



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΤΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΣΤΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΛΙΚΩΝ

*Μαθηματική προσομοίωση της επίδρασης των μετάλλων στη λειτουργία
αναερόβιων αντιδραστήρων παραγωγής βιοαερίου*

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σερέτης Βασίλης

Επιβλέπουσα

Αναπληρώτρια καθηγήτρια

Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2017



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΤΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΣΤΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΛΙΚΩΝ

*Μαθηματική προσομοίωση της επίδρασης των μετάλλων στη λειτουργία
αναερόβιων αντιδραστήρων παραγωγής βιοαερίου*

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σερέτης Βασίλης

Επιβλέπουσα

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια
Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 20/07/2017

Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη – Αν. Καθηγήτρια
Μάριος Τσέζος - Καθηγητής
Στυλιανή Αγατζίνη Λεονάρδου - Καθηγήτρια

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2017

Copyright © Σερέτης Βασίλης, 2017

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία διεξάχθηκε στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία και Τεχνολογία Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του ΕΜΠ.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη, Ανπληρώτρια Καθηγήτρια, καθώς και τον Καθηγητή Μάριο Τσέζο, Διευθυντή του Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία και Τεχνολογία Υλικών, για τη στήριξη και τη βοήθεια τους, για την επιτυχή εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών – Εργαστήριο Υδρομεταλλουργίας – Στυλιανή Αγατζίνη Λεονάρδου με την οποία είχα άριστη συνεργασία.

Η εργασία αυτή αποτελεί σημαντικό τμήμα των σπουδών μου και δε θα είχε ολοκληρωθεί χωρίς τη σημαντική συμβολή του Δρ. Αρτίν Χατζηκιοσεγιάν, Χημικού Μηχανικού, Ε.ΔΙ.Π., του Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία και Τεχνολογία Υλικών. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω θερμά, διότι καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας ήταν συνεχώς δίπλα μου και είχαμε μία καταπληκτική συνεργασία.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. Παυλίνα Κούση, Μηχανικό Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Ε.ΔΙ.Π., του Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία και Τεχνολογία Υλικών για την άριστη συνεργασία που είχαμε κατά την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μαθηματική προσομοίωση της επίδρασης των μετάλλων στη λειτουργία αναερόβιων αντιδραστήρων παραγωγής βιοαερίου. Για την επίτευξη του σκοπού αυτού, έγινε χρήση του μοντέλου ADM1 (Anaerobic Digestion Model 1) στο περιβάλλον του υπολογιστικού προγράμματος AQUASIM.

Η αναερόβια χώνευση είναι μια ευρέως διαδεδομένη τεχνολογία για την επεξεργασία οργανικών αποβλήτων με περιβαλλοντικό όφελος που σχετίζεται με την παραγωγή μεθανίου ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Η απόδοσή της εξαρτάται από πολλούς παράγοντες συνδεδεμένους μεταξύ τους, γεγονός που καθιστά την αναερόβια χώνευση μία πολύπλοκη διεργασία.

Η μοντελοποίηση της αναερόβιας χώνευσης αποτέλεσε σημαντικό εργαλείο για την επιστημονική κοινότητα. Επίσης, έρευνες έχουν αποδείξει ότι η προσθήκη ορισμένων ποσοτήτων μεταλλικών ιχνοστοιχείων στο σύστημα της αναερόβιας χώνευσης αυξάνει την απόδοσή της προς παραγωγή μεθανίου. Ο συγκερασμός της μοντελοποίησης και της προσθήκης μεταλλικών ιχνοστοιχείων επιτεύχθηκαν στην παρούσα εργασία.

Abstract

The objective of this diploma thesis is the mathematical simulation of the influence of metals on the operation of anaerobic digesters for improved biogas production. For this purpose ADM1 (Anaerobic Digestion Model 1) was used as the state-of-the-art modeling tool in AQUASIM.

Anaerobic digestion is a worldwide technology for the treatment of organic wastes with environmental benefits associated with methane production as a renewable energy source. Its performance depends on many factors linked to each other making anaerobic digestion a complicated process.

