράγοντα, του η_{NO_3} . Στα συστήματα ενεργού ιλύος, όταν ο τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι τα νιτρικά, ο ρυθμός αποθήκευσης του εύκολα-διασπάσιμου οργανικού υλικού είναι μικρότερος. Αυτό μπορεί να συμβαίνει είτε γιατί, παρουσία νιτρικών, η σταθερά του ρυθμού αποθήκευσης k_{STO} έχει χαμηλότερη τιμή, είτε γιατί μόνο ένα μέρος της ετεροτροφικής βιομάζας είναι ικανό να αποθηκεύει S_S . Προκειμένου λοιπόν να προβλεφθεί αυτή η συμπεριφορά του συστήματος, κρίνεται αναγκαία η επιβολή ενός

παράγοντα με τιμές που κυμαίνονται ανάμεσα στο μηδέν και στο ένα. Η δεύτερη αφορά στην ενσωμάτωση των νιτρικών, ως δέκτη ηλεκτρονίων, και ταυτόχρονα στην αναχαίτιση του οξυγόνου στην εξίσωση. Είναι σημαντικό η διεργασία να λαμβάνει χώρα απουσία οξυγόνου. Αυτό επιτυγχάνεται με τον όρο $\frac{K_{O_2}}{K_{O_2}+S_{O_2}}$. Βλέπουμε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, τόσο το κλάσμα προσεγγίζει το μηδέν. Σε διαφορετική περίπτωση το οξυγόνο χρησιμοποιείται από τα βακτήρια και έτσι καταστέλλεται η σύνθεση των ενζύμων που ανάγουν τα νιτρικά σε νιτρώδη. Στην Σχέση (3.2.3) το K_{NO_3} ονομάζεται σταθερά κορεσμού για τα νιτρικά και συνήθως είναι ίση με 0.5 mg/l.

Ανοξική αποθήκευση του S_s με NO_2

Στο μοντέλο, όπως έχει ήδη αναφερθεί, γίνεται διαχωρισμός των οξειδωμένων μορφών του αζώτου σε νιτρικά και νιτρώδη. Έτσι, σε αυτή την ενότητα, παρουσιάζεται η ανοξική αποθήκευση της εύκολα-διασπάσιμης οργανικής ύλης όταν ο τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι τα νιτρώδη. Η λογική που διέπει τη συγκεκριμένη διεργασία δεν διαφέρει από αυτή της προηγούμενης. Οι μόνες αποκλίσεις που παρατηρούνται αφορούν στο ισοζύγιο αζώτου. Συγκεκριμένα, όταν η αποθήκευση γίνεται παρουσία νιτρικών, τα νιτρικά μετατρέπονται σε νιτρώδη. Αντίθετα, όταν έχουμε αποθήκευση S_s με νιτρώδη, τα νιτρώδη ανάγονται σε αέριο άζωτο. Η εξίσωση του ρυθμού της διεργασίας δίνεται από τη Σχέση (3.2.4):

$$\rho_4 = k_{STO} \cdot \eta_{NO_2} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2}+S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2}+S_{NO_2}} \cdot \frac{S_S}{K_S+S_S} \cdot X_H \quad (3.2.4)$$

Βλέπουμε ότι η Σχέση (3.2.4) είναι παρόμοια με την (3.2.3). Λόγω της αλλαγής του τελικού αποδέκτη ηλεκτρονίων, οι όροι η_{NO_3} και $\frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3}+S_{NO_3}}$ έχουν αντικατασταθεί από τους η_{NO_2} και $\frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2}+S_{NO_2}}$. Κατά τα άλλα, η μορφή της εξίσωσης είναι ίδια και η σταθερά του ρυθμού ανάπτυξης k_{STO} δεν αλλάζει. Η σταθερά κορεσμού K_{NO_2} συνήθως παίρνει την τιμή 0.5 mg/l.

Αερόβια ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας

Στη διεργασία αυτή περιγράφεται η κατανάλωση της τροφής, δηλαδή του ενδοκυτταρικού οργανικού προϊόντος αποθήκευσης, από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, με σκοπό την σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού. Ο τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι το οξυγόνο. Τα ετερότροφα βακτήρια, εκτός του X_{STO} , για την

ανάπτυξη τους, χρησιμοποιούν μέρος του αμμωνιακού αζώτου του συστήματος, καθώς αποτελεί σημαντική θρεπτική ουσία γι' αυτά.

Σύμφωνα με τη Σχέση (3.2.5) ο ρυθμός της διεργασίας είναι ανάλογος της συγκέντρωσης της ετεροτροφικής βιομάζας. Ακόμα θεωρείται ότι υπόκειται σε μια σειρά περιορισμών. Περιοριστικοί παράγοντες είναι το διαλυμένο οξυγόνο, το αμμωνιακό άζωτο, η αλκαλικότητα και η τροφή. Αν ένας από τους προαναφερθέντες παράγοντες εκλείψει από το σύστημα τότε ο ρυθμός ανάπτυξης της ετεροτροφικής βιομάζας μηδενίζεται.

Οι συντελεστές K_{O_2} , K_{NH_4} , K_{ALK} και K_{STO} ονομάζονται σταθερές κορεσμού και οι τιμές τους επηρεάζουν την συμπεριφορά των επιμέρους κλασμάτων της εξίσωσης. Για παράδειγμα η επιλογή μίας μικρής τιμής για την σταθερά K_{O_2} έχει ως αποτέλεσμα η τιμή του, πρώτου κατά σειρά, κλάσματος στη Σχέση (3.2.5) να τείνει στη μονάδα. Δηλαδή η διεργασία δεν αναχαιτίζεται ακόμα και για χαμηλές συγκεντρώσεις του διαλυμένου οξυγόνου. Αντίστοιχη λογική επικρατεί για την επιλογή χαμηλών τιμών και στις υπόλοιπες σταθερές κορεσμού. Τέλος με μ_H συμβολίζεται ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των ετεροτροφικών μικροοργανισμών, οι τιμές του οποίου κυμαίνονται από 3 έως 7 d^{-1} .

$$\rho_5 = \mu_H \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{(X_{STO}/X_H)}{K_{STO} + (X_{STO}/X_H)} \cdot X_H \quad (3.2.5)$$

Στο ASM1 η προσέγγιση, ως προς την ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας υπό αερόβιες συνθήκες, είναι παρόμοια με αυτή του ASM3. Οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται έχουν να κάνουν με την προέλευση της τροφής και τον αριθμό των περιοριστικών παραγόντων. Συγκεκριμένα η τροφή προέρχεται μόνο από εύκολα-διασπάσιμο οργανικό υλικό που, είτε περιέχεται στα λύματα, είτε παράγεται στο πλαίσιο της υδρόλυσης της δύσκολα-διασπάσιμης οργανικής ύλης. Όσον αφορά στους περιοριστικούς παράγοντες είναι μόνο δύο, το οξυγόνο και η τροφή.

Ανοξική ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας με NO_3

Οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα να αναπτύσσονται και υπό ανοξικές συνθήκες. Όταν ο τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι τα νιτρικά, τα ετερότροφα βακτήρια συνθέτουν νέο κυτταρικό υλικό, καταναλώνοντας την εσωτερικά αποθηκευμένη οργανική τροφή τους, ανάγοντας παράλληλα τα νιτρικά σε νιτρώδη. Η απαραίτητη ενέργεια για την πραγματοποίηση της προαναφερθείσας διεργασίας αλλά και των επιμέρους λειτουργιών του κυττάρου, εξασφαλίζεται μέσω της ανοξικής αναπνοής. Σημαντικό ρόλο στη διαδικασία ανάπτυξης παίζει ακόμα το αμμωνιακό άζωτο, αφού

αποτελεί βασικό θρεπτικό συστατικό. Η κινητική της διεργασίας δίνεται από την Σχέση (3.2.6):

$$\rho_6 = \mu_H \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{(X_{STO}/X_H)}{K_{STO} + (X_{STO}/X_H)} \cdot X_H \quad (3.2.6)$$

Ανάμεσα στις εξισώσεις του ρυθμού ανάπτυξης της ετεροτροφικής βιομάζας, σε αερόβιο και ανοξικό περιβάλλον, παρατηρούνται ορισμένες διαφοροποιήσεις. Αρχικά υπό ανοξικές συνθήκες ο ρυθμός είναι μικρότερος. Το γεγονός αυτό είναι πιθανό να οφείλεται είτε σε μία χαμηλότερη τιμή του μ_H , είτε στο μερίδιο της βιομάζας που είναι ικανό να συνθέτει υπό αυτό το καθεστώς. Όμως είναι αδύνατο να διακρίνει κανείς ποια από τις δύο υποθέσεις ισχύει. Για το λόγο αυτό, στην Σχέση (3.2.6) περιλαμβάνεται ένας επιπλέον όρος, ο η_{NO_3} , που λειτουργεί σαν μειωτικός παράγοντας και παίρνει τιμές μικρότερες της μονάδα. Από την άλλη, τα βακτήρια, που είναι υπεύθυνα για την αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη, αναχαιτίζονται παρουσία οξυγόνου. Η μαθηματική απεικόνιση αυτού γίνεται μέσω του όρου $\frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}}$.

Πρέπει να σημειωθεί ότι, ομοίως με την αερόβια διεργασία, η λογική που συναντάμε στο ASM3 ως προς την ανοξική ανάπτυξη δεν απέχει από αυτή του ASM1. Πάλι οι διαφορές που εντοπίζονται έχουν να κάνουν με την προέλευση της τροφής και τον αριθμό των περιοριστικών παραγόντων. Εκτενής ανάλυση αυτών έχει προηγηθεί.

Ανοξική ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας με NO_2

Τα ετεροτροφικά βακτήρια μπορούν να αναπτύσσονται σε ανοξικό περιβάλλον με τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων, εκτός των νιτρικών, τα νιτρώδη. Οι μικροοργανισμοί, που έχουν την ικανότητα να ανάγουν τα νιτρώδη σε αέριο άζωτο, καταναλώνουν το εσωτερικά αποθηκευμένο οργανικό προϊόν, δεσμεύοντας παράλληλα αμμωνιακό άζωτο. Για να μην αναχαιτιστεί η διεργασία είναι σημαντική η απουσία οξυγόνου από το σύστημα. Η κινητική της δίνεται από τη Σχέση (3.2.7).

$$\rho_7 = \mu_H \cdot \eta_{NO_2} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{(X_{STO}/X_H)}{K_{STO} + (X_{STO}/X_H)} \cdot X_H \quad (3.2.7)$$

Με εξαίρεση την αντικατάσταση των νιτρικών από νιτρικά, και των αντίστοιχων συντελεστών, δεν παρατηρείται κάποια άλλη διαφοροποίηση ανάμεσα στις εξισώσεις (3.2.6) και (3.2.7).

Αερόβια ενδογενής αναπνοή της ετεροτροφικής βιομάζας

Η συγκεκριμένη διεργασία αναφέρεται στο σύνολο των βιολογικών μηχανισμών και διαδικασιών που έχουν σαν αποτέλεσμα την απώλεια ετεροτροφικής βιομάζας, από το σύστημα, με ταυτόχρονη κατανάλωση οξυγόνου (van Loosdrecht et al., 1999). Παραδείγματα τέτοιων μηχανισμών και διεργασιών αποτελούν, μεταξύ άλλων, η ενδογενής αναπνοή, η συντήρηση, η φθορά και ο θάνατος των κυττάρων, η θήρευση των βακτηρίων από υψηλότερους μικροοργανισμούς, αλλά και η λύση των κυττάρων λόγω δυσμενών περιβαλλοντικών συνθηκών (pH, τοξικές ουσίες, θερμοκρασία). Στο ASM3 θεωρείται ότι, στο πλαίσιο της απώλειας της βιομάζας, παράγεται σωματιδιακό αδρανές οργανικό υλικό, αλλά και αμμωνιακό άζωτο. Η μαθηματική έκφραση του ρυθμού απώλειας της βιομάζας δίνεται από τη Σχέση (3.2.8).

$$\rho_8 = b_{H,O_2} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot X_H \quad (3.2.8)$$

Στο ASM1 ο μηχανισμός της φθοράς της βιομάζας και κατά συνέπεια η λογική πίσω από την κατάστροψη της εξίσωσης του ρυθμού της διεργασίας διαφέρουν αρκετά σε σχέση με το ASM3. Στο ASM1, η βιομάζα που αποσυντίθεται έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή μιας σειράς σωματιδιακών προϊόντων και αργά βιοδιασπάσιμης τροφής. Θεωρείται ότι, στο πλαίσιο της διεργασίας, δεν χάνεται COD από το σύστημα και επιπλέον ότι δεν χρησιμοποιούνται τελικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων. Με άλλα λόγια η βιομάζα δεν οξειδώνεται. Η αργά-βιοδιασπάσιμη τροφή υδρολύεται σε εύκολα-διασπάσιμη και επαναχρησιμοποιείται από τους μικροοργανισμούς.

Παρ' ότι, με εξαίρεση τον όρο που αφορά στο οξυγόνο, η μορφή των εξισώσεων του ρυθμού απώλειας βιομάζας στα δύο μοντέλα είναι παρόμοια, η τιμή του συντελεστή αποσύνθεσης b_H είναι διαφορετική. Στο ASM1 λόγω επανακυκλοφορίας της τροφής ο συντελεστής είναι μεγαλύτερος. Στο ASM3 συνήθως ισούται με 0.2 d^{-1} .

Ανοξική ενδογενής αναπνοή της ετεροτροφικής βιομάζας με NO_3

Στα συστήματα ενεργού ιλύος παρατηρείται απώλεια της ετεροτροφικής βιομάζας ακόμα και όταν ο τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι τα νιτρικά. Σε αυτή την περίπτωση οι μικροοργανισμοί, χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα τους εαυτούς τους ή άλλα νεκρά βακτήρια, ανάγουν τα νιτρικά σε νιτρώδη και παράγουν σωματιδιακό αδρανές οργανικό

υλικό και αμμωνιακό άζωτο. Ο ρυθμός που χάνεται η βιομάζα από το σύστημα εκφράζεται από την Σχέση (3.2.9):

$$\rho_9 = b_{H,O_2} \cdot \eta_{H,end,NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot X_H \quad (3.2.9)$$

Από τη Σχέση (3.2.9), βλέπουμε ότι η Σχέση (3.2.8) έχει τροποποιηθεί κατάλληλα έτσι ώστε ο αποδέκτης ηλεκτρονίων να είναι τα νιτρικά, άλλα και έτσι ώστε να επιτυγχάνεται αδρανοποίηση της διαδικασίας με αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου. Η παρουσία οξυγόνου μπορεί να αναχαιτίσει τα βακτήρια που ανάγουν τα νιτρικά σε νιτρώδη.

Ακόμα, η διεργασία είναι πιο αργή κάτω από ανοξικές συνθήκες απ' ότι κάτω από αερόβιες. Ένας από τους λόγους που συμβαίνει αυτό είναι ότι ορισμένοι μικροοργανισμοί, όπως τα πρωτόζωα, είναι λιγότερο ενεργά σε συνθήκες απονιτροποίησης. Προκειμένου να προβλεφθεί η συμπεριφορά αυτή και στο μοντέλο, έχει γίνει προσθήκη του παράγοντα η_{H,end,NO_3} , με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ μηδέν και ένα.

Ανοξική ενδογενής αναπνοή της ετεροτροφικής βιομάζας με NO_2

Σε αυτή τη διεργασία περιγράφεται η απώλεια της ετεροτροφικής βιομάζας, σε ανοξικές συνθήκες, όταν ο αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι τα νιτρώδη. Δηλαδή τα βακτήρια, ελλείψει υποστρώματος, χρησιμοποιούν ως πηγή άνθρακα τους εαυτούς τους ή άλλα νεκρά κύτταρα και ανάγουν τα νιτρώδη σε αέριο άζωτο παράγοντας ταυτόχρονα σωματιδιακό αδρανές οργανικό υλικό και αμμωνιακό άζωτο. Η κινητική της διεργασίας δίνεται από τη Σχέση (3.2.10):

$$\rho_{10} = b_{H,O_2} \cdot \eta_{H,end,NO_2} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot X_H \quad (3.2.10)$$

Βλέπουμε ότι η Σχέση (3.2.10) δεν διαφοροποιείται σημαντικά από την (3.2.9). Αλλάζει ο τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων και ενδεχομένως η τιμή του παράγοντα η_{H,end,NO_2} .

Αερόβια αναπνοή του ενδοκυτταρικού οργανικού προϊόντος αποθήκευσης

Πρόκειται για μία διεργασία, ανάλογη της ενδογενούς αναπνοής, κατά την οποία το ενδοκυτταρικό οργανικό προϊόν αποθήκευσης οξειδώνεται, από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, και μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, παράγοντας παράλληλα ενέργεια. Η παραγόμενη ενέργεια χρησιμοποιείται από τα βακτήρια για τη σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού και την επιτέλεση των επιμέρους λειτουργιών τους.

Στο μοντέλο, όπως έχει ήδη αναφερθεί, γίνεται η θεώρηση ότι το X_{STO} δεν περιλαμβάνεται στη μάζα του X_H . Συνεπώς η συγκεκριμένη διεργασία είναι απαραίτητη έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ότι, μαζί με τη βιομάζα, χάνεται και μέρος των εσωτερικά αποθηκευμένων οργανικών ενώσεων. Η κινητική της δίνεται από την Σχέση (3.2.11).

$$\rho_{11} = b_{STO,O_2} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot X_{STO} \quad (3.2.11)$$

Από την Σχέση (3.2.11) βλέπουμε ότι ο ρυθμός της διεργασίας είναι ανάλογος του X_{STO} . Ακόμα περιοριστικός παράγοντας είναι το διαλυμένο οξυγόνο αφού, όταν η συγκέντρωσή του τείνει στο μηδέν, τότε και ο ρυθμός μηδενίζεται. Ο όρος b_{STO,O_2} ονομάζεται ρυθμός αερόβιας αναπνοής του X_{STO} και ουσιαστικά δείχνει το πόσο αργά ή γρήγορα λαμβάνει χώρα η διεργασία. Τυπικές τιμές του κυμαίνονται ανάμεσα στο 0.2 και 0.3 d⁻¹.

Ανοξική αναπνοή του ενδοκυτταρικού οργανικού προϊόντος αποθήκευσης με NO₃

Η διεργασία αυτή περιγράφει την αποσύνθεση του ενδοκυτταρικού οργανικού προϊόντος όταν ο τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι τα νιτρικά. Οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί χρησιμοποιώντας σαν πηγή άνθρακα το X_{STO} , μετατρέπουν τα νιτρικά σε νιτρώδη και παράγουν διοξείδιο του άνθρακα, νερό και ενέργεια. Η κινητική της εν λόγω διεργασίας εκφράζεται μαθηματικά μέσω της εξίσωσης:

$$\rho_{12} = b_{STO,O_2} \cdot \eta_{H,end,NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot X_{STO} \quad (3.2.12)$$

Παρατηρούνται ορισμένες διαφορές συγκριτικά με την (3.2.11). Συγκεκριμένα, η προσθήκη του όρου η_{H,end,NO_3} αφορά στο γεγονός ότι, υπό ανοξικές συνθήκες, ο ρυθμός της αναπνοής είναι μικρότερος. Η προσθήκη των όρων $\frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}}$ και $\frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}}$ δείχνει την αλλαγή του αποδέκτη ηλεκτρονίων και την ταυτόχρονη απαίτηση για αναχαίτηση της διεργασίας παρουσία οξυγόνου. Συνεπώς ο ρυθμός της διεργασίας μειώνεται με υψηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου και χαμηλή συγκέντρωση νιτρικών.

Ανοξική αναπνοή του ενδοκυτταρικού οργανικού προϊόντος αποθήκευσης με NO₂

Σε αυτή την παράγραφο εξετάζεται η αναπνοή του X_{STO} παρουσία νιτρωδών. Στη συγκεκριμένη διεργασία παρατηρείται απώλεια του X_{STO} και κατανάλωση των NO₂ του συστήματος, με παράλληλη παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, νερού, αερίου αζώτου και ενέργειας. Η εξίσωση του ρυθμού είναι η ακόλουθη:

$$\rho_{13} = b_{STO,O_2} \cdot \eta_{H,end,NO_2} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot X_{STO} \quad (3.2.13)$$

Οι ομοιότητες της Σχέσης (3.2.12) με την (3.2.13) είναι εμφανείς. Οι μόνες διαφορές αφορούν στους τελικούς δέκτες ηλεκτρονίων και ενδεχομένως στις τιμές των συντελεστών η_{H,end,NO_2} και K_{NO_2} σε σχέση με τους αντίστοιχους η_{H,end,NO_3} και K_{NO_3} .

Αερόβια ανάπτυξη των αυτοτροφικών AOB βακτηρίων

Τα AOB βακτήρια, όπως αναλύθηκε εκτενώς σε προηγούμενο υποκεφάλαιο, είναι υπεύθυνα για το πρώτο στάδιο της νιτροποίησης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας ως πηγή ενέργειας το αμμωνιακό άζωτο του συστήματος και ως δέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο, παράγουν νιτρώδη, νερό και ενέργεια. Η ενέργεια αυτή μπορεί εν συνεχεία να χρησιμοποιηθεί από τους μικροοργανισμούς για τη δημιουργία νέου κυτταρικού υλικού, αλλά και για την κάλυψη των λειτουργικών αναγκών τους. Το αμμωνιακό άζωτο, εκτός από πηγή ενέργειας, αποτελεί και βασικό θρεπτικό συστατικό για την αυτοτροφική βιομάζα. Η μαθηματική έκφραση του ρυθμού της διεργασίας δίνεται από τη Σχέση (3.2.14). Σημειώνεται ότι η μέγιστη ταχύτητα ανάπτυξης των AOB βακτηρίων, η οποία είναι μικρότερη από την αντίστοιχη των ετεροτροφικών, συνήθως ισούται με 0.8 d^{-1} .

$$\rho_{14} = \mu_{AOB} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{AOB,O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{AOB,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{K_{i,AOB,NH_3}}{K_{i,AOB,NH_3} + S_{NH_3}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{A,ALK} + S_{ALK}} \cdot X_{AOB} \quad (3.2.14)$$

Από τη Σχέση (3.2.14) βλέπουμε ότι ο ρυθμός είναι ανάλογος της συγκέντρωσης των AOB. Ακόμα, η διεργασία υπόκειται σε ορισμένους περιορισμούς, οι οποίοι αφορούν στις συγκεντρώσεις του διαλυμένου οξυγόνου, του αμμωνιακού αζώτου, της αλκαλικότητας και της ελεύθερης αμμωνίας. Οι τρεις πρώτοι αποτελούν περιοριστικούς παράγοντες για προφανείς λόγους. Η ελεύθερη αμμωνία εισέρχεται στο σύστημα με σκοπό να αδρανοποιήσει τα NOB βακτήρια έτσι ώστε να αναχαιτιστεί το δεύτερο στάδιο της νιτροποίησης. Η παρουσία της επηρεάζει σε μικρότερο βαθμό τα AOB. Γίνεται λοιπόν προσθήκη του όρου $\frac{K_{i,AOB,NH_3}}{K_{i,AOB,NH_3} + S_{NH_3}}$, με τη σταθερά K_{i,AOB,NH_3} να λαμβάνει υψηλή τιμή, έτσι ώστε ο ρυθμός της διεργασίας να μένει ανεπηρέαστος σε ενδεχόμενες μεταβολές της συγκέντρωσης της αμμωνίας. Στην παρούσα εργασία έχει θεωρηθεί ότι είναι ίσος με 200.

Ακόμα πρέπει να σημειωθεί ότι οι σταθερές κορεσμού λαμβάνουν διαφορετικές τιμές από τις αντίστοιχες των ετεροτροφικών μικροοργανισμών. Τα αυτοτροφικά βακτήρια σε αντίθεση με τα ετεροτροφικά χρησιμοποιούν το αμμωνιακό άζωτο, εκτός από δομικό υλικό, και σαν πηγή ενέργειας. Επιπλέον αναχαιτίζονται πιο εύκολα σε περίπτωση

μείωσης του pH του συστήματος. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι για λόγους ασφάλειας είναι απαραίτητη η αύξηση των τιμών των σταθερών κορεσμού σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό. Οι τιμές των σταθερών K_{AOB,O_2} , K_{AOB,NH_4} και $K_{A,ALK}$ είναι συνήθως 0.5 mg/l, 1 mg/l και 0.5 mmole/l αντίστοιχα.

Ο διαχωρισμός των αυτοτροφικών βακτηρίων σε AOB και NOB δεν προβλέπεται σε κανένα από τα τρία μοντέλα της IWA. Συγκρίνοντας τη διεργασία της αερόβιας ανάπτυξης των AOB βακτηρίων, στο μοντέλο μας, με την αντίστοιχη διεργασία σε ένα κατάλληλα τροποποιημένο ASM1 παρατηρούμε ότι δεν εντοπίζονται διαφορές.

Αερόβια ενδογενής αναπνοή των αυτοτροφικών AOB βακτηρίων

Οι αυτοτροφικοί AOB μικροοργανισμοί χάνονται από το σύστημα με μηχανισμούς αντίστοιχους των ετεροτροφικών. Όταν ο τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι το οξυγόνο, η εξίσωση του ρυθμού της διεργασίας δίνεται από τη Σχέση (3.2.15). Η αερόβια ενδογενής αναπνοή των AOB βακτηρίων έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή σωματιδιακού αδρανούς οργανικού υλικού αλλά και αμμωνιακού αζώτου.

$$\rho_{15} = b_{AOB,O_2} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{AOB,O_2} + S_{O_2}} \cdot X_{AOB} \quad (3.2.15)$$

Η Σχέση (3.2.15), ως προς τη μορφή της, είναι παρόμοια με αυτή των ετεροτροφικών μικροοργανισμών. Διαφορές παρατηρούνται στις τιμές των κινητικών παραμέτρων b_{AOB,O_2} και K_{AOB,O_2} με την πρώτη να έχει συνήθως μικρότερη τιμή από την αντίστοιχη b_{H,O_2} και τη δεύτερη μεγαλύτερη από την K_{O_2} . Συγκεκριμένα το b_{AOB,O_2} είναι συνήθως ίσο με 0.15 d^{-1} . Από αυτό συμπεραίνουμε ότι τα AOB βακτήρια αποσυντίθενται πιο αργά από τα ετεροτροφικά και ακόμα ότι έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία σε χαμηλές συγκεντρώσεις του διαλυμένου οξυγόνου.

Συγκρίνοντας με το πρώτο κατά σειρά μοντέλο της IWA, οι διαφορές που παρατηρούνται τόσο στη λογική, όσο και στην μαθηματική αποτύπωση της ενδογενούς αναπνοής της αυτοτροφικής βιομάζας, είναι παρόμοιες με αυτές της ετεροτροφικής. Έχει γίνει εκτενής αναφορά των διαφορών αυτών σε προηγούμενο παράγραφο.

Ανοξική ενδογενής αναπνοή των αυτοτροφικών AOB βακτηρίων

Τα AOB βακτήρια αποσυντίθενται και σε ανοξικό περιβάλλον. Απουσία υποστρώματος, χρησιμοποιούν τους εαυτούς τους, ή άλλα νεκρά κύτταρα, σαν πηγή άνθρακα και μετατρέπουν τα νιτρώδη σε αέριο άζωτο, παράγοντας ταυτόχρονα αδρανές σωματιδιακό οργανικό υλικό και αμμωνιακό άζωτο. Η κινητική της διεργασίας δίνεται από την Σχέση (3.2.16).

$$\rho_{16} = b_{AOB,O_2} \cdot \eta_{A,end} \cdot \frac{K_{AOB,O_2}}{K_{AOB,O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot X_{AOB} \quad (3.2.16)$$

Παρατηρούμε ότι η Σχέση (3.2.16) διαφέρει από την (3.2.15). Αυτό οφείλεται, από τη μία, στο γεγονός ότι η ενδογενής αναπνοή είναι πιο αργή κάτω από ανοξικές συνθήκες σε σχέση με τις αερόβιες. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητη η προθήκη ενός εμπειρικού παράγοντα του $\eta_{A,end}$, ο οποίος λαμβάνοντας τιμές μικρότερες της μονάδας μειώνει το ρυθμό της διεργασίας. Από την άλλη, στο διαφορετικό τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων και στην ανάγκη για μικρές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου.

Αερόβια ανάπτυξη των αυτοτροφικών NOB βακτηρίων

Το δεύτερο στάδιο της απονιτροποίησης επιτελείται από τα NOB βακτήρια. Οι αυτοτροφικοί αυτοί μικροοργανισμοί οξειδώνουν τα νιτρώδη και τα μετατρέπουν σε νιτρικά παράγοντας ταυτόχρονα ενέργεια. Η ενέργεια μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη νέας βιομάζας αλλά και την ικανοποίηση των επιμέρους αναγκών του κυττάρου. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς και μέρος του αμμωνιακού αζώτου του συστήματος αφού αποτελεί βασικό θρεπτικό συστατικό για αυτούς. Η εξίσωση του ρυθμού της ανάπτυξης των NOB βακτηρίων να κυμαίνεται μεταξύ 0.5 και 1 d⁻¹.

$$\rho_{17} = \mu_{NOB} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{NOB,O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NOB,NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{K_{i,NOB,NH_3}}{K_{i,NOB,NH_3} + S_{NH_3}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{A,ALK} + S_{ALK}} \cdot X_{NOB} \quad (3.2.17)$$

Ο ρυθμός είναι ανάλογος της συγκέντρωσης των NOB βακτηρίων. Ακόμα περιοριστικοί παράγοντες είναι ο δεκτής ηλεκτρονίων, τα νιτρώδη, η ελεύθερη αμμωνία και η αλκαλικότητα. Η ελεύθερη αμμωνία περιλαμβάνεται στην εξίσωση για λόγους που έχουν ήδη εξηγηθεί. Όμως σε αυτή τη διεργασία η τιμή της σταθεράς κορεσμού, K_{i,NOB,NH_3} , είναι επιθυμητό να είναι μικρή έτσι ώστε να αναχαιτίζεται η διεργασία. Σε αυτή την εργασία έχει θεωρηθεί ίση με 0.2. Όσον αφορά στις υπόλοιπες σταθερές κορεσμού, οι τιμές τους κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με τις αντίστοιχες, που χρησιμοποιούνται κατά την ανάπτυξη των AOB βακτηρίων.

Αερόβια ενδογενής αναπνοή των αυτοτροφικών NOB βακτηρίων

Τα NOB βακτήρια μπορούν να αποικοδομηθούν σε αερόβιο περιβάλλον. Όπως και τα AOB, απουσία υποστρώματος, οξειδώνουν τους εαυτούς, ή άλλους νεκρούς μικροοργανισμούς, και παράγουν αδρανές σωματιδιακό οργανικό υλικό και αμμωνιακό

άζωτο. Ο ρυθμός απώλειας των NOB βακτηρίων από το σύστημα, όταν τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι το οξυγόνο, εκφράζεται μέσω της σχέσης:

$$\rho_{18} = b_{NOB,O_2} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{NOB,O_2} + S_{O_2}} \cdot X_{NOB} \quad (3.2.18)$$

Όπως ισχύει τόσο για τους αυτοτροφικούς, όσο και για τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, η σχέση του ρυθμού απώλειας με τη συγκέντρωση της βιομάζας είναι γραμμική. Περιοριστικός παράγοντας είναι μόνο το διαλυμένο οξυγόνο αφού πιθανές χαμηλές συγκεντρώσεις του, αναχαιτίζουν τη διεργασία. Συγκρίνοντας με την (3.2.15), μικροδιαφορές ενδεχομένως να εμφανίζονται μόνο ανάμεσα στις κινητικές παραμέτρους. Η σταθερά του ρυθμού της αερόβιας ενδογενούς αναπνοής, για τα NOB βακτήρια, είναι περίπου ίση με 0.15 d^{-1} .

Ανοξική ενδογενής αναπνοή των αυτοτροφικών NOB βακτηρίων

Αυτή η διεργασία περιγράφει την απώλεια των NOB βακτηρίων, από το σύστημα, σε ανοξικές συνθήκες. Τα αυτοτροφικά αυτά βακτήρια αποσυντίθενται, ανάγοντας παράλληλα τα νιτρικά σε αέριο άζωτο. Ακόμα, στο πλαίσιο της διεργασίας, παράγεται σωματιδιακό αδρανές οργανικό υλικό και αμμωνιακό άζωτο. Η κινητική του ρυθμού της εν λόγω ενδογενούς αναπνοής δίνεται από την Σχέση (3.2.19):

$$\rho_{19} = b_{NOB,O_2} \cdot \eta_{A,end} \cdot \frac{K_{NOB,O_2}}{K_{NOB,O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot X_{NOB} \quad (3.2.19)$$

Η Σχέση (3.2.19) των NOB βακτηρίων είναι όμοια με την αντίστοιχη των AOB. Διαφορές εντοπίζονται μόνο στους τελικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων. Έτσι, απουσία οξυγόνου, τα AOB βακτήρια χρησιμοποιούν τα νιτρώδη ενώ τα NOB τα νιτρικά.

Το σύνολο των διεργασιών και οι εξισώσεις των ρυθμών τους για το τροποποιημένο Μοντέλο Ενεργού Ιλύος 3 (mASM3) παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Οι αλλαγές που έχουν γίνει από το κλασικό ASM3 σημειώνονται με κόκκινο.

Πίνακας 3.1: Εξισώσεις των ρυθμών των διεργασιών ρ_j για το τροποποιημένο ASM3.

j	Διεργασία	Εξίσωση ρυθμού διεργασίας ρ_j
1	Υδρόλυση	$k_H \cdot \frac{(X_S/X_H)}{K_X + (X_S/X_H)} \cdot X_H$

Ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί		
2	Αερόβια αποθήκευση S_S	$k_{STO} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H$
3	Ανοξική αποθήκευση S_S (NO_3 - NO_2)	$k_{STO} \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H$
4	Ανοξική αποθήκευση S_S (NO_2 - N_2)	$k_{STO} \cdot \eta_{NO_2} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H$
5	Αερόβια ανάπτυξη X_H	$\mu_H \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{(X_{STO}/X_H)}{K_{STO} + (X_{STO}/X_H)} \cdot X_H$
6	Ανοξική ανάπτυξη X_H (NO_3 - NO_2)	$\mu_H \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{(X_{STO}/X_H)}{K_{STO} + (X_{STO}/X_H)} \cdot X_H$
7	Ανοξική ανάπτυξη X_H (NO_2 - N_2)	$\mu_H \cdot \eta_{NO_2} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{(X_{STO}/X_H)}{K_{STO} + (X_{STO}/X_H)} \cdot X_H$
8	Αερόβια ενδογενής αναπνοή των X_H	$b_{H,O_2} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot X_H$
9	Ανοξική ενδογενής αναπνοή των X_H (NO_3 - NO_2)	$b_{H,O_2} \cdot \eta_{H,end,NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot X_H$
10	Ανοξική ενδογενής αναπνοή των X_H (NO_2 - N_2)	$b_{H,O_2} \cdot \eta_{H,end,NO_2} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot X_H$
11	Αερόβια αναπνοή του X_{STO}	$b_{STO,O_2} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot X_{STO}$

12	Ανοξική αναπνοή του X_{STO} (NO_3-NO_2)	$b_{STO,O_2} \cdot \eta_{H,end,NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot X_{STO}$
13	Ανοξική αναπνοή του X_{STO} (NO_3-NO_2)	$b_{STO,O_2} \cdot \eta_{H,end,NO_2} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot X_{STO}$
Αυτοτροφικοί μικροοργανισμοί		
14	Αερόβια ανάπτυξη των X_{AOB}	$\mu_{AOB} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{AOB,O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{AOB,NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{K_{i,AOB,NH_3}}{K_{i,AOB,NH_3} + S_{NH_3}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{A,ALK} + S_{ALK}} \cdot X_{AOB}$
15	$b_{AOB,O_2} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{AOB,O_2} + S_{O_2}} \cdot X_{AOB}$	
16	Ανοξική ενδογενής αναπνοή των X_{AOB}	$b_{AOB,O_2} \cdot \eta_{A,end} \cdot \frac{K_{AOB,O_2}}{K_{AOB,O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot X_{AOB}$
17	Αερόβια ανάπτυξη των X_{NOB}	$\mu_{NOB} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{NOB,O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{K_{i,NOB,NH_3}}{K_{i,NOB,NH_3} + S_{NH_3}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{A,ALK} + S_{ALK}} \cdot X_{NOB}$
18	Αερόβια ενδογενής αναπνοή των X_{NOB}	$b_{NOB,O_2} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{NOB,O_2} + S_{O_2}} \cdot X_{NOB}$
19	Ανοξική ενδογενής αναπνοή των X_{NOB}	$b_{NOB,O_2} \cdot \eta_{A,end} \cdot \frac{K_{NOB,O_2}}{K_{NOB,O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot X_{NOB}$

3.3 Στοιχειομετρία του μοντέλου

Η στοιχειομετρία ασχολείται με τις σχέσεις μεταξύ των ποσοτήτων των αντιδρώντων και των προϊόντων στις χημικές αντιδράσεις. Κατά τη διάρκεια των βιοχημικών διεργασιών πολλές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Είναι βολικό λοιπόν, λόγω της πολυπλοκότητας του συστήματος, το μοντέλο να παρουσιάζεται με τη μορφή πίνακα. Σε αυτό τον πίνακα, i μεταβλητές συμμετέχουν σε j διεργασίες. Οι σχέσεις μαζών ανάμεσα στις μεταβλητές (r_i) και τις διεργασίες (ρ_j) εκφράζονται μέσω των στοιχειομετρικών συντελεστών (v_{ij}). Έτσι η καθαρή παραγωγή ενός συστατικού προκύπτει από το άθροισμα των γινομένων των κινητικών των διεργασιών με τους αντίστοιχους στοιχειομετρικούς συντελεστές:

$$r_i = \sum v_{ij} \rho_j \quad (3.3.1)$$

Αν το άθροισμα είναι θετικό τότε το συστατικό παράγεται, ενώ αν είναι αρνητικό καταναλώνεται, στο σύστημα.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι για την ανάπτυξη του μοντέλου είναι σημαντικός ο προσδιορισμός, πέραν των μεταβλητών και των διεργασιών, και των στοιχειομετρικών συντελεστών. Οι τιμές των παραμέτρων των συντελεστών προκύπτουν τόσο από πειραματικά όσο και από βιβλιογραφικά δεδομένα. Στο παρών υποκεφάλαιο επεξηγούνται οι εν λόγω παράμετροι και επιπλέον παρουσιάζεται ο στοιχειομετρικός πίνακας του τροποποιημένου ASM3.

Μία από τις καθοριστικές στοιχειομετρικές παραμέτρους του μοντέλου μας είναι ο συντελεστής απόδοσης του αποθηκευμένου προϊόντος X_{STO} ανά S_s , ο οποίος συμβολίζεται ως Y_{STO} . Είναι ο λόγος της μάζας του οργανικού ενδοκυτταρικού προϊόντος αποθήκευσης, που παράγεται, από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, προς τη μάζα του ευκολοδιασπάσιμου οργανικού υποστρώματος που χάνεται. Οι μονάδες του είναι $gCOD_{X_{STO}} (gCOD_{S_s})^{-1}$. Συνήθως οι τιμές του κυμαίνονται ανάμεσα στο 0.4 και 0.85. Στο μοντέλο μας μας εμφανίζονται τρεις συντελεστές απόδοσης, οι οποίοι εξαρτώνται από τον τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων. Έτσι έχουμε τον Y_{STO,O_2} , τον Y_{STO,NO_3} και τον Y_{STO,NO_2} ανάλογα με το αν η αποθήκευση του S_s , με τη μορφή X_{STO} , λαμβάνει χώρα παρουσία οξυγόνου, νιτρικών ή νιτρωδών αντίστοιχα. Έχει παρατηρηθεί ότι η μετατροπή του S_s σε X_{STO} πραγματοποιείται πιο γρήγορα υπό αερόβιες συνθήκες.

Είθισται λοιπόν η τιμή του Y_{STO,O_2} να είναι μεγαλύτερη από τις τιμές των Y_{STO,NO_3} και Y_{STO,NO_2} .

Άλλη σημαντική παράμετρος στο μοντέλο μας είναι ο συντελεστής απόδοσης της ετεροτροφικής βιομάζας, Y_H . Εκφράζει τη μάζα των ετεροτροφικών μικροοργανισμών που αναπτύσσεται, για κατανάλωση συγκεκριμένης μάζας τροφής. Οι μονάδες του είναι $gCOD_{X_H} (gCOD_{X_{STO}})^{-1}$. Εξαρτάται τόσο από τη φύση της τροφής, όσο και από τον αριθμό των μικροοργανισμών που πραγματοποιούν τη διάσπαση της τροφής. Τυπικές τιμές του κυμαίνονται ανάμεσα στο 0.5 και 0.8. Όμως η τιμή του συντελεστή αναλογίας Y_H , όπως διαφορετικά ονομάζεται, εξαρτάται και από τον τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων. Έτσι ανάλογα με το αν ο αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι το οξυγόνο, τα νιτρικά ή τα νιτρώδη, συμβολίζεται με Y_{H,O_2} , Y_{H,NO_3} και Y_{H,NO_2} αντίστοιχα. Οι τιμές των Y_{H,NO_3} και Y_{H,NO_2} συνήθως είναι μικρότερες από αυτή του Y_{H,O_2} . Δηλαδή υπό αερόβιες συνθήκες το ποσοστό της τροφής που μετατρέπεται σε βιομάζα είναι μεγαλύτερο απ' ό,τι υπό ανοξικές.

Ομοίως με τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς ορίζεται, και για τους αυτοτροφικούς, ο συντελεστής απόδοσης της βιομάζας. Συμβολίζεται με Y_A και πρόκειται για το λόγο της μάζας των αυτοτροφικών βακτηρίων που παράγονται, προς τη μάζα του αμμωνιακού αζώτου που οξειδώνεται. Οι μονάδες του είναι $gCOD_{X_A} (gCOD_{S_{NOx}})^{-1}$. Τυπικές τιμές του κυμαίνονται από 0.07 μέχρι 0.28. Ο συντελεστής Y_A αποτελεί μία συνδυασμένη παράμετρο για την ανάπτυξη των βακτηρίων *Nitrosomonas* sp. και *Nitrobacter* sp. Στο μοντέλο μας όμως γίνεται διάκριση των αυτοτροφικών βακτηρίων, σε αυτά που οξειδώνουν το αμμωνιακό άζωτο (AOB) και σε αυτά που οξειδώνουν τα νιτρώδη (NOB). Κατά συνέπεια είναι απαραίτητο να εισαχθούν δύο συντελεστές, ένας για το κάθε είδος. Ο Y_{AOB} ορίζεται σαν το λόγο της μάζας των AOB βακτηρίων που παράγονται, προς τη μάζα του οξειδωμένου αμμωνιακού αζώτου. Αντίστοιχα ο Y_{NOB} είναι ο λόγος της μάζας των NOB βακτηρίων που αναπτύσσονται, προς τη μάζα των νιτρωδών που οξειδώνονται. Στην παρούσα εργασία θεωρούμε ότι τα NOB βακτήρια αναχαιτίζονται λόγω παρουσίας της ελεύθερης αμμωνίας. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι ο συντελεστής Y_{NOB} αναμένεται να είναι πολύ μικρότερος από τον Y_{AOB} .

Ακόμα ένας στοιχειομετρικός παράγοντας είναι αυτός της παραγωγής του S_I στο πλαίσιο της διεργασίας της υδρόλυσης. Το σύμβολό του είναι το f_{S_I} . Πρόκειται για το ποσοστό του σωματιδιακού δυσκολοδιασπάσιμου οργανικού υποστρώματος που μετατρέπεται σε διαλυτό αδρανές οργανικό υλικό. Μετριέται σε $gCOD_{S_I} (gCOD_{X_S})^{-1}$. Συνήθως η τιμή του είναι μηδενική καθώς θεωρείται ότι κατά την υδρόλυση όλο το δυσκολοδιασπάσιμο υπόστρωμα που υπάρχει στο σύστημα μετατρέπεται σε ευκολοδιασπάσιμο.

Επιπλέον, όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά την ενδογενή αναπνοή της ετεροτροφικής και της αυτοτροφικής βιομάζας, τόσο υπό αερόβιες, όσο και υπό ανοξικές συνθήκες, παράγεται αδρανές σωματιδιακό οργανικό υλικό. Το ποσοστό της βιομάζας που μετατρέπεται σε X_I εκφράζεται μέσω της παραμέτρου f_{X_I} . Μια τυπική τιμή που λαμβάνει είναι τα $0.2 gCOD_{X_I} (gCOD_{X_{BM}})^{-1}$.