Modeling of anaerobic digestion has been an important tool for the scientific community. Research has also shown that the addition of limited concentrations of trace metals to the anaerobic digestion system increases significantly the methane production yield. The reconciliation of the modeling and addition of trace metals has been achieved in the present work

Λίστα σχημάτων

Σχήμα 1.1. Σχηματικό διάγραμμα των διεργασιών της αναερόβιας χώνευσης.	5
Σχήμα 1.2. Δυνητικά υποστρώματα παραγωγής βιοαερίου σε αναερόβιους χωνευτές.	15
Σχήμα 3.1. Μεταβολή της ογκομετρικής παροχής στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με τον χρόνο.	44
Σχήμα 3.2. Σχηματικό διάγραμμα της επίδρασης των μεταλλικών ιχνοστοιχείων στα βιολογικά συστήματα.....	47
Σχήμα 3.3. Μεταβολή του pH στην εκροή ενός αναερόβιου βιοαντιδραστήρα σε συνάρτηση με το χρόνο.....	49
Σχήμα 3.4. Μεταβολές του παραγόμενου βιοαερίου του βιοαντιδραστήρα σε συνάρτηση με το χρόνο.	50
Σχήμα 3.5. Μεταβολές στη συγκέντρωση των μεθανογόνων βακτηρίων σε συνάρτηση με το χρόνο.	51
Σχήμα 3.6. Ρυθμός ανάπτυξης των μεθανογόνων βακτηρίων σε συνάρτηση με το χρόνο.....	52
Σχήμα 3.7. Μεταβολή της συγκέντρωσης των πτητικών οξέων σε συνάρτηση με το χρόνο.....	53
Σχήμα 3.8. Το pH στο αναερόβιο σύστημα με την προσθήκη ανταγωνιστικών θειοαναγωγικών δράσεων σε συνάρτηση με το χρόνο.....	54
Σχήμα 3.9. Μεταβολή του παραγόμενου βιοαερίου στον αναερόβιο χωνευτή με την προσθήκη ανταγωνιστικών θειοαναγωγικών δράσεων σε συνάρτηση με το χρόνο. .	55
Σχήμα 3.10. Μεταβολή της συγκέντρωσης των μικροβιακών ειδών με την προσθήκη ανταγωνιστικών θειοαναγωγικών δράσεων σε συνάρτηση με το χρόνο.....	56
Σχήμα 3.11. Μεταβολή της συγκέντρωσης των θειοαναγωγικών βακτηρίων σε συνάρτηση με το χρόνο.....	57
Σχήμα 3.12. Μεταβολές του ρυθμού ανάπτυξης των μεθανογόνων βακτηρίων σε συνάρτηση με το χρόνο.....	58
Σχήμα 3.13. Μεταβολές του ρυθμού ανάπτυξης των θειοαναγωγικών βακτηρίων σε συνάρτηση με το χρόνο.....	58

Σχήμα 3.14. Μεταβολές της συγκέντρωσης του ανηγμένου θείου στο αναερόβιο σύστημα σε συνάρτηση με το χρόνο.	59
Σχήμα 3.15. Μεταβολές της συγκέντρωσης του οξικού οξέος και του οξικού ανιόντος στο αναερόβιο σύστημα σε συνάρτηση με το χρόνο.	60
Σχήμα 3.16. Μεταβολή της συγκέντρωσης των θειούχων ιόντων μετά από την προσθήκη και των μεταλλικών ιχνοστοιχείων Fe και Ni.....	61
Σχήμα 3.17. Μεταβολές της συγκέντρωσης του στερεού γ -NiS και του διαλυτού νικελίου σε συνάρτηση με το χρόνο.	62
Σχήμα 3.18. Μεταβολές της συγκέντρωσης του στερεού FeS και του διαλυτού σιδήρου σε συνάρτηση με το χρόνο.	62
Σχήμα 3.19. Παροχή παραγόμενου βιοαερίου ανά ημέρα με παρουσία των θειοαναγωγικών δράσεων και των μεταλλικών ιχνοστοιχείων ($\text{Ni}^{2+} 10^{-4}\text{M}$, $\text{Fe}^{2+} 10^{-2}\text{M}$).	63
Σχήμα 3.20. Επίδραση της συγκέντρωσης του νικελίου στην παραγωγή βιοαερίου..	64