Εκτός από στοιχειομετρικές όμως παραμέτρους στο μοντέλο προβλέπονται και παράμετροι σύνθεσης. Μία από αυτές είναι η i_{N,S_I} , η οποία εκφράζει το ποσοστό αζώτου στο διαλυτό αδρανές οργανικό υλικό. Μια χαρακτηριστική τιμή που λαμβάνει είναι $0.01 gN(gCOD_{S_I})^{-1}$. Ακόμα ορίζεται η i_{N,S_S} , η οποία δείχνει πόσο άζωτο περιέχεται στο ευκολοδιασπάσιμο υπόστρωμα. Στην ίδια λογική με την προηγούμενη, μετριέται σε όρους $gN(gCOD_{S_S})^{-1}$. Τυπική τιμή της είναι η 0.03. Επιπλέον συναντάμε την παράμετρο i_{N,X_I} , της οποίας η τιμή καθορίζει το ποσοστό αζώτου στο σωματιδιακό αδρανές οργανικό συστατικό. Η τιμή της συνήθως είναι ίση με $0.02 gN(gCOD_{X_I})^{-1}$. Μια ακόμα παράμετρος σύνθεσης είναι η i_{N,X_S} . Ορίζεται σαν το λόγο της μάζας αζώτου, προς τη μάζα του δυσκολοδιασπάσιμου υποστρώματος. Συνήθως είναι ίση με $0.04 gN(gCOD_{X_S})^{-1}$. Τέλος έχουμε την $i_{N,BM}$. Πρόκειται για το ποσοστό αζώτου που περιέχεται στην ετεροτροφική και την αυτοτροφική βιομάζα. Η τιμή της είναι μεγαλύτερη από των προηγούμενων και συνήθως θεωρείται ότι ισούται με $0.07 gN(gCOD_{X_{BM}})^{-1}$.

Ακόμα στο στοιχειομετρικό πίνακα του μοντέλου περιλαμβάνονται παράμετροι οι οποίες καθορίζουν το ποσοστό των αιωρούμενων στερεών σε μία σειρά σωματιδιακών συστατικών. Τα συστατικά είναι εκφρασμένα σε όρους COD. Έτσι η παράμετρος i_{SS,X_I} , η οποία συνήθως ισούται με $0.75 gSS(gCOD_{X_I})^{-1}$, δείχνει πόσα γραμμάρια

αιωρούμενων στερεών περιέχονται σε ένα γραμμάριο σωματιδιακού αδρανούς οργανικού υλικού. Αντίστοιχα, η i_{SS,X_S} δείχνει το ποσοστό των αιωρούμενων στερεών στη μάζα του δυσκολοδιασπάσιμου υποστρώματος. Συνήθως λαμβάνει την τιμή $0.75 \text{ gSS}(\text{gCOD}_{X_S})^{-1}$. Στην ίδια λογική, η παράμετρος $i_{SS,BM}$, ορίζεται σαν το λόγο της μάζας των αιωρούμενων στερεών προς τη μάζα των ετεροτροφικών και αυτοτροφικών μικροοργανισμών. Στη βιβλιογραφία θεωρείται ότι είναι ίση με $0.9 \text{ gSS}(\text{gCOD}_{X_{BM}})^{-1}$.

Πίνακας 3.2: Στοιχειομετρικός πίνακας των διαλυτών συστατικών για το τροποποιημένο Μοντέλο Ενεργού Ιλύος 3 (mASM3).

Μεταβλητή $i \rightarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8
Διεργασία $j \downarrow$	S_{O_2}	S_I	S_S	S_{NH_4}	S_{N_2}	S_{NO_2}	S_{NO_3}	S_{ALK}
1 Υδρόλυση	0	f_{S_I}	$1 - f_{S_I}$	$i_{N,X_S} - f_{S_I} \cdot i_{N,S_I}$ $- (1 - f_{S_I}) \cdot i_{N,S_S}$	0	0	0	$\frac{i_{N,X_S} - f_{S_I} \cdot i_{N,S_I} - (1 - f_{S_I}) \cdot i_{N,S_S}}{14}$
2 Αερόβ. αποθήκευση S_S	$-(1 - Y_{STO,O_2})$	0	-1	i_{N,S_S}	0	0	0	$\frac{i_{N,S_S}}{14}$
3 Ανοξική αποθήκευση S_S (NO_3 - NO_2)	0	0	-1	i_{N,S_S}	0	$\frac{1 - Y_{STO,NO_3}}{1.14}$	$-\frac{1 - Y_{STO,NO_3}}{1.14}$	$\frac{i_{N,S_S}}{14}$
4 Ανοξική αποθήκευση S_S (NO_2 - N_2)	0	0	-1	i_{N,S_S}	$\frac{1 - Y_{STO,NO_2}}{1.72}$	$-\frac{1 - Y_{STO,NO_2}}{1.72}$	0	$\frac{i_{N,S_S} + \frac{1 - Y_{STO,NO_2}}{1.72}}{14}$
5 Αερόβια ανάπτυξη X_H	$1 - \frac{1}{Y_{H,O_2}}$	0	0	$-i_{N,BM}$	0	0	0	$-\frac{i_{N,BM}}{14}$
6 Ανοξική ανάπτυξη X_H (NO_3 - NO_2)	0	0	0	$-i_{N,BM}$	0	$\frac{1 - Y_{H,NO_3}}{1.14 \cdot Y_{H,NO_3}}$	$-\frac{1 - Y_{H,NO_3}}{1.14 \cdot Y_{H,NO_3}}$	$-\frac{i_{N,BM}}{14}$
7 Ανοξική ανάπτυξη X_H (NO_2 - N_2)	0	0	0	$-i_{N,BM}$	$\frac{1 - Y_{H,NO_2}}{1.72 \cdot Y_{H,NO_2}}$	$-\frac{1 - Y_{H,NO_2}}{1.72 \cdot Y_{H,NO_2}}$	0	$\frac{-i_{N,BM} + \frac{1 - Y_{H,NO_2}}{1.72 \cdot Y_{H,NO_2}}}{14}$
8 Αερόβια ενδογενής αναπνοή X_H	$-(1 - f_{X_I})$	0	0	$i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I}$	0	0	0	$\frac{i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I}}{14}$

Κεφάλαιο 3: Ανάπτυξη του μαθηματικού ομοιώματος

9 Ανοξ. ενδογ. αναπνοή Χ _H (NO ₃ -NO ₂)	0	0	0	$i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I}$	0	$\frac{1 - f_{X_I}}{1.14}$	$-\frac{1 - f_{X_I}}{1.14}$	$\frac{i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I}}{14}$
10 Ανοξ. ενδογ. αναπνοή Χ _H (NO ₂ -N ₂)	0	0	0	$i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I}$	$\frac{1 - f_{X_I}}{1.72}$	$-\frac{1 - f_{X_I}}{1.72}$	0	$\frac{i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I} + \frac{1 - f_{X_I}}{1.72}}{14}$
11 Αερόβ. αναπνοή Χ _{STO}	-1	0	0	0	0	0	0	0
12 Ανοξική αναπνοή Χ _{STO} (NO ₃ -NO ₂)	0	0	0	0	0	$\frac{1}{1.14}$	$-\frac{1}{1.14}$	0
13 Ανοξική αναπνοή Χ _{STO} (NO ₃ -NO ₂)	0	0	0	0	$\frac{1}{1.72}$	$-\frac{1}{1.72}$	0	$\frac{1}{\frac{1.72}{14}}$
14 Αερόβ. ανάπτυξη Χ _{AOB}	$1 - \frac{48}{14 \cdot Y_{AOB}}$	0	0	$-\frac{1}{Y_{AOB}} - i_{N,BM}$	0	$\frac{1}{Y_{AOB}}$	0	$\frac{-\frac{2}{Y_{AOB}} - i_{N,BM}}{14}$
15 Αερόβ. ενδογ. αναπνοή Χ _{AOB}	$-(1 - f_{X_I})$	0	0	$i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I}$	0	0	0	$\frac{i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I}}{14}$
16 Ανοξική ενδογενής αναπνοή Χ _{AOB}	0	0	0	$i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I}$	$\frac{1 - f_{X_I}}{2.86}$	$-\frac{1 - f_{X_I}}{2.86}$	0	$\frac{i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I} + \frac{1 - f_{X_I}}{2.86}}{14}$
17 Αερόβ. ανάπτυξη Χ _{NOB}	$1 - \frac{16}{14 \cdot Y_{NOB}}$	0	0	$-i_{N,BM}$	0	$-\frac{1}{Y_{NOB}}$	$\frac{1}{Y_{NOB}}$	$-\frac{i_{N,BM}}{14}$
18 Αερόβια ενδογενής αναπνοή Χ _{NOB}	$-(1 - f_{X_I})$	0	0	$i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I}$	0	0	0	$\frac{i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I}}{14}$
19 Ανοξική ενδογενής αναπνοή Χ _{NOB}	0	0	0	$i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I}$	$\frac{1 - f_{X_I}}{2.86}$	0	$-\frac{1 - f_{X_I}}{2.86}$	$\frac{i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I} + \frac{1 - f_{X_I}}{2.86}}{14}$

Πίνακας 3.3: Στοιχειομετρικός πίνακας των σωματιδιακών συστατικών για το τροποποιημένο Μοντέλο Ενεργού Ιλύος 3 (mASM3).

Μεταβλητή $i \rightarrow$	9	10	11	12	13	14	15
Διεργασία $j \downarrow$	X_I	X_S	X_H	X_{STO}	X_{AOB}	X_{NOB}	X_{SS}
1 Υδρόλυση	0	-1	0	0	0	0	$-i_{SS,X_S}$
2 Αερόβ. αποθήκευση S_S	0	0	0	Y_{STO,O_2}	0	0	$Y_{STO,O_2} \cdot i_{SS,X_{STO}}$
3 Ανοξ αποθήκευση S_S (NO_3 - NO_2)	0	0	0	Y_{STO,NO_3}	0	0	$Y_{STO,NO_3} \cdot i_{SS,X_{STO}}$
4 Ανοξική αποθήκευση S_S (NO_2 - N_2)	0	0	0	Y_{STO,NO_2}	0	0	$Y_{STO,NO_2} \cdot i_{SS,X_{STO}}$
5 Αερόβια ανάπτυξη X_H	0	0	1	$-\frac{1}{Y_{H,O_2}}$	0	0	$-\frac{i_{SS,X_{STO}}}{Y_{H,O_2}} + i_{SS,BM}$
6 Ανοξική ανάπτυξη X_H (NO_3 - NO_2)	0	0	1	$-\frac{1}{Y_{H,NO_3}}$	0	0	$-\frac{i_{SS,X_{STO}}}{Y_{H,NO_3}} + i_{SS,BM}$
7 Ανοξική ανάπτυξη X_H (NO_2 - N_2)	0	0	1	$-\frac{1}{Y_{H,NO_2}}$	0	0	$-\frac{i_{SS,X_{STO}}}{Y_{H,NO_2}} + i_{SS,BM}$
8 Αερόβ. ενδ. αναπνοή X_H	f_{X_I}	0	-1	0	0	0	$f_{X_I} \cdot i_{SS,X_I} - i_{SS,BM}$

Κεφάλαιο 3: Ανάπτυξη του μαθηματικού ομοιώματος

9 Ανοξ. ενδ. αναπνοή X_H (NO_3 - NO_2)	f_{X_I}	0	-1	0	0	0	$f_{X_I} \cdot i_{SS,X_I} - i_{SS,BM}$
10 Ανοξ. ενδ. αναπνοή X_H (NO_2 - N_2)	f_{X_I}	0	-1	0	0	0	$f_{X_I} \cdot i_{SS,X_I} - i_{SS,BM}$
11 Αερόβ. αναπνοή X_{STO}	0	0	0	-1	0	0	$-i_{SS,X_{STO}}$
12 Ανοξική αναπνοή X_{STO} (NO_3 - NO_2)	0	0	0	-1	0	0	$-i_{SS,X_{STO}}$
13 Ανοξ. αναπνοή X_{STO} (NO_3 - NO_2)	0	0	0	-1	0	0	$-i_{SS,X_{STO}}$
14 Αερόβ. ανάπτυξη X_{AOB}	0	0	0	0	1	0	$i_{SS,BM}$
15 Αερ. ενδ. αναπν. X_{AOB}	f_{X_I}	0	0	0	-1	0	$f_{X_I} \cdot i_{SS,X_I} - i_{SS,BM}$
16 Ανοξ. ενδ. αναπν. X_{AOB}	f_{X_I}	0	0	0	-1	0	$f_{X_I} \cdot i_{SS,X_I} - i_{SS,BM}$
17 Αερόβ. ανάπτυξη X_{NOB}	0	0	0	0	0	1	$i_{SS,BM}$
18 Αερόβ. ενδ. αναπνοή X_{NOB}	f_{X_I}	0	0	0	0	-1	$f_{X_I} \cdot i_{SS,X_I} - i_{SS,BM}$
19 Ανοξ. ενδ. αναπνοή X_{NOB}	f_{X_I}	0	0	0	0	-1	$f_{X_I} \cdot i_{SS,X_I} - i_{SS,BM}$

3.4 Περιγραφή της λειτουργίας του SBR

Ο αντιδραστήρας εναλλασσόμενων κύκλων λειτουργίας SBR, όπως προαναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2, αποτελείται από 5 φάσεις. Αρχικά ο αντιδραστήρας γεμίζει με το προς επεξεργασία υγρό. Εν συνεχεία λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις. Μετά πραγματοποιείται η καθίζηση των σωματιδιακών συστατικών. Έπειτα απομακρύνεται το διαυγασμένο υγρό. Τέλος προβλέπεται η ύπαρξη μιας νεκρής φάσης για ενδεχόμενες διορθωτικές κινήσεις στο σύστημα ή για την απομάκρυνση της περίσσειας ιλύος. Σημειώνεται ότι στην παρούσα εφαρμογή η απομάκρυνση της περίσσειας ιλύος γίνεται στη φάση εκκένωσης και ο νεκρός χρόνος είναι μηδενικός.

Στη πρώτη φάση, δηλαδή στη φάση πλήρωσης, τα λύματα εισέρχονται στον αντιδραστήρα. Η επιλογή του όγκου των εισερχόμενων λυμάτων είναι καθοριστική για το σύστημα καθώς από αυτόν εξαρτάται και ο όγκος του αντιδραστήρα. Στην εργασία μας κινηθήκαμε αντίστροφα αφού, γνωρίζοντας τον όγκο λειτουργίας του αντιδραστήρα, τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, τον αριθμό των κύκλων και τις φορτίσεις αζώτου και οργανικού άνθρακα, υπολογίσαμε τον όγκο πλήρωσης των λυμάτων. Τα λύματα, μετά την είσοδο στον αντιδραστήρα, αραιώνονται με την υπάρχουσα βιομάζα. Παρ' ότι ο χρόνος πλήρωσης δεν είναι μηδενικός γίνεται η παραδοχή ότι η αραιώση συμβαίνει στιγμιαία.

Στη συνέχεια σειρά έχει η φάση αντίδρασης κατά τη διάρκεια της οποίας παρατηρούνται οι πρώτες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα λύματα και τη βιομάζα. Δεδομένου ότι όλα τα συστατικά του συστήματος υπόκεινται στην αρχή της συνέχειας μπορούμε, για κάθε συστατικό i στον SBR, να γράψουμε το ακόλουθο ισοζύγιο μάζας:

$$\frac{d(V_R c_i)}{dt} = V_R r_i \quad (3.4.1)$$

όπου r_i ο καθαρός ρυθμός σχηματισμού, V_R ο όγκος του αντιδραστήρα και c_i η συγκέντρωση.

Συνήθως μπορεί κανείς να αγνοήσει τις μεταβολές σε όγκο, οπότε το ισοζύγιο παίρνει τη μορφή:

$$\frac{dc_i}{dt} = r_i \quad (3.4.2)$$

Όμως η καθαρή παραγωγή ενός συστατικού είναι ίση με:

$$r_i = \sum v_{ij} \rho_j \quad (3.4.3)$$

Έτσι τελικά το ισοζύγιο μάζας δίνεται από την Σχέση (3.4.4):

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum v_{ij} \rho_j \quad (3.4.4)$$

Εφαρμόζοντας το ισοζύγιο, σε κάθε συστατικό του συστήματος ξεχωριστά, λαμβάνουμε τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\frac{dS_I}{dt} = +f_{S_I} \cdot \rho_1 \quad (3.4.5)$$

$$\frac{dS_S}{dt} = +(1 - f_{S_I}) \cdot \rho_1 - 1 \cdot (\rho_2 + \rho_3 + \rho_4) \quad (3.4.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{NH_4}}{dt} = & +(i_{N,X_S} - f_{S_I} \cdot i_{N,S_I} - (1 - f_{S_I}) \cdot i_{N,S_S}) \cdot \rho_1 + i_{N,S_S} \cdot (\rho_2 + \rho_3 + \rho_4) \\ & - i_{N,BM} \cdot (\rho_5 + \rho_6 + \rho_7 + \rho_{17}) \\ & + (i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I}) \cdot (\rho_8 + \rho_9 + \rho_{10} + \rho_{15} + \rho_{16} + \rho_{18} + \rho_{19}) \\ & - \left(\frac{1}{Y_{AOB}} + i_{N,BM} \right) \cdot \rho_{14} \end{aligned} \quad (3.4.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{N_2}}{dt} = & + \frac{1 - Y_{STO,NO_2}}{1.72} \cdot \rho_4 + \frac{1 - Y_{H,NO_2}}{1.72 \cdot Y_{H,NO_2}} \cdot \rho_7 + \frac{1 - f_{X_I}}{1.72} \cdot \rho_{10} \\ & + \frac{1}{1.72} \cdot \rho_{13} + \frac{1 - f_{X_I}}{2.86} \cdot (\rho_{16} + \rho_{19}) \end{aligned} \quad (3.4.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{NO_2}}{dt} = & + \frac{1 - Y_{STO,NO_3}}{1.14} \cdot \rho_3 - \frac{1 - Y_{STO,NO_2}}{1.72} \cdot \rho_4 + \frac{1 - Y_{H,NO_3}}{1.14 \cdot Y_{H,NO_3}} \cdot \rho_6 \\ & - \frac{1 - Y_{H,NO_2}}{1.72 \cdot Y_{H,NO_2}} \cdot \rho_7 + \frac{1 - f_{X_I}}{1.14} \cdot \rho_9 - \frac{1 - f_{X_I}}{1.72} \cdot \rho_{10} + \frac{1}{1.14} \cdot \rho_{12} \\ & - \frac{1}{1.72} \cdot \rho_{13} + \frac{1}{Y_{AOB}} \cdot \rho_{14} - \frac{1 - f_{X_I}}{2.86} \cdot \rho_{16} - \frac{1}{Y_{NOB}} \cdot \rho_{17} \end{aligned} \quad (3.4.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_{NO_3}}{dt} = & - \frac{1 - Y_{STO,NO_3}}{1.14} \cdot \rho_3 - \frac{1 - Y_{H,NO_3}}{1.14 \cdot Y_{H,NO_3}} \cdot \rho_6 - \frac{1 - f_{X_I}}{1.14} \cdot \rho_9 - \frac{1}{1.14} \cdot \rho_{12} \\ & + \frac{1}{Y_{NOB}} \cdot \rho_{17} - \frac{1 - f_{X_I}}{2.86} \cdot \rho_{19} \end{aligned} \quad (3.4.10)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dS_{ALK}}{dt} = & + \frac{i_{N,X_S} - f_{S_I} \cdot i_{N,S_I} - (1 - f_{S_I}) \cdot i_{N,S_S}}{14} \cdot \rho_1 + \frac{i_{N,S_S}}{14} \cdot (\rho_2 + \rho_3) \\
 & + \frac{i_{N,S_S} + \frac{1 - Y_{STO,NO_2}}{1.72}}{14} \cdot \rho_4 - \frac{i_{N,BM}}{14} \cdot (\rho_5 + \rho_6 + \rho_{17}) \\
 & + \frac{-i_{N,BM} + \frac{1 - Y_{H,NO_2}}{1.72 \cdot Y_{H,NO_2}}}{14} \cdot \rho_7 \\
 & + \frac{i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I}}{14} \cdot (\rho_8 + \rho_9 + \rho_{15} + \rho_{18}) \\
 & + \frac{i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I} + \frac{1 - f_{X_I}}{1.72}}{14} \cdot \rho_{10} + \frac{1}{14} \cdot \rho_{13} + \frac{-\frac{2}{Y_{AOB}} - i_{N,BM}}{14} \cdot \rho_{14} \\
 & + \frac{i_{N,BM} - f_{X_I} \cdot i_{N,X_I} + \frac{1 - f_{X_I}}{2.86}}{14} \cdot (\rho_{16} + \rho_{19}) \tag{3.4.11}
 \end{aligned}$$

$$\frac{dX_I}{dt} = +f_{X_I} \cdot (\rho_8 + \rho_9 + \rho_{10} + \rho_{15} + \rho_{16} + \rho_{18} + \rho_{19}) \tag{3.4.12}$$

$$\frac{dX_S}{dt} = -1 \cdot \rho_1 \tag{3.4.13}$$

$$\frac{dX_H}{dt} = +1 \cdot (\rho_5 + \rho_6 + \rho_7) - 1 \cdot (\rho_8 + \rho_9 + \rho_{10}) \tag{3.4.14}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dX_{STO}}{dt} = & + Y_{STO,O_2} \cdot \rho_2 + Y_{STO,NO_3} \cdot \rho_3 + Y_{STO,NO_2} \cdot \rho_4 - \frac{1}{Y_{H,O_2}} \cdot \rho_5 \\
 & - \frac{1}{Y_{H,NO_3}} \cdot \rho_6 - \frac{1}{Y_{H,NO_2}} \cdot \rho_7 - 1 \cdot (\rho_{11} + \rho_{12} + \rho_{13}) \tag{3.4.15}
 \end{aligned}$$

$$\frac{dX_{AOB}}{dt} = +1 \cdot \rho_{14} - 1 \cdot (\rho_{15} + \rho_{16}) \tag{3.4.16}$$

$$\frac{dX_{NOB}}{dt} = +1 \cdot \rho_{17} - 1 \cdot (\rho_{18} + \rho_{19}) \tag{3.4.17}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dX_{SS}}{dt} = & -i_{SS,X_S} \cdot \rho_1 + Y_{STO,O_2} \cdot i_{SS,X_{STO}} \cdot \rho_2 + Y_{STO,NO_3} \cdot i_{SS,X_{STO}} \cdot \rho_3 \\
 & + Y_{STO,NO_2} \cdot i_{SS,X_{STO}} \cdot \rho_4 + \left(-\frac{i_{SS,X_{STO}}}{Y_{H,O_2}} + i_{SS,BM} \right) \cdot \rho_5 \\
 & + \left(-\frac{i_{SS,X_{STO}}}{Y_{H,NO_3}} + i_{SS,BM} \right) \cdot \rho_6 + \left(-\frac{i_{SS,X_{STO}}}{Y_{H,NO_2}} + i_{SS,BM} \right) \cdot \rho_7 \\
 & + (f_{X_I} \cdot i_{SS,X_I} - i_{SS,BM}) \cdot (\rho_8 + \rho_9 + \rho_{10} + \rho_{15} + \rho_{16} + \rho_{18} + \rho_{19}) \\
 & - i_{SS,X_{STO}} \cdot (\rho_{11} + \rho_{12} + \rho_{13}) + i_{SS,BM} \cdot (\rho_{14} + \rho_{17}) \tag{3.4.18}
 \end{aligned}$$

Όμως το ισοζύγιο μάζας για το διαλυμένο οξυγόνο δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε αυτή τη μορφή και αυτό γιατί στο μοντέλο μας προβλέπεται μόνο η απαίτηση του συστήματος σε οξυγόνο, για την επιτέλεση των επιμέρους διεργασιών, και όχι η προσφορά. Συγκεκριμένα η εξίσωση που εξάγεται από την πρώτη στήλη του στοιχειομετρικού πίνακα είναι η (3.4.19):

$$DEM = -(1 - Y_{STO,O_2}) \cdot \rho_2 + \left(1 - \frac{1}{Y_{H,O_2}}\right) \cdot \rho_5 - (1 - f_{X_I}) \cdot (\rho_8 + \rho_{15} + \rho_{18}) - 1 \cdot \rho_{11} + \left(1 - \frac{48}{14 \cdot Y_{AOB}}\right) \cdot \rho_{14} + \left(1 - \frac{16}{14 \cdot Y_{NOB}}\right) \cdot \rho_{17} \quad (3.4.19)$$

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι, πέραν της εξίσωσης ζήτησης, για τον υπολογισμό της μεταβολής της συγκέντρωσης του οξυγόνου μέσα στον αντιδραστήρα είναι απαραίτητη και μια εξίσωση που θα περιγραφεί την παροχή του. Η παροχή του οξυγόνου στο σύστημα εκφράζεται μέσω της Σχέσης (3.4.20):

$$SUP = +kla \cdot (C_S - S_O) \quad (3.4.20)$$

όπου kla ένας συντελεστής και C_S η συγκέντρωση κορεσμού του διαλυμένου οξυγόνου.

Έτσι τελικά το ισοζύγιο μάζας για το διαλυμένο οξυγόνο προκύπτει από τη διαφορά της τροφοδοσίας από τη ζήτηση:

$$\begin{aligned} \frac{dS_{O_2}}{dt} = SUP + DEM = & +kla \cdot (C_S - S_O) - (1 - Y_{STO,O_2}) \cdot \rho_2 + \left(1 - \frac{1}{Y_{H,O_2}}\right) \cdot \rho_5 \\ & - (1 - f_{X_I}) \cdot (\rho_8 + \rho_{15} + \rho_{18}) - 1 \cdot \rho_{11} + \left(1 - \frac{48}{14 \cdot Y_{AOB}}\right) \cdot \rho_{14} \\ & + \left(1 - \frac{16}{14 \cdot Y_{NOB}}\right) \cdot \rho_{17} \end{aligned} \quad (3.4.21)$$

Έχοντας υπολογίσει τις διαφορικές μεταβολές των συγκεντρώσεων, του συνόλου των συστατικών του μοντέλου, είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις τους με χρήση αριθμητικών μεθόδων. Συγκεκριμένα εφαρμόζοντας τις προς τα εμπρός πεπερασμένες διαφορές βρίσκουμε, ανά χρόνο dt , τις συγκεντρώσεις των μεταβλητών μέσα στο σύστημα, για το χρόνο αντίδρασης ενός κύκλου, τις μέρες που λαμβάνει χώρα το πείραμα. Η σχέση που χρησιμοποιούμε είναι η (3.4.22):

$$C_{i+1} = C_i + dC \quad (3.4.22)$$

όπου C_{i+1} , C_i είναι η συγκέντρωση του συστατικού τη χρονική στιγμή $i+1$ και i αντίστοιχα και dC είναι η διαφορική μεταβολή της συγκέντρωσης.

Ακόμα ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στην προσομοίωση του συστήματος αερισμού καθώς οι ανάγκες του αερισμού αφορούν στο μισό περίπου λειτουργικό κόστος της εγκατάστασης. Συνεπώς η ποσότητα του τροφοδοτούμενου διαλυμένου οξυγόνου πρέπει να είναι τέτοια έτσι ώστε να επιτελούνται οι αερόβιες διεργασίες, χωρίς προβλήματα, αλλά επιπλέον και χωρίς να γίνονται σπατάλες.

Στο σύστημά μας, επιλέγεται ο βηματικός τρόπος αερισμού σύμφωνα με τον οποίο η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μέσα στον αντιδραστήρα, κάθε χρονική στιγμή, καθορίζει την αύξηση ή την μείωση του αερισμού μέσω αύξησης ή μείωσης του συντελεστή kla κατά μία καθορισμένη τιμή. Το κριτήριο, για αυτή την αυξομείωση, είναι να μην ξεπεραστεί ένα προκαθορισμένο όριο από την τιμή της συγκέντρωσης του οξυγόνου με την οποία έχει επιλεγεί να λειτουργεί το σύστημα. Η μαθηματική έκφραση του κριτηρίου δίνεται από τη Σχέση (3.4.23):

$$|S_{Oset} - S_O| > d \quad (3.4.23)$$

όπου S_{Oset} η επιθυμητή συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου για τη λειτουργία του συστήματος, S_O η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου που μετράται στο σύστημα και d το επιτρεπόμενο όριο απόκλισης από το S_{Oset} .

Έτσι αν το αριστερό μέλος της ανισότητας (3.4.23) είναι μεγαλύτερο από το δεξί, η παροχή του αέρα στο σύστημα πρέπει να αλλάξει. Συγκεκριμένα, αν το S_O είναι μεγαλύτερο από το S_{Oset} πρέπει να αφαιρεθεί από kla μία ποσότητα kla_{min} . Σε αντίθετη περίπτωση πρέπει να προστεθεί στο kla μία ποσότητα kla_{min} . Σημειώνεται ότι η παράμετρος kla_{min} αντιπροσωπεύει την δυναμικότητα ενός αεριστήρα και άρα η πρόσθεση ή η αφαίρεση μίας ποσότητας της εν λόγω παραμέτρου στο kla ενεργοποιεί ή απενεργοποιεί αντίστοιχα αεριστήρες. Η διαδικασία που μόλις περιεγράφηκε εκφράζεται μέσω της Σχέσης (3.4.24).

$$kla_{new} = kla_{old} \pm kla_{min} \quad (3.4.24)$$

Επιπλέον μία παράμετρος που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση του συστήματος αερισμού είναι η kla_{max} η οποία δείχνει τη μέγιστη δυναμικότητα του συστήματος. Εξαρτάται τόσο από τον αριθμό των αεριστήρων, όσο και από τη δυναμικότητα του κάθε αεριστήρα.

Μετά την ολοκλήρωση της φάση αντίδρασης ακολουθεί η φάση της καθίζησης. Γενικά γίνεται η υπόθεση ότι, στα συστήματα ενεργού ιλύος, τα σωματίδια συσσωματώνονται και καθιζάνουν υπό την επίδραση της βαρύτητας. Η διαδικασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή ενός διαυγασμένου υπερκείμενου υγρού και ενός συμπυκνωμένου υποκείμενου αιωρήματος. Στην πραγματικότητα οι μηχανισμοί καθίζησης είναι πολύπλοκοι και η προσομοίωσή τους είναι δύσκολη. Στην συγκεκριμένη εργασία δεν εξετάζονται σε βάθος οι προαναφερθέντες μηχανισμοί και θεωρείται ότι το σύνολο των αιωρούμενων στερεών καθιζάνει. Όμως η θεώρηση αυτή δεν απέχει πολύ από την πραγματικότητα καθώς σε αντιδραστήρες τύπου SBR επικρατούν συνθήκες ηρεμίας και δεν υπάρχει εισροή και εκροή λυμάτων.

Τελευταία φάση για το σύστημά μας είναι αυτή της εκκένωσης. Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης απομακρύνεται το υπερκείμενο υγρό, αλλά και η περίσσεια λάσπης από το σύστημα. Τα διαλυτά συστατικά απομακρύνονται με το υπερκείμενο υγρό και μετά την εκκένωση η συγκέντρωσή τους παραμένει σταθερή. Αντίθετα τα σωματιδιακά συστατικά απομακρύνονται με τη περίσσεια λάσπη και η συγκέντρωσή τους μεταβάλλεται ανάλογα με το χρόνο παραμονής των στερεών και τον αριθμό των κύκλων.

Σύμφωνα με τη θεωρία ο χρόνος παραμονής των στερεών ορίζεται σαν το λόγο της μάζας των μικροοργανισμών που υπάρχουν στο σύστημα προς τη μάζα των στερεών που απομακρύνεται με τη περίσσεια λάσπης ή την εκροή. Εκφράζεται μέσω της Σχέσης (3.4.25):

$$\theta_C = \frac{VX_H}{WX_{Hu} + (Q - W)X_e} \rightarrow WX_{Hu} + (Q - W)X_e = \frac{VX_H}{\theta_C} \quad (3.4.25)$$

Βλέπουμε λοιπόν ότι, από τη Σχέση (3.4.25), μπορούμε να υπολογίσουμε τη συνολική μάζα των στερεών που απομακρύνεται από το σύστημα.

4 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

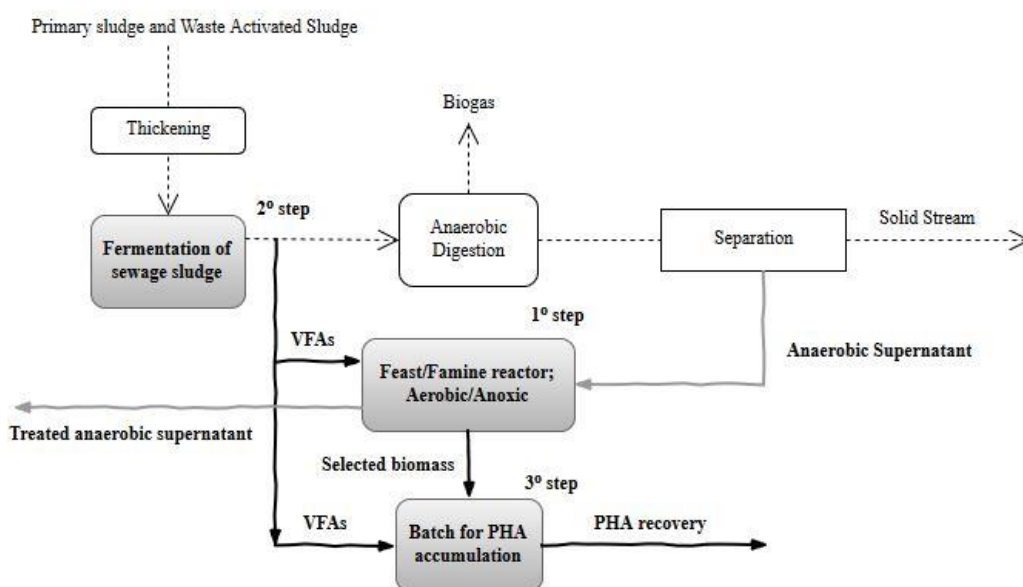
Στον παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή του μαθηματικού μοντέλου. Στόχος του μοντέλου ήταν η προσομοίωση της επιλογής των μικροοργανισμών, που έχουν την δυνατότητα να συσσωρεύουν στο εσωτερικό τους PHAs, σε σύστημα επεξεργασίας στραγγιδίων με απομάκρυνση αζώτου μέσω νιτρωδών.

Για την υλοποίηση της μαθηματικής προσομοίωσης ήταν απαραίτητη η γνώση των λειτουργικών παραμέτρων του βιοαντιδραστήρα, τύπου SBR, οι οποίες, μεταξύ άλλων αφορούσαν, στον υδραυλικό χρόνο παραμονής, στο εισερχόμενο οργανικό φορτίο, στο εισερχόμενο φορτίο αζώτου, στους αερόβιους και ανοξικούς χρόνους κ.α. Επιπλέον ήταν απαραίτητος ο προσδιορισμός του χρόνου παραμονής των στερεών και των χρόνων των φάσεων για τους κύκλους λειτουργίας του SBR.

Για τη μοντελοποίηση του συστήματος ακολουθήθηκε μία συγκεκριμένη μεθοδολογία κατά την οποία αξιοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα από την εργασία των Frison et al. (2015), αλλά ακόμα έγιναν οι κατάλληλες υποθέσεις όπου κρίθηκε απαραίτητο. Τα πειραματικά δεδομένα περιλάμβαναν δύο περιόδους με διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες η καθεμία. Η ρύθμιση του μοντέλου πραγματοποιήθηκε με τα δεδομένα της μίας περιόδου και στη συνέχεια η επαλήθευση του μοντέλου με τα δεδομένα της δεύτερης. Οι τιμές των σημαντικότερων κινητικών και στοιχειομετρικών παραμέτρων εξήχθησαν ύστερα από ανάλυση ευαισθησίας σε αυτές. Ακόμα εξετάστηκε η επίδραση μία σειράς λειτουργικών παραμέτρων στην απόκριση του συστήματος.

4.1 Προσομοιούμενο σύστημα

Η πειραματική διάταξη του προσομοιούμενου συστήματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1. Σε αυτή τη διάταξη, στραγγίδια αφυδάτωσης από έργα επεξεργασίας ιλύος, που έχει υποστεί αναερόβια χώνευση, και πρόσθετη πηγή άνθρακα με τη μορφή VFAs, εισέρχονται σε έναν αντιδραστήρα τύπου SBR. Μέσα στον αντιδραστήρα λαμβάνουν χώρα οι διεργασίες απομάκρυνσης αζώτου, αλλά και επιλογής της βιομάζας που αποθηκεύει τα PHAs. Μετά το τέλος των διεργασιών υπάρχουν δύο ρεύματα εξόδου από τον SBR. Το πρώτο είναι το επεξεργασμένο υπερκείμενο υγρό και το δεύτερο η βιομάζα που μπορεί να αποθηκεύει τα PHAs. Το τελευταίο εισέρχεται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch) έτσι ώστε να επιτευχθεί συσσώρευση των PHAs στο εσωτερικό των κυττάρων των μικροοργανισμών. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μαθηματική μας προσομοίωση εστιάζει στις διαδικασίες που συμβαίνουν στο αντιδραστήρα τύπου SBR και δεν λαμβάνει υπόψιν της τις διεργασίες του αντιδραστήρα διαλείποντος έργου.



Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης του συστήματός μας (πηγή: Frison et al., 2015).

Στον αντιδραστήρα εναλλασσόμενων κύκλων λειτουργίας (SBR) αρχικά περιέχεται μόνο βιομάζα. Οι συγκεντρώσεις των μεταβλητών του τροποποιημένου ASM3, στη βιομάζα αυτή, παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.1. Βέβαια, οι αρχικές συνθήκες του προβλήματος δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικές για το τελικό αποτέλεσμα της προσομοίωσης, καθώς η εξέταση της συμπεριφοράς του συστήματος θα γίνει σε καθεστώς μόνιμων συνθηκών (steady state).

Πίνακας 4.1: Αρχικές συνθήκες προβλήματος.

Όνομα	Σύμβολο	Συγκέντρωση (mg/l)
Διαλυμένο οξυγόνο	S_{O_2}	0.01
Διαλυτό αδρανές υλικό	S_I	30
Εύκολα βιοδιασπάσιμο υπόστρωμα	S_S	80
Αμμωνιακό άζωτο	S_{NH_4}	30
Αέριο άζωτο	S_{N_2}	2
Νιτρώδη	S_{NO_2}	5
Νιτρικό άζωτο	S_{NO_3}	0.1
Αλκαλικότητα	S_{ALK}	8
Σωματιδιακό αδρανές υλικό	X_I	50
Δύσκολα βιοδιασπάσιμο υπόστρωμα	X_S	45
Ετεροτροφική βιομάζα	X_H	400
Προϊόν ενδοκυτταρικής αποθήκευσης των ετεροτροφικών μικροοργανισμών	X_{STO}	5
Αυτοτροφικά βακτήρια που οξειδώνουν το αμμωνιακό άζωτο	X_{AOB}	30
Αυτοτροφικά βακτήρια που οξειδώνουν τα νιτρώδη	X_{NOB}	30
Πτητικά αιωρούμενα στερεά	X_{SS}	560

Σε χρόνο $t=0$ ο αντιδραστήρας γεμίζει με τα στραγγίδια και την πηγή του εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα. Ο πρόσθετος οργανικός άνθρακας προέρχεται από τη ζύμωση της λάσπης. Η ημερήσια οργανική φόρτιση του μίγματος στραγγιδίων-πρόσθετου άνθρακα είναι ίση με 31.36 g/d και η ημερήσια φόρτιση του αμμωνιακού αζώτου ίση με 8.5 g/d. Η κλασματοποίηση που χρησιμοποιήθηκε για το COD και το άζωτο, κατά το γέμισμα του αντιδραστήρα, παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.2 και 4.3.

Πίνακας 4.2: Κλασματοποίηση COD.

Όνομα	Σύμβολο	Ποσοστό (%)
Διαλυτό αδρανές υλικό	S_I	13.47
Εύκολα βιοδιασπάσιμο υπόστρωμα	S_S	69.54
Σωματιδιακό αδρανές υλικό	X_I	4.81
Δύσκολα βιοδιασπάσιμο υπόστρωμα	X_S	11.86
Ετεροτροφική βιομάζα	X_H	0.16
Προϊόν ενδοκυτταρικής αποθήκευσης των ετεροτροφικών μικροοργανισμών	X_{STO}	0.13
Αυτοτροφικά βακτήρια που οξειδώνουν το αμμωνιακό άζωτο	X_{AOB}	0.02
Αυτοτροφικά βακτήρια που οξειδώνουν τα νιτρώδη	X_{NOB}	0.02

Πίνακας 4.3: Κλασματοποίηση αζώτου.

Όνομα	Σύμβολο	Ποσοστό (%)
Αμμωνιακό άζωτο	S_{NH_4}	100
Αέριο άζωτο	S_{N_2}	0
Νιτρώδη	S_{NO_2}	0
Νιτρικό άζωτο	S_{NO_3}	0

Ένα ακόμα βασικό δεδομένο για την υλοποίηση της προσομοίωσης είναι οι όγκοι του αντιδραστήρα. Με άλλα λόγια είναι απαραίτητη η γνώση του όγκου γεμίσματος του μίγματος στραγγιδίων-πρόσθετου άνθρακα και η γνώση του αρχικού όγκου της βιομάζας. Σύμφωνα με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, ο οποίος ισούται με 1 d, τις επιθυμητές φορτίσεις και τον όγκο λειτουργίας του αντιδραστήρα, υπολογίστηκε ότι ο όγκος γεμίσματος είναι 5.9 λίτρα και ο αρχικός όγκος 20.1 λίτρα.

Μετά το γέμισμα του αντιδραστήρα, ακολουθεί αραίωση του μίγματος με τη βιομάζα και στη συνέχεια ξεκινάει η φάση αντίδρασης. Η φάση αντίδρασης αποτελείται από μία αερόβια περίοδο, κατά την οποία παρέχεται οξυγόνο στο σύστημα, η οποία διαρκεί 110.9 min και εν συνεχεία από μία ανοξική φάση, κατά την οποία σταματά η παροχή του οξυγόνου, και διαρκεί 221.4 min. Το διαλυμένο οξυγόνο διοχετεύεται στο σύστημα μέσω αεριστήρων και είναι επιθυμητό η συγκέντρωσή του να είναι περίπου της τάξης του 1-1.5 mg/l. Όπως προαναφέρθηκε, για οικονομικούς λόγους κυρίως, είναι προτιμητέο η παροχή του οξυγόνου στο σύστημα να μην είναι σταθερή αλλά αντίθετα να αυξομειώνεται ανάλογα με τις ανάγκες των εκάστοτε διεργασιών. Οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται για τη ρύθμιση αυτών των διακυμάνσεων του οξυγόνου παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4: Δεδομένα συστήματος αερισμού.

Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
kla_{max}	3000	d^{-1}
kla_{min}	200	d^{-1}
d	0.1	-
So_{set}	1.2	$g O_2 m^{-3}$
nn	10	-

Μετά τη φάση αντίδρασης εκτυλίσσονται, κατά σειρά, οι φάσεις καθίζησης και εκκένωσης και με αυτό τον τρόπο ολοκληρώνεται ένας κύκλος λειτουργίας στον αντιδραστήρα. Στη φάση της καθίζησης θεωρούμε ότι επιτυγχάνεται τέλειος διαχωρισμός ανάμεσα στα σωματιδιακά και τα διαλυτά συστατικά του συστήματος. Στη φάση εκκένωσης γίνεται η θεώρηση ότι από το σύστημα αποβάλλεται, με την περίσσεια υλός, μόνο μέρος των σωματιδιακών συστατικών. Η ποσότητα της λάσπης που απομακρύνεται εξαρτάται από το χρόνο παραμονής των στερεών και από τον αριθμό των κύκλων λειτουργίας στον SBR. Στην παρούσα εφαρμογή το θ_c είναι ίσο με 12 μέρες και ο αριθμός των κύκλων ανά ημέρα ίσος με 4. Οι χρόνοι της κάθε φάσης, που είναι ίδιοι με τους αντίστοιχους χρόνους του πειράματος, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5: Χρόνοι σε κάθε φάση λειτουργίας στον SBR.

Φάση	Σύμβολο	Χρόνος (min)
Γέμισμα (Fill)	t_F	5.55
Αντίδραση (Reaction)	t_R	332.3
Καθίζηση (Settling)	t_S	16.6
Εκκένωση (Discharge)	t_D	5.55
Νεκρός χρόνος (Idle)	t_I	0

4.2 Ανάλυση ευαισθησίας

Καθοριστικής σημασίας, για την επιτυχή προσομοίωση του συστήματος, είναι ο προσδιορισμός των τιμών για τις κινητικές και στοιχειομετρικές παραμέτρους του μοντέλου. Βασιζόμενοι σε αναζήτηση που πραγματοποιήθηκε, στην ελληνική και ξενόγλωσση βιβλιογραφία, προέκυψε το ακόλουθο σετ παραμέτρων. Στους Πίνακες 4.6 και 4.7 εμφανίζονται όλες οι παράμετροι που ορίζονται από το τροποποιημένο ASM3 με τα σύμβολα, τις τιμές και τις μονάδες τους. Βλέπουμε ότι για ορισμένες παραμέτρους προβλέπονται περισσότερες από μία τιμές και αυτό γιατί μια ενδεχόμενη μεταβολή στην τιμή τους θα έχει σαν αποτέλεσμα αξιόλογες αλλαγές στο σύστημα.