Λίστα πινάκων

Πίνακας 1.1. Τα κυριότερα οργανικά οξέα και αλκοόλες που παράγονται από ζυμωτικές διεργασίες κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης (Gerardi 2003).....	7
Πίνακας 1.2. Τα χαρακτηριστικά μερικών τύπων κατάλληλων για χώνευση πρώτων υλών. (Σιούλας Κωνσταντίνος 2009).....	16
Πίνακας 2.1. Μεταβλητές και διεργασίες που ενεργοποιήθηκαν στον αντιδραστήρα (reactor).....	41
Πίνακας 3.1. Τιμές και μονάδες των παραμέτρων για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα.	45
Πίνακας 3.2. Αρχικές τιμές και μονάδες των παραμέτρων.....	45
Πίνακας A. 1. Προσθήκη στοιχειομετρικών συντελεστών ισοζυγίου άνθρακα στις διεργασίες αποικοδόμησης βουτυρικού, βαλερικού και λιπαρών οξέων.....	71
Πίνακας A. 2. Οι χημικές μορφές του θείου όπως εισήχθησαν στο πρόγραμμα ADM1 με αντίστοιχες μονάδες τους.....	71
Πίνακας A. 3. Μεταβλητές συγκέντρωσης διαφορετικών μορφών θείου.....	72
Πίνακας A. 4. Σταθερές διάστασης υδρόθειου.....	72
Πίνακας A. 5. Σταθερές ιονισμού του υδρόθειου.....	72
Πίνακας A. 6. Ενθαλπίες πρώτης και δεύτερης διάστασης του υδρόθειου σε πρότυπες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.....	73
Πίνακας A. 7. Συντελεστής κατανομής εξίσωσης Henry για το υδρόθειο.....	73
Πίνακας A. 8. Διεργασίες ιονισμού του H ₂ S και οι αντίστοιχες εξισώσεις χημικής ισορροπίας τους.....	73
Πίνακας A. 9. Συγκεντρώσεις του οργανικού θείου και των θειικών ενώσεων στην τροφοδοσία.....	74
Πίνακας A. 10. Μεταβλητές για την αντίδραση αναγωγής του θειικού οξέος από το οξικό οξύ.....	74
Πίνακας A. 11. Διεργασίες για την αντίδραση αναγωγής του θειικού οξέος από το οξικό οξύ.....	76

Πίνακας A. 12. Μεταβλητές για την αντίδραση αναγωγής του θειικού οξέος από το βουτυρικό οξύ.....	77
Πίνακας A. 13. Διεργασίες για την αντίδραση αναγωγής του θειικού οξέος από το βουτυρικό οξύ.....	78
Πίνακας A. 14. Μεταβλητές για την αντίδραση αναγωγής του θειικού οξέος από το προπιονικό οξύ.....	79
Πίνακας A. 15. Διεργασίες για την αντίδραση αναγωγής του θειικού οξέος από το προπιονικό οξύ.....	80
Πίνακας A. 16. Μεταβλητές για την αντίδραση αναγωγής του θειικού οξέος από το υδρογόνο.....	81
Πίνακας A. 17. Διεργασίες για την αντίδραση αναγωγής του θειικού οξέος από το υδρογόνο.....	82
Πίνακας A. 18. Μέγιστες κινητικές ανάπτυξης των θειοαναγωγικών μικροοργανισμών	83
Πίνακας A. 19. Εισαγωγή του θείου σε μορφή SO ₄ και των ιόντων υδρογόνου.....	84
Πίνακας A. 20. Προσθήκη της μερικής πίεσης του H ₂ S, της ποσοστιαίας μερικής πίεση του H ₂ S και του αλγεβρικού αθροίσματος των θειοαναγωγικών βακτηρίων	86
Πίνακας A. 21. Μεταβλητές του ελεύθερου σιδήρου και του θειούχου σιδήρου	86
Πίνακας A. 22. Διεργασίες για την καθίζηση και διάλυση του θειούχου σιδήρου	87
Πίνακας A. 23. Μεταβλητές του ελεύθερου νικελίου και του θειούχου νικελίου	87
Πίνακας A. 24. Διεργασίες για την καθίζηση και διάλυση του θειούχου νικελίου.....	88

Πίνακας περιεχομένων

1. Θεωρητικό Μέρος	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Αναερόβια χώνευση	1
1.2.1 Πλεονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης	3
1.2.2 Μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης	4
1.3 Στάδια αναερόβιας χώνευσης.....	5
1.3.1 Υδρόλυση (hydrolysis)	5
1.3.2 Οξογένεση (acidogenesis)	6
1.3.3 Οξικογένεση (acetogenesis)	7
1.3.4 Μεθανογένεση (methanogenesis).....	8
1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση.....	9
1.4.1 Θερμοκρασία	9
1.4.2 pH και πτητικά λιπαρά οξέα (VFA).....	10
1.4.3 C/N (άνθρακας/άζωτο) αναλογία	11
1.4.4 Αμμωνία.....	11
1.4.5 Μακρά λιπαρά οξέα (Long Chain Fatty Acids).....	12
1.4.6 Υδρόθειο, θειούχα και θειικά ανιόντα	12
1.4.7 Μεταλλικά στοιχεία.....	13
1.5 Αντιδραστήρες.....	14
1.5.1 Τροφοδοσία	14
1.6 Μέταλλα	17
1.6.1 Περιεκτικότητα των μεταλλικών ιχνοστοιχείων στους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης	17