Πίνακας 4.6: Κινητικές παράμετροι του μοντέλου.

Όνομα	Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
Σταθερά ρυθμού υδρόλυσης	k_H	5	$g \text{ COD}_{X_S} (g \text{ COD}_{X_H})^{-1} d^{-1}$
Σταθερά κορεσμού υδρόλυσης	K_X	1	$g \text{ COD}_{X_S} (g \text{ COD}_{X_H})^{-1}$
<i>Ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί</i>			
Σταθερά ρυθμού αποθήκευσης	k_{STO}	3-6-9- 12	$g \text{ COD}_{S_S} (g \text{ COD}_{X_H})^{-1} d^{-1}$
Μειωτικός παράγοντας για ανάπτυξη/αποθήκευση με $\text{NO}_3\text{-N}$	η_{NO_3}	0.8	-
Μειωτικός παράγοντας για ανάπτυξη/αποθήκευση με $\text{NO}_2\text{-N}$	η_{NO_2}	0.2-0.4- 0.6-0.9	-
Σταθερά κορεσμού για το S_{O_2}	K_{O_2}	0.2	$g \text{ O}_2 m^{-3}$
Σταθερά κορεσμού για το S_{NO_3}	K_{NO_3}	0.5	$g \text{ NO}_3^- - \text{N} m^{-3}$
Σταθερά κορεσμού για το S_{NO_2}	K_{NO_2}	0.5	$g \text{ NO}_2^- - \text{N} m^{-3}$
Σταθερά κορεσμού για το S_S	K_S	2	$g \text{ COD}_{S_S} m^{-3}$
Σταθερά κορεσμού για το X_{STO}	K_{STO}	1	$g \text{ COD}_{X_{STO}} (g \text{ COD}_{X_H})^{-1}$
Μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης	μ_H	2-3-4-6	d^{-1}
Σταθερά κορεσμού για το S_{NH_4}	K_{NH_4}	0.01	$g \text{ N} m^{-3}$
Σταθερά κορεσμού για το S_{ALK}	K_{ALK}	0.1	$\text{mole HCO}_3^- m^{-3}$
Ρυθμός αερόβιας ενδογενούς αναπνοής	b_{H,O_2}	0.2	d^{-1}
Μειωτικός παράγοντας για ενδογενή αναπνοή με $\text{NO}_3\text{-N}$	η_{H,end,NO_3}	0.5	-
Μειωτικός παράγοντας για ενδογενή αναπνοή με $\text{NO}_2\text{-N}$	η_{H,end,NO_2}	0.8	-
Ρυθμός αερόβιας αναπνοής για το X_{STO}	b_{STO,O_2}	0.3	d^{-1}

Αυτοτροφικοί μικροοργανισμοί			
Μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης AOB	μ_{AOB}	0.55- 0.6- 0.65-0.7	d^{-1}
Σταθερά κορεσμού για το S_{O_2} για τα AOB	K_{AOB,O_2}	0.5	$g O_2 m^{-3}$
Σταθερά κορεσμού για το S_{NH_4} για τα AOB	K_{AOB,NH_4}	1	$g N m^{-3}$
Συντελεστής αναχαίτισης ανάπτυξης AOB λόγω NH_3	K_{i,AOB,NH_3}	30-40- 50-100	-
Σταθερά κορεσμού για το S_{ALK}	$K_{A,ALK}$	1	$mole HCO_3^- m^{-3}$
Ρυθμός αερόβιας ενδογενούς αναπνοής AOB	b_{AOB,O_2}	0.15	d^{-1}
Μειωτικός παράγοντας για ενδογενή αναπνοή	$\eta_{A,end}$	0.1	-
Μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης NOB	μ_{NOB}	0.8	d^{-1}
Σταθερά κορεσμού για το S_{O_2} για τα NOB	K_{NOB,O_2}	0.8	$g O_2 m^{-3}$
Συντελεστής αναχαίτισης ανάπτυξης NOB λόγω NH_3	K_{i,NOB,NH_3}	1-50- 100- 200	-
Ρυθμός αερόβιας ενδογενούς αναπνοής NOB	b_{NOB,O_2}	0.22	d^{-1}

Πίνακας 4.7: Στοιχειομετρικές παράμετροι του μοντέλου.

Όνομα	Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
Αερόβιος συντελεστής απόδοσης του αποθηκευμένου προϊόντος ανά S_s	Y_{STO,O_2}	0.4-0.6- 0.7-0.8	$g \text{ COD}_{X_{STO}} (g \text{ COD}_{S_s})^{-1}$
Ανοξικός συντελεστής απόδοσης του αποθηκευμένου προϊόντος ανά S_s παρουσία νιτρικών	Y_{STO,NO_3}	0.4	$g \text{ COD}_{X_{STO}} (g \text{ COD}_{S_s})^{-1}$
Ανοξικός συντελεστής απόδοσης του αποθηκευμένου προϊόντος ανά S_s παρουσία νιτρωδών	Y_{STO,NO_2}	0.4-0.6- 0.7-0.8	$g \text{ COD}_{X_{STO}} (g \text{ COD}_{S_s})^{-1}$
Αερόβιος συντελεστής απόδοσης της ετεροτροφικής βιομάζας	Y_{H,O_2}	0.5-0.6- 0.7-0.8	$g \text{ COD}_{X_H} (g \text{ COD}_{X_{STO}})^{-1}$
Ανοξικός συντελεστής απόδοσης της ετεροτροφικής βιομάζας παρουσία νιτρικών	Y_{H,NO_3}	0.54	$g \text{ COD}_{X_H} (g \text{ COD}_{X_{STO}})^{-1}$
Ανοξικός συντελεστής απόδοσης της ετεροτροφικής βιομάζας παρουσία νιτρωδών	Y_{H,NO_2}	0.5-0.6- 0.7-0.8	$g \text{ COD}_{X_H} (g \text{ COD}_{X_{STO}})^{-1}$
Συντελεστής απόδοσης των AOB	Y_{AOB}	0.1-0.15- 0.2-0.25	$g \text{ COD}_{X_{AOB}} (g N_{S_{NO_2}})^{-1}$
Συντελεστής απόδοσης των NOB	Y_{NOB}	0.06	$g \text{ COD}_{X_{NOB}} (g N_{S_{NO_3}})^{-1}$
Παραγωγή S_i στο πλαίσιο της υδρόλυσης	f_{S_i}	0	$g \text{ COD}_{S_i} (g \text{ COD}_{X_S})^{-1}$
Παραγωγή X_i στο πλαίσιο της ενδογενούς αναπνοής	f_{X_i}	0.2	$g \text{ COD}_{X_i} (g \text{ COD}_{X_{BM}})^{-1}$
Περιεχόμενη ποσότητα αζώτου στο S_i	i_{N,S_i}	0.01	$g N (g \text{ COD}_{S_i})^{-1}$
Περιεχόμενη ποσότητα αζώτου στο S_s	i_{N,S_s}	0.03	$g N (g \text{ COD}_{S_s})^{-1}$

Περιεχόμενη ποσότητα αζώτου στο X_I	i_{N,X_I}	0.02	$g N (g COD_{X_I})^{-1}$
Περιεχόμενη ποσότητα αζώτου στο X_S	i_{N,X_S}	0.04	$g N (g COD_{X_S})^{-1}$
Περιεχόμενη ποσότητα αζώτου στα X_H , X_{AOB} και X_{NOB}	$i_{N,BM}$	0.07	$g N (g COD_{X_{BM}})^{-1}$
Λόγος SS προς COD για το X_I	i_{SS,X_I}	0.75	$g SS (g COD_{X_I})^{-1}$
Λόγος SS προς COD για το X_S	i_{SS,X_S}	0.75	$g SS (g COD_{X_S})^{-1}$
Λόγος SS προς COD για τα X_H , X_{AOB} και X_{NOB}	$i_{SS,BM}$	0.9	$g SS (g COD_{X_{BM}})^{-1}$
Λόγος SS προς COD για το X_{STO}	$i_{SS,X_{STO}}$	0.6	$g SS (g COD_{X_{STO}})^{-1}$

Έτσι λοιπόν, στο πλαίσιο της προσπάθειας προσομοίωσης της διεργασίας νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης με παράλληλη παραγωγή PHAs, πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας στις σημαντικότερες παραμέτρους που εμφανίζονται στις εξισώσεις και στον στοιχειομετρικό πίνακα. Σε κάθε εφαρμογή μεταβάλλεται μόνο η τιμή της παραμέτρου που γίνεται η ανάλυση, ενώ οι υπόλοιπες παραμένουν σταθερές σύμφωνα με τις τιμές που λαμβάνουν στους Πίνακες 4.6 και 4.7.

4.2.1 Σταθερά του ρυθμού αποθήκευσης

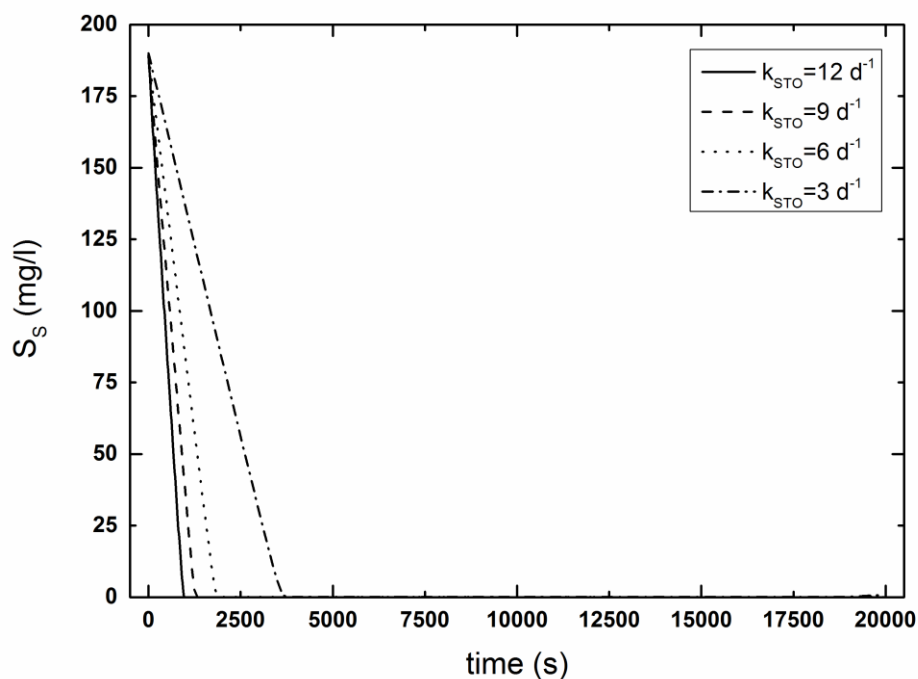
Η σταθερά του ρυθμού αποθήκευσης k_{STO} εμφανίζεται στις εξισώσεις της αερόβιας και της ανοξικής αποθήκευσης του εύκολα-διασπάσιμο οργανικού υποστρώματος S_S και εκφράζει το πόσο αργά η γρήγορα επιτελούνται οι εν λόγω διεργασίες. Τα συστατικά του μοντέλου που επηρεάζονται κατά κύριο λόγο από την μεταβολή της τιμής της k_{STO} είναι το εύκολα-διασπάσιμο υπόστρωμα S_S και το οργανικό προϊόν ενδοκυτταρικής αποθήκευσης X_{STO} .

Στα διαγράμματα παρουσιάζονται τα προφίλ των συγκεντρώσεων των δύο αυτών μεταβλητών συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης ενός κύκλου λειτουργίας στον SBR. Είναι εμφανές ότι, όσο αυξάνεται η τιμή της k_{STO} , τόσο γρηγορότερα δεσμεύονται οι εύκολα-διασπάσιμες ουσίες από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς. Αυτή η συμπεριφορά έχει αντίκτυπο και στο X_{STO} καθώς τη χρονική στιγμή που μηδενίζεται το

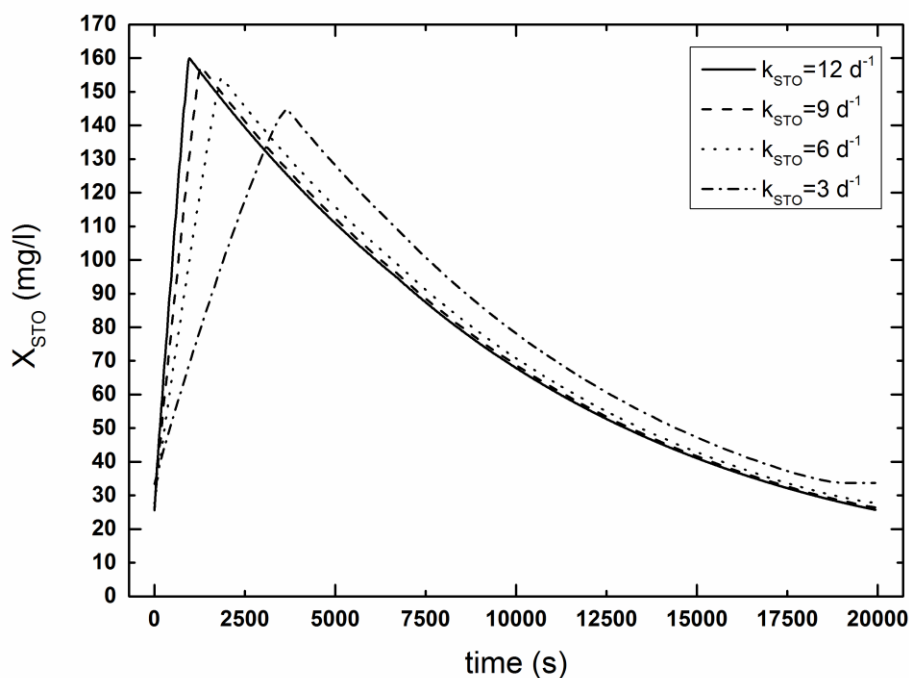
S_s , το X_{STO} λαμβάνει τη μέγιστη συγκέντρωσή του. Πρέπει να αναφερθεί ότι το εύκολα-βιοδιασπάσιμο υπόστρωμα S_s αποθηκεύεται, με τη μορφή X_{STO} στο εσωτερικό των βακτηρίων, πολύ πριν τη λήξη της αερόβιας φάσης. Επιπλέον από το δεύτερο διάγραμμα φαίνεται ότι όσο υψηλότερη τιμή παίρνει η σταθερά k_{STO} , τόσο μεγαλύτερη ποσότητα X_{STO} παράγεται. Βέβαια πρέπει να σημειωθεί ότι οι διαφορές στις συγκεντρώσεις του παραγόμενου X_{STO} δεν είναι αξιόλογες.

Πίνακας 4.8: Συγκεντρώσεις των συστατικών, για τις διάφορες τιμές του k_{STO} , στο τέλος της φάσης αντίδρασης.

	S_{NH_4} (mg/l)	S_{NO_2} (mg/l)	X_H (mg/l)	X_{STO} (mg/l)	X_{AOB} (mg/l)	MLSS (mg/l)	PHA%
$k_{STO}=3 \text{ d}^{-1}$	75.6	0	1754.9	33.7	382.4	3464.6	0.6
$k_{STO}=6 \text{ d}^{-1}$	75.9	0.3	1714.7	27.8	379.6	3435.6	0.5
$k_{STO}=9 \text{ d}^{-1}$	74.9	1.3	1704.7	26.4	380.7	3429	0.5
$k_{STO}=12 \text{ d}^{-1}$	74.9	2.9	1705.4	25.7	380.3	3431.9	0.5



Σχήμα 4.2: Επίδραση της σταθεράς ρυθμού αποθήκευσης k_{STO} στο S_s .



Σχήμα 4.3: Επίδραση της σταθεράς ρυθμού αποθήκευσης k_{STO} στο X_{STO} .

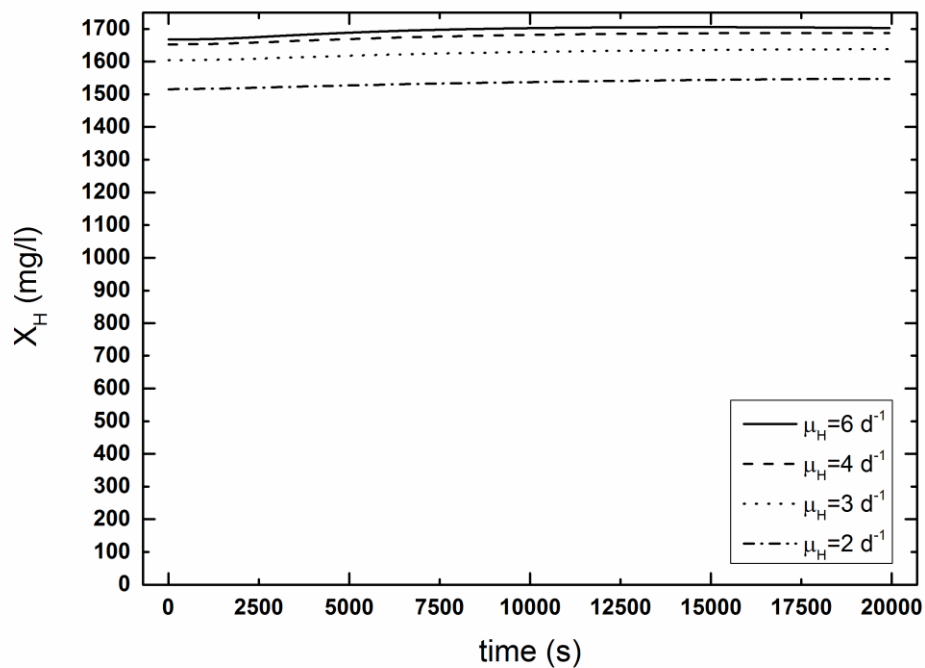
4.2.2 Μέγιστη ειδική ταχύτητα ανάπτυξης ετεροτροφικών μικροοργανισμών

Η κινητική αυτή παράμετρος καθορίζει την μέγιστη ειδική ταχύτητα ανάπτυξης των ετερότροφων βακτηρίων. Συμβολίζεται με μ_H και το τυπικό εύρος τιμών της για τα αστικά λύματα είναι από 1 έως 7 d^{-1} . Συνήθως ο υπολογισμός της βασίζεται στη μέτρηση της ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR) των λυμάτων. Στην παρούσα ανάλυση ευαισθησίας εξετάστηκε η επίδραση της μεταβολής της τιμής του μ_H στα διάφορα συστατικά του μοντέλου μας. Διαπιστώθηκε ότι οι μεταβλητές που επηρεάζονται σε μεγαλύτερο βαθμό είναι οι X_H και X_{STO} .

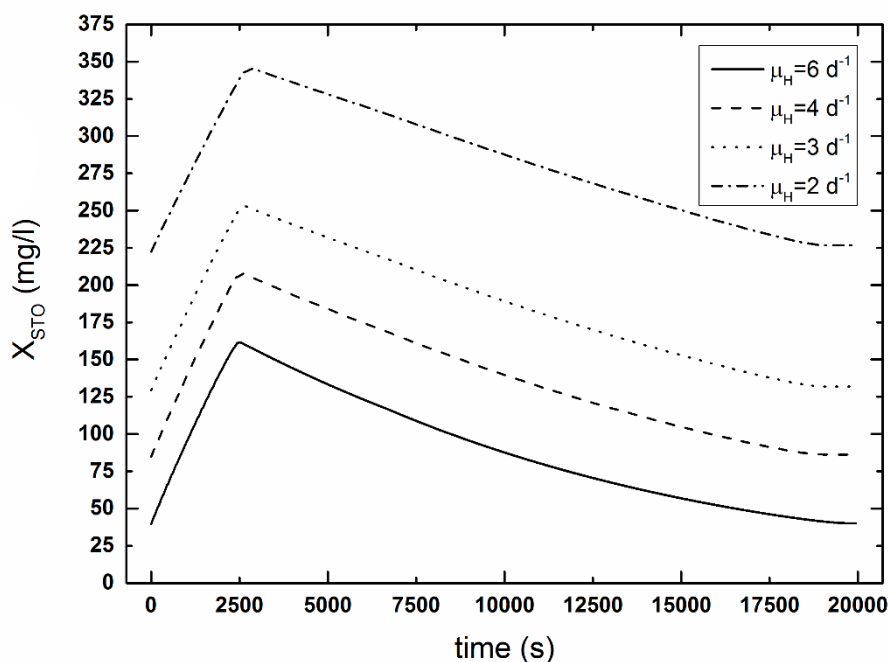
Όπως είναι φανερό και από τα Σχήματα 4.4 και 4.5, η αύξηση του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης μ_H έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης της ετεροτροφικής βιομάζας, η οποία με τη σειρά της οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης του X_{STO} . Αυτό επιβεβαιώνεται και από τον Πίνακα 4.9. Έτσι το λογικό συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι, η αύξηση του ρυθμού σύνθεσης ανά μικροοργανισμό, απαιτεί μεγαλύτερη κατανάλωση εσωτερικά αποθηκευμένης τροφής.

Πίνακας 4.9: Συγκεντρώσεις των συστατικών, για τις διάφορες τιμές του μ_H , στο τέλος της φάσης αντίδρασης.

	S_{NH_4} (mg/l)	X_I (mg/l)	X_H (mg/l)	X_{STO} (mg/l)	X_{AOB} (mg/l)	MLSS (mg/l)	PHA%
$\mu_H=2 \text{ d}^{-1}$	66.4	1202.9	1547.3	226.7	397.4	3356	4.5
$\mu_H=3 \text{ d}^{-1}$	67.9	1231.7	1637.6	131.8	394.7	3399.4	2.6
$\mu_H=4 \text{ d}^{-1}$	70.3	1247.6	1687.5	86.2	390.8	3425.3	1.7
$\mu_H=6 \text{ d}^{-1}$	71.9	1275.2	1703	40.1	386.4	3428.4	0.8



Σχήμα 4.4: Επίδραση της μέγιστης ειδικής ταχύτητας ανάπτυξης στο X_H .



Σχήμα 4.5: Επίδραση της μέγιστης ειδικής ταχύτητας ανάπτυξης στο X_H .

4.2.3 Διορθωτικός παράγοντας

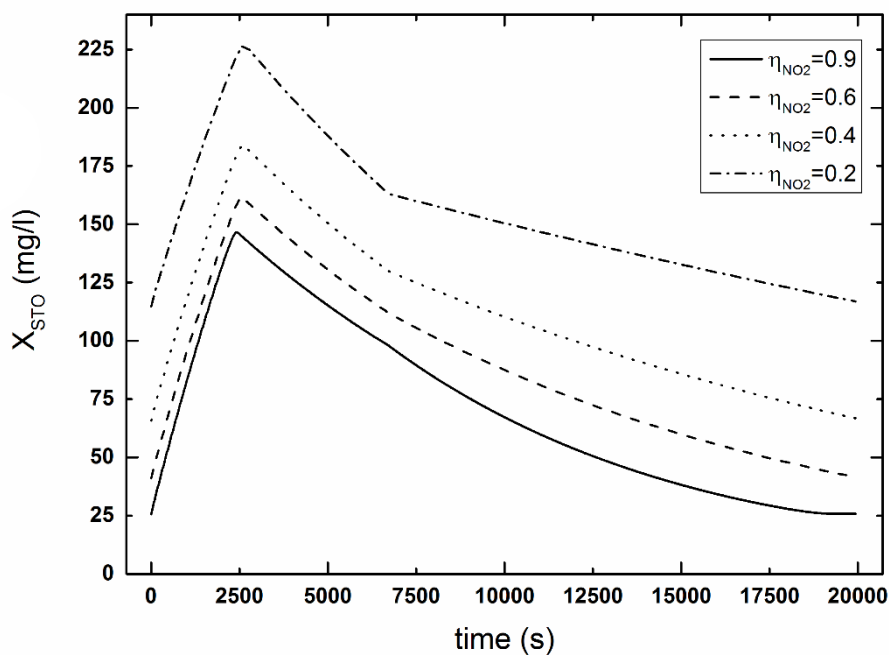
Κατά την κατάστροψη των εξισώσεων, της ανοξικής αποθήκευσης και ανάπτυξης των ετεροτροφικών μικροοργανισμών, κρίθηκε απαραίτητη η εισαγωγή διορθωτικών όρων ανάλογα με τον τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων. Η παρουσία των όρων αυτών βασίζεται στην παρατήρηση ότι οι μικροοργανισμοί σε ανοξικό περιβάλλον επιτελούν τις διεργασίες τους με χαμηλότερο ρυθμό. Αυτό οφείλεται, είτε σε αδυναμία μερίδας των βακτηρίων να συνθέτουν και να αποθηκεύουν σε ανοξικό περιβάλλον, είτε σε χαμηλότερες τιμές του μ_H και του k_{STO} σε αυτό το καθεστώς. Στο μοντέλο μας, όπως έχει ήδη αναφερθεί, γίνεται διαχωρισμός των οξειδωμένων μορφών του αζώτου σε νιτρώδη και νιτρικά. Κατά συνέπεια προβλέπονται δύο όροι, οι η_{NO_2} και η_{NO_3} , με τιμές μικρότερες της μονάδας. Όμως, λόγω διοχέτευσης ελεύθερης αμμωνίας στο σύστημα, δεν λαμβάνουν χώρα οι διεργασίες με τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων τα νιτρικά. Συνεπώς η τιμή του η_{NO_3} δεν επηρεάζει τη συμπεριφορά του συστήματος. Αντίθετα, οι διαφορετικές τιμές του η_{NO_2} επιδρούν σημαντικά στις συγκεντρώσεις ορισμένων συστατικών του μοντέλου.

Με βάση τις εξισώσεις παρατηρούμε ότι, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του η_{NO_2} , τόσο μεγαλύτερη είναι η αποθήκευση του S_s , από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, αλλά και η σύνθεση του κυτταρικού υλικού παρουσία νιτρωδών. Από το διάγραμμα του

X_{STO} , συναρτήσει του χρόνου, παρατηρούμε ότι η αύξηση της τιμής του η_{NO_2} οδηγεί σε μείωση του προφίλ της συγκέντρωσης. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η ταχύτητα κατανάλωσης του X_{STO} , από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, κατά τη διαδικασία της σύνθεσης, υπερισχύει της ταχύτητας αποθήκευσης του S_s με τη μορφή X_{STO} .

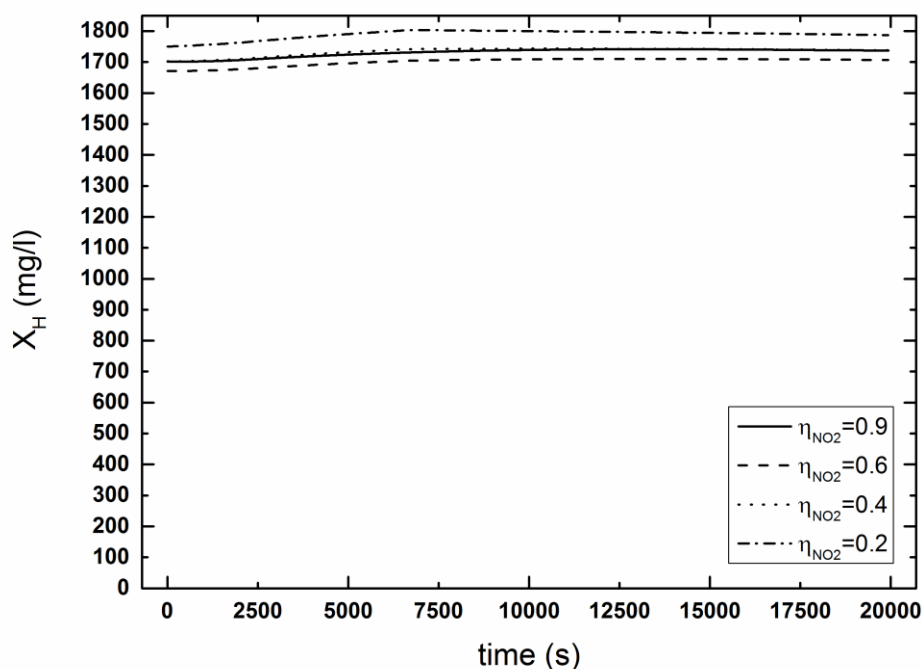
Πίνακας 4.10: Συγκεντρώσεις των συστατικών, για τις διάφορες τιμές του η_{NO_2} , στο τέλος της φάσης αντίδρασης.

	S_{NH_4} (mg/l)	S_{NO_2} (mg/l)	X_H (mg/l)	X_{STO} (mg/l)	X_{AOB} (mg/l)	MLSS (mg/l)	PHA%
$\eta_{NO_2}=0.2$	92	33.9	1787.2	116.9	353.7	3568.7	2.2
$\eta_{NO_2}=0.4$	81.7	17.1	1737.8	66.8	369.2	3492.1	1.3
$\eta_{NO_2}=0.6$	76	6.6	1706.3	41.5	378	3444.7	0.8
$\eta_{NO_2}=0.9$	72.4	0	1737.6	25.8	386.7	3448.5	0.5



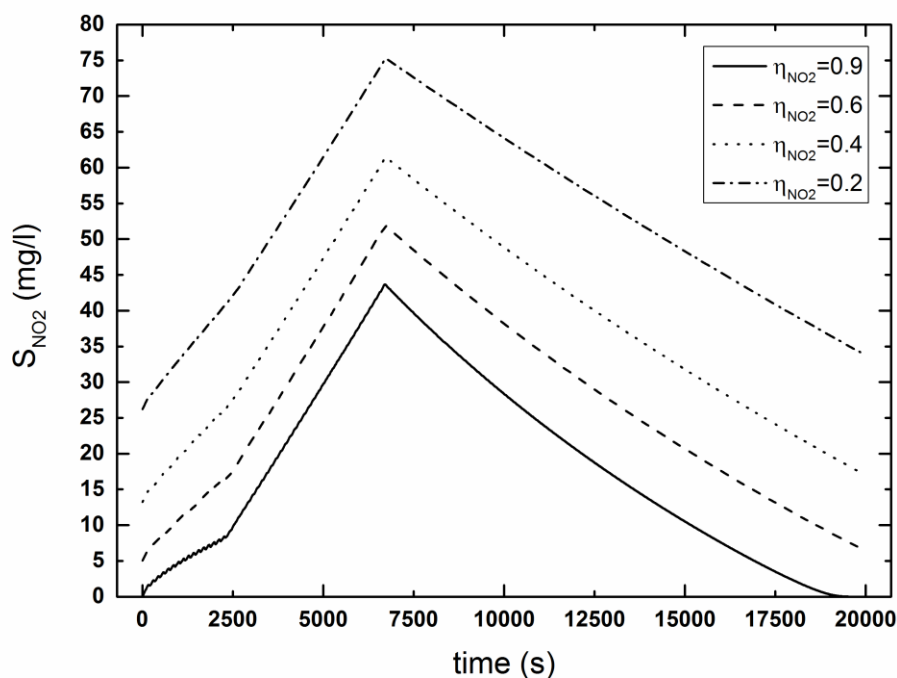
Σχήμα 4.6: Επίδραση του διορθωτικού παράγοντα η_{NO_2} στο X_{STO} .

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.7, η μείωση της συγκέντρωσης της τροφής X_{STO} , λόγω αύξησης του διορθωτικού παράγοντα η_{NO_2} , οδηγεί σε μετατόπιση του προφίλ της συγκέντρωσης της ετεροτροφικής βιομάζας προς τα κάτω. Εξάιρεση αυτού αποτελεί η περίπτωση όπου το η_{NO_2} ισούται με 0.9. Προφανώς επειδή, σε αυτή την περίπτωση, ο ανοξικός ρυθμός ανάπτυξης της βιομάζας είναι πολύ μεγάλος, η μείωση της συγκέντρωσης της τροφής δεν επιφέρει εξίσου σημαντικές αλλαγές στη συγκέντρωση των ετεροτροφικών μικροοργανισμών.



Σχήμα 4.7: Επίδραση του διορθωτικού παράγοντα η_{NO_2} στο X_H .

Ακόμα μία μεταβλητή του μοντέλου που επηρεάζεται από τις αυξομειώσεις των τιμών του μειωτικού παράγοντα είναι τα νιτρώδη. Τα νιτρώδη, σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου, αποτελούν τους τελικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων. Κατά συνέπεια, όσο αυξάνεται ο ρυθμός απονιτρωδοποίησης, αυξάνεται και η κατανάλωση των νιτρωδών από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς. Το γεγονός αυτό απεικονίζεται στο Σχήμα 4.8.



Σχήμα 4.8: Επίδραση του διορθωτικού παράγοντα η_{NO_2} στο S_{NO_2} .

4.2.4 Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης AOB βακτηρίων

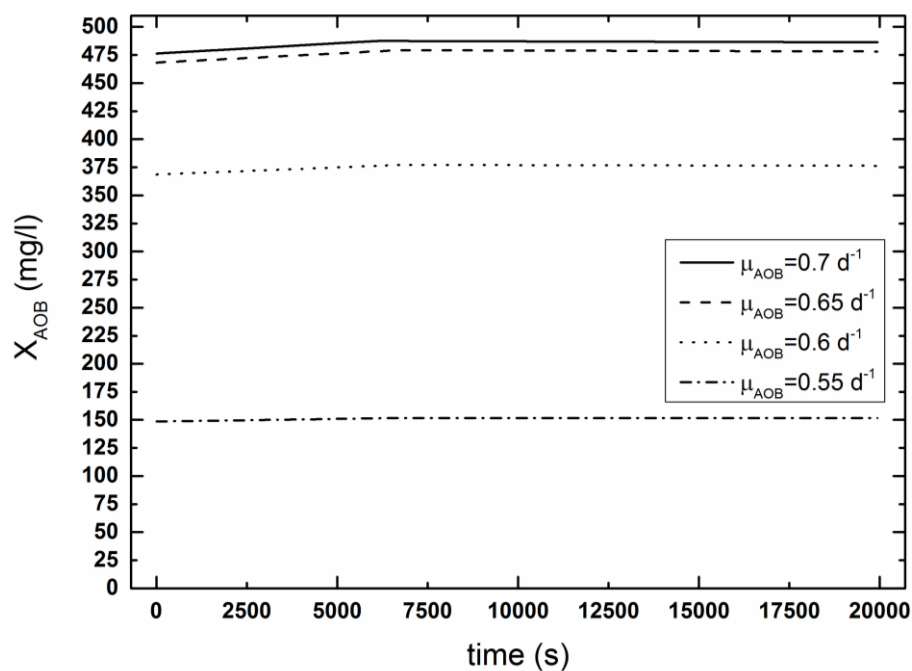
Η παράμετρος αυτή καθορίζει τον μέγιστο ειδικό ρυθμό ανάπτυξης των αυτοτροφικών βακτηρίων που οξειδώνουν το αμμωνιακό άζωτο. Ο ρυθμός ανάπτυξης των αυτοτροφικών βακτηρίων είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο ρυθμό των ετεροτροφικών. Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η μεταβολή της τιμής, αυτής της παραμέτρου, επηρεάζει άμεσα τη συγκέντρωση του συστατικού X_{AOB} . Όπως φαίνεται και από τη γραφική παράσταση του X_{AOB} , συναρτήσεως του χρόνου αντίδρασης, η αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης του X_{AOB} . Μάλιστα, με βάση το Σχήμα το 4.9, βλέπουμε ότι όταν η τιμή του μ_{AOB} μεταβάλλεται από το 0.55 στο 0.6 d^{-1} , η συγκέντρωση του X_{AOB} αυξάνεται κατά περίπου 200 mg/l. Σημειώνεται ότι, για υψηλότερες τιμές του μ_{AOB} , δεν σημειώνονται εξίσου έντονες μετατοπίσεις του προφίλ, της συγκέντρωσης των X_{AOB} , προς τα πάνω.

Μια ακόμα παράμετρος που επηρεάζεται από τις αυξομειώσεις του ρυθμού ανάπτυξης μ_{AOB} είναι το αμμωνιακό άζωτο. Το αμμωνιακό άζωτο, έκτος από βασικό δομικό υλικό των αυτοτροφικών μικροοργανισμών, αποτελεί και την πηγή ενέργειάς τους. Αύξηση του μ_{AOB} οδηγεί σε μεγαλύτερες απαιτήσεις αμμωνιακού αζώτου με αποτέλεσμα να μειώνεται το προφίλ της συγκέντρωσής του. Σύμφωνα με το Σχήμα 4.10 βλέπουμε ότι,

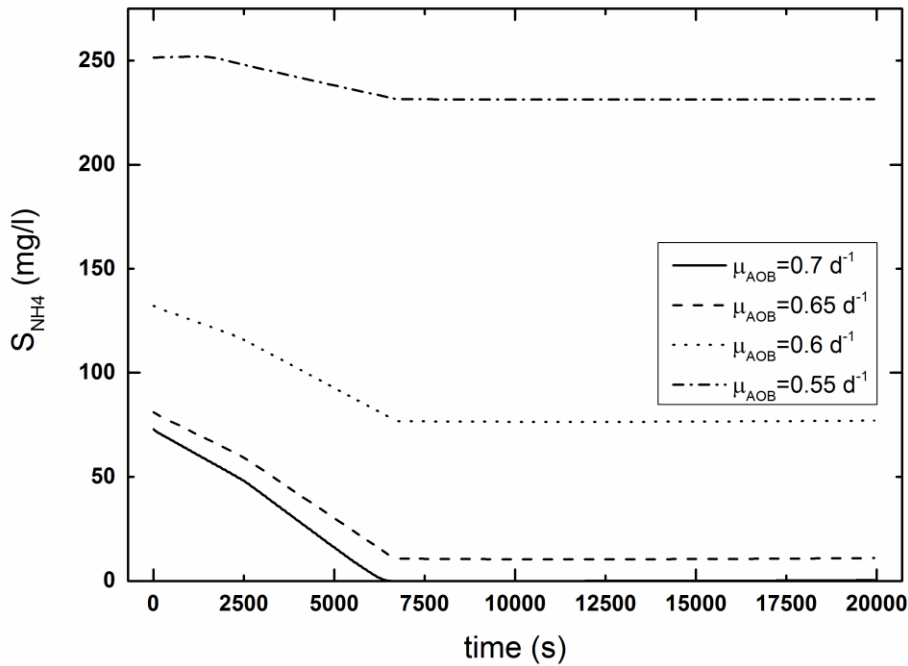
όταν η τιμή του μ_{AOB} μεταβάλλεται από το 0.55 στο 0.6 d^{-1} βελτιώνεται ραγδαία η νιτροδοποιητική ικανότητα του συστήματος.

Πίνακας 4.11: Συγκεντρώσεις των συστατικών, για τις διάφορες τιμές του μ_{AOB} , στο τέλος της φάσης αντίδρασης.

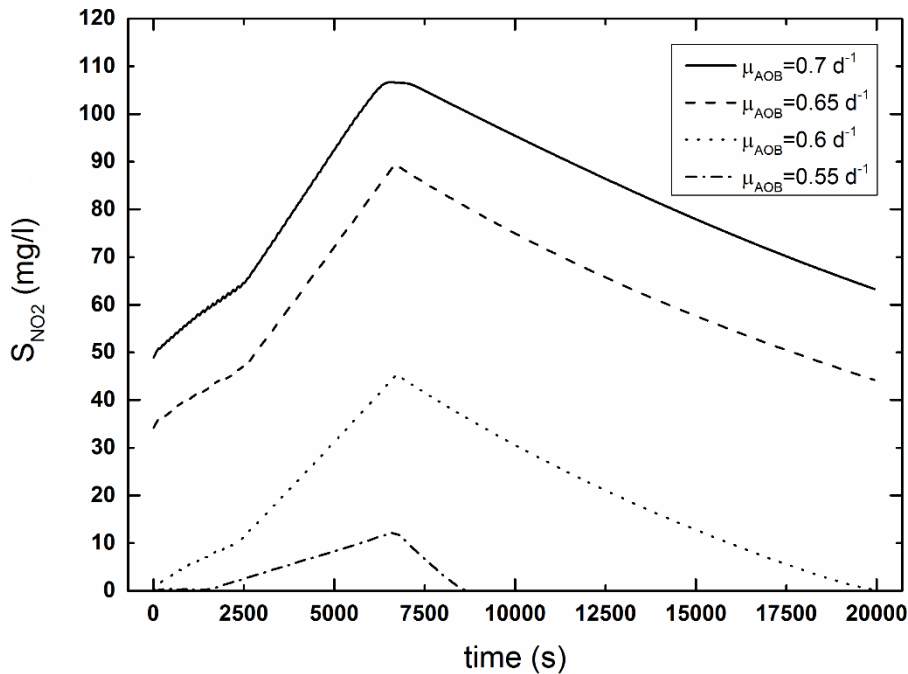
	S_{NH4} (mg/l)	S_{NO2} (mg/l)	S_{ALK} (mmole/l)	X_H (mg/l)	X_{STO} (mg/l)	X_{AOB} (mg/l)	MLSS (mg/l)	PHA%
$\mu_{AOB}=0.55$ d^{-1}	231.4	0	93.7	29457.9	134.5	151.6	4301.9	2.1
$\mu_{AOB}=0.6$ d^{-1}	77	0.2	82.6	1718.8	28.8	376.3	3436.9	0.6
$\mu_{AOB}=0.65$ d^{-1}	11	44.2	74.8	1619	25.6	478.1	3432.4	0.5
$\mu_{AOB}=0.7$ d^{-1}	0.4	63.3	72.7	1621.6	33.7	486.3	3453.6	0.6



Σχήμα 4.9: Επίδραση του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης μ_{AOB} στο X_{AOB} .



Σχήμα 4.10: Επίδραση του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης μ_{AOB} στο S_{NH4} .

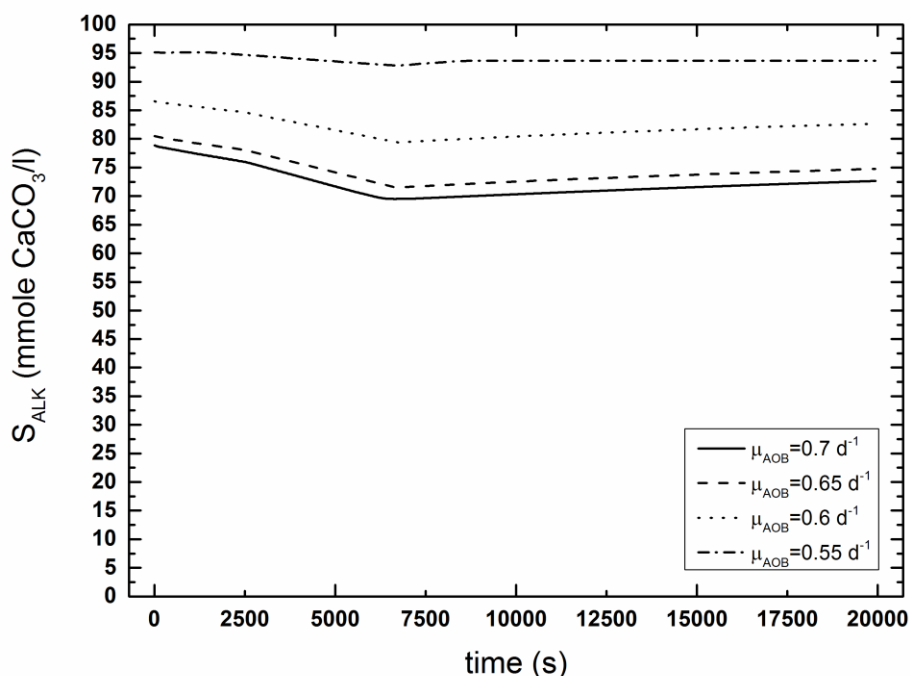


Σχήμα 4.11: Επίδραση του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης μ_{AOB} στο S_{NO2} .

Ακόμα, από την ανάλυση ευαισθησίας, είναι εμφανής η επίδραση του ρυθμού ανάπτυξης των AOB στη συγκέντρωση των νιτρωδών. Τα νιτρώδη είναι το παραγόμενο προϊόν κατά την οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου από τα συγκεκριμένα βακτήρια. Συμπεραίνουμε

ότι όσο περισσότερα είναι τα βακτήρια αυτά, τόσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα των νιτρωδών που παράγονται.

Τέλος σημειώνεται ότι η αύξηση του μ_{AOB} έχει άμεση επίδραση στη συμπεριφορά της αλκαλικότητας του συστήματος. Η διεργασία της νιτρωδοποίησης μειώνει την ποσότητα της αλκαλικότητας μέσα στον αντιδραστήρα, λόγω της ανάγκης ουδετεροποίησης των οξέων που ελευθερώνονται κατά την οξείδωση. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι όσο αυξάνεται ο ρυθμός ανάπτυξης των AOB βακτηρίων, τόσο αυξάνεται και η ποσότητα της αλκαλικότητας που καταναλώνεται και κατά συνέπεια, τόσο μειώνεται η συγκέντρωσή της (Σχήμα 4.12).



Σχήμα 4.12: Επίδραση του μέγιστου ειδικού ρυθμού ανάπτυξης μ_{AOB} στο S_{ALK} .

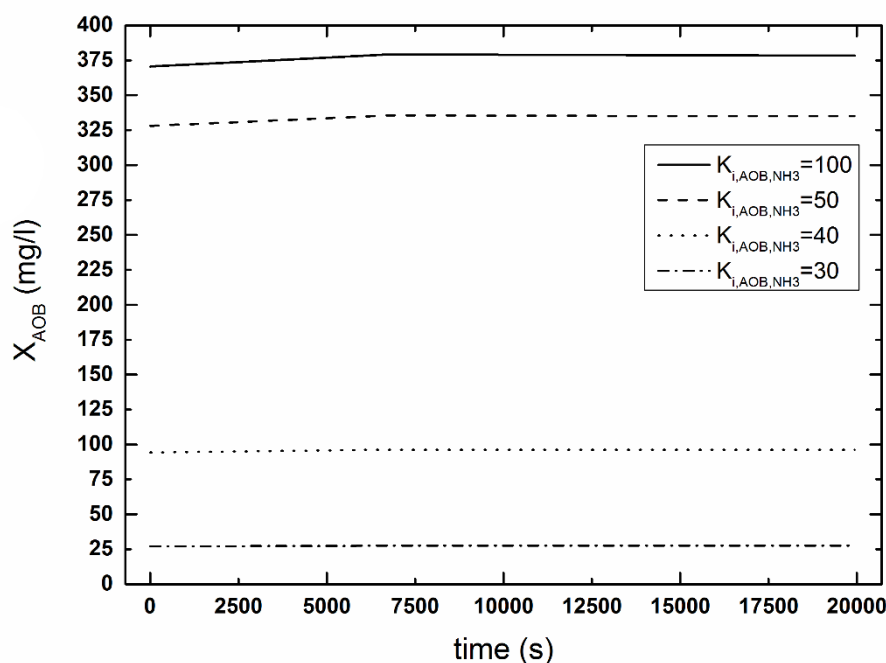
4.2.5 Συντελεστής αναχαίτισης ανάπτυξης AOB λόγω NH_3

Ο συντελεστής αυτός εισάγεται στην εξίσωση ανάπτυξης των AOB βακτηρίων έτσι ώστε να είναι δυνατός ο έλεγχος της αναχαίτισης των εν λόγω βακτηρίων από την ελεύθερη αμμωνία του συστήματος. Γενικά επιλέγεται να έχει υψηλή τιμή καθώς γίνεται η θεώρηση ότι τα AOB βακτήρια δεν επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία της ελεύθερης αμμωνίας καθώς είναι λιγότερο ευαίσθητα από τα NOB. Σε αντίθετη περίπτωση, όπως είναι άλλωστε εμφανές και από το Σχήμα 4.13, προκαλείται

αδρανοποίηση των AOB. Έτσι βλέπουμε ότι για τιμές του συντελεστή κοντά στο 30 οι συγκεντρώσεις της βιομάζας είναι ιδιαίτερα χαμηλές.

Πίνακας 4.12: Συγκεντρώσεις των συστατικών, για τις διάφορες τιμές του K_{i,AOB,NH_3} , στο τέλος της φάσης αντίδρασης.

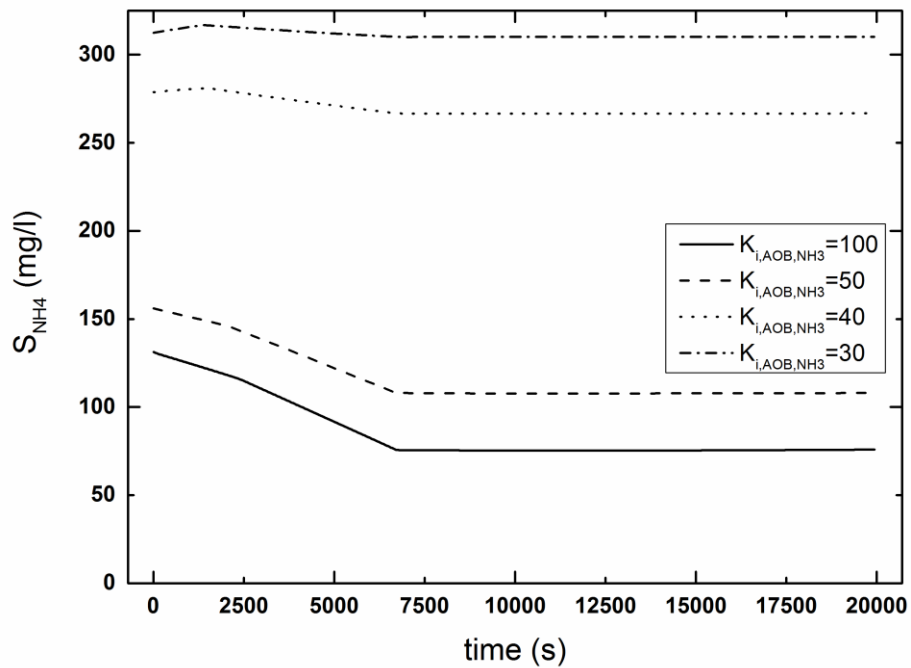
	S_{NH_4} (mg/l)	S_{NO_2} (mg/l)	S_{ALK} (mmole/l)	X_H (mg/l)	X_{STO} (mg/l)	X_{AOB} (mg/l)	MLSS (mg/l)	PHA%
$K_{i,AOB,NH_3}=30$	310.2	0	99.3	3481	201.9	27.5	4673.8	2.9
$K_{i,AOB,NH_3}=40$	266.7	0	96.2	3201.7	164.6	96.2	4475	2.5
$K_{i,AOB,NH_3}=50$	107.9	0	84.9	1983.8	44.3	335	3619.7	0.8
$K_{i,AOB,NH_3}=100$	75.8	0.32	82.5	1712.5	28.5	378.4	3432.9	0.6



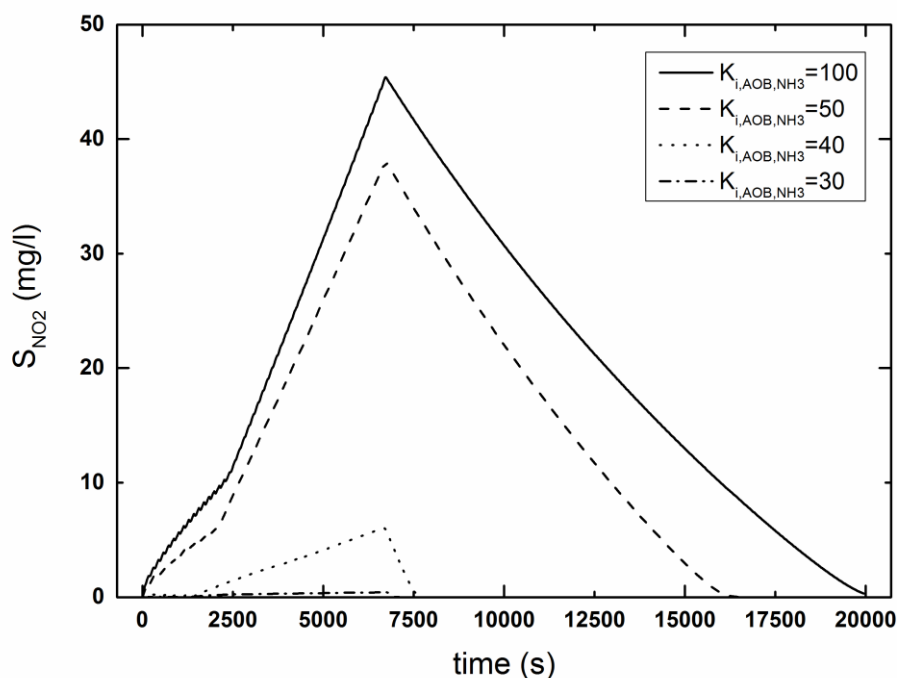
Σχήμα 4.13: Επίδραση του συντελεστή αναχαίτισης K_{i,AOB,NH_3} στο X_{AOB} .

Όμως οι μεταβολές του συντελεστή αναχαίτισης έχουν αντίκτυπο και σε άλλα συστατικά του μοντέλου. Αύξηση του συντελεστή K_{i,AOB,NH_3} , οδηγεί σε αύξηση της βιομάζας των AOB βακτηρίων, η οποία στη συνέχεια επιφέρει μείωση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου. Η συμπεριφορά αυτή, όπως εξηγήθηκε σε προηγούμενη ενότητα, οφείλεται στο γεγονός ότι το αμμωνιακό άζωτο χρησιμοποιείται από τους

μικροοργανισμούς σαν τροφή αλλά και σαν δομικό υλικό κατά τη σύνθεση τους. Ακόμα η αύξηση του συντελεστή επιφέρει αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρωδών, αφού αποτελούν το παραγόμενο προϊόν κατά την οξείδωση του αμμωνιακού αζώτου. Μάλιστα, με βάση τα Σχήματα 4.14 και 4.15, παρατηρούμε ότι, όταν ο συντελεστής K_{i, AOB, NH_3} είναι ίσος με 30, η διεργασία της νιτρωδοποίησης καταστέλλεται εντελώς. Από την άλλη, όταν η τιμή του συντελεστή είναι μεγαλύτερη από 40, η νιτρωδοποιητική ικανότητα του συστήματος αυξάνεται κατακόρυφα.

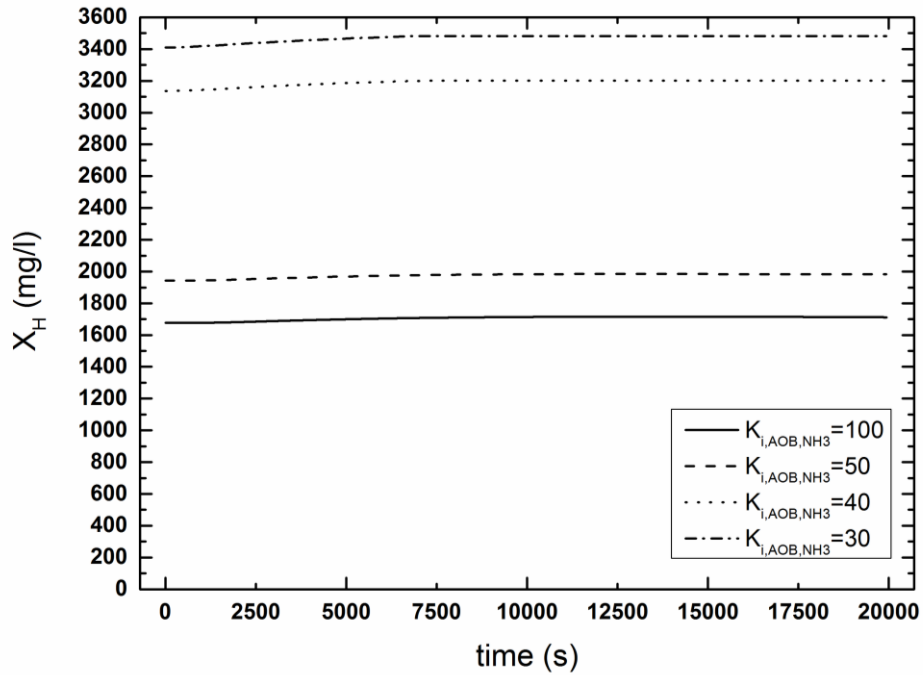


Σχήμα 4.14: Επίδραση του συντελεστή αναχαίτισης K_{i, AOB, NH_3} στο S_{NH_4} .

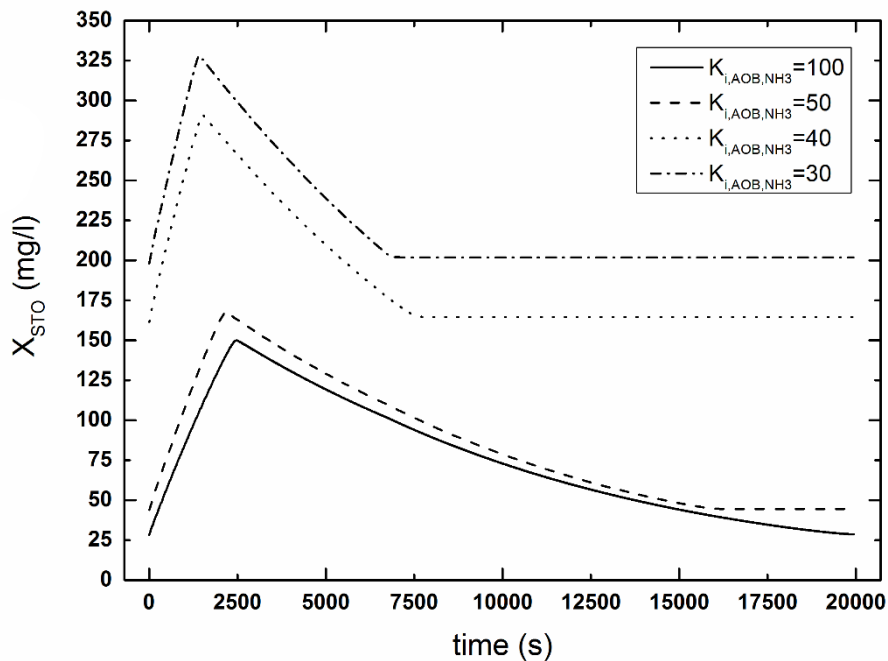


Σχήμα 4.15: Επίδραση του συντελεστή αναχαίτισης K_{i,AOB,NH_3} στο S_{NO_2} .

Επιπροσθέτως δύο μεταβλητές που φαίνεται να επηρεάζονται από τις αυξομειώσεις του συντελεστή αναχαίτισης είναι η ετεροτροφική βιομάζα X_H και η εσωτερικά αποθηκευμένη τροφή X_{STO} . Συγκεκριμένα, όσο ο συντελεστής K_{i,AOB,NH_3} αυξάνεται, οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί του συστήματος, αλλά και το ενδοκυτταρικά αποθηκευμένο προϊόν, μειώνονται (Σχήματα 4.16 και 4.17). Σχετικά με τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, γνωρίζουμε ότι η σύνθεσή τους πραγματοποιείται σε αερόβιο και σε ανοξικό περιβάλλον. Όταν ο συντελεστής αναχαίτισης λαμβάνει χαμηλή τιμή, η συγκέντρωση των νιτρωδών είναι σχεδόν μηδενική. Επομένως η ανάπτυξη των συγκεκριμένων μικροοργανισμών γίνεται μόνο υπό αερόβιες συνθήκες. Υπό αερόβιες συνθήκες όμως, το μ_H είναι μεγαλύτερο με αποτέλεσμα να είναι μεγαλύτερη και η συγκέντρωση του X_H . Η μορφή του προφίλ της συγκέντρωσης του X_H εξαρτάται και από τη συμπεριφορά του X_{STO} . Η εξήγηση για τη συμπεριφορά του προϊόντος ενδοκυτταρικής αποθήκευσης των μικροοργανισμών είναι παρόμοια. Η αποθήκευση του ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος γίνεται αερόβια και ανοξικά. Η χαμηλή τιμή των νιτρωδών, προερχόμενη από τη χαμηλή τιμή του συντελεστή K_{i,AOB,NH_3} , οδηγεί σε υψηλότερους ρυθμούς αποθήκευσης S_s και κατά συνέπεια σε υψηλότερες συγκεντρώσεις X_{STO} . Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις X_{STO} προκαλούν υψηλότερες συγκεντρώσεις X_H .



Σχήμα 4.16: Επίδραση του συντελεστή αναχαίτισης K_{i,AOB,NH_3} στο X_H .



Σχήμα 4.17: Επίδραση του συντελεστή αναχαίτισης K_{i,AOB,NH_3} στο X_{STO} .

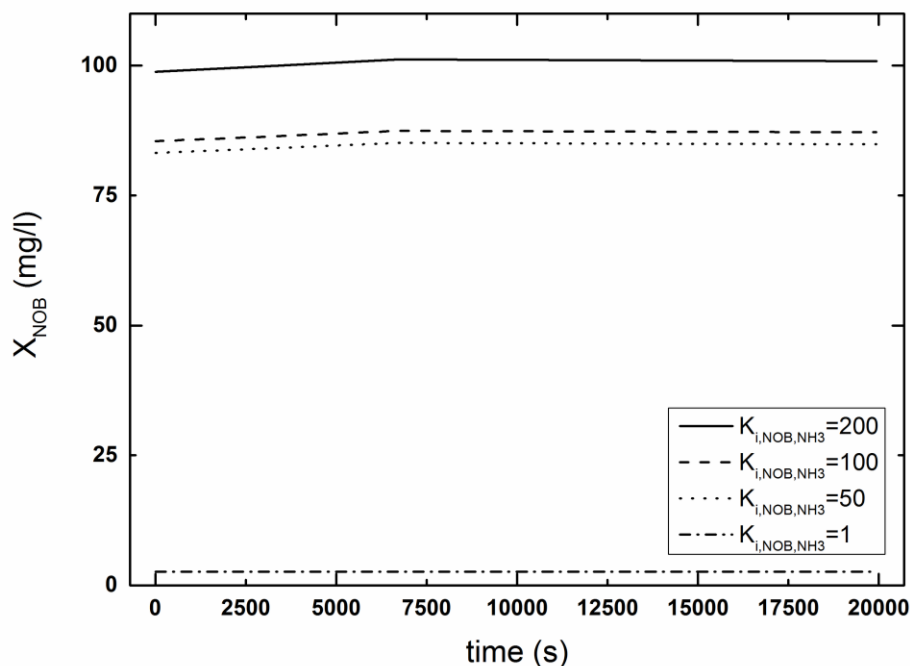
4.2.6 Συντελεστής αναχαίτισης ανάπτυξης NOB λόγω NH_3

Τα NOB βακτήρια, σε αντίθεση με τα AOB, αδρανοποιούνται λόγω της ελεύθερης αμμωνίας. Το γεγονός αυτό εκφράζεται μαθηματικά μέσω του συντελεστή αναχαίτισης

K_{i,NOB,NH_3} . Ο K_{i,NOB,NH_3} εισάγεται στην εξίσωση ανάπτυξης των NOB και είθισται να λαμβάνει μικρές τιμές έτσι ώστε ακόμα και μια μικρή ποσότητα ελεύθερης αμμωνίας να είναι ικανή να αδρανοποιήσει τη διαδικασία της σύνθεσης. Σύμφωνα με τα παραπάνω είναι προφανές ότι μια πιθανή μεταβολή στις τιμές του συντελεστή αναχαίτισης επηρεάζει το προφίλ της συγκέντρωσης της βιομάζας των NOB. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.18, όσο αυξάνεται η τιμή του K_{i,NOB,NH_3} , δηλαδή όσο μειώνεται η αναχαίτιση, τόσο αυξάνεται και η συγκέντρωση της βιομάζας.

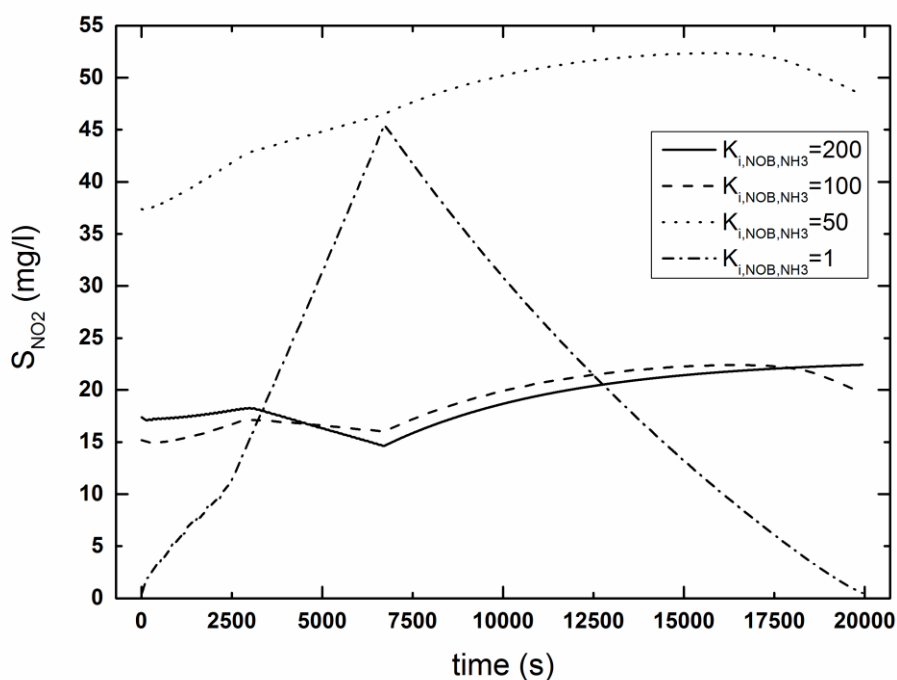
Πίνακας 4.13: Συγκεντρώσεις των συστατικών, για τις διάφορες τιμές του K_{i,NOB,NH_3} , στο τέλος της φάσης αντίδρασης.

	S_{NO_2} (mg/l)	S_{NO_3} (mg/l)	S_{ALK} (mg/l)	X_H (mg/l)	X_{AOB} (mg/l)	X_{NOB} (mg/l)	MLSS (mg/l)	PHA%
$K_{i,NOB,NH_3}=1$	0.49	0	82.3	1699.2	383.3	2.6	3423.9	0.5
$K_{i,NOB,NH_3}=50$	48.3	0	81.5	1261.5	333.3	84.9	3061.6	0.2
$K_{i,NOB,NH_3}=100$	19.7	0.002	85.8	1250.9	288	87.2	3009.3	0.2
$K_{i,NOB,NH_3}=200$	22.4	21.9	82.8	1203	314.1	100.8	3010.3	0.1

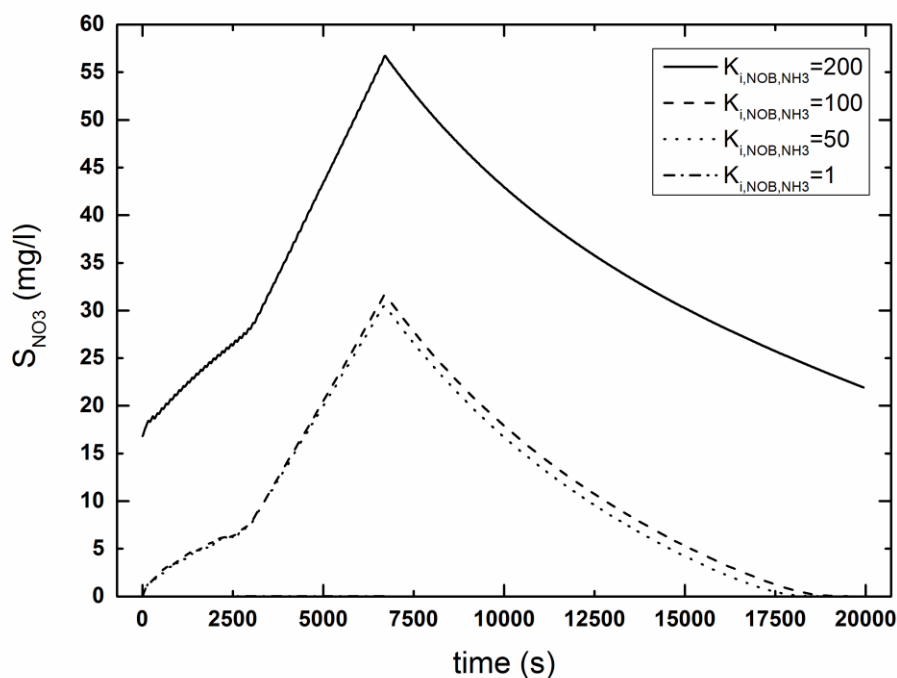


Σχήμα 4.18: Επίδραση του συντελεστή αναχαίτισης K_{i,NOB,NH_3} στο X_{NOB} .

Τα NOB βακτήρια είναι υπεύθυνα για το δεύτερο στάδιο της νιτροποίησης, δηλαδή για την οξείδωση των νιτρωδών σε νιτρικά. Συμπεραίνουμε ότι τόσο η συγκέντρωση των νιτρωδών, όσο και αυτή των νιτρικών, επηρεάζονται από τις μεταβολές στην τιμή του συντελεστή αναχαίτισης. Όταν ο συντελεστής K_{i,NOB,NH_3} είναι μικρός, όπως προαναφέρθηκε, τα NOB βακτήρια αδρανοποιούνται και η συγκέντρωση των νιτρικών είναι μηδενική. Το αμμωνιακό άζωτο του συστήματος μετατρέπεται σε νιτρώδη και η απορρόπηση πραγματοποιείται μέσω της απονιτρωδοποίησης. Όσο η τιμή του συντελεστή αυξάνεται, η συγκέντρωση των νιτρωδών σχεδόν σταθεροποιείται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα νιτρώδη πλέον αποτελούν το ενδιάμεσο προϊόν της διεργασίας και άρα ούτε αυξάνεται σημαντικά η συγκέντρωσή τους, ούτε μειώνεται, λόγω αναγωγής τους σε αέριο άζωτο. Από την άλλη, η συγκέντρωση των νιτρικών αυξάνεται, λόγω της νιτροποίησης, σε αερόβιο περιβάλλον και μειώνεται, λόγω της απονιτροποίησης, σε ανοξικό. Μάλιστα όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα των NOB, τόσο το προφίλ της συγκέντρωσης των νιτρικών μετατοπίζεται προς τα πάνω, δηλαδή τόσο μεγαλύτερη ποσότητα νιτρικών παράγεται. Η γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των νιτρωδών και των νιτρικών, για το χρόνο αντίδρασης ενός κύκλου λειτουργίας στον SBR, φαίνεται στα Σχήματα 4.19 και 4.20.



Σχήμα 4.19: Επίδραση του συντελεστή αναχαίτισης K_{i,NOB,NH_3} στο S_{NO_2} .



Σχήμα 4.20: Επίδραση του συντελεστή αναχαίτισης K_{i,NOB,NH_3} στο S_{NO_3} .

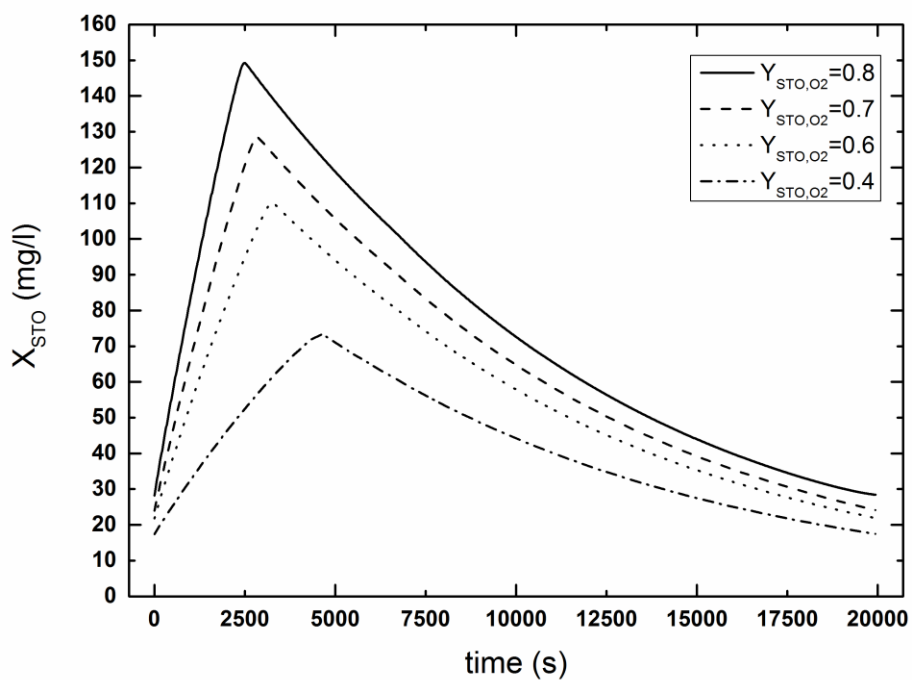
4.2.7 Αερόβιος συντελεστής απόδοσης του αποθηκευμένου προϊόντος ανά S_s

Πρόκειται για το λόγο της μάζας του οργανικού ενδοκυτταρικού προϊόντος αποθήκευσης, που παράγεται, από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, προς τη μάζα του ευκολοδιασπάσιμου οργανικού υποστρώματος που χάνεται, σε αερόβιο περιβάλλον. Συμβολίζεται με Y_{STO,O_2} και συνήθως οι τιμές του κυμαίνονται ανάμεσα στο 0.4 και 0.85.

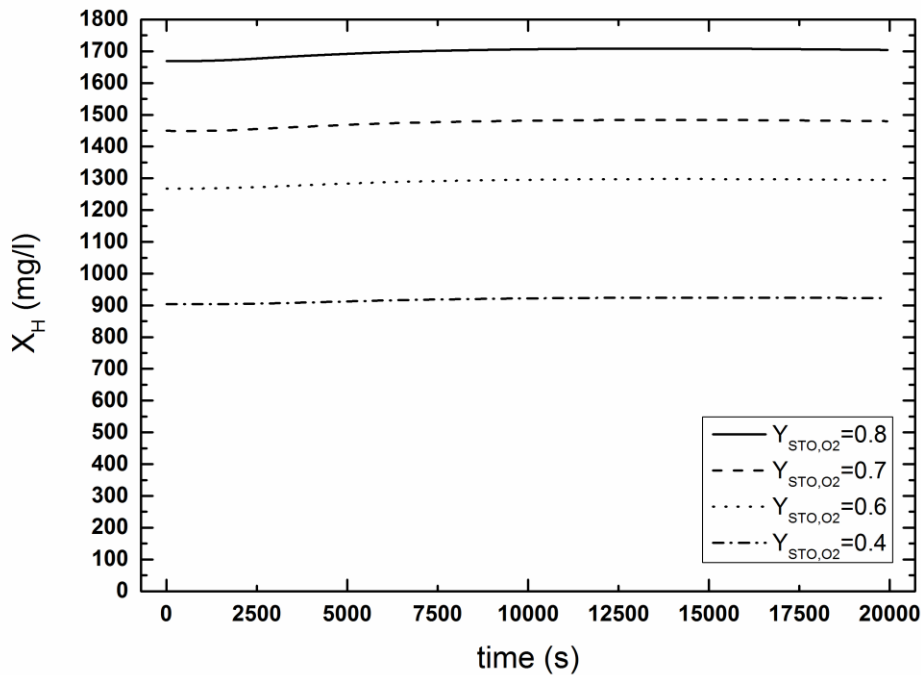
Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η επιρροή της παραμέτρου στις διάφορες μεταβλητές του μοντέλου. Αποδείχτηκε, όπως ήταν άλλωστε αναμενόμενο, ότι η αύξηση του συντελεστή απόδοσης είχε σαν αποτέλεσμα την παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων X_{STO} . Η παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων X_{STO} , δηλαδή μεγαλύτερης ποσότητας τροφής για τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, έχει ως συνέπεια, δεδομένου ότι οι υπόλοιπες παράμετροι του συστήματος παραμένουν σταθερές, την ανάπτυξη περισσότερης βιομάζας. Σχηματική απεικόνιση των αποτελεσμάτων παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.21 και 4.22.

Πίνακας 4.14: Συγκεντρώσεις των συστατικών, για τις διάφορες τιμές του Y_{STO,O_2} , στο τέλος της φάσης αντίδρασης.

	S_{NH_4} (mg/l)	S_{NO_2} (mg/l)	S_{ALK} (mmole/l)	X_H (mg/l)	X_{STO} (mg/l)	X_{AOB} (mg/l)	MLSS (mg/l)	PHA%
$Y_{STO,O_2}=0.4$	139.7	16.6	85.9	923	17.4	294.4	2425.9	0.5
$Y_{STO,O_2}=0.6$	98.4	15.1	83.1	1294.7	21.9	349.9	2921.5	0.5
$Y_{STO,O_2}=0.7$	74.6	16.9	81.3	1479.8	24.1	382	3173.3	0.5
$Y_{STO,O_2}=0.8$	73.1	0.36	82.3	1704.2	28.4	383.8	3428.2	0.55

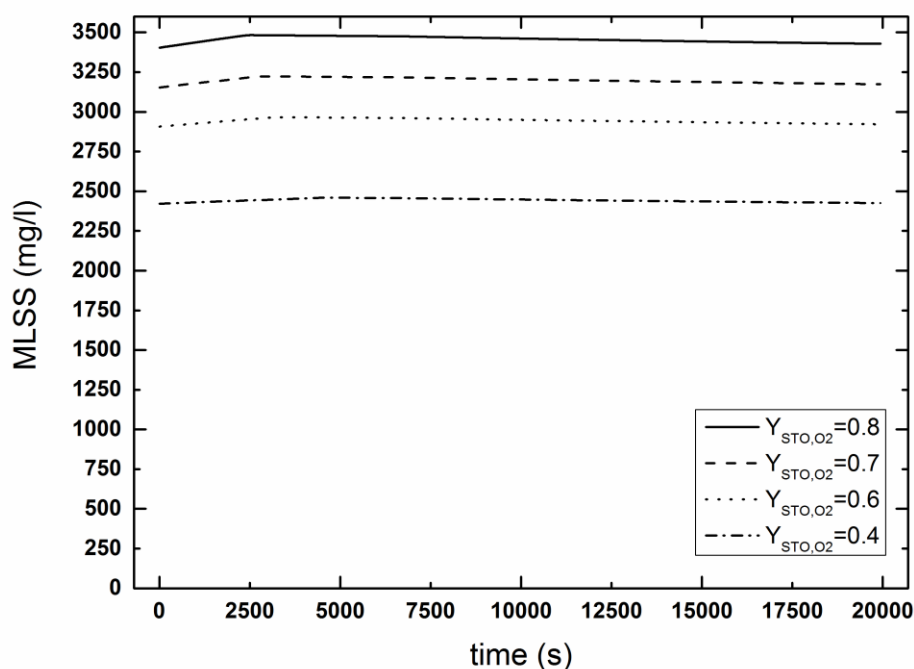


Σχήμα 4.21: Επίδραση του συντελεστή απόδοσης Y_{STO,O_2} στο X_{STO} .



Σχήμα 4.22: Επίδραση του συντελεστή απόδοσης $Y_{STO,O2}$ στο X_H .

Επιπροσθέτως, όσο αυξάνεται η τιμή του αερόβιου συντελεστή απόδοσης $Y_{STO,O2}$, τόσο μεγαλύτερο μέρος του εύκολα-διασπάσιμου υποστρώματος χρησιμοποιείται για σύνθεση και τόσο μικρότερο για οξείδωση. Με άλλα λόγια τόσο μικρότερη ποσότητα οξυγόνου καταναλώνεται. Η υψηλότερη συγκέντρωση του οξυγόνου στο σύστημα έχει αντίκτυπο και στα αυτοτροφικά βακτήρια και πιο συγκεκριμένα στα AOB. Έτσι μεγάλες τιμές του συντελεστή απόδοσης, προκαλούν υψηλές συγκεντρώσεις των AOB βακτηρίων. Ακόμα ευνοείται η παραγωγή αδρανούς σωματιδιακού οργανικού υλικού X_I μέσω της ενδογενούς αναπνοής. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι, όταν αυξάνεται η τιμή του συντελεστή $Y_{STO,O2}$, αυξάνεται η συγκέντρωση του συνόλου των σωματιδιακών συστατικών του συστήματος. Η θεώρηση αυτή επιβεβαιώνεται από το Σχήμα 4.23.



Σχήμα 4.23: Επίδραση του συντελεστή απόδοσης Y_{STO,O_2} στο σύνολο των αιωρούμενων στερεών του συστήματος.

4.2.8 Ανοξικός συντελεστής απόδοσης του αποθηκευμένου προϊόντος ανά S_S παρουσία νιτρωδών

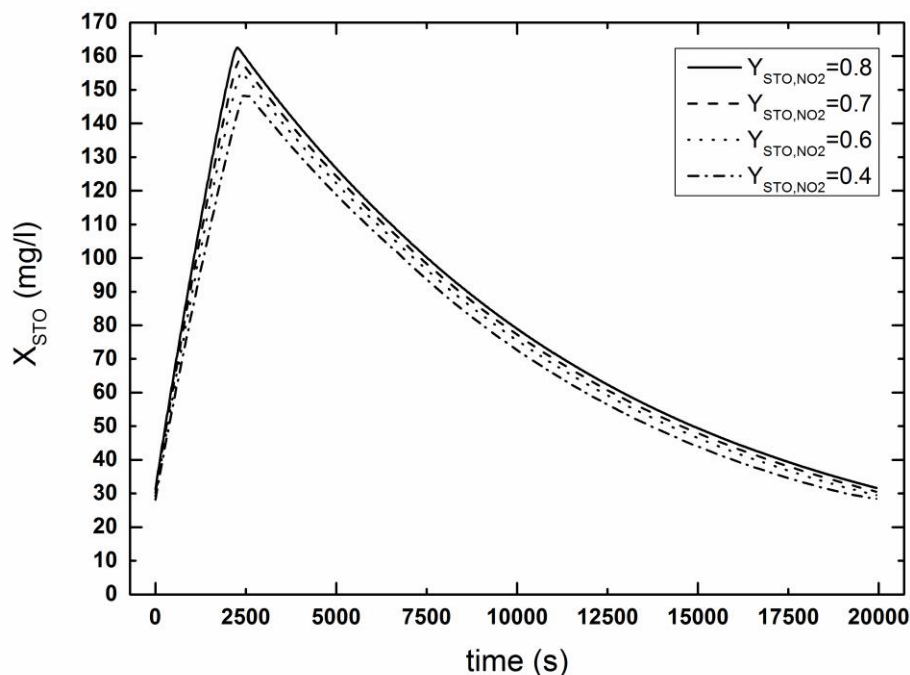
Ομοίως με τον Y_{STO,O_2} ορίζεται ο συντελεστής απόδοσης Y_{STO,NO_2} με τη διαφορά ότι στον δεύτερο ο τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι τα νιτρώδη. Από το διάγραμμα του X_{STO} συναρτήσεως του χρόνου αντίδρασης βλέπουμε ότι η μεταβολή της τιμής του Y_{STO,NO_2} δεν αλλάζει σημαντικά την ποσότητα του ενδοκυτταρικού οργανικού προϊόντος που παράγεται. Συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις του X_{STO} κυμαίνονται από 150 έως 165 mg/l. Παρ' όλα αυτά, η αύξηση της συγκέντρωσης του X_{STO} , έστω και σε αυτόν τον ελάχιστο βαθμό, αυξάνει τη συγκέντρωση της ετερότροφης βιομάζας (Σχήμα 4.25).

Επιπλέον, μια ενδεχόμενη αλλαγή στην τιμή του συντελεστή Y_{STO,NO_2} έχει επίδραση στο προφίλ της συγκέντρωσης των νιτρωδών. Συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής απόδοσης, δηλαδή όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση X_{STO} , τόσο μικρότερη είναι η ποσότητα της τροφής που οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα. Κατά συνέπεια τόσο μικρότερη ποσότητα νιτρωδών καταναλώνεται. Συμπερασματικά λοιπόν,

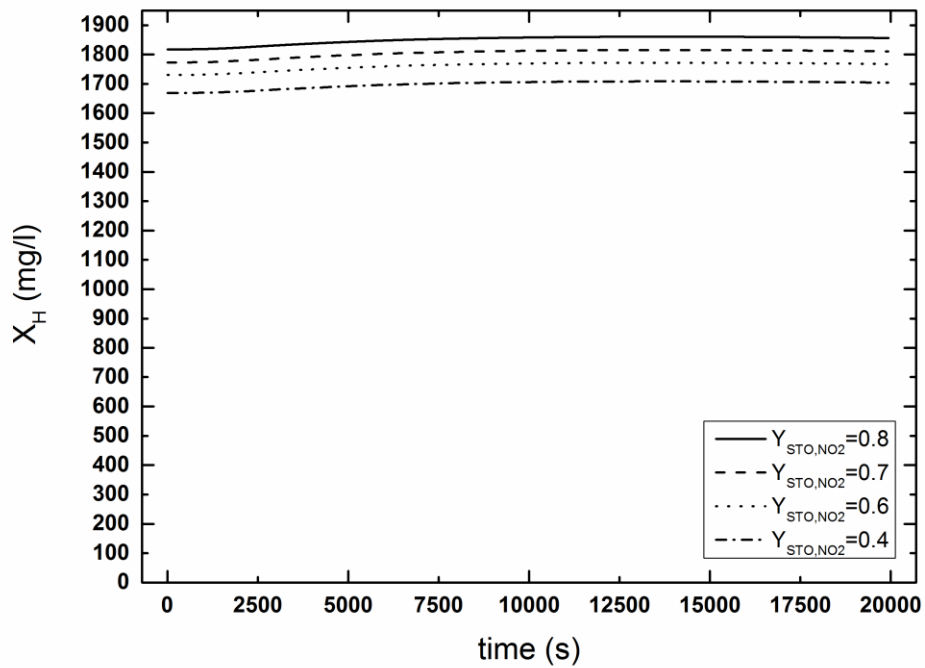
όσο αυξάνεται η τιμή του συντελεστή απόδοσης, το προφίλ της συγκέντρωσης των νιτροδών έχει την τάση να μετατοπίζεται προς τα πάνω (Σχήμα 4.26).

Πίνακας 4.15: Συγκεντρώσεις των συστατικών, για τις διάφορες τιμές του Y_{STO,NO_2} , στο τέλος της φάσης αντίδρασης.

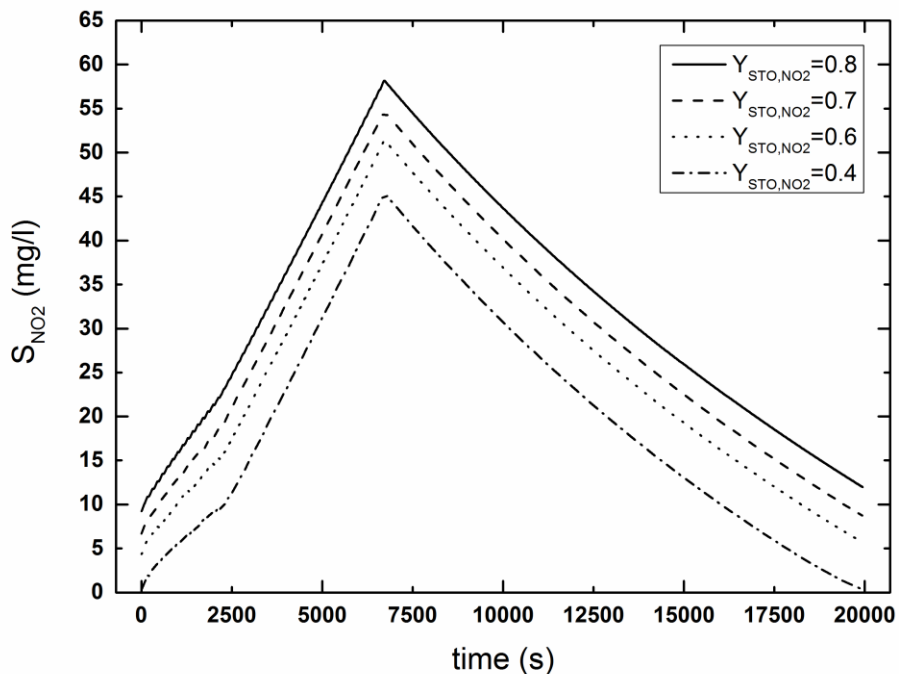
	S_{NH_4} (mg/l)	S_{NO_2} (mg/l)	S_{ALK} (mmole/l)	X_H (mg/l)	X_{STO} (mg/l)	X_{AOB} (mg/l)	MLSS (mg/l)	PHA%
$Y_{STO,NO_2}=0.4$	73.1	0.36	82.3	1704.2	28.4	383.8	3428.2	0.6
$Y_{STO,NO_2}=0.6$	75.7	5.6	82.1	1767.5	29.4	378	3508.6	0.6
$Y_{STO,NO_2}=0.7$	77.7	8.7	82	1810.7	30.4	374.5	3558.3	0.6
$Y_{STO,NO_2}=0.8$	79.8	11.9	82	1856.1	31.6	370.9	3610.3	0.6



Σχήμα 4.24: Επίδραση του συντελεστή απόδοσης Y_{STO,NO_2} στο X_{STO} .