1.6.2	Σημασία ιχνοστοιχείων μετάλλων στην αναερόβια χώνευση	17
1.6.3	Βιοδιαθεσιμότητα των μεταλλικών ιχνοστοιχείων	18
1.6.4	Σίδηρος (Fe).....	19
1.6.5	Νικέλιο (Ni).....	19
1.6.6	Κοβάλτιο (Co)	20
1.7	Το λογισμικό προσομοίωσης Aquasim	22
1.7.1	Ο στόχος του λογισμικού AQUASIM	22
1.7.2	Η υλοποίηση του λογισμικού AQUASIM	23
1.7.3	Οι λειτουργίες του λογισμικού AQUASIM.....	23
1.7.4	Μορφοποίηση προτύπων με το λογισμικό AQUASIM.....	24
1.7.4.1	Γενικά	24
1.7.4.2	Μεταβλητές.....	25
1.7.4.3	Διεργασίες	26
1.7.4.4	Δομικά στοιχεία	27
1.7.4.5	Σύνδεσμοι.....	28
1.7.4.6	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του λογισμικού AQUASIM	29
1.7.5	Η δημιουργία του μοντέλου ADM1 (Anaerobic digestion model No 1) ...	30
1.7.6	Η δομή του ADM1	31
1.7.7	Εφαρμογές του ADM1.....	33
2.	Μαθηματική προσομοίωση	35
2.1	Εισαγωγή.....	35
2.2	Σκοπός της διπλωματικής εργασίας	36
2.3	Προσθήκες και διορθώσεις του πρότυπου μοντέλου ADM1 στο περιβάλλον του AQUASIM	37
2.4	Εισαγωγή θείου (S) στις διάφορες μορφές του	38

2.4.1	Θειοαναγωγικά βακτήρια	39
2.4.2	Αλγεβρικές σχέσεις θειικών και βακτηρίων	39
2.5	Ενεργοποίηση μεταβλητών	41
2.6	Μέταλλα στο ADM1	41
3.	Αποτελέσματα μαθηματικής προσομοίωσης.....	43
3.1	Εισαγωγή	43
3.2	Χαρακτηριστικά λειτουργίας αναερόβιου χωνευτή.....	44
3.2.1	Ογκομετρική παροχή	44
3.2.2	Συγκεντρώσεις συστατικών στην τροφοδοσία του βιοαντιδραστήρα	45
3.2.3	Αρχικές συνθήκες του βιοαντιδραστήρα	45
3.2.4	Επίδραση των μεταλλικών ιχνοστοιχείων	46
3.3	Ενδεικτικά αποτελέσματα προσομοίωσης.....	49
3.3.1	Δυναμική λειτουργία ενός αναερόβιου βιοαντιδραστήρα σύμφωνα με το πρότυπο ADM1	49
3.3.2	Δυναμική λειτουργία ενός αναερόβιου βιοαντιδραστήρα σύμφωνα με το πρότυπο ADM1 στο οποίο έχουν προστεθεί ανταγωνιστικές θειοαναγωγικές δράσεις 53	
3.3.3	Δυναμική λειτουργία ενός αναερόβιου βιοαντιδραστήρα σύμφωνα με το πρότυπο ADM1 στο οποίο έχουν προστεθεί ανταγωνιστικές θειοαναγωγικές δράσεις και η αλληλεπίδραση των μεταλλικών ιχνοστοιχείων.....	60
3.3.4	Δυναμική λειτουργία ενός αναερόβιου βιοαντιδραστήρα σύμφωνα με το πρότυπο ADM1 στο οποίο έχει προστεθεί η αλληλεπίδραση των μεταλλικών ιχνοστοιχείων.....	63
4.	Συμπεράσματα	65
5.	Βιβλιογραφία.....	67
	Παράρτημα Α.....	71
	Παράρτημα Β.....	89