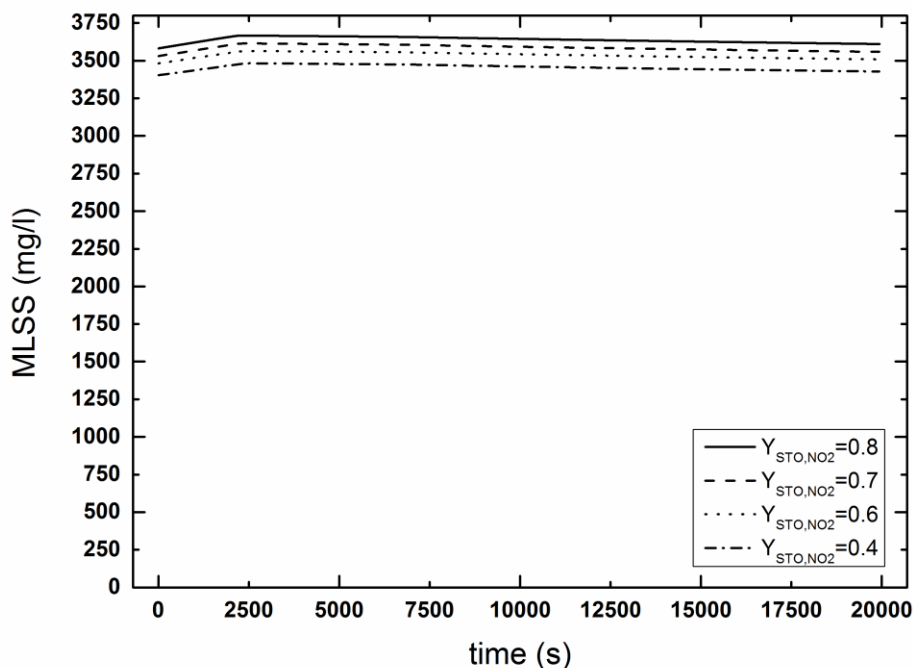
Σχήμα 4.25: Επίδραση του συντελεστή απόδοσης Y_{STO,NO_2} στο X_H .



Σχήμα 4.26: Επίδραση του συντελεστή απόδοσης Y_{STO,NO_2} στο S_{NO_2} .

Η αύξηση του ανοξικού συντελεστή απόδοσης επηρεάζει και τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών του συστήματος. Συγκεκριμένα το προφίλ της συγκέντρωσης των

MLSS, όπως είναι εμφανές και από το Σχήμα 4.27, μετατοπίζεται προς τα πάνω. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται, κατά κύριο λόγο, στις υψηλές συγκεντρώσεις του προϊόντος ενδοκυτταρικής αποθήκευσης X_{STO} , των ετεροτροφικών μικροοργανισμών X_H και των σωματιδιακών αδρανών X_I .



Σχήμα 4.27: Επίδραση του συντελεστή απόδοσης Y_{STO,NO_2} στο σύνολο των αιωρούμενων στερεών του συστήματος.

4.2.9 Αερόβιος συντελεστής απόδοσης της ετεροτροφικής βιομάζας

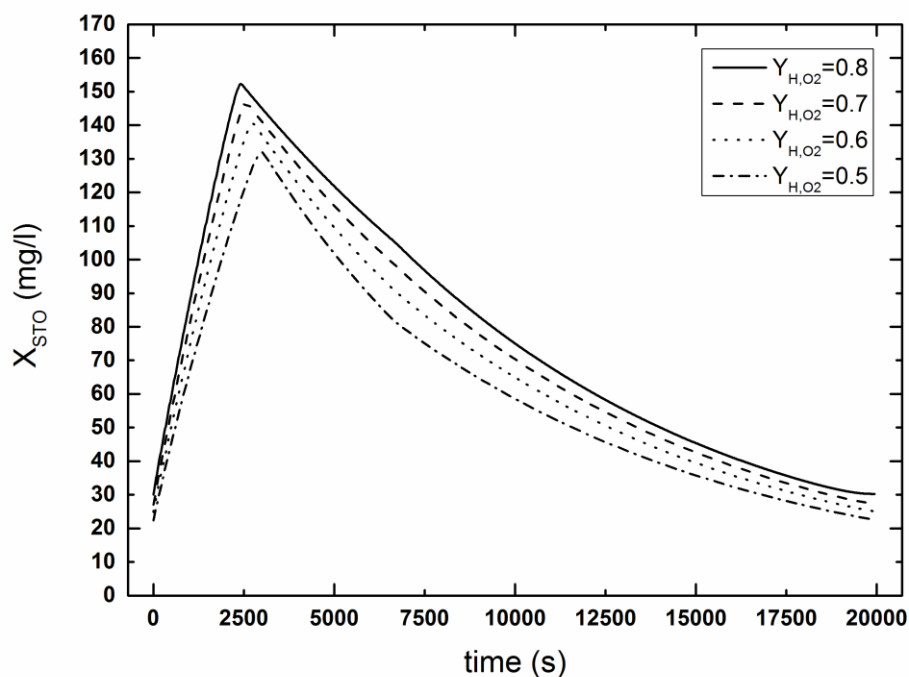
Ο συντελεστής αυτός, ο οποίος συνήθως συμβολίζεται με Y_{H,O_2} , αφορά στο λόγο της ετεροτροφικής βιομάζας που παράγεται, προς την εσωτερικά αποθηκευμένη τροφή που καταναλώνεται, όταν ο τελικός αποδέκτης των ηλεκτρονίων είναι το οξυγόνο. Μια ενδεχόμενη μεταβολή στην τιμή του, μεταξύ άλλων, επηρεάζει το προφίλ της συγκέντρωσης της εσωτερικά αποθηκευμένης τροφής αλλά και των ετεροτροφικών μικροοργανισμών. Συγκεκριμένα, όσο υψηλότερη είναι η τιμή του εν λόγω συντελεστή, τόσο μικρότερη ποσότητα X_{STO} καταναλώνεται. Η υψηλή συγκέντρωση του X_{STO} , που συσσωρεύεται στους μικροοργανισμούς, έχει σαν αποτέλεσμα τη σύνθεση περισσότερης ετεροτροφικής βιομάζας. Αυτό είναι άλλωστε εμφανές και από τα Σχήματα 4.28 και 4.29.

Η τιμή του αερόβιου συντελεστή απόδοσης επηρεάζει άμεσα και τη συγκέντρωση του οξυγόνου του συστήματος. Όσο μεγαλύτερος είναι ο Y_{H,O_2} , τόσο μικρότερη ποσότητα

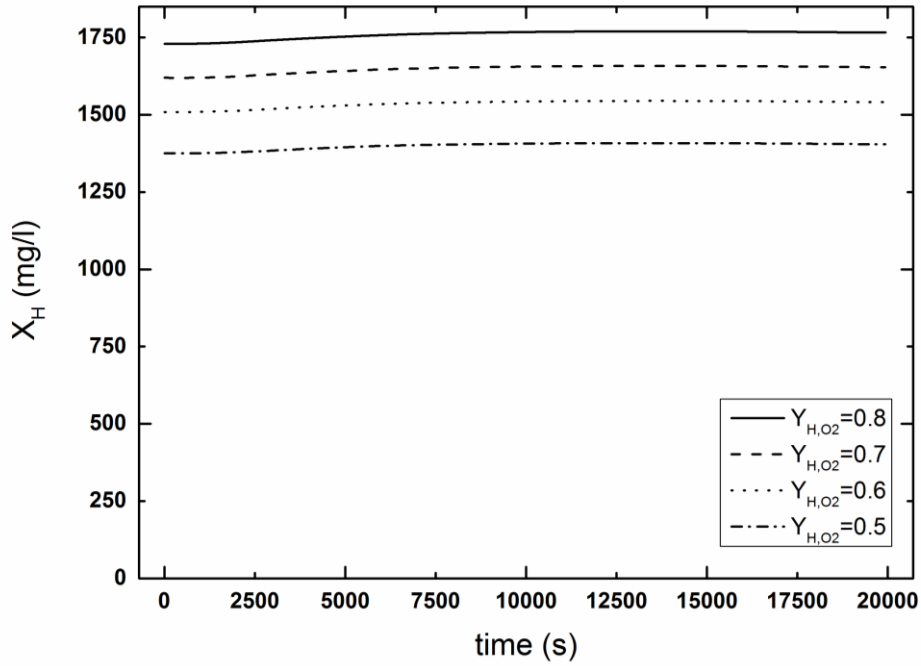
οξυγόνου καταναλώνεται κατά τη διεργασία της ανάπτυξης της ετεροτροφικής βιομάζας. Οι υψηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου ευνοούν τη σύνθεση των AOB βακτηρίων. Επιπλέον οι υψηλές συγκεντρώσεις του οξυγόνου και της βιομάζας προάγουν την παραγωγή αδρανούς σωματιδιακού οργανικού υλικού μέσω της ενδογενούς αναπνοής. Συμπερασματικά, λοιπόν, η αύξηση του Y_{H,O_2} , αυξάνει τις συγκεντρώσεις του συνόλου των σωματιδιακών συστατικών του συστήματος (Σχήμα 4.30).

Πίνακας 4.16: Συγκεντρώσεις των συστατικών, για τις διάφορες τιμές του Y_{H,O_2} , στο τέλος της φάσης αντίδρασης.

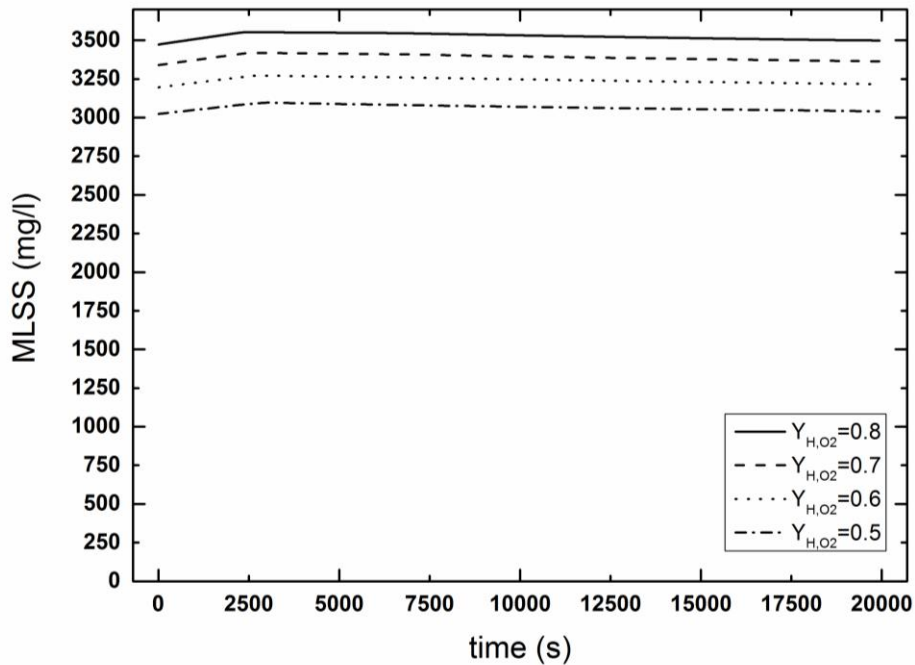
	S_{NH_4} (mg/l)	S_{NO_2} (mg/l)	S_{ALK} (mmole/l)	X_H (mg/l)	X_{STO} (mg/l)	X_{AOB} (mg/l)	MLSS (mg/l)	PHA%
$Y_{H,O_2}=0.5$	103.2	4.9	84.2	1404.4	22.4	342.5	3040.7	0.5
$Y_{H,O_2}=0.6$	90.6	2	83.5	1540.8	25	359.5	3216.3	0.5
$Y_{H,O_2}=0.7$	78.6	0.8	82.7	1653.8	27.2	375.9	3363.5	0.5
$Y_{H,O_2}=0.8$	69	0	82	1766	30.3	389.8	3498.9	0.6



Σχήμα 4.28: Επίδραση του συντελεστή απόδοσης Y_{H,O_2} στο X_{STO} .



Σχήμα 4.29: Επίδραση του συντελεστή απόδοσης Y_{H,O_2} στο X_H .



Σχήμα 4.30: Επίδραση του συντελεστή απόδοσης Y_{H,O_2} στο σύνολο των αιωρούμενων στερεών του συστήματος.

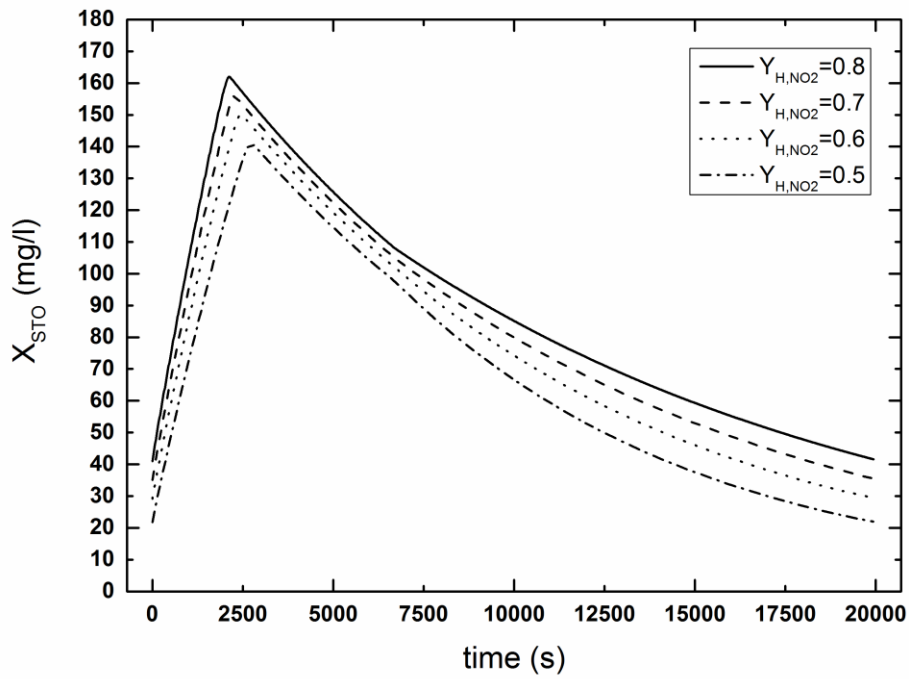
4.2.10 Ανοξικός συντελεστής απόδοσης της ετεροτροφικής βιομάζας παρουσία νιτρωδών

Σύμφωνα με την ανάλυση ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε, διαπιστώθηκε ότι, οι μεταβολές στον ανοξικό συντελεστή απόδοσης Y_{H,NO_2} επηρεάζουν κατά κύριο λόγο το προφίλ της συγκέντρωσης της εσωτερικά αποθηκευμένης τροφής X_{STO} και της ετεροτροφικής βιομάζας X_H . Συγκεκριμένα, η αύξηση της τιμής του εν λόγω συντελεστή έχει σαν αποτέλεσμα την κατανάλωση μικρότερης ποσότητας τροφής. Έτσι τελικά η συγκέντρωση της ενδοκυτταρικά αποθηκευμένης τροφής είναι μεγαλύτερη (Σχήμα 4.31). Περισσότερη τροφή έχει ως συνέπεια την παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας ετεροτροφικών βακτηρίων (Σχήμα 4.32).

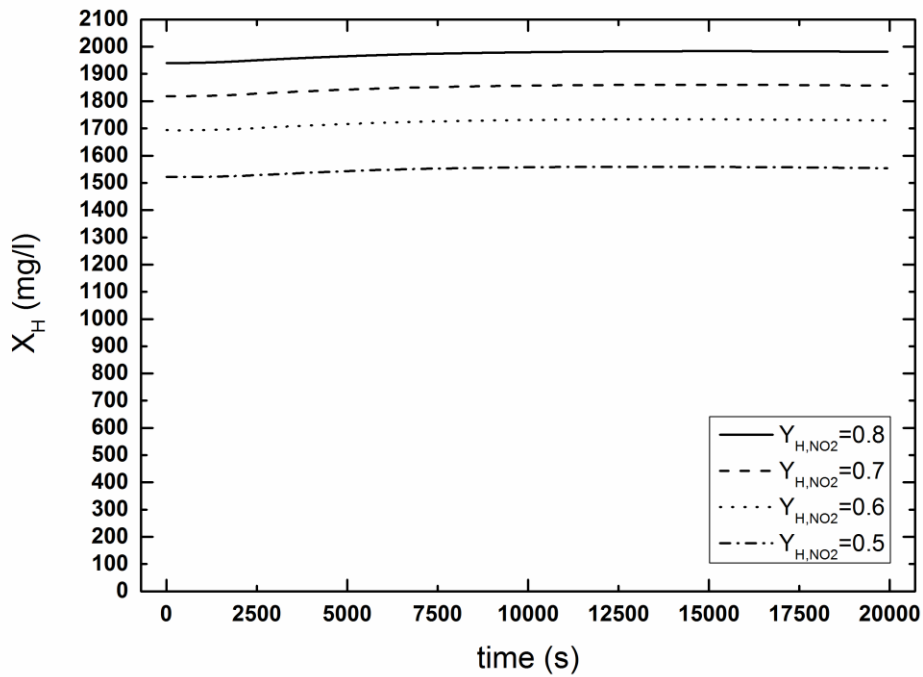
Ακόμα εμφανής είναι η επίδραση του συντελεστή στη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών του ανάμικτου υγρού. Η αύξηση της τιμής του Y_{H,NO_2} , για τους λόγους που εξηγήθηκαν, συνοδεύεται από αύξηση της συγκέντρωσης των X_{STO} και X_H . Αποτέλεσμα αυτού είναι η παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας αδρανούς σωματιδιακού υλικού, στο πλαίσιο της ενδογενούς αναπνοής, καθώς, όσο περισσότερα βακτηρίδια αναπτύσσονται, τόσα περισσότερα αποσυντίθενται. Έτσι τελικά αυξάνεται και η συγκέντρωση των MLSS που εκφράζει το σύνολο των αιωρούμενων στερεών που παράγονται κατά τη διάρκεια των διεργασιών του συστήματος. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται και από το Σχήμα 4.33.

Πίνακας 4.17: Συγκεντρώσεις των συστατικών, για τις διάφορες τιμές του Y_{H,NO_2} , στο τέλος της φάσης αντίδρασης.

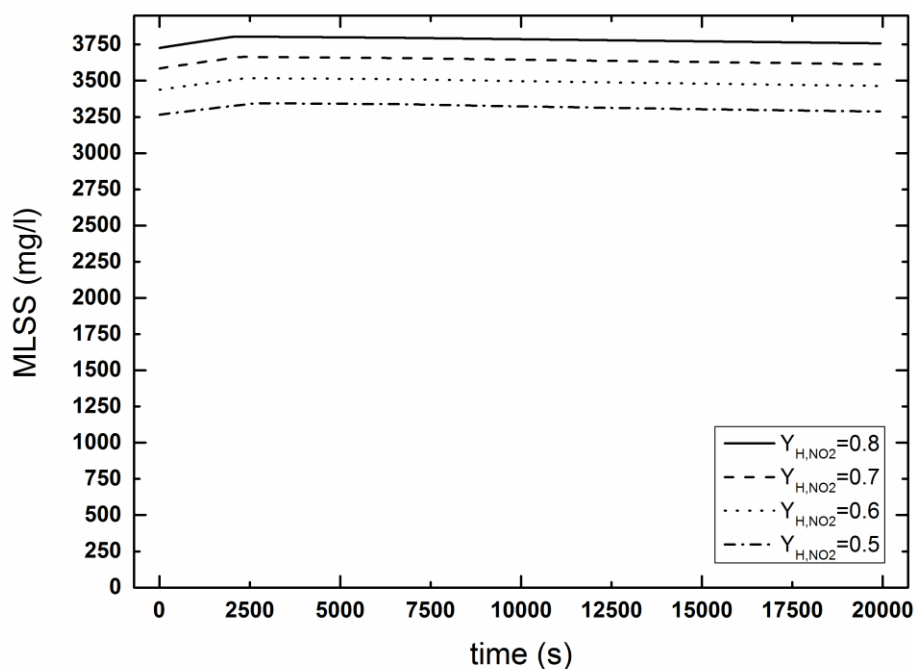
	S_{NH_4} (mg/l)	S_{NO_2} (mg/l)	S_{ALK} (mmole/l)	X_H (mg/l)	X_{STO} (mg/l)	X_{AOB} (mg/l)	MLSS (mg/l)	PHA%
$Y_{H,NO_2}=0.5$	51.4	4.1	80.5	1553.9	21.9	415.1	3287.6	0.4
$Y_{H,NO_2}=0.6$	73.6	2.9	82.2	1729.2	29.4	381.8	3464.2	0.6
$Y_{H,NO_2}=0.7$	78.9	11.5	81.9	1856.9	35.4	372.1	3614	0.7
$Y_{H,NO_2}=0.8$	83.8	20.3	81.7	1981.1	41.5	363.7	3757.7	0.7



Σχήμα 4.31: Επίδραση του συντελεστή απόδοσης Y_{H,NO_2} στο X_{STO} .



Σχήμα 4.32: Επίδραση του συντελεστή απόδοσης Y_{H,NO_2} στο X_H .



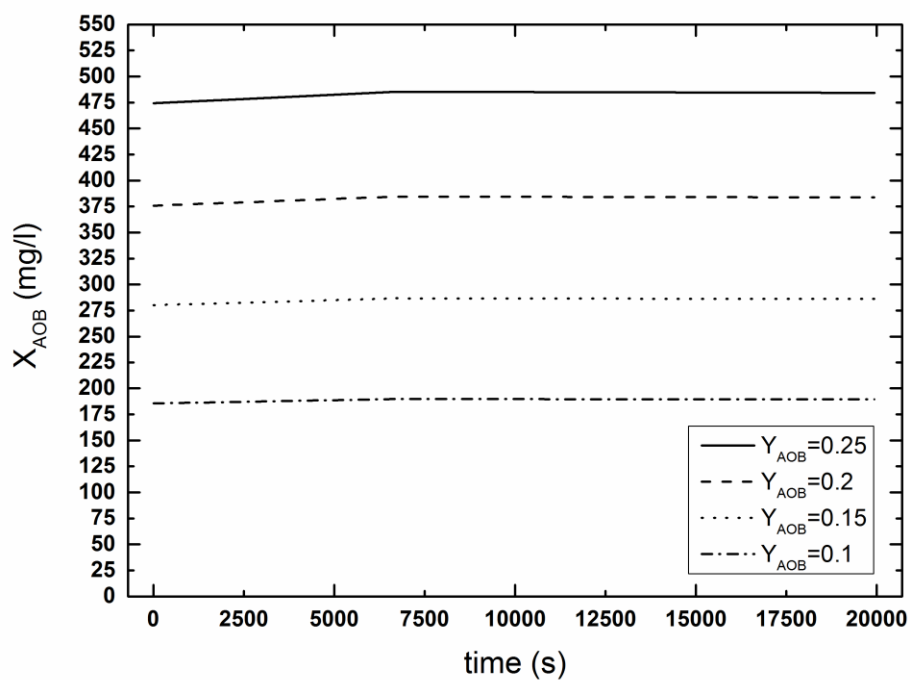
Σχήμα 4.33: Επίδραση του συντελεστή απόδοσης Y_{H,NO_2} στο σύνολο των αιωρούμενων στερεών του συστήματος.

4.2.11 Συντελεστής απόδοσης των AOB

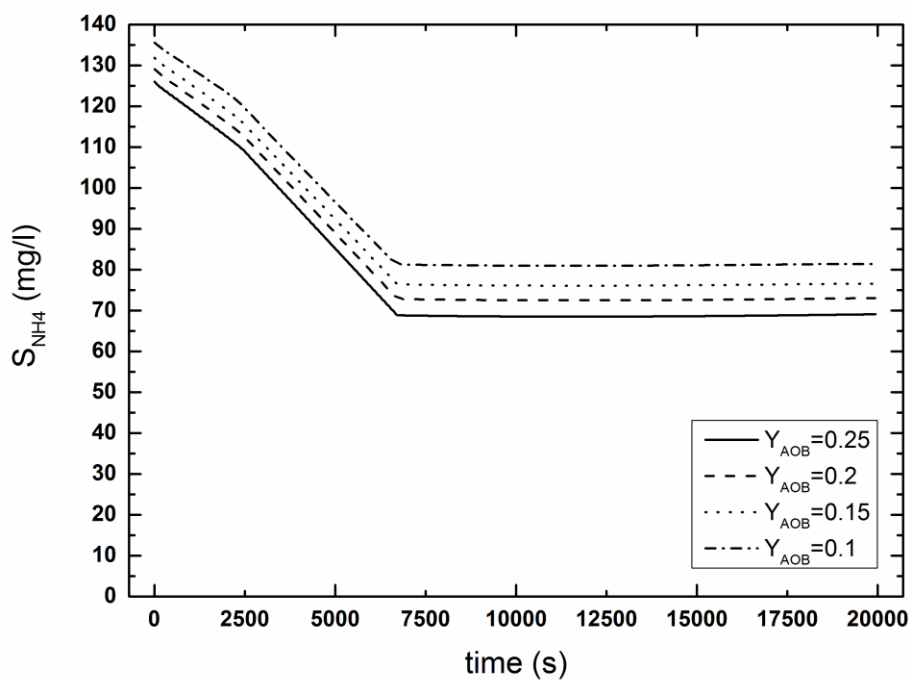
Ο συντελεστής απόδοσης Y_{AOB} ορίζεται ως ο λόγος της μάζας των AOB βακτηρίων που παράγονται, προς τη μάζα του αμμωνιακού αζώτου που οξειδώνεται. Είναι προφανές, εξ' ορισμού, ότι η αύξηση του εν λόγω συντελεστή αυξάνει τη συγκέντρωση των AOB βακτηρίων του συστήματος (Σχήμα 4.34). Ακόμα, με βάση τη στοιχειομετρία του μοντέλου, αναμένουμε η αύξηση του Y_{AOB} να προκαλέσει μικρότερη κατανάλωση αμμωνιακού αζώτου και μικρότερη παραγωγή νιτρωδών. Παρ' όλα αυτά, όπως φαίνεται και από τα Σχήματα 4.35 και 4.36, η συμπεριφορά των συγκεκριμένων μεταβλητών είναι διαφορετική. Έτσι, όσο υψηλότερη τιμή έχει ο συντελεστής Y_{AOB} , τόσο το προφίλ της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου μετατοπίζεται προς τα κάτω και των νιτρωδών προς τα πάνω. Η μη αναμενόμενη αυτή απόκριση του συστήματος οφείλεται στις υψηλές συγκεντρώσεις των AOB βακτηρίων. Η μεγάλη ποσότητα των παραγόμενων AOB βακτηρίων δημιουργεί αυξημένες απαιτήσεις σε αμμωνιακό άζωτο τέτοιες έτσι ώστε να μειώνεται δραστικά η συγκέντρωσή του. Κατά συνέπεια παράγονται και μεγαλύτερες ποσότητες νιτρωδών.

Πίνακας 4.18: Συγκεντρώσεις των συστατικών, για τις διάφορες τιμές του Y_{AOB} , στο τέλος της φάσης αντίδρασης.

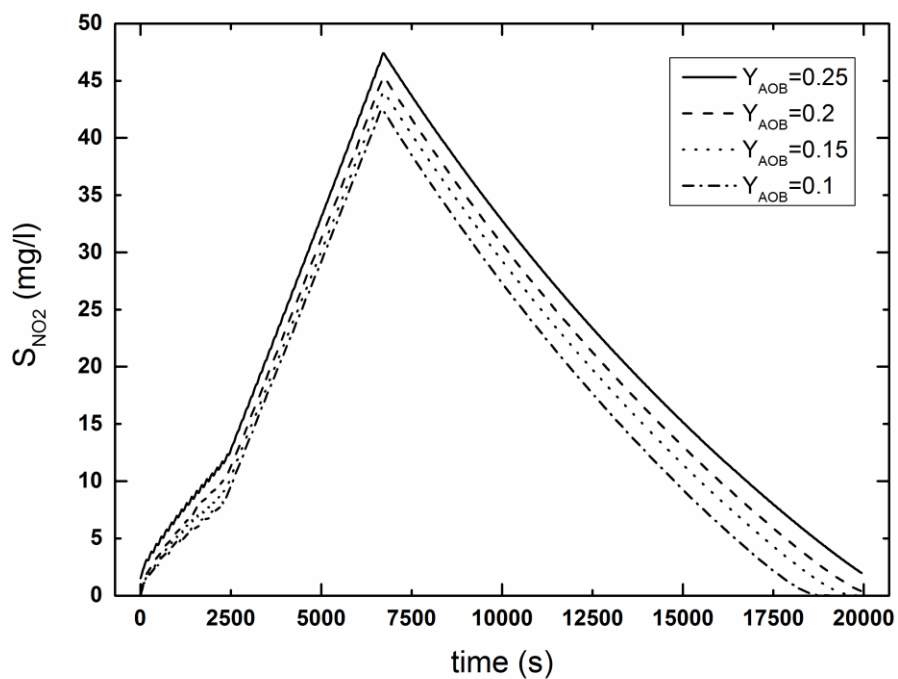
	S_{NH_4} (mg/l)	S_{NO_2} (mg/l)	S_{ALK} (mmole/l)	X_H (mg/l)	X_{STO} (mg/l)	X_{AOB} (mg/l)	MLSS (mg/l)	PHA%
$Y_{AOB}=0.1$	81.4	0	82.9	1785.1	33.3	189.4	3301.8	0.7
$Y_{AOB}=0.15$	76.6	0	82.6	1734.1	30.2	286.1	3356.2	0.6
$Y_{AOB}=0.2$	73.1	0.4	82.3	1704.2	28.4	383.8	3428.2	0.5
$Y_{AOB}=0.25$	69.1	1.9	81.9	1687.7	27.4	484.3	3512.9	0.5



Σχήμα 4.34: Επίδραση του συντελεστή απόδοσης Y_{AOB} στο X_{AOB} .



Σχήμα 4.35: Επίδραση του συντελεστή απόδοσης Y_{AOB} στο S_{NH_4} .



Σχήμα 4.36: Επίδραση του συντελεστή απόδοσης Y_{AOB} στο S_{NO_2} .

4.3 Ρύθμιση του μοντέλου

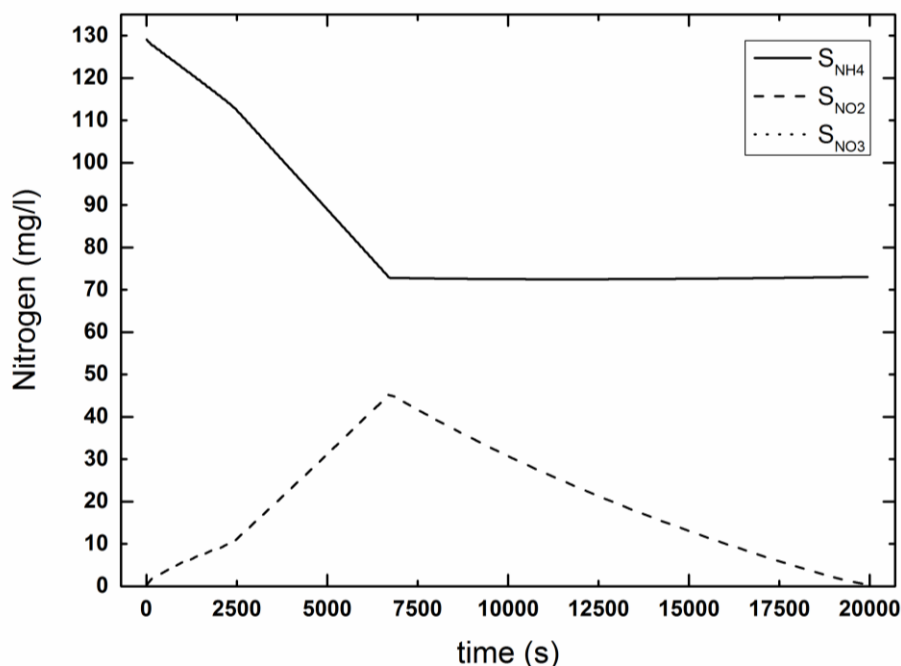
Με βάση την ανάλυση ευαισθησίας, που προηγήθηκε, καταλήξαμε σε ένα σετ παραμέτρων τέτοιο ώστε τα αποτελέσματα της μαθηματικής προσομοίωσης να είναι σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρήχθησαν στην εργασία των Frison et al. (2015). Οι τελικές τιμές των «κρίσιμων» κινητικών και στοιχειομετρικών παραμέτρων παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.19 και 4.20.

Πίνακας 4.19: Κινητικές παράμετροι που προέκυψαν από την ανάλυση ευαισθησίας.

Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
k_{STO}	4.5	$g\ COD_{S_S} (g\ COD_{X_H})\ d^{-1}$
η_{NO_2}	0.8	-
μ_H	7	d^{-1}
μ_{AOB}	0.61	d^{-1}
K_{i,AOB,NH_3}	200	-
K_{i,NOB,NH_3}	0.2	-

Πίνακας 4.20: Στοιχειομετρικές παράμετροι που προέκυψαν από την ανάλυση ευαισθησίας.

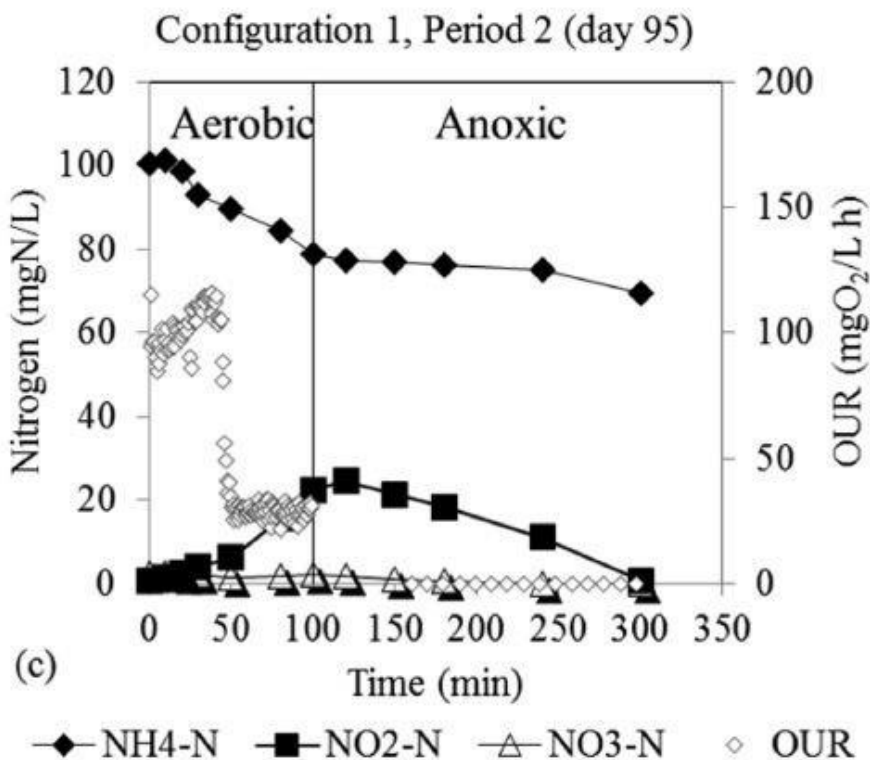
Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
Y_{STO,O_2}	0.8	$g\ COD_{X_{STO}} (g\ COD_{S_S})^{-1}$
Y_{STO,NO_2}	0.4	$g\ COD_{X_{STO}} (g\ COD_{S_S})^{-1}$
Y_{H,O_2}	0.75	$g\ COD_{X_H} (g\ COD_{X_{STO}})^{-1}$
Y_{H,NO_2}	0.57	$g\ COD_{X_H} (g\ COD_{X_{STO}})^{-1}$
Y_{AOB}	0.2	$g\ COD_{X_{AOB}} (g\ N_{S_{NO_2}})^{-1}$



Σχήμα 4.37: Προφίλ των συγκεντρώσεων των κλασμάτων του αζώτου στο προσομοιωμένο σύστημα.

Με βάση τις ανωτέρω τιμές έγινε εφαρμογή του μοντέλου. Στο πρώτο διάγραμμα απεικονίζεται η χρονική διακύμανση του αζώτου κατά τη διάρκεια της φάσης αντίδρασης σε ένα κύκλο λειτουργίας στον SBR. Αρχικά στο σύστημα παρέχεται οξυγόνο και επιτελείται η διεργασία της νιτροδοποίησης. Αυτό είναι άλλωστε εμφανές και από τα προφίλ των συγκεντρώσεων του αμμωνιακού αζώτου και των νιτρικών. Συγκεκριμένα παρατηρούμε ότι όσο μειώνεται η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου, δηλαδή όσο καταναλώνεται το αμμωνιακό άζωτο από τα AOB βακτήρια, τόσο αυξάνεται η ποσότητα των νιτρικών μέσα στον αντιδραστήρα. Η διαδικασία αυτή σταματάει με την έναρξη της ανοξικής φάσης κατά την οποία τα αυτοτροφικά βακτήρια αδρανοποιούνται. Η έλλειψη οξυγόνου όμως δεν αδρανοποιεί τα απονιτροδοποιητικά βακτηρίδια τα οποία ανάγουν τα νιτρώδη σε αέριο άζωτο. Βλέπουμε λοιπόν ότι ενώ η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου παραμένει σταθερή, η συγκέντρωση των νιτρικών μειώνεται και τελικά μηδενίζεται στο τέλος της φάσης αντίδρασης. Τα νιτρικά έχουν μηδενική συγκέντρωση καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου αντίδρασης λόγω αναχαίτισης των NOB από την ελεύθερη αμμωνία. Πρέπει να σημειωθεί ότι πέραν της νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης επιτελούνται και άλλες διεργασίες στο σύστημα οι οποίες σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των διαφόρων κλασμάτων του αζώτου. Για παράδειγμα το αμμωνιακό άζωτο χρησιμοποιείται από τους

μικροοργανισμούς κατά την κυτταρική τους σύνθεση ή ακόμα παράγεται κατά την ενδογενή αναπνοή τους. Παρ' όλα αυτά η επίδραση αυτών των διεργασιών δεν είναι ιδιαίτερα καθοριστική στην τελική συμπεριφορά των συστατικών του αζώτου.

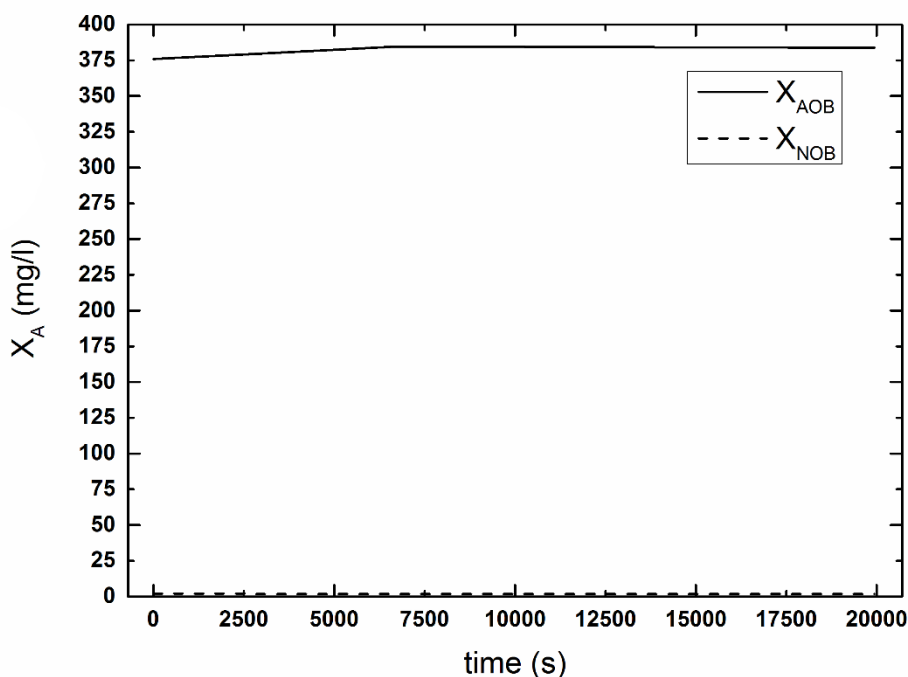


Σχήμα 4.38: Προφίλ των συγκεντρώσεων των κλασμάτων του αζώτου (πηγή: Frison et al., 2015).

Συγκρίνοντας με τα αποτελέσματα των Frison et al. (2015), εντοπίζουμε πολλές ομοιότητες. Συγκεκριμένα, και τα τρία γραφήματα, που κατασκευάστηκαν, έχουν την ίδια τάση. Σε αερόβιες συνθήκες μειώνεται το αμμωνιακό άζωτο και αυξάνονται τα νιτρώδη. Σε ανοξικές συνθήκες μειώνονται τα νιτρώδη και το αμμωνιακό άζωτο ουσιαστικά μένει σταθερό. Ακόμα τα νιτρικά έχουν μηδενική συγκέντρωση καθ' όλη τη διάρκεια της φάσης αντίδρασης μέσα στον SBR. Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά με μοναδική εξαίρεση ότι στο πειραματικό σύστημα η μείωση του αμμωνιακού αζώτου και αντίστοιχα η αύξηση των νιτρώδων είναι λίγο πιο περιορισμένη.

Είναι προφανές ότι τα προφίλ των συγκεντρώσεων των αυτοτροφικών βακτηρίων και ιδιαίτερα των AOB δεν θα μπορούσαν να μείνουν ανεπηρέαστα. Όπως έχει επανειλημμένα ειπωθεί στην παρούσα εργασία, τα AOB βακτήρια είναι υπεύθυνα για την

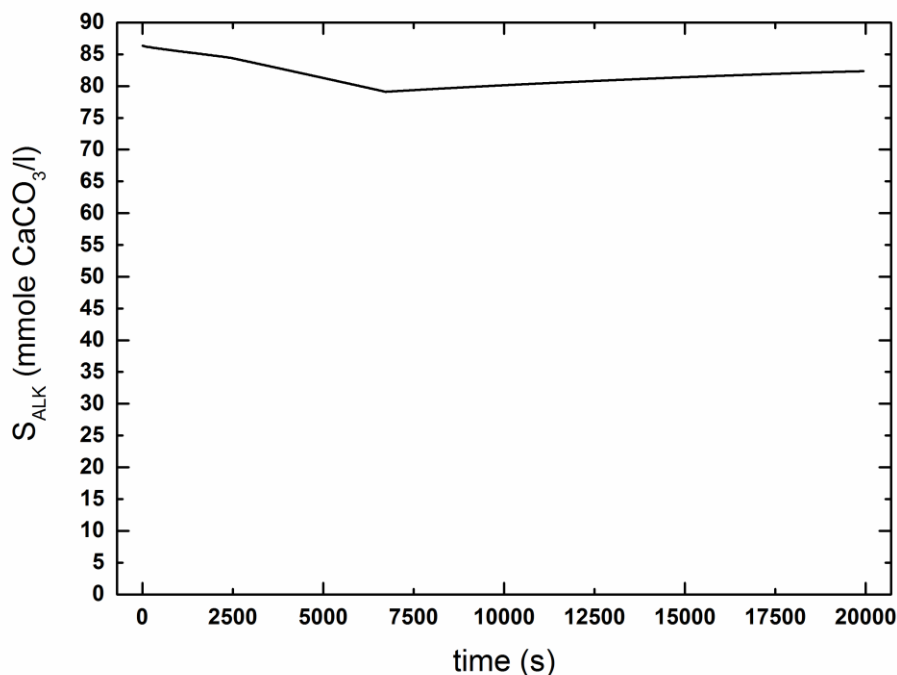
οξειδωση του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη. Με άλλα λόγια χρησιμοποιούν το αμμωνιακό άζωτο σαν πηγή ενέργειας και το ανάγουν σε νιτρώδη. Είναι αναμενόμενη λοιπόν η αύξηση της συγκέντρωσής τους κατά τη διάρκεια της νιτρωδοποίησης. Όταν σταματήσει η παροχή του οξυγόνου στο σύστημα, η συγκέντρωσή τους σταδιακά μειώνεται και αυτό γιατί οι εν λόγω μικροοργανισμοί δεν μπορούν να συνθέσουν νέο κυτταρικό υλικό σε ανοξικό περιβάλλον. Επιπλέον σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου λαμβάνει χώρα η ενδογενής αναπνοή τους. Από την άλλη, τα NOB βακτηρίδια, αδρανοποιούνται λόγω της ελεύθερης αμμωνίας και κατά συνέπεια η συγκέντρωσή τους έχει πολύ χαμηλές τιμές. Η συμπεριφορά των αυτοτροφικών βακτηρίων, κατά τη διάρκεια της φάσης αντίδρασης σε ένα κύκλο λειτουργίας, περιγράφεται διαγραμματικά στο Σχήμα 4.39.



Σχήμα 4.39: Προφίλ των συγκεντρώσεων των AOB και NOB στο προσομοιωμένο σύστημα.

Ακόμα μια μεταβλητή του μοντέλου που επηρεάζεται από τη διαδικασία της νιτρωδοποίησης-απονιτρωδοποίησης είναι η αλκαλικότητα. Κατά την οξειδωση του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη χρησιμοποιείται ένα μεγάλο ποσό αλκαλικότητας έτσι ώστε να είναι δυνατή η ουδετεροποίηση των ιόντων υδρογόνου που απελευθερώνονται. Από το Σχήμα 4.40 βλέπουμε λοιπόν ότι η συγκέντρωση της αλκαλικότητας πέφτει από τα 86.5 στα 79 mmole CaCO_3/l . Αντίθετα η απονιτρωδοποίηση προσδίδει αλκαλικότητα

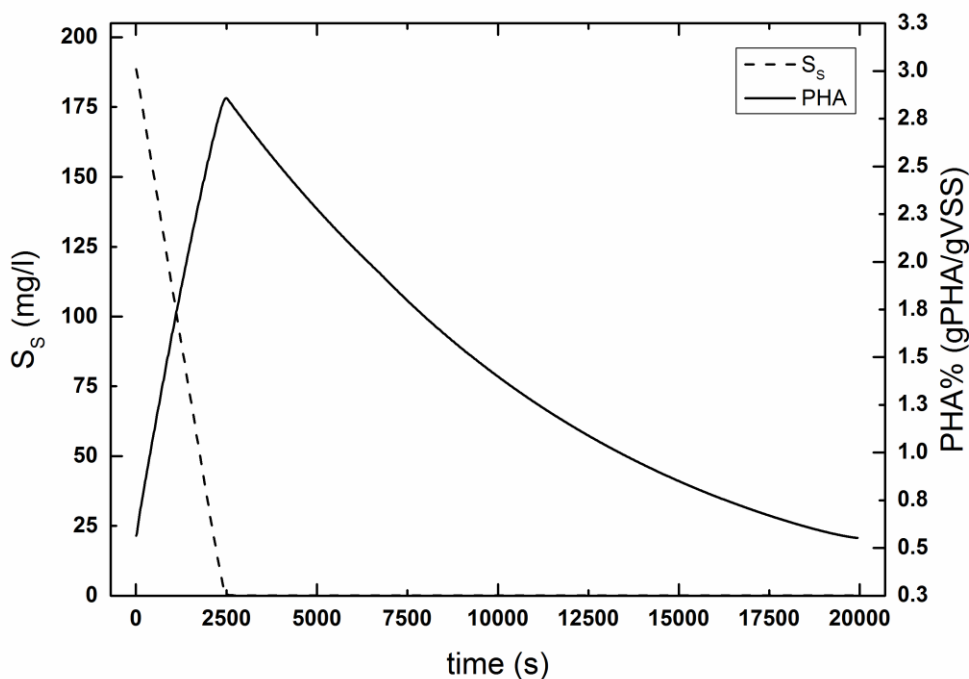
στο σύστημα. Αυτό επιβεβαιώνεται άλλωστε και στο παρακάτω διάγραμμα αφού η αλκαλικότητα, κατά την αναγωγή των νιτρωδών σε αέριο άζωτο, αυξάνεται από τα 79 στα 82.5 mmole CaCO₃/l. Σε κάθε περίπτωση, σημειώνεται όμως ότι, δεν υπάρχει κίνδυνος μείωσης του pH καθώς η αλκαλικότητα διατηρείται σε υψηλά επίπεδα.



Σχήμα 4.40: Προφίλ της συγκέντρωσης της αλκαλικότητας στο προσομοιωμένο σύστημα.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το κοινό διάγραμμα της εύκολα-διασπάσιμης οργανικής τροφής, που δεσμεύεται από τους ετεροτροφικούς μικροοργανισμούς, και του ποσοστού της παραγόμενης ποσότητας PHAs, συναρτήσεως του χρόνου αντίδρασης, για ένα κύκλο λειτουργίας. Όπως προκύπτει και από το Σχήμα 4.41, οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί, όταν ο τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων είναι το οξυγόνο, δεσμεύουν πολύ γρήγορα την εύκολα-βιοδιασπάσιμη τροφή και την αποθηκεύουν με τη μορφή PHAs. Αξίζει να σημειωθεί ότι η εν λόγω διεργασία ολοκληρώνεται πολύ πριν την λήξη της αερόβιας φάσης και έχει σαν αποτέλεσμα την εξάλειψη της εύκολα-διασπάσιμης τροφής από το σύστημα και την παράλληλη παραγωγή PHAs στο εσωτερικό των κυττάρων. Εν συνεχεία η ετεροτροφική βιομάζα, ελλείψει εξωτερικής πηγής άνθρακα και ενέργειας, χρησιμοποιεί το ενδοκυτταρικό οργανικό προϊόν αποθήκευσης προκειμένου να αναπτυχθεί και να επιτελέσει τις επιμέρους λειτουργίες της. Η συγκέντρωση των PHAs εξακολουθεί να ελαττώνεται καθ' όλη τη διάρκεια της φάσης αντίδρασης στον SBR,

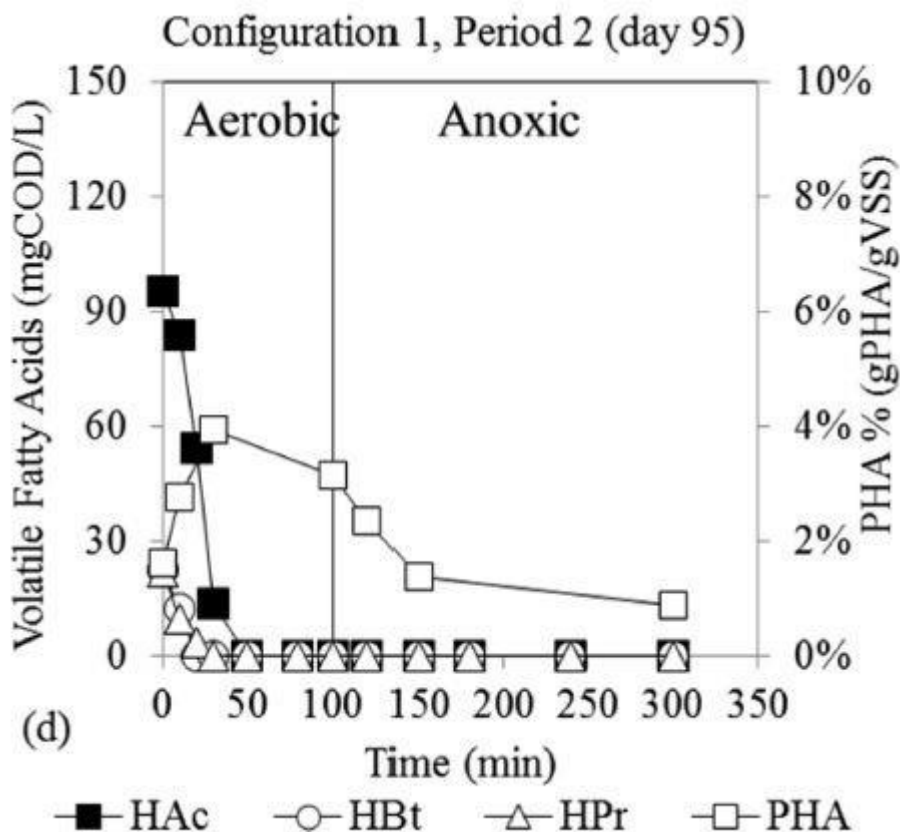
καθώς οι ετερότροφοι μικροοργανισμοί μπορούν να αναπτύσσονται και σε ανοξικό περιβάλλον. Επιπλέον η μείωση της συγκέντρωσης του ενδοκυτταρικού προϊόντος αποθήκευσης είναι πιθανό να οφείλεται, αν και σε μικρότερο βαθμό, στην αναπνοή του, η οποία λαμβάνει χώρα υπό αερόβιο ή ανοξικό καθεστώς. Τελικά, η ποσότητα PHAs που παράγεται, είναι περίπου ίση με 0.6 % g PHA/ g VSS.



Σχήμα 4.41: Συγκριτική απεικόνιση του προφίλ της συγκέντρωσης του ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος και του ποσοστού των παραγόμενων PHAs στο προσομοιωμένο σύστημα.

Στην εργασία των Frison et al. (2015), γίνεται η θεώρηση ότι το εύκολα-διασπάσιμο υπόστρωμα αποτελείται από το άθροισμα του οξικού, του βουτυρικού και του προπιονικού οξέος. Συγκρίνοντας το διάγραμμα που προέκυψε από την προσομοίωση με το αντίστοιχο διάγραμμα του πειράματος, εξάγουμε το συμπέρασμα ότι ποιοτικά αλλά και ποσοτικά υπάρχουν πολλές ομοιότητες. Όσον αφορά στη γραφική παράσταση της εύκολα-διασπάσιμης τροφής, βλέπουμε ότι και στις δύο περιπτώσεις το S_s μειώνεται γραμμικά συναρτήσει του χρόνου και ακόμα ότι ο λόγος feast/famine είναι περίπου 0.15. Διαφορές εντοπίζονται στη τιμή της συγκέντρωσης του S_s στην αρχή της φάσης αντίδρασης αφού στο διάγραμμα του προσομοιωμένου συστήματος είναι ελαφρώς υψηλότερη. Όσον αφορά στα διαγράμματα του ποσοστού των PHAs βλέπουμε ότι η τάση είναι κοινή. Η ποσότητα των PHAs αυξάνεται σχεδόν γραμμικά και φτάνει σε μέγιστο

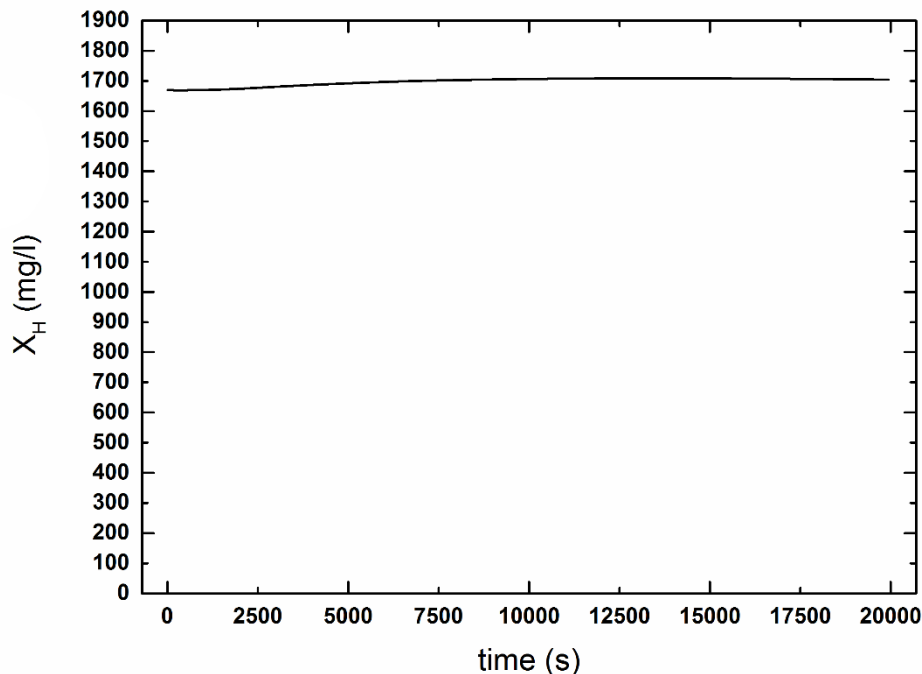
τη χρονική στιγμή που μηδενίζεται το S_S . Από αυτό το σημείο και μετά αρχίζει η μείωση της συγκέντρωσης των PHAs μέχρι το τέλος της φάσης αντίδρασης. Η ποσότητα PHAs που συσσωρεύεται στο εσωτερικό των κυττάρων αντιστοιχεί περίπου σε 1 % g PHA/ g VSS. Σημειώνεται ότι όλα τα οργανικά συστατικά του μοντέλου μας, συμπεριλαμβανομένου και του X_{STO} , εκφράζονται σε όρους COD. Παρ' όλα αυτά, για τον υπολογισμό του PHA%, ήταν απαραίτητο να εκφραστεί το X_{STO} σε όρους PHA. Έτσι, δεδομένου ότι ο λόγος COD προς PHA ισούται με 1.5, έγινε η απαιτούμενη μετατροπή.



Σχήμα 4.42: Συγκριτική απεικόνιση του προφίλ της συγκέντρωσης του ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος και του ποσοστού των παραγόμενων PHAs στο πείραμα (πηγή: Frison et al., 2015).

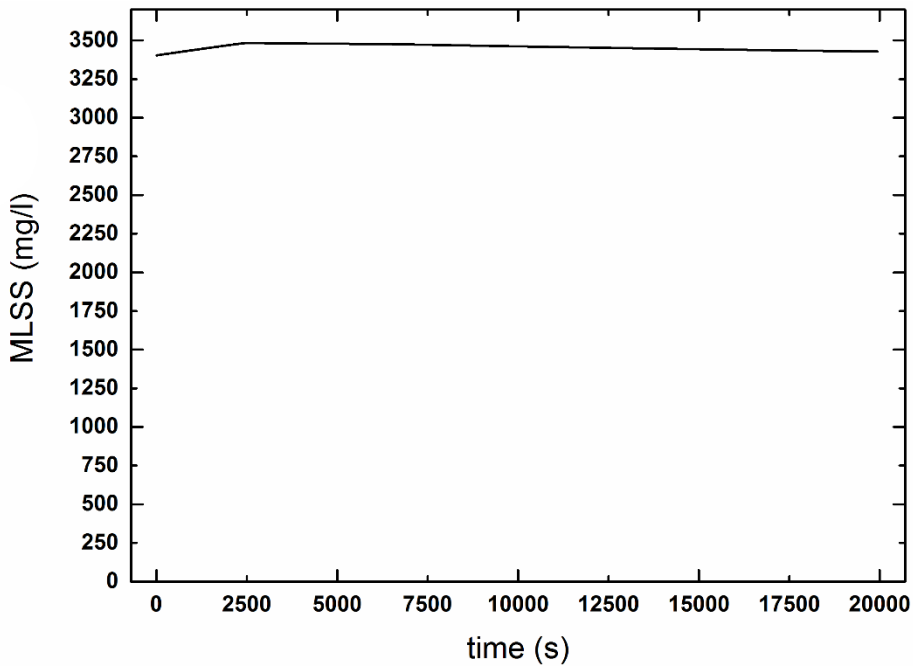
Οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί αναπτύσσονται καταναλώνοντας το εσωτερικά αποθηκευμένο οργανικό προϊόν. Το προφίλ της συγκέντρωσης των ετεροτροφικών μικροοργανισμών παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.43. Σε μόνιμες συνθήκες βλέπουμε ότι το προφίλ είναι σχεδόν σταθερό. Στην αρχή της φάσης αντίδρασης ο ρυθμός ανάπτυξης είναι ελαφρώς μεγαλύτερος πιθανότατα λόγω της υψηλής συγκέντρωσης της τροφής και των αερόβιων συνθηκών που επικρατούν. Στο τέλος της φάσης αντίδρασης η συγκέντρωση της βιομάζας μειώνεται ανεπαίσθητα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην

ενδογενή αναπνοή των μικροοργανισμών. Δηλαδή, ελλείψει υποστρώματος, οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν ως πηγή άνθρακα τους εαυτούς τους ή άλλα νεκρά κύτταρα.

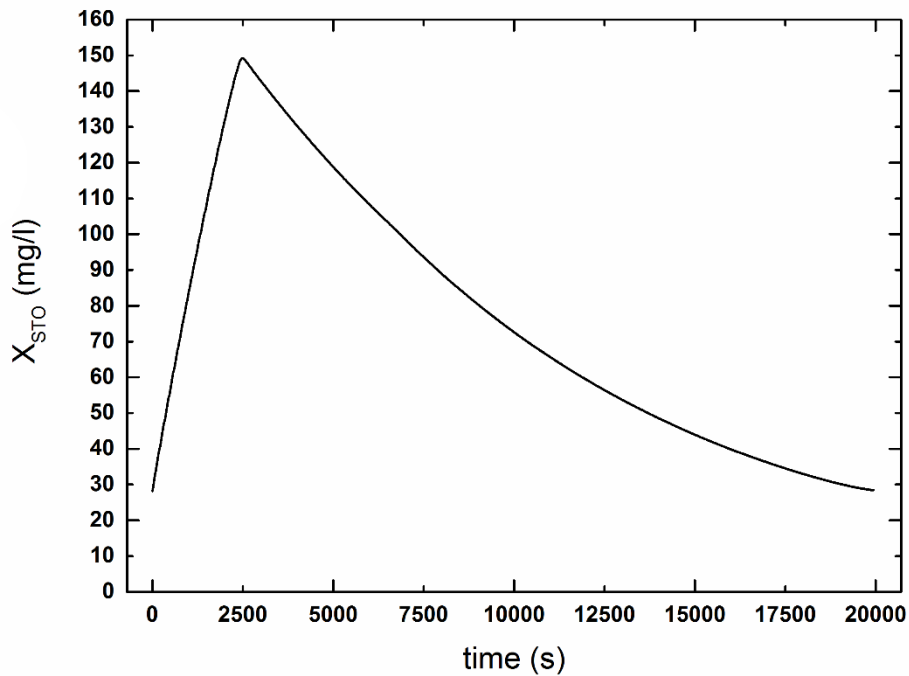


Σχήμα 4.43: Προφίλ της συγκέντρωσης της ετεροτροφικής βιομάζας στο προσομοιωμένο σύστημα.

Τέλος ακόμα μία πολύ σημαντική μεταβλητή για το σύστημα είναι τα ολικά αιωρούμενα στερεά (MLSS). Πρόκειται για το σύνολο των σωματιδιακών μεταβλητών του μοντέλου που βρίσκονται στο ανάμικτο υγρό. Σημειώνεται ότι οι μεταβλητές αυτές πρέπει να τροποποιηθούν με κατάλληλους συντελεστές έτσι ώστε να εκφράζονται σε όρους SS. Από το Σχήμα 4.44, παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών του ανάμικτου υγρού είναι σχεδόν σταθερή.

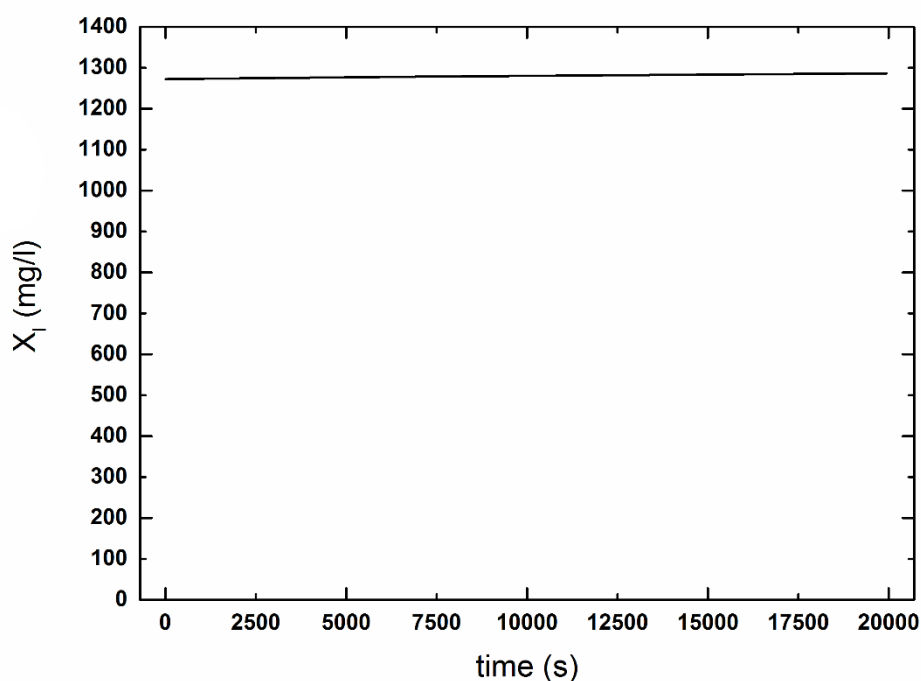


Σχήμα 4.44: Προφίλ της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών στο προσομοιωμένο σύστημα.

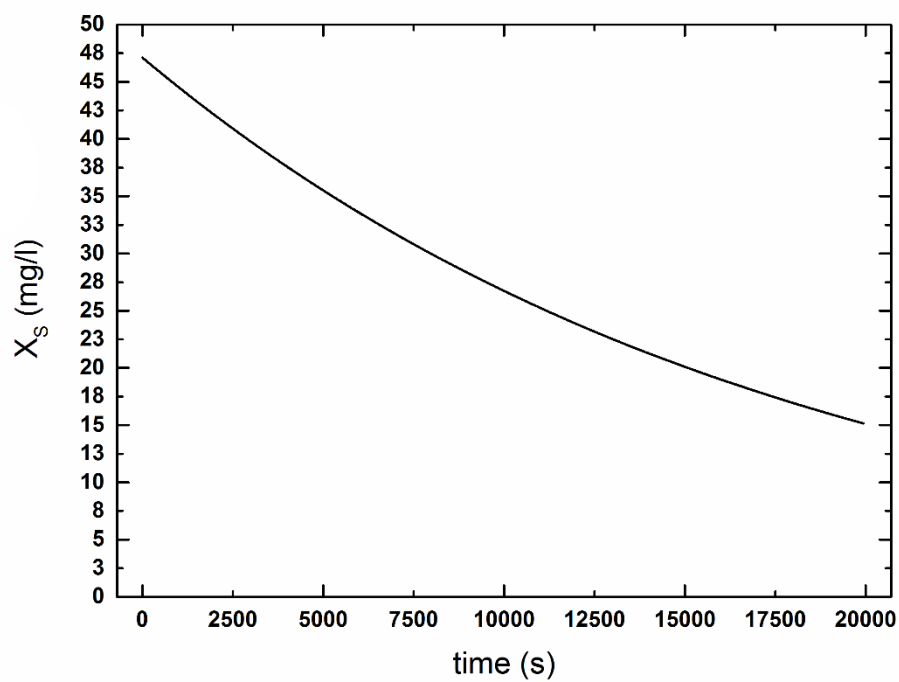


Σχήμα 4.45: Προφίλ της συγκέντρωσης του ενδοκυτταρικά αποθηκευμένου προϊόντος των ετεροτροφικών μικροοργανισμών στο προσομοιωμένο σύστημα.

Όσον αφορά στα προφίλ των συγκεντρώσεων των λοιπών σωματιδιακών συστατικών του συστήματος, η συμπεριφορά τους είναι η αναμενόμενη. Συγκεκριμένα το σωματιδιακό αδρανές οργανικό υλικό X_I συνεχώς αυξάνεται, χωρίς να μειώνεται ποτέ, στο πλαίσιο της ενδογενούς αναπνοής. Η κλίση του διαγράμματος είναι ελαφρώς μικρότερη υπό ανοξικές συνθήκες. Από την άλλη, το δύσκολα βιοδιασπάσιμο οργανικό υπόστρωμα X_S συνεχώς μειώνεται, μέσα στον αντιδραστήρα, λόγω της υδρόλυσής του σε ευκολοδιασπάσιμο.



Σχήμα 4.46: Προφίλ της συγκέντρωσης του σωματιδιακού αδρανούς οργανικού υλικού στο προσομοιωμένο σύστημα.



Σχήμα 4.47: Προφίλ της συγκέντρωσης του δύσκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού υποστρώματος στο προσομοιωμένο σύστημα.

4.4 Επαλήθευση του μοντέλου

Σε συνέχεια της εφαρμογής του μοντέλου, με βάση τα δεδομένα της πρώτης περιόδου του πειράματος, επιλέχθηκε το σετ των τιμών των κινητικών και στοιχειομετρικών παραμέτρων, που περιγράφουν καλύτερα τη λειτουργία του προσομοιωμένου συστήματος. Κατόπιν το μοντέλο εφαρμόστηκε με αυτές τις τιμές, για τα πειραματικά δεδομένα της δεύτερης περιόδου, προκειμένου να διαπιστωθεί η βσιμότητα των αποτελεσμάτων του.

Σε αυτή την περίοδο επιβλήθηκαν διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες. Η φόρτιση του οργανικού άνθρακα ήταν περίπου ίση με 18.3 g/d και η φόρτιση του αμμωνιακού αζώτου 2.3 g/d. Με αυτές τις φορτίσεις, και δεδομένου ότι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι 4.2 d, βρίσκουμε ότι ο όγκος του μίγματος που γεμίζουμε τον αντιδραστήρα ισούται με 1.45 λίτρα ανά κύκλο. Συγκεκριμένα οι όγκοι των στραγγιδίων και του πρόσθετου άνθρακα είναι 0.3 και 1.15 λίτρα ανά κύκλο αντίστοιχα. Έτσι, γνωρίζοντας ότι ο όγκος λειτουργίας είναι 26 λίτρα, συμπεραίνουμε ότι ο αρχικός όγκος της βιομάζας μέσα στον αντιδραστήρα είναι 24.55 λίτρα. Με χρήση των παραπάνω δεδομένων, αλλά και των χαρακτηριστικών των δύο υγρών, ήταν δυνατός ο υπολογισμός της κλασματοποίησης του COD του μίγματος. Αναλυτικά τα ποσοστά των κλασμάτων του άνθρακα και του αζώτου παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.21 και 4.22.

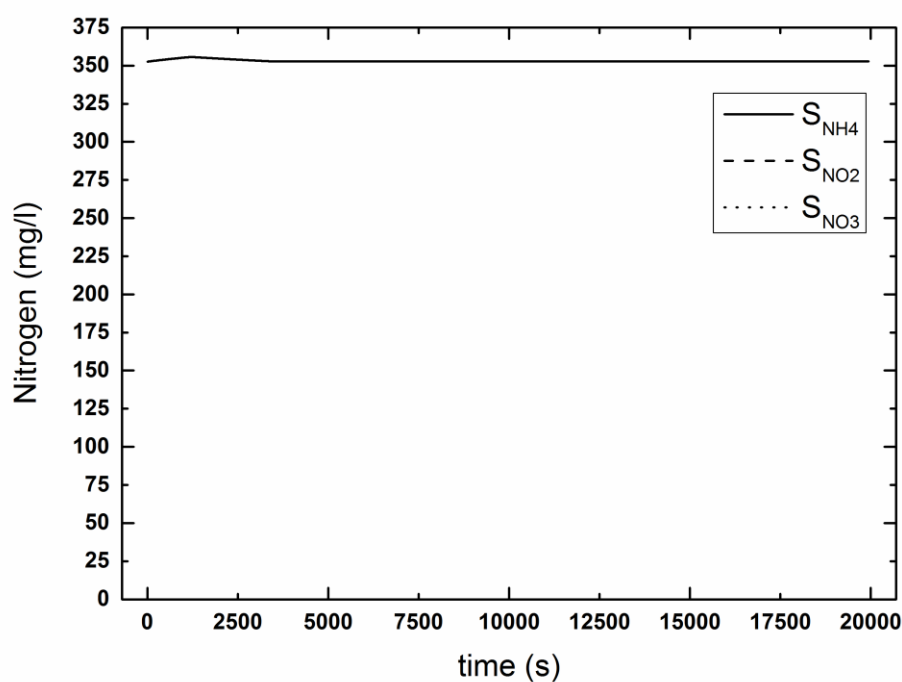
Πίνακας 4.21: Κλασματοποίηση COD.

Σύμβολο	Ποσοστό (%)
S_I	1.55
S_S	96.5
X_I	0.55
X_S	1.36
X_H	0.02
X_{STO}	0.01
X_{AOB}	0
X_{NOB}	0

Πίνακας 4.22: Κλασματοποίηση αζώτου.

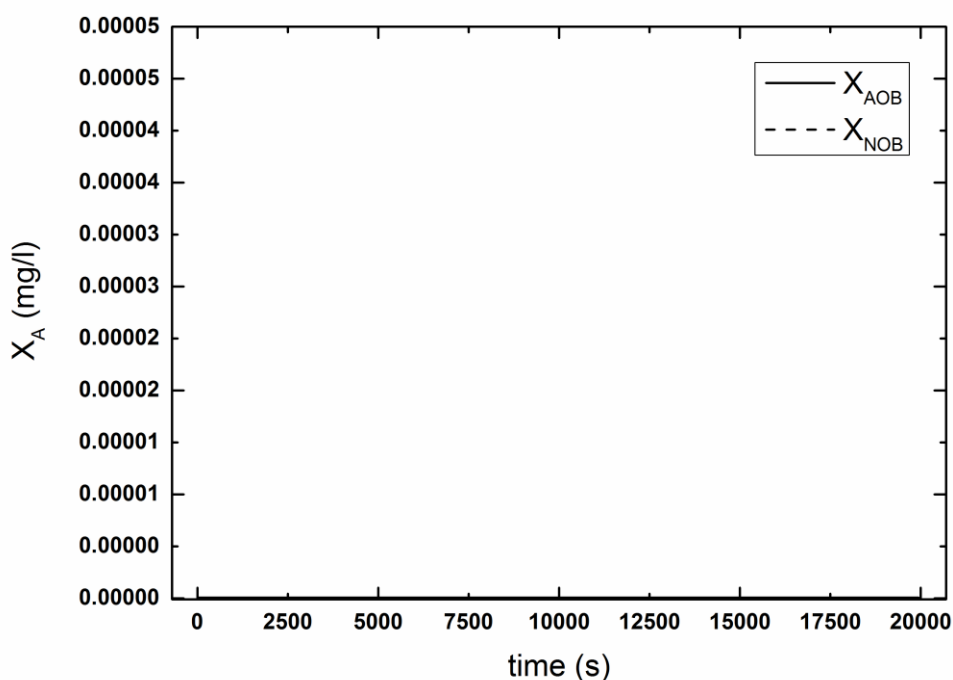
Σύμβολο	Ποσοστό (%)
S_{NH_4}	100
S_{N_2}	0
S_{NO_2}	0
S_{NO_3}	0

Μια ακόμα λειτουργική παράμετρος που διαφέρει σε αυτή την περίοδο είναι η σχέση του αερόβιου και του ανοξικού χρόνου σε κάθε κύκλο. Μπορεί οι χρόνοι των φάσεων στον SBR να μην αλλάζουν, όμως ο αερόβιος χρόνος είναι μικρότερος. Συγκεκριμένα ο λόγος του αερόβιου προς τον ανοξικό χρόνο αντίδρασης είναι περίπου ίσος με 0.2 με την αερόβια φάση να διαρκεί 55.2 min και την ανοξική 277.2 min.



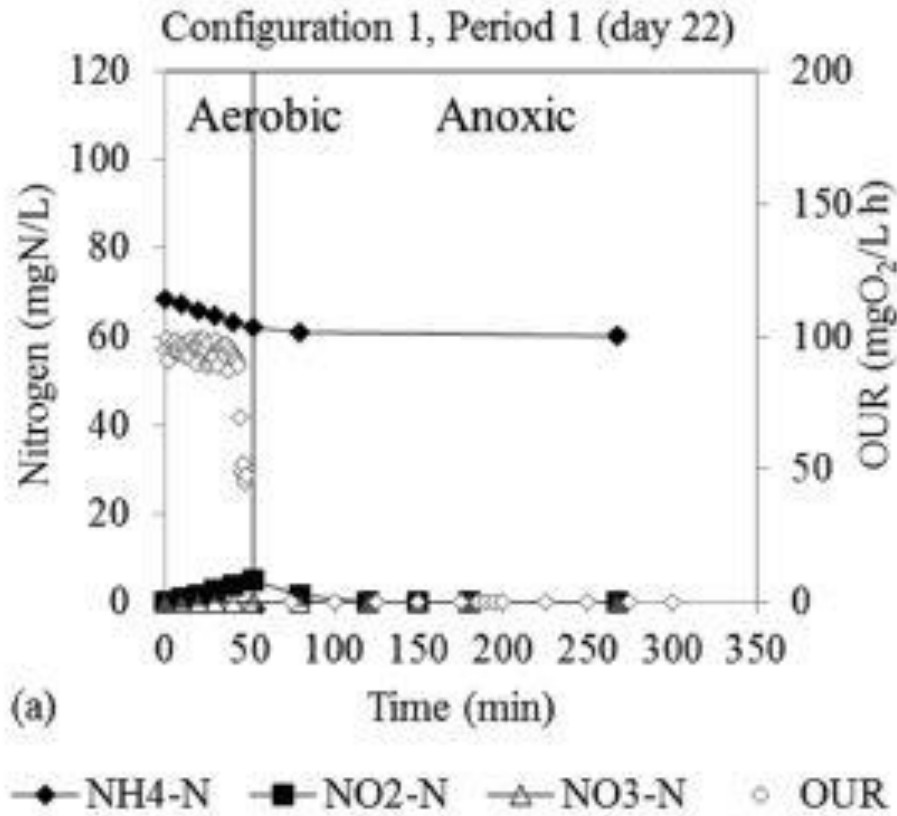
Σχήμα 4.48: Προφίλ των συγκεντρώσεων των κλασμάτων του αζώτου στο προσομοιωμένο σύστημα.

Στα Σχήματα 4.48 και 4.49 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Αρχικά, στο Σχήμα 4.48, παρουσιάζεται η γραφική παράσταση των διαφόρων κλασμάτων του αζώτου συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για ένα κύκλο λειτουργίας στον SBR. Είναι εμφανές ότι η νιτροδοποίηση είναι πρακτικά μηδενική. Η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου παραμένει σταθερή στα 350 mg/l καθ' όλη τη διάρκεια της φάσης αντίδρασης και οι συγκεντρώσεις των νιτροδών και των νιτρικών είναι μηδενικές. Όπως είναι αναμενόμενο μηδενικές είναι και οι συγκεντρώσεις των AOB και NOB (Σχήμα 4.49).



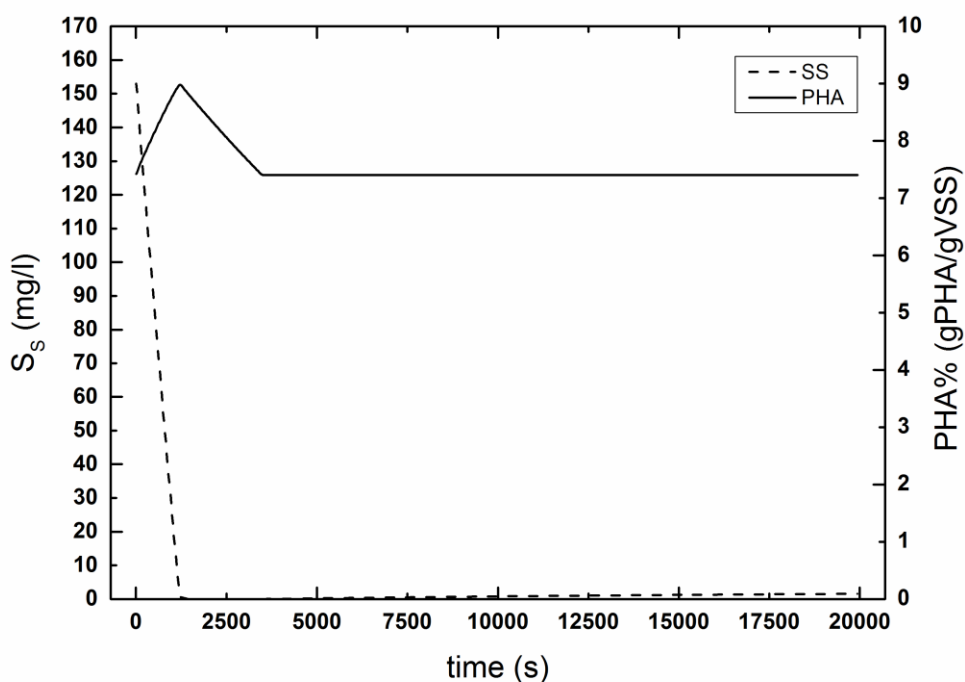
Σχήμα 4.49: Προφίλ των συγκεντρώσεων των AOB και NOB στο προσομοιωμένο σύστημα.

Συγκρίνοντας με τα πειραματικά αποτελέσματα εντοπίζουμε πολλές ομοιότητες. Είναι σαφές ότι, και στις δύο περιπτώσεις, το σύστημα δε νιτροδοποιεί. Η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου είναι υψηλή και των νιτροδών μηδενική. Βέβαια στο πείραμα παρατηρείται μία πολύ μικρή πτώση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου κατά περίπου 10 mg/l αλλά η νιτροδοποίηση εξακολουθεί να είναι ανεπαίσθητη. Βλέπουμε ότι η κύρια διαφορά ανάμεσα στα δύο διαγράμματα είναι ποσοτική και αφορά στην τιμή της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου. Είναι πιθανό, η διαφορά αυτή να οφείλεται στο γεγονός ότι το σύστημα των Frison et al. (2015), σε αντίθεση με το προσομοιωμένο, δεν βρίσκεται σε μόνιμη κατάσταση και κατά συνέπεια δεν έχει συσσωρευτεί το σύνολο του αμμωνιακού αζώτου που θα μπορούσε να συσσωρευτεί.



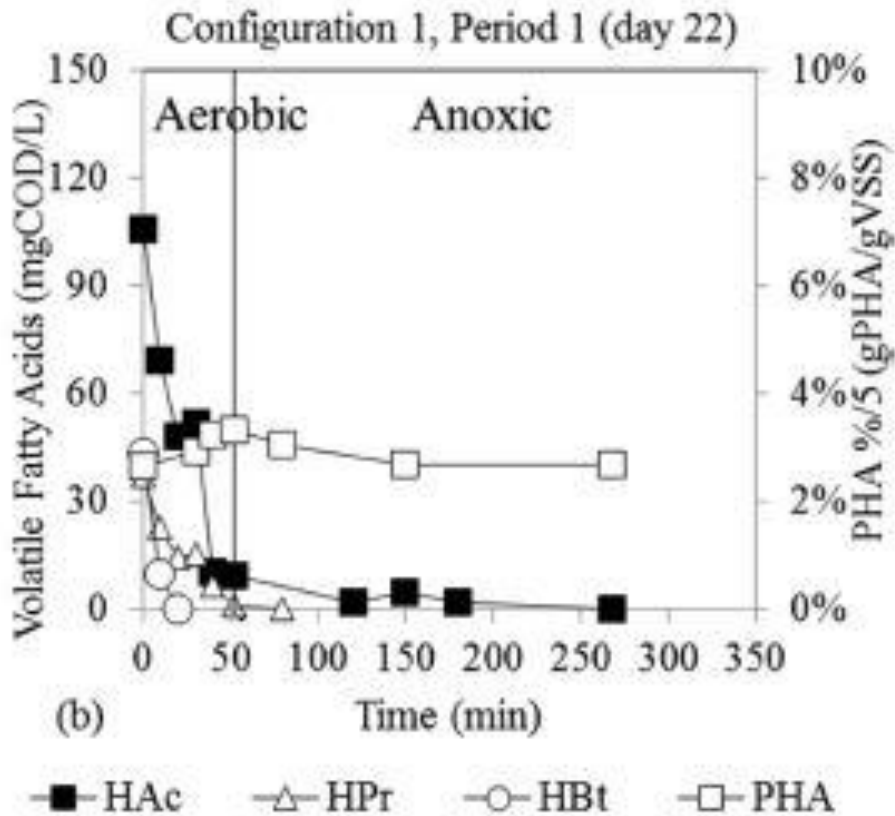
Σχήμα 4.50: Συγκριτική απεικόνιση του προφίλ της συγκέντρωσης του ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος και του ποσοστού των παραγόμενων PHAs στο πείραμα (πηγή: Frison et al., 2015).

Στη συνέχεια εξετάζεται η συμπεριφορά του ευκολοδιασπάσιμου οργανικού υποστρώματος και του ποσοστού των παραγόμενων PHAs. Σύμφωνα με το Σχήμα (4.51) παρατηρούμε ότι το S_s μειώνεται γραμμικά συναρτήσει του χρόνου. Όσο μειώνεται η συγκέντρωση του S_s , αυξάνεται η εσωτερικά αποθηκευμένη τροφή. Τη χρονική στιγμή που μηδενίζεται το ευκολοδιασπάσιμο υπόστρωμα, το προφίλ του X_{STO} παρουσιάζει μέγιστο. Μετά την εξάλειψη του S_s από το σύστημα, οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί καταναλώνουν το ενδοκυτταρικά αποθηκευμένο οργανικό προϊόν. Βλέπουμε όμως ότι η κατανάλωση των PHAs λαμβάνει χώρα μόνο κατά την αερόβια φάση και αυτό γιατί κατά τη διάρκεια της ανοξικής δεν υπάρχει τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων δηλαδή νιτρώδη. Τελικά παράγονται περίπου 7.5 % g PHA/ g VSS.



Σχήμα 4.51: Συγκριτική απεικόνιση του προφίλ της συγκέντρωσης του ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος και του ποσοστού των παραγόμενων PHAs στο προσομοιωμένο σύστημα.

Η εικόνα που παίρνουμε από τα πειραματικά αποτελέσματα είναι παρόμοια. Η μείωση των πτητικών λιπαρών οξέων παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση με το χρόνο. Από την άλλη τα PHAs αυξάνονται, φτάνουν στη μέγιστη συγκέντρωσή τους όταν μηδενίζονται τα S_s και εν συνεχεία μειώνονται μέχρι τη λήξη της αερόβιας φάσης. Παρατηρούμε ότι ανάμεσα στα δύο διαγράμματα εντοπίζονται ποσοτικές κυρίως διαφορές. Συγκεκριμένα η ποσότητα των παραγόμενων PHAs είναι μικρότερη στο σύστημα των Frison et al. (2015). Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το εν λόγω σύστημα δεν βρίσκεται σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Όσον αφορά στα πτητικά λιπαρά οξέα υπενθυμίζεται ότι αποτελούνται από οξικό, του βουτυρικό και του προπιονικό οξύ. Κατά συνέπεια η συγκέντρωσή τους υπολογίζεται από το άθροισμα των συγκεντρώσεων των οξέων αυτών και άρα είναι μεγαλύτερη από 105 mg/l.



Σχήμα 4.52: Συγκριτική απεικόνιση του προφίλ της συγκέντρωσης του ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος και του ποσοστού των παραγόμενων PHAs στο πείραμα (πηγή: Frison et al., 2015).

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι υπάρχει καλή συμφωνία μοντέλου και πειραματικών αποτελεσμάτων. Όσον αφορά στις συνθήκες λειτουργίες παρατηρούμε ότι στη δεύτερη εφαρμογή είναι χειρότερες από την πρώτη. Η απομάκρυνση του αζώτου είναι μηδενική και η επιλογή των μικροοργανισμών που αποθηκεύουν τα PHAs αναποτελεσματική. Από τη μία, βλέπουμε ότι στο εσωτερικό των μικροοργανισμών συσσωρεύονται μεγάλες συγκεντρώσεις PHAs κάτι το οποίο δεν είναι επιθυμητό. Από την άλλη, οι αυξομειώσεις της συγκέντρωσης των PHAs έχουν πολύ μικρό εύρος. Έτσι στο επόμενο στάδιο της διεργασίας οι μικροοργανισμοί δεν θα είναι σε θέση να συσσωρεύσουν μεγάλες ποσότητες PHAs στο εσωτερικό τους.

4.5 Επίδραση λειτουργικών παραμέτρων

Στο παρούσα ενότητα εξετάζεται η επίδραση μιας σειράς λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοση του συστήματος. Συγκεκριμένα διερευνάται η επίδραση του χρόνου παραμονής των στερεών, της οργανικής φόρτισης, της φόρτισης του αζώτου και του αερόβιου χρόνου αντίδρασης.

4.5.1 Χρόνος παραμονής στερεών θ_c

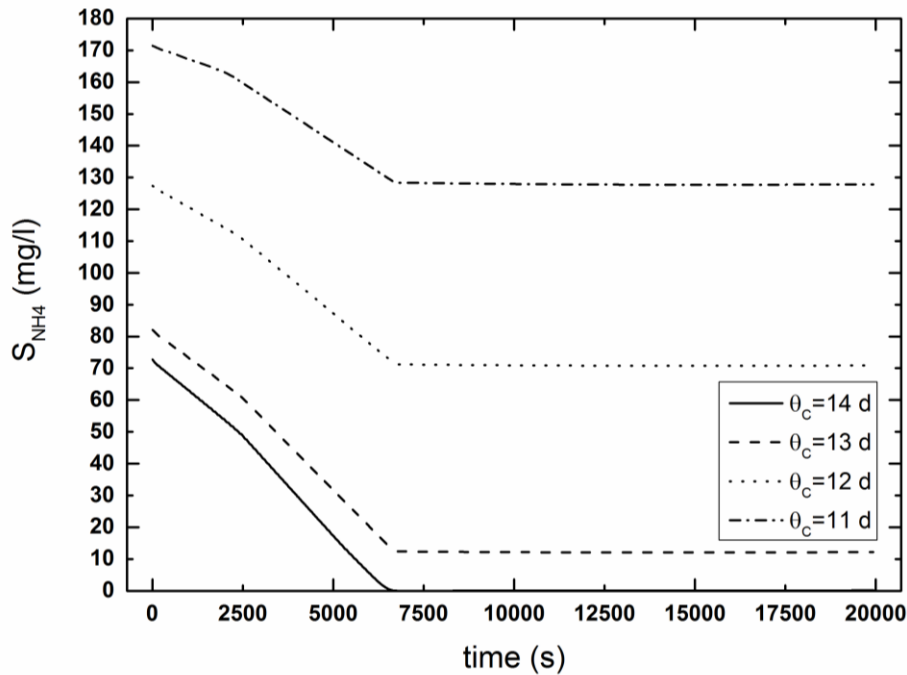
Ο χρόνος παραμονής των στερεών θ_c αποτελεί μια πολύ σημαντική λειτουργική και σχεδιαστική παράμετρο για τις διεργασίες του συστήματος. Ουσιαστικά πρόκειται για το μέσο χρόνο που βρίσκονται τα στερεά της ενεργού ιλύος στον αντιδραστήρα και συνήθως εκφράζεται σε μέρες. Ορίζεται ως ο λόγος της μάζας του συνόλου των στερεών που βρίσκονται στη δεξαμενή αερισμού, προς το ρυθμό απομάκρυνσης των στερεών από το σύστημα. Στη συγκεκριμένη εφαρμογή το θ_c κυμαίνεται από 11 έως 14 ημέρες. Παρατηρούμε ότι οι διακυμάνσεις αυτές επηρεάζουν σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό τα σωματιδιακά και διαλυτά συστατικά του μοντέλου.