1. Θεωρητικό Μέρος

1.1 Εισαγωγή

Ως αναερόβια χώνευση (anaerobic digestion) χαρακτηρίζεται το σύνολο των βιολογικών διεργασιών κατά την οποία οργανική ύλη μετατρέπεται κυρίως σε μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) με τη συνδυασμένη δράση μεικτού μικροβιακού πληθυσμού, υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου (O_2) (McCarty 1964). Η αναερόβια χώνευση είναι μια ευρέως διαδεδομένη τεχνολογία για την επεξεργασία οργανικών αποβλήτων με περιβαλλοντικό όφελος που σχετίζεται με την παραγωγή μεθανίου ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας (Romero-Guiza, Vila et al. 2016). Σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα, το βιοαέριο που προέρχεται από την αναερόβια χώνευση μπορεί να θεωρηθεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας καθώς παράγεται σε μεγάλο ποσοστό από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (π.χ. βιομάζα). Το βιοαέριο από την αναερόβια χώνευση δε βελτιώνει μόνο το ενεργειακό ισοζύγιο μιας χώρας αλλά συμβάλλει σημαντικά στη διατήρηση των φυσικών πόρων και την προστασία του περιβάλλοντος (Σιούλας Κωνσταντίνος 2009). Η αναερόβια χώνευση είναι συνήθως η προτιμώμενη μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου, λόγω της μικρότερης παραγωγής μικροβιακής βιομάζας συγκριτικά με την αερόβια επεξεργασία (Romero-Guiza, Vila et al. 2016).

1.2 Αναερόβια χώνευση

Η πρωταρχική εφαρμογή της αναερόβιας χώνευσης σχετίζονταν με τη σταθεροποίηση της ακατέργαστης ιλύος αστικών αποβλήτων που προέρχονταν από το στάδιο της πρωτοβάθμιας καθίζησης. Στις μέρες μας η αναερόβια χώνευση μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλο εύρος στερεών οργανικών αποβλήτων, όπως αστικά, αγροτικά, βιομηχανικά απόβλητα και φυτικά υπολείμματα (Khalid, Arshad et al. 2011).

Κατά τα τελευταία έτη οι παγκόσμιες αγορές για το βιοαέριο αυξήθηκαν κατά 20 ως 30% το χρόνο και πολλές χώρες έχουν αναπτύξει σύγχρονες τεχνολογίες βιοαερίου και έχουν πετύχει να καθιερώσουν ανταγωνιστικές εθνικές αγορές βιοαερίου μετά από δεκαετίες εντατικής έρευνας και ανάπτυξης λαμβάνοντας σημαντικές κυβερνητικές

επιχορηγήσεις και δημόσια υποστήριξη. Στις μέρες μας γίνονται συστηματικές προσπάθειες με σκοπό την αριστοποίηση της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης. Συγκεκριμένα μελετώνται νέοι συνδυασμοί υποστρωμάτων, οι συνθήκες, οι τύποι των αντιδραστήρων καθώς και οι συνθήκες σταθερότητας τους (Σιούλας Κωνσταντίνος 2009).

Παράλληλα με τις συνήθειες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην αναερόβια χώνευση (βιολογική ιλύς, κτηνοτροφικά απόβλητα κλπ), σε πολλές χώρες έχει εισαχθεί η χρήση ενεργειακών καλλιεργειών για την παραγωγή βιοαερίου, ενώ ερευνητικές προσπάθειες καταβάλλονται προς την κατεύθυνση της αύξησης της παραγωγικότητας και της ποικιλομορφίας των ενεργειακών καλλιεργειών καθώς και για την αξιολόγηση του δυναμικού τους για την παραγωγή βιοαερίου. Έχουν εισαχθεί νέες πρακτικές καλλιέργειας και αναμένεται να καθοριστούν νέα συστήματα αμειψισπορών, όπου η εναλλαγή καλλιεργειών και η συνδυασμένη καλλιέργεια αποτελούν επίσης αντικείμενα εντατικής έρευνας (Σιούλας Κωνσταντίνος 2009).

Η χρήση του βιοαερίου για συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού έχει καταστεί μια τυποποιημένη εφαρμογή για το κύριο μέρος των σύγχρονων εφαρμογών του βιοαερίου στην Ευρώπη. Σε χώρες όπως η Σουηδία, η Ελβετία και η Γερμανία, αναβαθμισμένο βιοαέριο χρησιμοποιείται ως βιοκαύσιμο στις μεταφορές (Σιούλας Κωνσταντίνος 2009). Η αναβάθμιση και τροφοδότηση του βιοαερίου στο δίκτυο του φυσικού αερίου εφαρμόζεται σε πολλές χώρες και οι πρώτες εγκαταστάσεις, στη Γερμανία και την Αυστρία, τροφοδοτούν με βιομεθάνιο τα δίκτυα του φυσικού αερίου. Η νεώτερη χρήση του βιοαερίου είναι στις κυψέλες καυσίμου, οι οποίες αποτελούν μία ώριμη εμπορική τεχνολογία, και ήδη λειτουργούν σε χώρες όπως η Γερμανία και οι ΗΠΑ. Τέλος, στην Ευρώπη και σε όλο τον κόσμο έχουν υλοποιηθεί διάφορα πιλοτικά έργα και τα αποτελέσματά τους σε πλήρη κλίμακα θα είναι διαθέσιμα τα επόμενα έτη (Σιούλας Κωνσταντίνος 2009).