Πίνακας 4.23: Συγκεντρώσεις των συστατικών, για τις διάφορες τιμές του θ_c , στο τέλος της φάσης αντίδρασης.

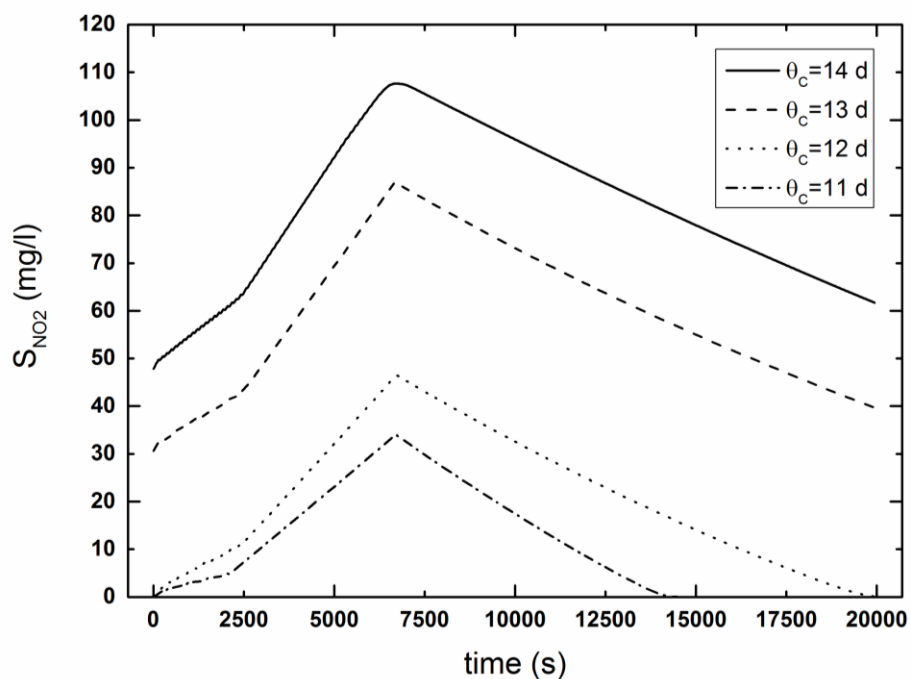
	S_{NH_4} (mg/l)	S_{NO_2} (mg/l)	S_{ALK} (mmole/l)	X_H (mg/l)	X_{STO} (mg/l)	X_{AOB} (mg/l)	MLSS (mg/l)	PHA %
$\theta_c=11$ d	127.8	0	86.3	2017.9	140.6	289	3500.5	2.7
$\theta_c=12$ d	70.9	0.1	82.2	1686.1	85	387.4	3440.2	1.6
$\theta_c=13$ d	12.2	39.6	75.2	1647.9	76.7	502.1	3647.1	1.4
$\theta_c=14$ d	0.1	61.7	72.7	1694.2	94.5	539.4	3885.5	1.6

Σύμφωνα με τα διαγράμματα που ακολουθούν βλέπουμε ότι όσο μεγαλύτερο είναι το θ_c τόσο αποτελεσματικότερα επιτελείται η διεργασία της νιτροδοποίησης. Τα AOB βακτήρια, που είναι υπεύθυνα για το πρώτο στάδιο της νιτροποίησης, έρχονται για

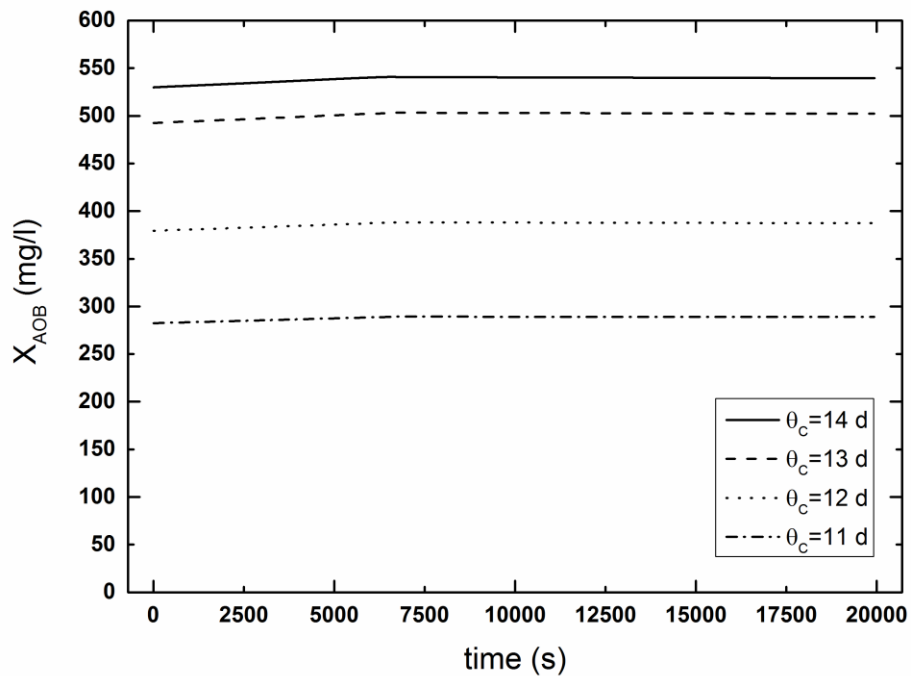
μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε επαφή με την τροφή τους δηλαδή το αμμωνιακό άζωτο. Αποτέλεσμα αυτού είναι η κατανάλωση περισσότερου αμμωνιακού άζωτου, από τα εν λόγω βακτήρια, αλλά και η παραγωγή περισσότερων νιτρικών. Επιπλέον, όπως είναι αναμενόμενο, αυξάνεται και η συγκέντρωση των AOB. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.54, 4.55 και 4.56.



Σχήμα 4.53: Επίδραση του χρόνου παραμονής στερεών θ_c στο S_{NH_4} .

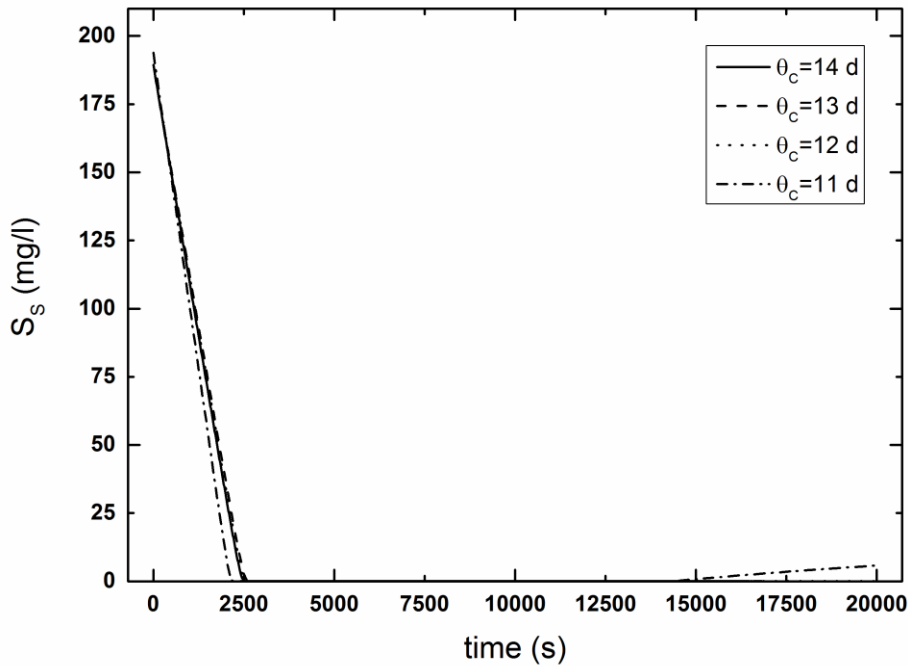


Σχήμα 4.54: Επίδραση του χρόνου παραμονής στερεών θ_c στο S_{NO_2} .

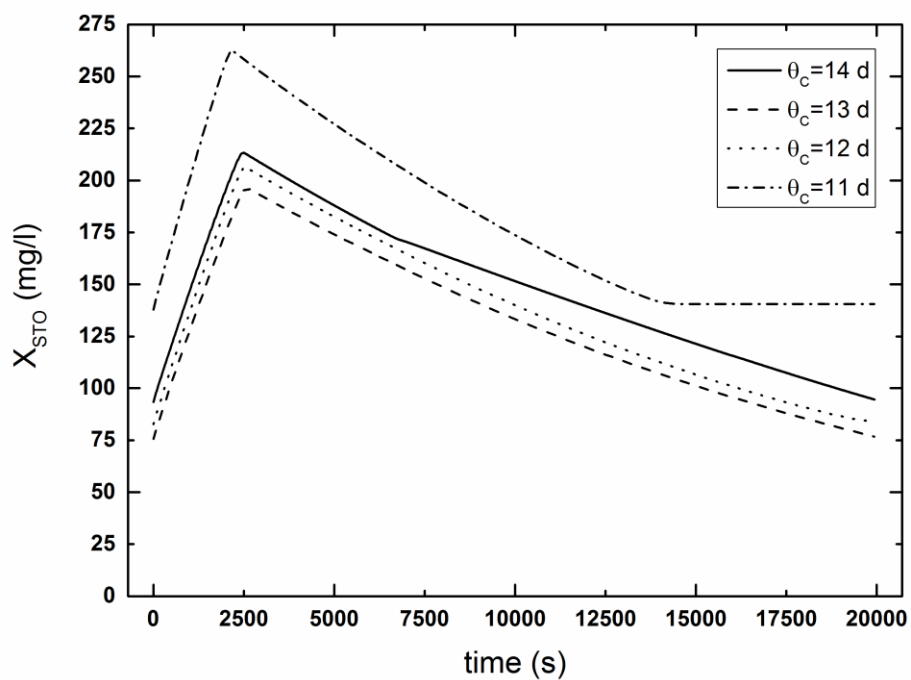


Σχήμα 4.55: Επίδραση του χρόνου παραμονής στερεών θ_c στο X_{AOB} .

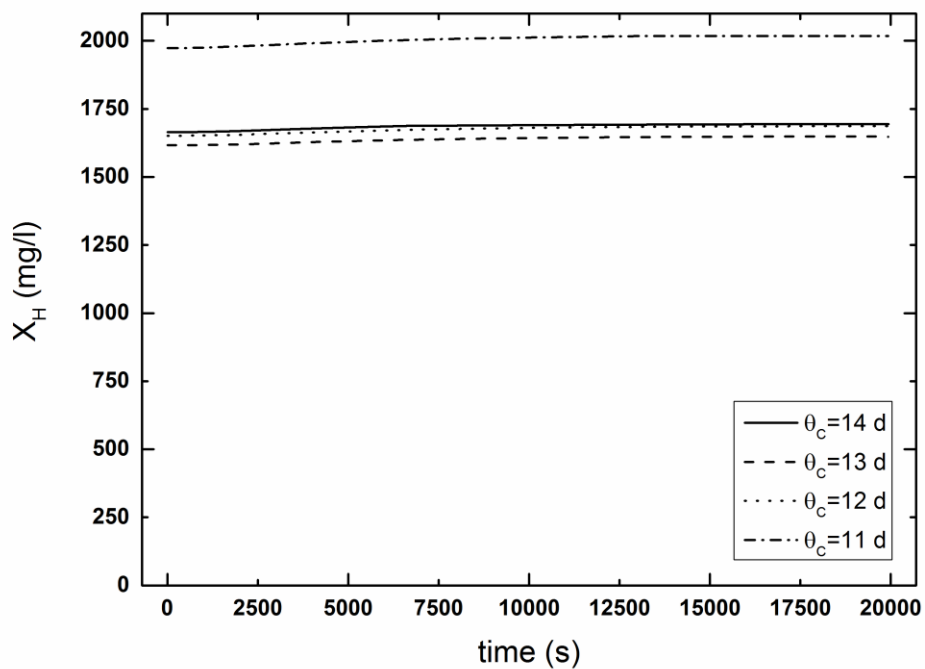
Όσον αφορά στις υπόλοιπες μεταβλητές του μοντέλου, βλέπουμε ότι, όσο μειώνεται το θ_c , παρατηρείται μια σχετικά μεγαλύτερη ταχύτητα αποθήκευσης του ευκολοδιασπάσιμου υποστρώματος S_s . Εξαιρέση αποτελεί η περίπτωση κατά την οποία ο χρόνος παραμονής των στερεών είναι ίσος με 14 μέρες. Έτσι οι ετερότροφοι μικροοργανισμοί, έχοντας μεγαλύτερη ποσότητα τροφής αποθηκευμένη στο εσωτερικό τους, μπορούν να συνθέτουν περισσότερο νέο κυτταρικό υλικό. Αυτή η συμπεριφορά απεικονίζεται γραφικά στα τρία παρακάτω σχήματα.



Σχήμα 4.56: Επίδραση του χρόνου παραμονής στερεών θ_c στο S_s .



Σχήμα 4.57: Επίδραση του χρόνου παραμονής στερεών θ_c στο X_{STO} .



Σχήμα 4.58: Επίδραση του χρόνου παραμονής στερεών θ_c στο X_H .

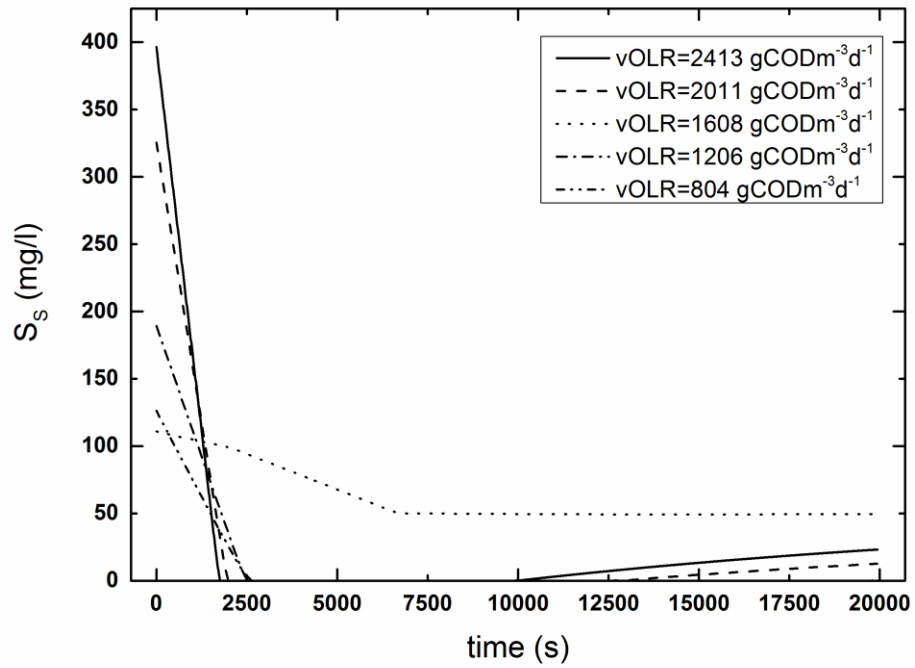
4.5.2 Οργανική Φόρτιση

Στη συνέχεια ερευνάται η επίδραση της οργανικής φόρτισης στη συμπεριφορά των μεταβλητών του μοντέλου. Η κύρια πηγή οργανικού άνθρακα για το σύστημα είναι το υγρό που έχει προκύψει από τη ζύμωση της λάσπης. Το υγρό αυτό, μαζί με τα στραγγίδια, προστίθεται στη αρχή του κάθε κύκλου του SBR. Είναι προφανές ότι, αν αυξηθεί η οργανική φόρτιση του μίγματος που προστίθεται, θα μεταβληθούν τα προφίλ των συγκεντρώσεων όλων των συστατικών του συστήματος, οργανικών και μη.

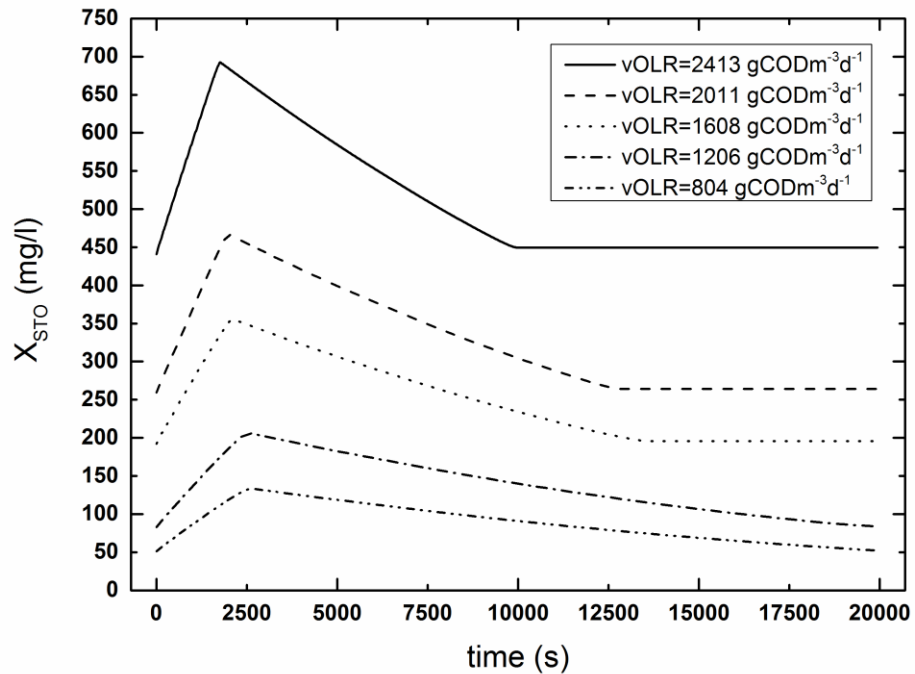
Αρχικά, το προαναφερθέν μίγμα περιέχει ευκολοδιασπάσιμο οργανικό υλικό σε ποσοστό σχεδόν 70%. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η αύξηση της οργανικής φόρτισης, οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης του S_s , η οποία με τη σειρά της αυξάνει τη συγκέντρωση του ενδοκυτταρικού προϊόντος X_{STO} . Οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί έχοντας μεγαλύτερη ποσότητα τροφής, αποθηκευμένη στο εσωτερικό τους, μπορούν να συνθέσουν σε μεγαλύτερο βαθμό νέο κυτταρικό υλικό με αποτέλεσμα να αυξηθεί η συγκέντρωσή τους. Σημειώνεται ότι τα ποσοστά των X_{STO} και X_H στο προστιθέμενο μίγμα είναι αμελητέα. Διαγραμματική απεικόνιση των αποτελεσμάτων παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.60, 4.61 και 4.62.

Πίνακας 4.24: Συγκεντρώσεις των συστατικών, για τις διάφορες τιμές του vOLR, στο τέλος της φάσης αντίδρασης.

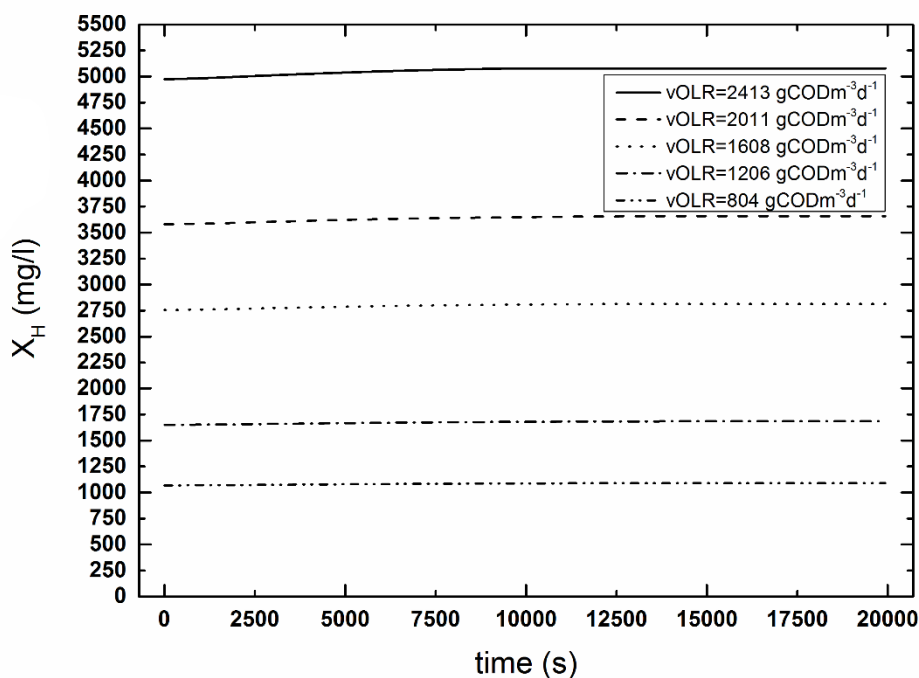
	S_{NH_4} (mg/l)	S_{NO_2} (mg/l)	S_{ALK} (mmole/l)	X_H (mg/l)	X_{STO} (mg/l)	X_{AOB} (mg/l)	MLSS (mg/l)	PHA %
vOLR=804 gCODm ⁻³ d ⁻¹	47.2	102.5	73.2	1091.9	52.1	409.1	2414.2	1.4
vOLR=1206 gCODm ⁻³ d ⁻¹	70.9	0.1	82.2	1686.1	85	387.4	3440.2	1.6
vOLR=1608 gCODm ⁻³ d ⁻¹	49.3	0	80.7	2815.2	195.9	441.9	4996.9	2.6
vOLR=2011 gCODm ⁻³ d ⁻¹	5.6	0	77.5	3656.6	264.1	514.9	6343.6	2.8



Σχήμα 4.59: Επίδραση της οργανικής φόρτισης στο S_s .



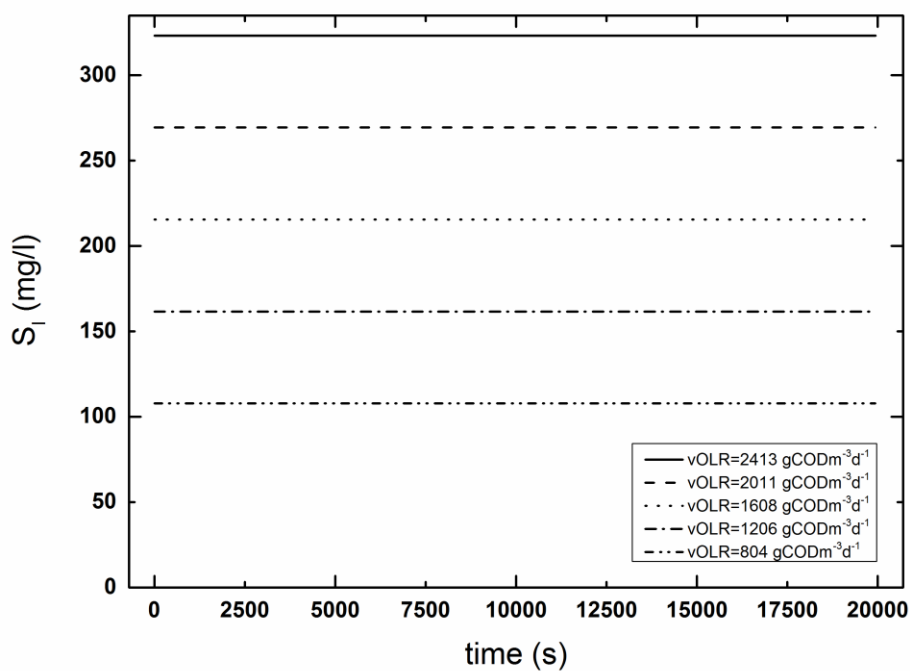
Σχήμα 4.60: Επίδραση της οργανικής φόρτισης στο X_{STO} .



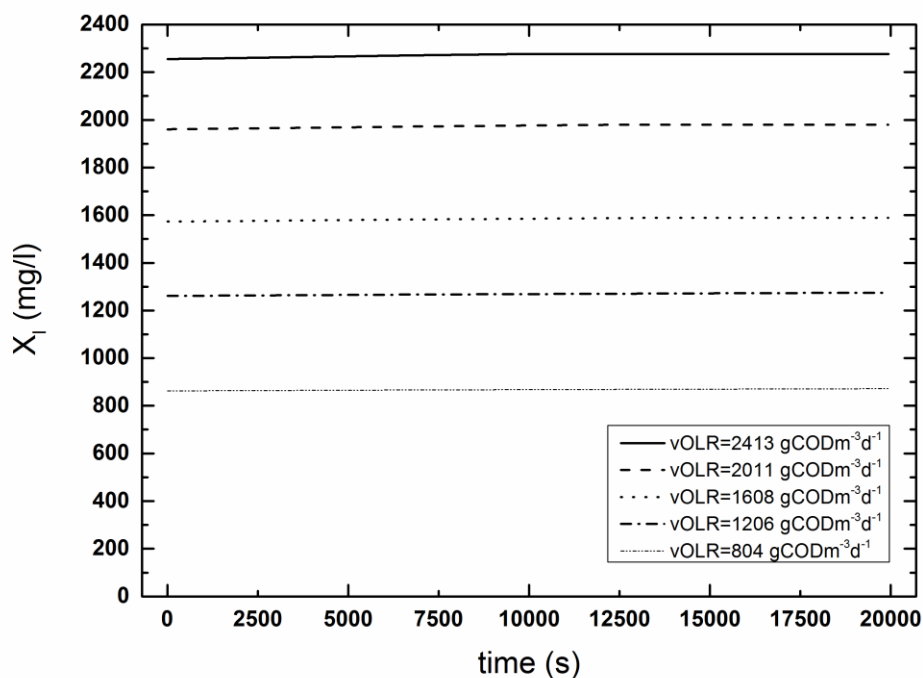
Σχήμα 4.61: Επίδραση της οργανικής φόρτισης στο X_H .

Επιπλέον, εμφανής είναι η επίδραση της οργανικής φόρτισης στα αδρανή οργανικά υλικά του συστήματος. Σύμφωνα με τη θεωρία του μοντέλου μας, η αδρανής διαλυτή οργανική ύλη εισέρχεται στο σύστημα με το μίγμα στραγγιδίων – πρόσθετου άνθρακα και εξέρχεται με την ίδια συγκέντρωση από το υπερκείμενο υγρό. Όταν αυξάνεται η τιμή του οργανικού φορτίου του μίγματος, ανεβαίνει και η τιμή της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης μεταβλητής. Η συγκέντρωση αυτή παραμένει σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου για τους λόγους που εξηγήθηκαν.

Όμως ανοδική τάση παρουσιάζει και το προφίλ της συγκέντρωσης του αδρανούς σωματιδιακού υλικού καθώς όσο περισσότεροι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται, τόσο περισσότεροι χάνονται, από το σύστημα, στο πλαίσιο της ενδογενούς αναπνοής.



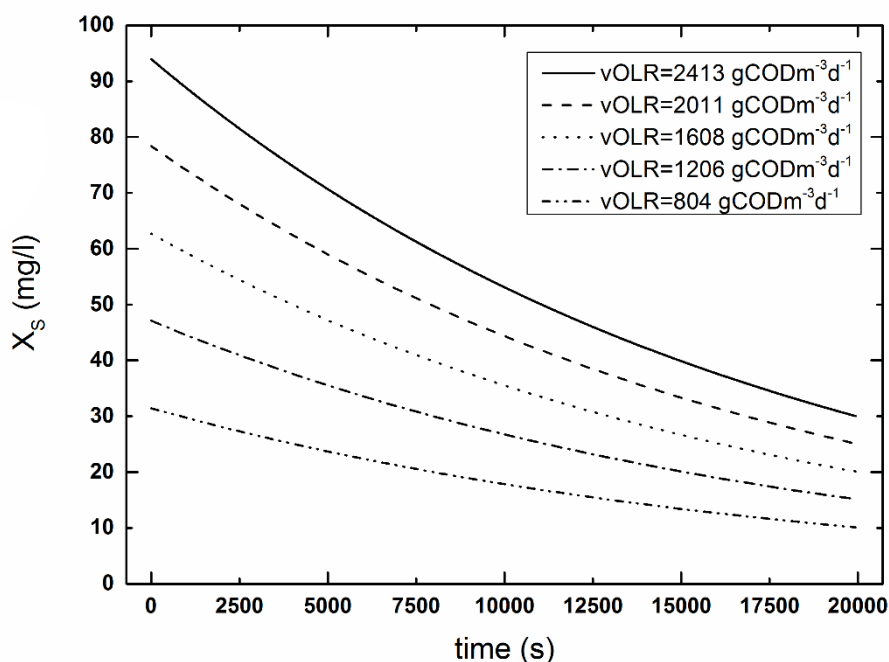
Σχήμα 4.62: Επίδραση της οργανικής φόρτισης στο S_I .



Σχήμα 4.63: Επίδραση της οργανικής φόρτισης στο X_I .

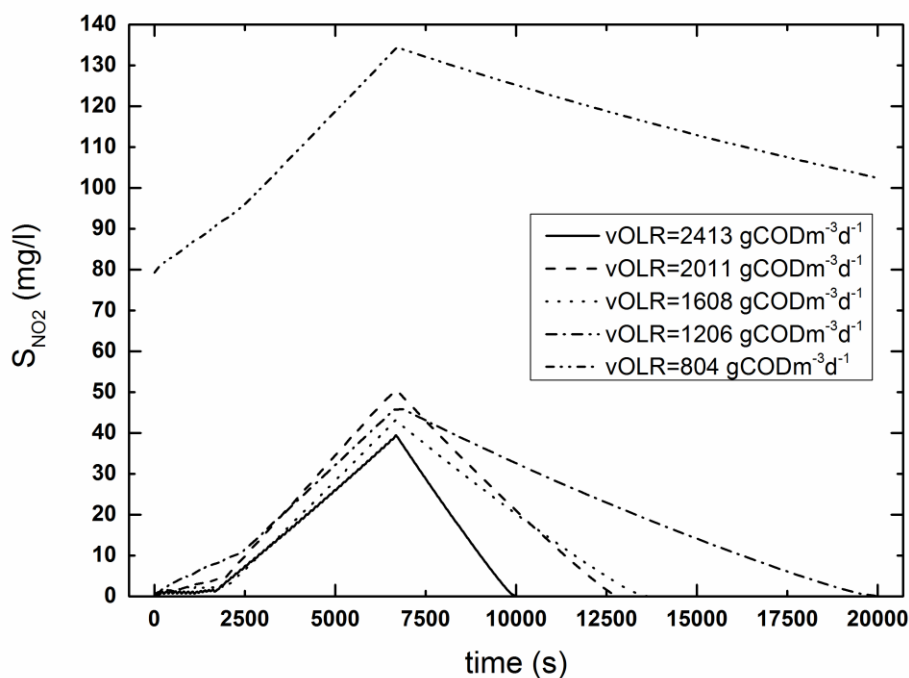
Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζει και το δυσκολοδιασπάσιμο οργανικό υπόστρωμα X_S το οποίο περιέχεται στο μίγμα στραγγιδίων – πρόσθετου άνθρακα σε ποσοστό περίπου

12%. Συμπεραίνουμε ότι όσο αυξάνεται το οργανικό φορτίο του εν λόγω μίγματος, τόσο αυξάνεται και η συγκέντρωση του X_S . Επιπλέον από το Σχήμα 4.65 βλέπουμε ότι για υψηλότερες τιμές του $vOLR$, αυξάνεται η κλίση της καμπύλης και άρα παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα S_S μέσω της διεργασίας της υδρόλυσης.



Σχήμα 4.64: Επίδραση της οργανικής φόρτισης στο X_S .

Ακόμα μετατοπίσεις στα προφίλ των συγκεντρώσεων παρατηρούνται και σε μη οργανικά συστατικά όπως για παράδειγμα τα νιτρώδη. Τα νιτρώδη, σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου, αποτελούν τους τελικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων κατά τις διεργασίες της αποθήκευσης του S_S , της ανάπτυξης των ετερότροφων βακτηρίων αλλά και της ενδογενούς αναπνοής. Καταλαβαίνουμε λοιπόν ότι η αύξηση της ευκολοδιασπάσιμης τροφής, η οποία όπως αναλύθηκε προηγουμένως συνδέεται με την αύξηση του X_{STO} και του X_H , δημιουργεί μεγαλύτερες ανάγκες σε νιτρώδη. Συμπερασματικά, η αύξηση του $vOLR$ μειώνει τη συγκέντρωση των νιτρωδών. Παρ' όλα αυτά, με βάση τη γραφική παράσταση που ακολουθεί, βλέπουμε ότι δεν υπάρχει αυτή η τάση για τις ενδιάμεσες τιμές του $vOLR$ που εξετάζονται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα νιτρώδη είναι το παραγόμενο προϊόν κατά τη νιτρωδοποίηση. Επομένως από τη μία μειώνονται, όταν χρησιμοποιούνται σαν τελικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων, και από την άλλη αυξάνονται όταν παράγονται λόγω της νιτρωδοποίησης. Οι δύο αντικρουόμενες αυτές δράσεις είναι που αποτυπώνονται στο Σχήμα 4.66.



Σχήμα 4.65: Επίδραση της οργανικής φόρτισης στο S_{NO_2} .

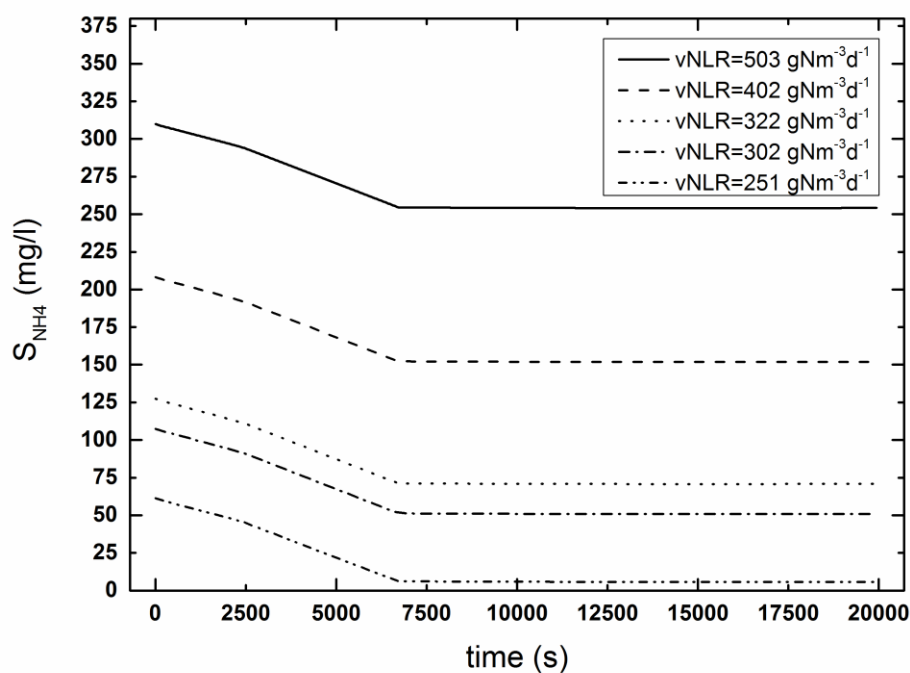
4.5.3 Φόρτιση άζωτου

Το άζωτο, ομοίως με τον οργανικό άνθρακα, εισέρχεται στο σύστημα μέσω του μίγματος στραγγιδίων – πρόσθετου άνθρακα. Στο εν λόγω μίγμα, γίνεται η θεώρηση ότι, το άζωτο εμφανίζεται μόνο ως αμμωνιακό άζωτο. Αυτό γιατί στα στραγγίδια, αλλά και στο πρόσθετο άνθρακα, το άζωτο εμφανίζεται κυρίως σαν αμμωνιακό. Έτσι η εξέταση της επίδρασης της φόρτισης του αζώτου στις μεταβλητές του μοντέλου πραγματοποιείται μέσω αυξομείωσης της συγκέντρωσης του εισερχόμενου αμμωνιακού αζώτου.

Σύμφωνα με τα παραπάνω γίνεται εύκολα κατανοητό ότι το συστατικό του μοντέλου που επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από τις μεταβολές του vNLR είναι το αμμωνιακό άζωτο. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.67, η αύξηση του vNLR μετατοπίζει το προφίλ της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου προς τα πάνω. Έτσι για τις διάφορες τιμές του vNLR η έξοδος του συστήματος κυμαίνεται από 250 έως 5 mg/l NH_4-N . Παρ' όλα αυτά παρατηρούμε ότι, σε κάθε περίπτωση, το διάγραμμα της συγκέντρωσης έχει ποιοτικά την ίδια μορφή. Άρα ο ρυθμός της νιτροδοποίησης είναι ο ίδιος, με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στο προφίλ της συγκέντρωσης των νιτροδών. Η αύξηση της φόρτισης του αζώτου δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές ούτε στα AOB βακτηρίδια. Παρατηρείται μικρή άνοδο της συγκέντρωσής τους με αύξηση της τροφής.

Πίνακας 4.25: Συγκεντρώσεις των συστατικών, για τις διάφορες τιμές του vNLR, στο τέλος της φάσης αντίδρασης.

	S_{NH4} (mg/l)	S_{NO2} (mg/l)	S_{ALK} (mmole/l)	X_H (mg/l)	X_{STO} (mg/l)	X_{AOB} (mg/l)	MLSS (mg/l)	PHA %
vNLR=251 gNm ⁻³ d ⁻¹	5.8	0	82.5	1704.5	86	378.4	3450.4	1.7
vNLR=302 gNm ⁻³ d ⁻¹	50.9	0.1	82.2	1686.1	84.1	387.3	3440.1	1.6
vNLR=322 gNm ⁻³ d ⁻¹	70.9	0.1	82.2	1686.1	85	387.4	3440.2	1.6
vNLR=402 gNm ⁻³ d ⁻¹	151.9	0.1	82.3	1689.9	84.3	385.3	3442.6	1.6



Σχήμα 4.66: Επίδραση της φόρτισης του αζώτου στο S_{NH4} .

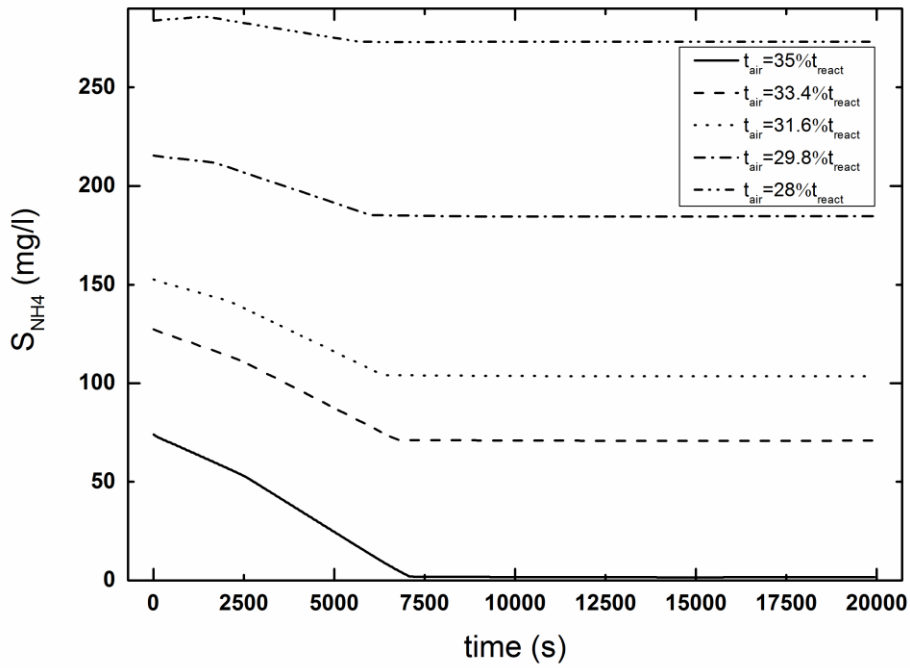
4.5.4 Αερόβιος χρόνος αντίδρασης

Ο χρόνος αντίδρασης στον SBR, όπως προαναφέρθηκε, χωρίζεται σε μία αερόβια και σε μία ανοξική περίοδο. Κατά τη διάρκεια της αερόβιας περιόδου το αμμωνιακό άζωτο οξειδώνεται σε νιτρώδη και τα VFAs μετατρέπονται σε PHAs. Κατά τη διάρκεια της ανοξικής τα νιτρώδη ανάγονται σε αέριο άζωτο χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα τα εσωτερικά αποθηκευμένα PHAs. Στην παρούσα ενότητα εξετάζεται η επίδραση της σχέσης αερόβιου-ανοξικού χρόνου στις μεταβλητές του μοντέλου.

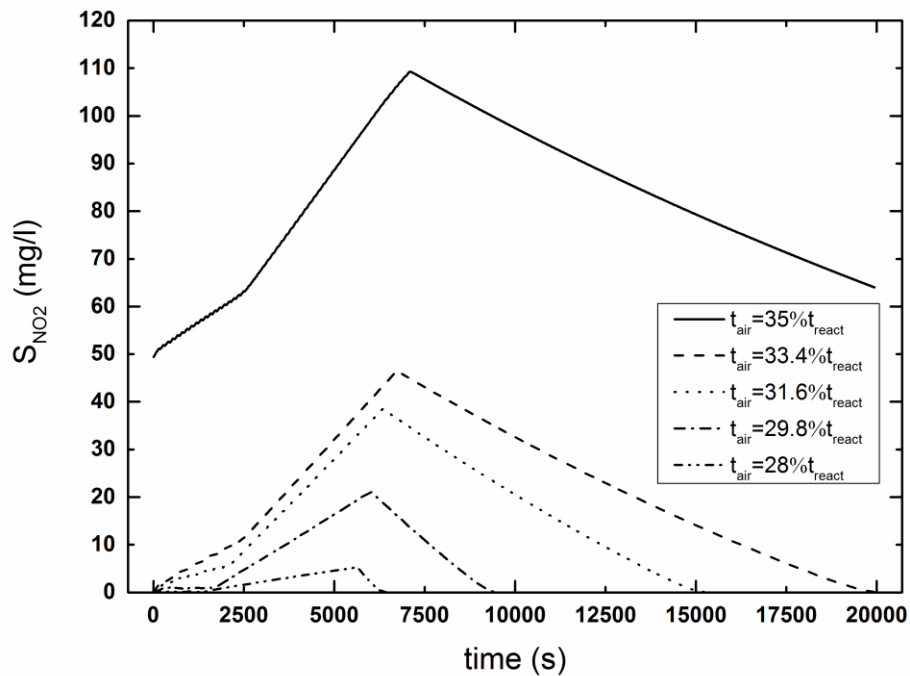
Σύμφωνα με τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι, όταν αυξάνεται η διάρκεια της αερόβιας περιόδου, ευνοείται η διεργασία της νιτρωδοποίησης. Με άλλα λόγια περισσότερο αμμωνιακό άζωτο οξειδώνεται σε νιτρώδη. Κατά συνέπεια αναμένουμε μείωση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου και αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρωδών. Ακόμα αναμένουμε αύξηση της συγκέντρωσης των βακτηρίων που είναι υπεύθυνα για αυτή την οξείδωση, δηλαδή των AOB. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα παρακάτω διαγράμματα. Ακόμα βλέπουμε ότι όταν ο αερόβιος χρόνος είναι μικρός, η νιτρωδοποίηση δεν προλαβαίνει να πραγματοποιηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό.

Πίνακας 4.26: Συγκεντρώσεις των συστατικών, για τα διάφορα ποσοστά του αερόβιου χρόνου, στο τέλος της φάσης αντίδρασης.