1.2.1 Πλεονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης

Η παραγωγή βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες τεχνολογίες επεξεργασίας αποβλήτων (Ward, Hobbs et al. 2008, Khalid, Arshad et al. 2011):

- Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης είναι περιβαλλοντικά φιλική και έχει μηδενικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα σε σχέση με τις εκπομπές CO₂.
- Η ενεργειακή αξιοποίηση του παραγόμενου βιοαερίου.
- Ο υψηλός βαθμός σταθεροποίησης της ιλύος.
- Η ποσότητα της παραγόμενης βιομάζας είναι συγκριτικά μικρότερη σε σχέση με την αερόβια επεξεργασία των αποβλήτων.
- Η δυνατότητα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με περιεκτικότητα μικρότερη από 40% σε ξηρό στερεό υλικό.
- Το ικανοποιητικό ποσοστό καταστροφής παθογόνων μικροοργανισμών όπως παθογόνα βακτήρια και μύκητες, ιοί και πρωτόζωα.
- Το μειωμένο λειτουργικό κόστος λόγω της μηδενικής απαίτησης οξυγόνου.
- Τη χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση κατά τη λειτουργία της μονάδας.
- Η βελτίωση των χαρακτηριστικών αφυδατωσιμότητας της ιλύος.
- Το προϊόν της αναερόβιας χώνευσης καλύπτει τα νομοθετικά όρια ασφαλούς απόρριψης στο περιβάλλον.
- Οι μειωμένες εκπομπές δύσοσμων αερίων.
- Η μείωση του κόστους διαχείρισης και διάθεσης της ιλύος λόγω της μείωσης του όγκου της παραγόμενης χωνευμένης ιλύος.
- Η χωνεμένη ιλύς έχει λιπασματικές ιδιότητες και μπορεί να αξιοποιηθεί.

1.2.2 Μειονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης

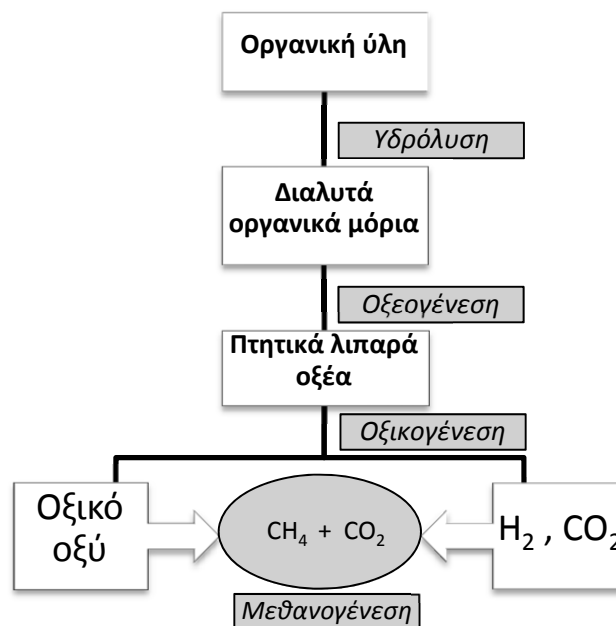
Η αναερόβια χώνευση παρουσιάζει συγκριτικά με τις αερόβιες διεργασίες ορισμένα μειονεκτήματα, όπως (Gerardi 2003, Khalid, Arshad et al. 2011):

- Χαμηλός ρυθμός ανάπτυξης αναερόβιων μικροοργανισμών.
- Αυξημένο κόστος εγκατάστασης, λόγω αυξημένου χρόνου παραμονής και αύξησης του όγκου χωνευτή.
- Αστάθεια της αναερόβιας χώνευσης και δυσκολία ρύθμισης και ελέγχου της διεργασίας.
- Ευαισθησία στην παρουσία τοξικών ουσιών και τη μεταβολή στις συνθήκες τροφοδοσίας.
- Έλλειψη ικανοποιητικού όγκου δεδομένων όσον αφορά τη μικροβιολογία της αναερόβιας χώνευσης και τα λειτουργικά δεδομένα εγκαταστάσεων αναερόβιας χώνευσης.
- Αυξημένη απαίτηση θέρμανσης για την επίτευξη της θερμοκρασίας λειτουργίας.
- Αύξηση του απαιτούμενου χρόνου για την έναρξη της λειτουργίας του αναερόβιου χωνευτή.