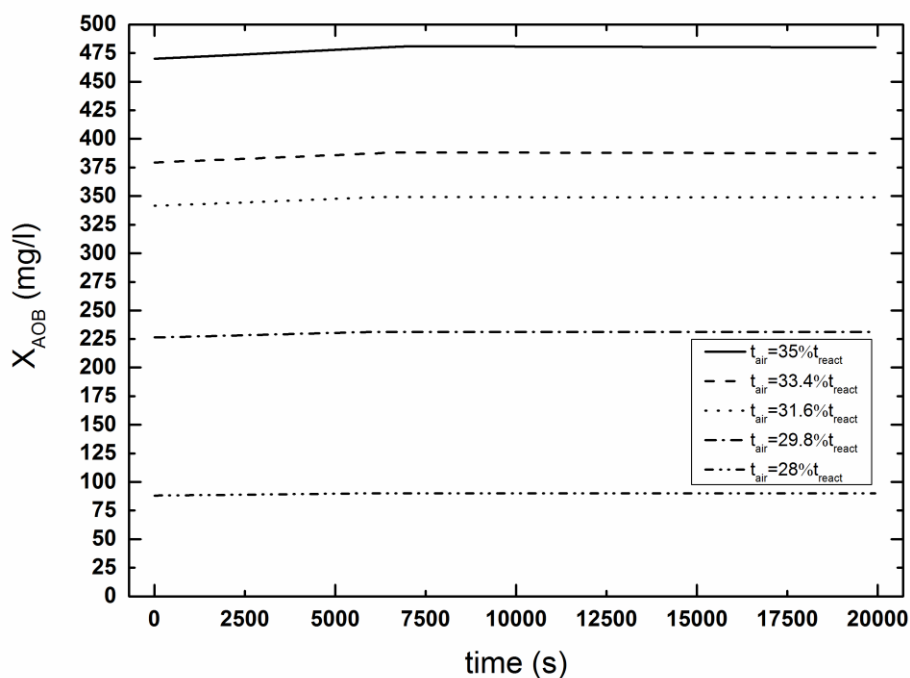
	S_{NH_4} (mg/l)	S_{NO_2} (mg/l)	S_{ALK} (mmole/l)	X_H (mg/l)	X_{STO} (mg/l)	X_{AOB} (mg/l)	MLSS (mg/l)	PHA%
$t_{air}=28\%t_{react}$	273.2	0	96.6	3271.4	423	90	4630.7	6.1
$t_{air}=29.8\%t_{react}$	184.7	0	90.3	2647	248.9	231.2	4148.6	4
$t_{air}=31.6\%t_{react}$	103.5	0	84.5	1996.7	126.8	348.8	3667.5	2.3
$t_{air}=33.4\%t_{react}$	70.9	0.1	82.2	1686.1	85	387.4	3440.2	1.6
$t_{air}=35\%t_{react}$	1.7	63.9	72.7	1620.4	77.7	479.9	3472.3	1.5



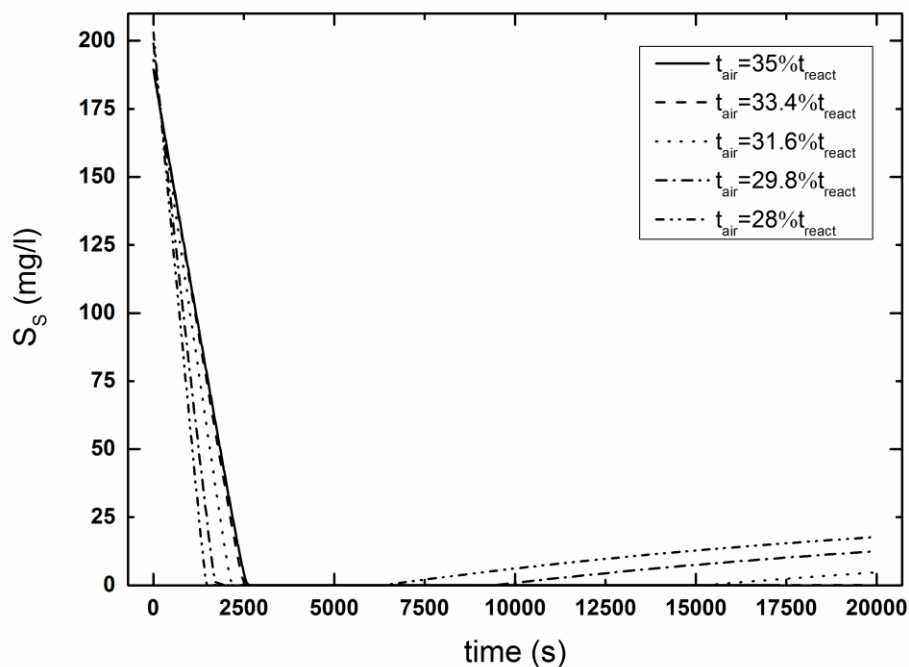
Σχήμα 4.67: Επίδραση του αερόβιου χρόνου αντίδρασης στο S_{NH4} .



Σχήμα 4.68: Επίδραση του αερόβιου χρόνου αντίδρασης στο S_{NO2} .



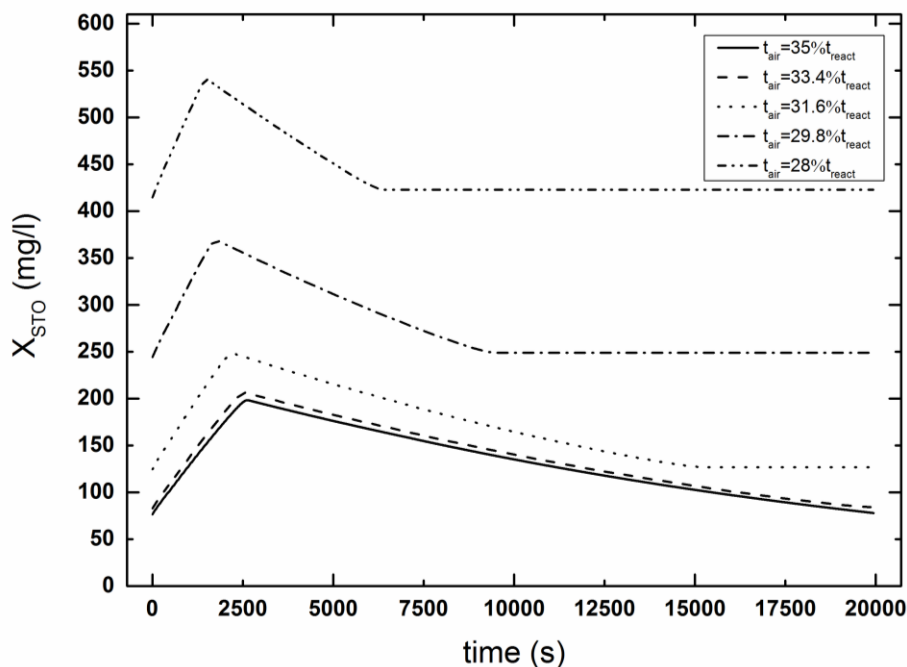
Σχήμα 4.69: Επίδραση του αερόβιου χρόνου αντίδρασης στο X_{AOB} .



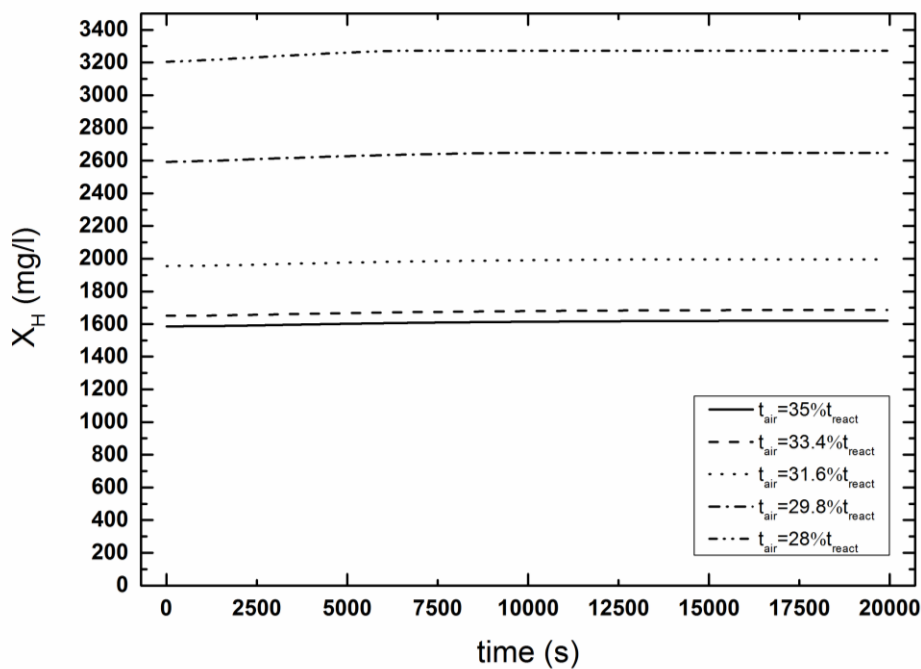
Σχήμα 4.70: Επίδραση του αερόβιου χρόνου αντίδρασης στο S_S .

Με βάση το διάγραμμα του S_S , συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για ένα κύκλο, μπορούμε να πούμε ότι, όσο λιγότερο διαρκεί η αερόβια περίοδος, τόσο γρηγορότερα δεσμεύεται το ευκολοδιασπάζσιμο υπόστρωμα από τους ετεροτροφικούς

μικροοργανισμούς καθώς οι ταχύτητες των αερόβιων διεργασιών είναι ενδεχομένως μεγαλύτερες. Η συμπεριφορά αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την συσσώρευση μεγαλύτερης ποσότητας X_{STO} στο εσωτερικό των συγκεκριμένων μικροοργανισμών και κατά συνέπεια την ανάπτυξη περισσότερης βιομάζας.

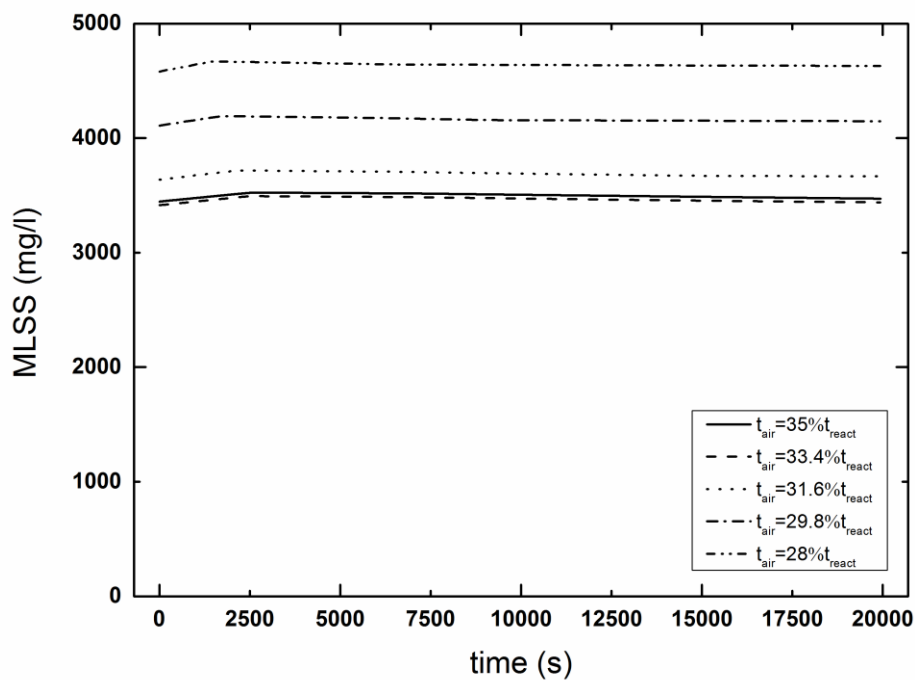


Σχήμα 4.71: Επίδραση του αερόβιου χρόνου αντίδρασης στο X_{STO} .



Σχήμα 4.72: Επίδραση του αερόβιου χρόνου αντίδρασης στο X_H .

Ακόμα η σχέση του αερόβιου και του ανοξικού χρόνου σε κάθε κύκλο του SBR επηρεάζει και τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών στο ανάμικτο υγρό. Συγκεκριμένα, η αύξηση του αερόβιου χρόνου, και η ταυτόχρονη μείωση του ανοξικού, οδηγούν σε παραγωγή μικρότερης ποσότητας MLSS. Είναι προφανές ότι το γεγονός αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στη συμπεριφορά των X_{STO} και X_H . Εξαιρέση αποτελεί η περίπτωση όπου ο αερόβιος χρόνος είναι ίσος με το 35% του χρόνου αντίδρασης. Πιθανότητα, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων των AOB, τα MLSS αυξάνονται ελαφρώς.



Σχήμα 4.73: Επίδραση του αερόβιου χρόνου αντίδρασης στο σύνολο των αιωρούμενων στερεών του συστήματος.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο με στόχο την προσομοίωση της λειτουργίας ενός συστήματος που επεξεργάζεται στραγγίδια, μέσω νιτροδοποίησης – απονιτροδοποίησης, και παράλληλα επιλέγει την βιομάζα, που μπορεί να συσσωρεύει στο εσωτερικό της οργανικά προϊόντα με τη μορφή των PHAs. Με βάση τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, και σε σύγκριση με τα αντίστοιχα πειραμάτων, εργαστηριακής κλίμακας, προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

- Το Μοντέλο Ενεργού Ιλύος 3 (ASM 3), μετά από τροποποιήσεις, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εργαλείο για τον σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση τέτοιων συστημάτων.
- Ο διαχωρισμός της αυτοτροφικής βιομάζας σε AOB και NOB και των οξειδωμένων μορφών του αζώτου σε νιτρικά και νιτρώδη αποτέλεσε μια άκρως επιτυχημένη τροποποίηση στο κλασικό ASM3. Η ανάπτυξη διαφορετικών κινητικών εξισώσεων για τα AOB και NOB επέτρεψε την λεπτομερή εξέταση της συμπεριφοράς των δύο αυτών ειδών. Ακόμα, η προσομοίωση της αναχαίτισης της δράσης των NOB, λόγω τη παρουσίας της ελεύθερης αμμωνίας, μέσω του όρου $K/(K+S_{NH_3})$, είναι απολύτως ικανοποιητική. Επιπλέον, η λεπτομερής προσομοίωση των ανοξικών διεργασιών των ετεροτροφικών μικροοργανισμών, ανάλογα με τον τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων (νιτρικά ή νιτρώδη), υπήρξε καθοριστικής σημασίας για την επιτυχή προσομοίωση των διεργασιών της νιτροδοποίησης και απονιτροδοποίησης.

- Οι κινητικές και στοιχειομετρικές παράμετροι που επηρεάζουν αξιόλογα τη συμπεριφορά του συστήματος είναι οι σταθερές των ρυθμών και οι συντελεστές απόδοσης. Η χρονική διακύμανση των AOB, κατά τη διάρκεια των βιολογικών διεργασιών, εξαρτάται άμεσα από τις τιμές των μ_{AOB} και Y_{AOB} . Όσον αφορά στο μέγιστο ειδικό ρυθμό ανάπτυξης μ_{AOB} , σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας, πρόκυψε ότι μια μικρή μεταβολή στην τιμή του μπορεί να επιφέρει σημαντικές αλλαγές στην συγκέντρωση των AOB μέχρι και 150%. Ομοίως, η αύξηση της τιμής του συντελεστή απόδοσης Y_{AOB} , οδηγεί σε μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης των προαναφερθέντων αυτοτροφικών μικροοργανισμών. Βέβαια σημαντική είναι και η επίδραση του συντελεστή αναχαίτισης K_{i,AOB,NH_3} . Μία ενδεχόμενη χαμηλή τιμή του συντελεστή αυτού, μπορεί να αδρανοποιήσει πλήρως τα AOB βακτήρια. Συμπεραίνεται επομένως ότι από τις τιμές των προαναφερθέντων παραμέτρων εξαρτάται και η νιτροδοποιητική ικανότητα του συστήματος. Κατά συνέπεια, όπως αποδείχτηκε και από την ανάλυση ευαισθησίας, όσες υψηλότερες τιμές λαμβάνουν, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα αμμωνιακού αζώτου καταναλώνεται και τόσο μεγαλύτερη ποσότητα νιτροδών παράγεται. Υπενθυμίζεται ότι, αν και το άζωτο χρησιμοποιείται και από τα ετερότροφα βακτηρίδια σαν βασικό θρεπτικό συστατικό για τη σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού, η κύρια κατανάλωσή του οφείλεται στα αυτοτροφικά βακτήρια. Για τα ετεροτροφικά βακτήρια κρίσιμες παράμετροι είναι οι συντελεστές απόδοσης Y_{H,O_2} , Y_{H,NO_2} και Y_{STO,O_2} . Το προφίλ της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών αυτών επηρεάζεται από την τιμή της μέγιστης ειδικής ταχύτητας ανάπτυξης μ_H . Η παράμετρος που επηρεάζει περισσότερο την δίαιτα των ετεροτροφικών βακτηρίων είναι ο συντελεστής αναχαίτισης K_{i,AOB,NH_3} . Η μείωση της τιμής του συντελεστή K_{i,AOB,NH_3} μπορεί να αυξήσει την συγκέντρωση των X_H κατά 200%. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, όταν μειώνεται ο μ_H λόγω συντελεστής, η συγκέντρωση των νιτροδών είναι μηδενική και επομένως τα ετερότροφα βακτήρια αναπτύσσονται μόνο αερόβια. Ο ρυθμός ανάπτυξης, όμως, υπό αερόβιες συνθήκες είναι μεγαλύτερος. Η συγκέντρωση του οργανικού προϊόντος ενδοκυτταρικής αποθήκευσης, δηλαδή στην περίπτωση μας των PHAs, εξαρτάται από πολλές παραμέτρους όπως το μ_H , τη σταθερά αναχαίτισης K_{i,AOB,NH_3} και το διορθωτικό παράγοντα η_{NO_2} . Η μείωση της τιμής καθενός από τους τρεις αυτούς παράγοντες οδηγεί σε μετατοπίση του προφίλ της συγκέντρωσης του οργανικού προϊόντος αποθήκευσης προς

χαμηλότερες τιμές. Όμως καθοριστικός παράγοντας για την βελτίωση της αποθηκευτικής ικανότητας των ετεροτροφικών μικροοργανισμών είναι ο συντελεστής απόδοσης Y_{STO,O_2} . Μία μικρή αύξηση στην τιμή του μπορεί να αυξήσει την αποθηκευτική ικανότητα των βακτηρίων έως 200%.

- Σχετικά με τις λειτουργικές παραμέτρους του συστήματος αποδείχθηκε ότι η μεταβολή του χρόνου παραμονής των στερεών επηρεάζει τόσο τα νιτροδοποιητικά, όσο και τα ετεροτροφικά βακτήρια. Όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των στερεών αυξάνεται και η νιτροδοποιητική ικανότητα του συστήματος. Ακόμα φαίνεται ότι αναπτύσσεται λιγότερη ετεροτροφική βιομάζα. Η αύξηση της οργανικής φόρτισης, αυξάνει τις συγκεντρώσεις του συνόλου των οργανικών μεταβλητών του μοντέλου. Η αύξηση της οργανικής φόρτισης δε φαίνεται να επηρεάζει θετικά την αποθήκευτική ικανότητα των μικροοργανισμών. Λόγω έλλειψης νιτροδών από το σύστημα οι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να καταναλώσουν το σύνολο του οργανικού προϊόντος που αποθηκεύουν. Επιπλέον αυξάνεται η ποσότητα των ολικών αιωρούμενων στερεών που παράγονται στο σύστημα. Τέλος αυξάνεται σημαντικά και η συγκέντρωση του COD της εκροής καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του S_1 . Το συγκεκριμένο σύστημα λειτουργεί πιο αποτελεσματικά όταν το $vOLR$ είναι περίπου ίσο με $1206 \text{ g COD m}^{-3}\text{d}^{-1}$. Η αύξηση της φόρτισης αζώτου έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του αμμωνιακού αζώτου του συστήματος αφού τα στραγγίδια αποτελούνται, κυρίως, από αυτό. Οι υπόλοιπες μεταβλητές του μοντέλου δεν επηρεάζονται σημαντικά από ενδεχόμενες μεταβολές στην τιμή της φόρτισης αζώτου. Στο συγκεκριμένο σύστημα, για τιμές του $vNLR$ μικρότερες των $200 \text{ g N m}^{-3}\text{d}^{-1}$ παρουσιάζονται προβλήματα στην αποθηκευτική ικανότητα των ετεροτροφικών μικροοργανισμών καθώς απουσιάζουν τα νιτρώδη. Για τιμές του $vNLR$ μικρότερες των $250 \text{ g N m}^{-3}\text{d}^{-1}$ η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στην εκροή είναι μηδενική. Από αυτή την τιμή και μετά, όσο αυξάνεται το $vNLR$, τόσο αυξάνεται η συγκέντρωση της εκροής σε αμμωνιακό. Η αύξηση του αερόβιου χρόνου αυξάνει τη νιτροδοποιητική ικανότητα του συστήματος και την αποθηκευτική ικανότητα των μικροοργανισμών. Το ποσοστό του αερόβιου χρόνου, για να επιτελείται ικανοποιητικά η νιτροδοποίηση, αλλά και η αποθήκευση των PHA, πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 33.4% του χρόνου αντίδρασης. Ακόμα η αύξηση του αερόβιου χρόνου οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων στερεών του ανάμικτου υγρού.

- Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι σε καλή συμφωνία με τα αντίστοιχα πειραματικά. Ποιοτικά τα διαγράμματα του προσομοιωμένου συστήματος είναι όμοια με τα διαγράμματα που εξήχθησαν από τα εργαστηριακά πειράματα. Έτσι στο προσομοιωμένο σύστημα, όπως και στα εργαστηριακά πείραματα (Frison et al. 2015), σε αερόβιο περιβάλλον το αμμωνιακό άζωτο οξειδώνεται σε νιτρώδη και τα VFAs μετατρέπονται σε PHA, ενώ σε ανοξικό, απουσία εξωτερικού υποστρώματος, οι ετεροτροφικοί μικροοργανισμοί ανάγουν τα νιτρώδη σε αέριο άζωτο χρησιμοποιώντας σαν πηγή άνθρακα τα εσωτερικά αποθηκευμένα PHA.
- Η απόδοση του συστήματος κατά τη δεύτερη περίοδο εφαρμογών είναι δυσμενέστερη. Το σύστημα δεν νιτρωδοποιεί και κατά συνέπεια ούτε απονιτρωδοποιεί με αποτέλεσμα να έχουμε υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου στην εκροή. Ακόμα είναι πολύ χαμηλή η αποθηκευτική ικανότητα των ετεροτροφικών μικροοργανισμών και πολύ υψηλό το ποσοστό των PHAs που δεν καταναλώνονται. Αυτό από οφείλεται κατά κύριο λόγο στη μικρότερη διάρκεια του αερόβιου χρόνου.

6 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Ελληνικές

- [1] Ανδρεαδάκης, Α., 2008. Σημειώσεις Μαθήματος Υγειονομικής Τεχνολογίας: Χαρακτηριστικά λυμάτων, επιπτώσεις και θεσμικό πλαίσιο συλλογής και επεξεργασίας.
- [2] Ανδριανόπουλος, Α., 2015. Διπλωματική Εργασία: Μαθηματική προσομοίωση συστήματος επεξεργασίας στραγγιδίων μέσω νιτροδοποίησης-απονιτροδοποίησης.

Ξενόγλωσσες

- [3] Abeling, U., Seyfried, C.F., 1992. Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater-Nitrogen removal via nitrite. *Water Science and Technology* 26 (5-6): 1007-1015.
- [4] Aider, M., 2010. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. *LWT - Food Science and Technology* 43: 837-842.
- [5] Albuquerque, M.G.E., Eiroa, M., Torres, C., Nunes, B.R., Reis, M.A.M., 2007. Strategies for the development of a side stream process for polyhydroxyalkanoate (PHA) production from sugar cane molasses. *Journal of Biotechnology* 130: 411-421.
- [6] Albuquerque, M.G.E., Torres, C.A.V., Reis, M.A.M., 2010. Polyhydroxyalkanoate (PHA) production by a mixed microbial culture using sugar molasses: Effect of the influent substrate concentration on culture selection. *Water Research* 44: 3419-3433.
- [7] Álvarez-Chávez, C.R., Edwards, S., Moure-Eraso, R., Geiser, K., 2012. Sustainability of bio-based plastics: General comparative analysis and recommendations for improvement. *Journal of Cleaner Production* 23: 47-56.
- [8] Alves, C., Ferrão, P.M.C., Silva, A.J., Reis, L.G., Freitas, M., Rodrigues, L.B., Alves, D.E., 2010. Ecodesign of automotive components making use of natural jute fiber composites. *Journal of Cleaner Production* 18: 313-327.

- [9] Anderson, A.J., Dawes, E.A., 1990. Occurrence, metabolism, metabolic role and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Microbiological Reviews* 54 (4): 450-472.
- [10] Anterrieu, S., Quadri, L., Geurkink, B., Dinkla, I., Bengtsson, S., Arcos-Hernandez M., Alexandersson, T., Morgan-Sagastume, F., Karlsson, A., Hjort, M., Karabegovic, L., Magnusson, P., Johansson, P., Christensson, M., Werker, A., 2014. *New Biotechnology* 31 (4): 308-323.
- [11] Anthonisen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B.S., Srinath, E.G., 1976. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous-acid. *Journal-Water Pollution Control Federation* 48 (5): 835-852.
- [12] Balku, S., Yuceer, M., Berber, R., 2009. Control vector parameterization approach in optimization of altering aerobic-anoxic systems. *Optimal Control Applications and Methods* 30: 573-584.
- [13] Barker, P.S., Dold, P.L., 1997. General model for biological nutrient removal activated-sludge systems: model presentation. *Water Environment Research* 69 (5): 969-984.
- [14] Bosco, F., Chiampo, F., 2010. Production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) using milk whey and dairy wastewater activated sludge - Production of bioplastics using dairy residues. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 109 (4): 418-421.
- [15] Brockhaus, S., Petersen, M., Kersten, W., 2016. A crossroads for bioplastics: Exploring product developers' challenges to move beyond petroleum-based plastics. *Journal of Cleaner Production* 127: 84-95.
- [16] Chakravarty, P., Mhaisalkar, V., Chakrabarti, T., 2010. Study on poly-hydroxyalkanoate (PHA) production in pilot scale continuous mode wastewater treatment system. *Bioresource Technology* 101: 2896-2899.
- [17] Colombo, B., Sciarria, T.P., Reis, M., Scaglia, B., Adani, F., 2016. Polyhydroxyalkanoates (PHAs) production from fermented cheese whey by using a mixed microbial culture. *Bioresource Technology* 218: 692-699.
- [18] Cruz Bournazou, M.N., Arellano-Garcia, H., Wozny, G., Lyberatos, G., Kravaris, C., 2012. ASM3 extended for two-step nitrification-denitrification: A model reduction for sequencing batch reactors. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 87: 887-896.
- [19] Cruz Bournazou, M.N., Hooshier, K., Arellano-Garcia, H., Wozny, G., Lyberatos, G., 2013. Model based optimization of the intermittent aeration profile for SBRs under partial nitrification. *Water Research* 47: 3399-3410.
- [20] Daigger, G.T., Leslie Grady Jr., C.P., The dynamics of microbial growth on soluble substrates: A unifying theory. *Water Research* 16: 365-382.
- [21] Dias, J.M.L., Lemos, P.C., Serafim, L.S., Oliveira, C., Eiroa, M., Albuquerque, M.G.E., Ramos, A.M., Oliveira, R., Reis, M.A.M., 2006. Recent advances in polyhydroxyalkanoate

- production by mixed aerobic cultures: From the substrate to the final product. *Macromolecular Bioscience* 6: 885-906.
- [22] Dionisi, D., Carucci, G., Petrangeli Papini, M., Riccardi, C., Majone, M., Carrasco, F., 2005. Olive oil mill effluents as a feedstock for production of biodegradable polymers. *Water Research* 39: 2076-2084.
- [23] Dohare, D., Bochare, P., 2014. Sequential batch reactors: Taking packaged wastewater treatment to new heights – A review. *International Journal of Civil Engineering and Technology* 5 (10): 131-138.
- [24] Dold, P.L., Ekama, G.A., Marais, G.v.R., 1980. The activated sludge process 1: A general model for the activated sludge process. *Progress in Water Technology* 12 (6): 47-77.
- [25] Dutta, P.K., Tripathi, S., Mehrotra, G.K., Dutta, J., 2009. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chemistry* 114: 1173-1182.
- [26] European Commission, 2013. Green Paper: On a European strategy on plastic waste in the environment.
- [27] Frison, N., Katsou, E., Malamis, S., Oehmen, A., 2015. Development of a novel process integrating the treatment of sludge reject water and the production of polyhydroxyalkanoates (PHAs). *Environmental Science & Technology* 49 (18), 10877-10885.
- [28] Fux, C., Velten, S., Carozzi, V., Solley, D., Keller, J., 2006. Efficient and stable nitrification and denitrification of ammonium-rich sludge dewatering liquor using an SBR with continuous loading. *Water Research* 40: 2765-2775.
- [29] Gernaey, K.V., van Loosdrecht, M.C.M., Henze, M., Lind, M., Jørgensen, S.B., 2004. Activated sludge wastewater treatment plant modelling and simulation: state of art. *Environmental Modelling and Software* 19: 763-783.
- [30] Gironi, F., Piemonte, V., 2011. Bioplastics and petroleum-based plastics: Strengths and weaknesses. *Energy Resources* 33: 1949-1959.
- [31] Grady Jr., C.P.L., Daigger, G.T., Lim, H.C., 1999. *Biological wastewater treatment*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker.
- [32] Guerrero, J., Flores-Alsina, X., Guisasola, A., Baeza, J.A., Gernaey, K.V., 2013. Effect of nitrite, limited reactive settler and plant design configuration on the predicted performance of simultaneous C/N/P removal WWTPs. *Bioresource Technology* 136: 680-688.
- [33] Gujer, W., Henze, M., Mino, T., van Loosdrecht, M., 1999. Activated Sludge Model No. 3. *Water Science and Technology* 39 (1): 183-193.
- [34] Harding, K.G., Dennis, J.S., von Blottnitz, H., Harrison, S.T.L., 2007. Environmental analysis of plastic production processes: Comparing petroleum-based polypropylene and polyethylene with biologically-based poly- β -hydroxybutyric acid using life cycle analysis. *Journal of Biotechnology* 130: 57-66.

- [35] Hellinga, C., Schellen, A.A.J.C., Mulder, J.W., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., 1998. The SHARON process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Science and Technology* 37 (9): 135-142.
- [36] Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C., Marais, G.v.R., van Loosdrecht, M.C.M., 1999. Activated sludge model No.2d, ASM2D. *Water Science and Technology* 39: 165-182.
- [37] Henze, M., Gujer, W., Mino, T., van Loosdrecht, M., 2000. Scientific and Technical Report No. 9: Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. London: IWA Publishing.
- [38] Henze, M., Leslie Grady Jr, C.P., Gujer, W., Marais, G.V.R., Matsuo, T., 1987. A general model for single-sludge wastewater treatment systems. *Water Research* 21 (5): 505-515.
- [39] Howell, E.A., Bograd, S.J., Morishige, C., Seki, M.P., Polovina, J.J., 2012. On North Pacific circulation and associated marine debris concentration. *Marine Pollution Bulletin* 65: 16-22.
- [40] Iacopozzi, I., Innocenti, V., Marsili-Libelli, S., Giusti, E., 2007. A modified Activated Sludge Model No. 3 (ASM3) with two-step nitrification-denitrification. *Environmental Modelling & Software* 22: 847-861.
- [41] Jia, Q., Xiong, H., Wang, H., Shi, H., Sheng, X., Sun, R., Chen, G., 2014. Production of polyhydroxyalkanoates (PHA) by bacterial consortium from excess sludge fermentation liquid at laboratory and pilot scales. *Bioresource Technology* 171: 159-167.
- [42] Jiang, Y., Heby, M., Kleerebezem, R., Muyzer, G., van Loosdrecht, M.C.M., 2011a. Metabolic modeling of mixed substrate uptake for polyhydroxyalkanoate (PHA) production. *Water Research* 45: 1309-1321.
- [43] Jiang, Y., Marang, L., Kleerebezem, R., Muyzer, G., van Loosdrecht, M.C.M., 2011b. Polyhydroxybutyrate production from lactate using a mixed microbial culture. *Biotechnology and Bioengineering* 108 (9): 2022-2035.
- [44] Johnson, K., Jiang, Y., Kleerebezem, R., Muyzer, G., van Loosdrecht, M.C.M., 2009. Enrichment of a mixed bacterial culture with a high polyhydroxyalkanoate storage capacity. *Biomacromolecules* 10: 670-676.
- [45] Kaelin, D., Manser, R., Rieger, L., Eugster, J., Rottermann, K., Siegrist, H., 2009. Extension of ASM3 for two-step nitrification and denitrification and its calibration and validation with batch tests and pilot scale data. *Water Research* 43: 1680-1692.
- [46] Kartal, B., Kuenen, J.G., van Loosdrecht, M.C.M., 2012. Sewage treatment with anammox. *Science* 328: 702-703.
- [47] Keller, J., Yuan, Z., Blackall, L.L., 2002. Integrating process engineering and microbiology tools to advance activated sludge wastewater treatment research and development. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 1: 83-97.

- [48] Khardenavis, A.A., Kumar, M.S., Mudliar, S.N., Chakrabarti, T., 2007. Biotechnological conversion of agro-industrial wastewaters into biodegradable plastic, poly β -hydroxybutyrate. *Bioresource Technology* 98: 3579-3584.
- [49] Kim, Y.M., Park, D., Lee, D.S., Park, J.M., 2008. Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment. *Journal of Hazardous Material* 152: 915-921.
- [50] Knowles, R., 1982. Denitrification. *Microbiological Reviews* 46 (1): 43-70.
- [51] Koch, G., Kühni, M., Gujer, W., Siegrist, H., 2000. Calibration and validation of Activated Sludge Model No. 3 for Swiss municipal wastewater. *Water Research* 34 (14): 3580-3590.
- [52] Köhler-Hammer, C., Knippers, J., Hammer, M.R., 2016. 13-Bio-based plastics for building facades. *Start-Up Creation: The Smart Eco-Efficient Built Environment*. 1st ed. Woodhead Publishing, 329-346.
- [53] Krishna, C., van Loosdrecht, M.C.M., 1999. Substrate flux into storage and growth in relation to activated sludge modeling. *Water Research* 33 (14): 3149-3161.
- [54] Kuypers, M.M.M., Olav Sliemers, A., Lavik, G., Schmid, M., Barker Jørgensen, B., Kuenen, J.G., Sinninghe Damsté, J.S., Strous, M., Jetten, M.S.M., 2003. Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea. *Nature* 422: 608-611.
- [55] Lee, D., 2016. Bio-based economies in Asia: Economic analysis of development of bio-based industry in China, India, Japan, Korea, Malaysia and Taiwan. *International Journal of Hydrogen Energy* 41: 4333-4346.
- [56] Lee, S., Y., 1996. Review: Bacterial Polyhydroxyalkanoates. *Biotechnology and Bioengineering* 49: 1-14.
- [57] Lee, Y., Ong, S., Sato, C., 1997. Effects of heavy metals on nitrifying bacteria. *Water Science and Technology* 36(12): 69-74.
- [58] Li, W.C., Tse, H.F., Fok, L., 2016. Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Science of the Total Environment* 566-567: 333-349.
- [59] Liu, H., Hall, P.V., Darby, J.L., Coats, E.R., Green, P.G., Thompson, D.E., Loge, F.J., 2008. Production of polyhydroxyalkanoate during treatment of tomato cannery wastewater. *Water Environment Research* 80 (4): 367-372.
- [60] Makinia, J., 2010. *Mathematical Modelling and Computer Simulation of Activated Sludge Systems*. 1st ed. London: IWA Publishing.
- [61] Madkour, M.H., Heinrich, D., Alghamdi, M.A., Shabbaj, I.I., Steinbüchel, A., 2013. PHA recovery from biomass. *Biomacromolecules* 14: 2963-2972.
- [62] Marang, L., van Loosdrecht, M.C.M., Kleerebezem, R., 2016. Combining the enrichment and accumulation step in non-axenic PHA production: Cultivation of *Plasticumulans acidivorans* at high volume exchange ratios. *Journal of Biotechnology* 231: 260-267.

- [63] Marsili Libelli, S., Ratini, P., Spagni, A., Bortone, G., 2001. Implementation, study and calibration of a modified ASM2d for the simulation of SBR processes. *Water Science and Technology* 43 (3): 69-76.
- [64] Mauret, M., Paul, E., Puech-Costes, E., Maurette, M.T., Baptiste, P., 1996. Application of experimental research methodology to the study of nitrification in mixed culture. *Water Science and Technology* 34 (1-2): 245-252.
- [65] Mc Kay, G., 2002. Dioxin characterization, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration: Review. *Chemical Engineering Journal* 86: 343-368.
- [66] Metcalf & Eddy, 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th ed. New York: Mc Graw Hill.
- [67] Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T., 2002. Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment* 10: 19-26.
- [68] Mohapatra, S., Samantaray, D.P., Samantaray, S.M., Mishra, B.B., Das, S., Majumdar, S., Pradhan, S.K., Rath, S.N., Rath, C.C., Akthar, J., Achary, K.G., 2016. Structural and thermal characterization of PHAs produced by *Lysinibacillus* sp. through submerged fermentation process. *International Journal of Biological Macromolecules* 93: 1161-1167.
- [69] Monod, J., 1942. *Recherches sur la croissance des cultures bactériennes*. 1st ed. Paris: Hermann.
- [70] Morgan-Sagastume, F., Hjort, M., Cirne, D., Gérardin, F., Lacroix, S., Gaval, G., Karabegovic, L., Alexandersson, T., Johansson, P., Karlsson, A., Bengtsson, S., Arcos-Hernández, M.V., Magnusson, P., Werker, A., 2015. Integrated production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) with municipal wastewater and sludge treatment at pilot scale. *Bioresource Technology* 181: 78-89.
- [71] Morgan-Sagastume, F., Karlsson, A., Johansson, P., Pratt, S., Boon, N., Lant, P., Werker, A., 2010. Production of polyhydroxyalkanoates in open, mixed cultures from a waste sludge stream containing high levels of soluble organics, nitrogen and phosphorus. *Water Research* 44: 5196-5211.
- [72] Mülhaupt, R., 2013. Green polymer chemistry and bio-based plastics: Dreams and reality. *Molecular Chemistry and Physics* 214: 159-174.
- [73] Murnleitner, E., Kuba, T., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., 1997. An integrated metabolic model for the aerobic and denitrifying biological phosphorus removal. *Biotechnology and Bioengineering* 54 (5): 434-450.
- [74] Neufeld, R., Greenfield, J., Rieder, B., 1986. Temperature, cyanide and phenolic nitrification inhibition. *Water Research* 20 (5): 633-642.
- [75] Ni, B., Yu, H., 2008. An approach for modeling two-step denitrification in activated sludge systems. *Chemical Engineering Science* 63: 1449-1459.

- [76] Ostace, G.S., Cristea, V.M., Agachi, P.S., 2011. Cost reduction of the wastewater treatment plant operation by MPC based on modified ASM1 with two-step nitrification/denitrification model. *Computers and Chemical Engineering* 35: 2469-2479.
- [77] Pardelha, F., Albuquerque, M.G.E., Reis, M.A.M., Oliveira, R., Dias, J.M.L., 2014. Dynamic metabolic modelling of volatile fatty acids conversion to polyhydroxyalkanoates by a mixed microbial culture. *New Biotechnology* 31 (4): 335-344.
- [78] Peelman, N., Ragaert, P., De Meulenaer, B., Adons, D., Peeters, R., Cardon, L., van Impe, F., Devlieghere, F., 2013. Applications of bioplastics for food packaging. *Trends in Food Science and Technology* 32: 128-141.
- [79] Peng, Y., Zhu, G., 2006. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Applied Microbiology and Biotechnology* 73: 15-26.
- [80] Queiroz, L.M., Aun, M.V., Morita, D.M., Sobrinho, P.A., 2011. Biological nitrogen removal over nitrification/denitrification using phenol as carbon source. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 28 (2): 197-207.
- [81] Reddy, C.S.K., Ghai, R., Rashmi, Kalia, V.C., 2003. Polyhydroxyalkanoates: An overview. *Bioresource Technology* 87: 137-146.
- [82] Reddy, M.M., Vivekanandhan, S., Misra, M., Bhatia, S.K., Mohanty, A.K., 2013. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. *Progress in Polymer Science* 38: 1653-1689.
- [83] Reis, M.A.M., Albuquerque, M., Villano, M., Majone, M., 2011. Mixed culture processes for polyhydroxyalkanoate production from agro-industrial surplus/ wastes as feedstocks. Elsevier.
- [84] Reis, M.A.M., Serafim, L.S., Lemos, P.C., Ramos, A.M., Aguiar, F.R., van Loosdrecht, M.C.M., 2003. Production of polyhydroxyalkanoates by mixed microbial cultures. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 25: 377-385.
- [85] Rhim, J., Park, H., Ha, C., 2013. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science* 38: 1629-1652.
- [86] Rios, L.M., Jones, P.R., Moore, C., Narayan, U.V., 2010. Quantitation of persistent organic pollutants adsorbed on plastic debris from the Northern Pacific Gyre's "eastern garbage patch". *Journal of Environmental Monitoring* 12 (12): 2226-2236.
- [87] Salehizadeh, H., van Loosdrecht, M.C.M., Production of polyhydroxyalkanoates by mixed culture: Recent trends and biotechnological importance. *Biotechnology Advances* 22: 261-279.
- [88] Shen, L., Haufe, J., Patel, M.K., 2009. Final Report: Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. PRO-BIP 2009.
- [89] Sin, G., Vanrolleghem, P.A., 2006. Evolution of an ASM2d-like model structure due to operational changes of an SBR process. *Water Science and Technology* 53 (12): 237-245.

- [90] Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., Dalla Rosa, M., 2008. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science and Technology* 19: 634-643.
- [91] Strous, M., van Gerven, E., Zheng, P., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M., 1997. Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (anammox) process in different reactor configurations. *Water Research* 31 (8): 1955-1962.
- [92] Tamis, J., Lužkov, K., Jiang, Y., van Loosdrecht, M.C.M., Kleerebezem, R., 2014a. Enrichment of *Plasticumulans acidivorans* at pilot-scale for PHA production on industrial wastewater. *Journal of Biotechnology* 192: 161-169.
- [93] Tamis, J., Marang, L., Jiang, Y., van Loosdrecht, M.C.M., Kleerebezem, R., 2014b. Modeling PHA-producing microbial enrichment cultures – Towards a generalized model with predictive power. *New Biotechnology* 31(4): 324-334.
- [94] Ten, E., Jiang, L., Zhang, J., Wolcott, M.P., 2015. Mechanical performance of polyhydroxyalkanoate (PHA)-based biocomposites. *Biocomposites: Design and Mechanical Performance*. Elsevier.
- [95] Third, K.A., Olav Sliemers, A., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M., 2001. The CANON system (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite) under ammonium limitation: Interaction and competition between three groups of bacteria. *Systematic and Applied Microbiology* 24: 588-596.
- [96] Türünç, O., Montero de Espinosa, L., Meier, A.R., 2011. Renewable polyethylene mimics derived from castor oil. *Macromolecular Rapid Communications* 32: 1357-1361.
- [97] Vadivelu, V.M., Keller, J., Yuan, Z., 2007. Free ammonia and free nitrous acid inhibition on the anabolic and catabolic processes of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*. *Water Science and Technology* 56 (7): 89-97.
- [98] van den Oever, M., Molenveld, K., 2016. Replacing fossil based plastic performance products by bio-based plastic products - Technical feasibility. *New Biotechnology*.
- [99] van Haandel, A.C., Ekama, G.A., Marais, G.v.R., 1981. The activated sludge process 3: Single sludge denitrification. *Water Research* 15: 1135-1152.
- [100] van Loosdrecht, M.C.M., Henze, M., 1999. Maintenance, endogenous respiration, lysis, decay and predation. *Water Science and Technology* 39 (1): 107-117.
- [101] van Veldhuizen, H.M., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., 1999. Modelling biological phosphorus and nitrogen removal in a full scale activated sludge process. *Water Research* 33 (16): 3459-3468.
- [102] Vázquez-Padín, J.R., Pozo, M.J., Jarpa, M., Figueroa, M., Franco, A., Mosquera-Corral, A., Campos, J.L., Méndez, R., 2009. Treatment of anaerobic sludge digester effluents by the CANON process in an air pulsing SBR. *Journal of Hazardous Materials* 166: 336-341.
- [103] Velmurugan, S., Clarkson, W.W., Veenstra, J.N., 2010. Model-based design of sequencing batch reactor for removal of biodegradable organics and nitrogen. *Water Environment Research* 82 (5): 462-474.

- [104] Weiss, M., Haufe, J., Carus, M., Brandão, M., Bringezu, S., Hermann, B., Patel, M.K., 2012. A review of the environmental impacts of biobased materials. *Journal of Industrial Ecology* 16: S169-S181.
- [105] Wool, R.P., Sun, X.S., 2005. *Bio-based polymers and composites*. 1st ed. Elsevier.
- [106] Yamamoto, T., Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nakasugi, O., 2001. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere* 42: 415-418.
- [107] Zhou, M., Gong, J., Yang, C., Pu, W., 2013. Simulation of the performance of aerobic granular sludge SBR using modified ASM3 model. *Bioresource Technology* 127: 473-481.
- [108] Zinn, M., Witholt, B., Egli, T., 2001. Occurrence, synthesis and medical application of bacterial polyhydroxyalkanoate. *Advanced Drug Delivery Reviews* 53: 5-21.

Νομοθεσία

Οδηγία 91/271/EOK

Ιστοσελίδες

[1] www.epa.gov

[2] www.european-bioplastics.org