1.3 Στάδια αναερόβιας χώνευσης

Τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης είναι τα ακόλουθα (Appels, Baeyens et al. 2008):

- Υδρόλυση (hydrolysis)
- Οξεογένεση (acidogenesis)
- Οξικογένεση (acetogenesis)
- Μεθανογένεση (methanogenesis)



Σχήμα 1.1. Σχηματικό διάγραμμα των διεργασιών της αναερόβιας χώνευσης.

1.3.1 Υδρόλυση (hydrolysis)

Κατά το στάδιο της υδρόλυσης, που είναι και το αρχικό στάδιο της διεργασίας, υδρολυτικά βακτηρίδια εκκρίνουν υδρολυτικά ένζυμα, μετατρέποντας τα βιοπολυμερή σε απλούστερες και διαλυτές ενώσεις. Με αυτόν τον τρόπο οργανικές μακρομοριακές ενώσεις, όπως οι πρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες, τα νουκλεϊκά οξέα και τα λιπίδια, διασπώνται σε ενώσεις μικρότερης μοριακής αλυσίδας – στα λιγομερή και μονομερή τους σύμφωνα με τις ακόλουθες σχηματικές αντιδράσεις (Gerardi 2003):

Σύνθετοι υδατάνθρακες → Απλά σάκχαρα

Σύνθετα λιπίδια → Λιπαρά οξέα

Σύνθετες πρωτεΐνες → Αμινοξέα

Η διεργασία αυτή είναι εξωκυτταρική, δηλαδή λαμβάνει χώρα εξωτερικά του κυτταρικού τοιχώματος των μικροοργανισμών, στην κυρίως μάζα του αποβλήτου. Ενώσεις όπως οι πρωτεΐνες, λίπη και υδατάνθρακες υδρολύονται σε αναερόβιες συνθήκες. Αντίθετα, η λιγνοκυτταρίνη και η λιγνίνη, οι οποίες είναι φυτικά συστατικά, αποδομούνται υπό αναερόβιες συνθήκες αργά και ατελώς. Η υδρόλυση των υδρογονανθράκων ολοκληρώνεται εντός ολίγων ωρών. Αντίθετα εκείνη των πρωτεϊνών και των λιπιδίων ολοκληρώνεται εντός ολίγων ημερών.

1.3.2 Οξεογένεση (acidogenesis)

Στο στάδιο της οξεογένεσης τα προϊόντα της υδρόλυσης του προηγούμενου σταδίου αποικοδομούνται από προαιρετικά αναερόβια και αναερόβια βακτήρια μέσω ζυμωτικών διεργασιών (fermentative processes). Τα προϊόντα της οξεογένεσης είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), υδρογόνο (H₂), αλκοόλες και οργανικά οξέα (Πίνακας 1.1). Το σημαντικότερο από τα οργανικά οξέα που παράγονται είναι το οξικό οξύ. Η αποικοδόμηση των αμινοξέων και των πρωτεϊνών οδηγεί στο σχηματισμό αζωτούχων και θειούχων οργανικών ενώσεων (Gerardi 2003).

Πίνακας 1.1. Τα κυριότερα οργανικά οξέα και αλκοόλες που παράγονται από ζυμωτικές διεργασίες κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης (Gerardi 2003).

Ένωση	Χημικός τύπος
Οξικό οξύ (Acetate)	CH ₃ COOH
Βουτανόλη (Butanol)	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH
Βουτυρικό οξύ (Butyrate)	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ COOH
Εξανικό οξύ (Caproic acid)	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH
Μυρμηκικό οξύ (Formic acid)	HCOOH
Αιθανόλη (Ethanol)	CH ₃ CH ₂ OH
Γαλακτικό οξύ (Lactate)	CH ₃ CHOHCOOH
Μεθανόλη (Methanol)	CH ₃ OH
Προπανόλη (Propanol)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH
Προπιονικό οξύ (Propionic acid)	CH ₃ CH ₂ COOH
Ηλεκτρικό οξύ (Succinic acid)	HOOCCH ₂ CH ₂ COOH

1.3.3 Οξικογένεση (acetogenesis)

Στο στάδιο της οξικογένεσης τα οργανικά οξέα και οι αλκοόλες που παράγονται στην προηγούμενη φάση, μετατρέπονται από ακετογόνα (acetogens) βακτήρια κυρίως σε οξικό οξύ καθώς επίσης σε CO₂ και H₂. Η μετατροπή αυτή επηρεάζεται από τη μερική πίεση του υδρογόνου στο περιβάλλον του αντιδραστήρα. Εάν τα μεθανογόνα βακτήρια στο στάδιο αυτό δεν αποικοδομήσουν τα οργανικά οξέα της προηγούμενης φάσης, τότε η συγκέντρωση των λιπαρών οξέων θα αυξηθεί σημαντικά με αποτέλεσμα τη μείωση του pH στο περιβάλλον του αντιδραστήρα (Gerardi 2003).

1.3.4 Μεθανογένεση (methanogenesis)

Η μεθανογένεση αποτελεί το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης και πραγματοποιείται από τα μεθανογόνα βακτήρια. Το 70% του παραγόμενου μεθανίου προέρχεται από το οξικό οξύ, ενώ το υπόλοιπο 30% παράγεται από τη μετατροπή του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο. Η μεθανογένεση είναι ένα κρίσιμο στάδιο σε ολόκληρη τη διεργασία της χώνευσης, δεδομένου ότι είναι η πιο αργή βιοχημική δράση και επομένως καθορίζει το ρυθμό της συνολικής διεργασίας. Τα μεθανογόνα βακτήρια παρουσιάζουν το βραδύτερο ρυθμό ανάπτυξης (περίπου το 20% του ρυθμού ανάπτυξης των οξεογενών βακτηρίων) από όλους τους αναερόβιους μικροοργανισμούς στη διεργασία. Τα μεθανογόνα βακτήρια παρουσιάζουν πολύ μεγάλη ευαισθησία και επηρεάζονται σημαντικά από τις συνθήκες λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα. Παράγοντες όπως, η σύνθεση της πρώτης ύλης, ο ρυθμός τροφοδοσίας, η θερμοκρασία και το pH επηρεάζουν τη μεθανογένεση. Οι υψηλοί ρυθμοί φόρτισης του χωνευτήρα, οι αυξομειώσεις της θερμοκρασίας, η αυξημένη παρουσία διαλυμένου οξυγόνου και άλλοι παράγοντες οδηγούν στη μείωση ή ακόμη και στον τερματισμό της παραγωγής μεθανίου.

1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση είναι μία διεργασία, στην οποία συμμετέχουν πληθώρα μικροοργανισμών. Πέρα από τις διαθέσιμες προς χώνευση πρώτες ύλες, υπάρχουν και πολλοί άλλοι λειτουργικοί και περιβαλλοντικοί παράγοντες, που επηρεάζουν σημαντικά την αναερόβια χώνευση. Ο έλεγχος των παραγόντων αυτών είναι ιδιαίτερα σημαντικός, για την αποτελεσματικότητα της διεργασίας αλλά και για να αποφευχθεί η παρεμπόδιση ή η αναστολή της διεργασίας όταν οι τιμές τους κυμαίνονται πέρα από τα αποδεκτά όρια. Οι σημαντικότερες παράμετροι παρουσιάζονται ακολούθως.

1.4.1 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση. Τα περισσότερα μεθανογόνα βακτήρια είναι ενεργά σε δύο θερμοκρασιακές περιοχές. Οι περιοχές αυτές είναι η μεσόφιλη με εύρος από 30 έως 35°C και η θερμόφιλη με αντίστοιχο εύρος από 50 έως 60°C. Στην περιοχή θερμοκρασιών από τους 40 έως 50°C η ανάπτυξη των μεθανογόνων βακτηρίων παρεμποδίζεται (Gerardi 2003). Συνήθως η αναερόβια χώνευση της ιλύος για την παραγωγή μεθανίου από αστικά απόβλητα διεξάγεται στη μεσόφιλη περιοχή με θερμοκρασιακό άριστο τους 35°C. Όταν η θερμοκρασία του χωνευτή πέσει κάτω από τους 32°C θα πρέπει να παρακολουθείται η σχέση πτητικών λιπαρών οξέων και αλκαλικότητας, καθώς η παραγωγή μεθανίου μειώνεται σημαντικά ενώ η παραγωγή λιπαρών οξέων συνεχίζεται. Ως εκ τούτου, η θερμοκρασία των 32°C θεωρείται η χαμηλότερη ασφαλής θερμοκρασία για τη λειτουργία του χωνευτή, ενώ η θερμοκρασία των 35°C είναι η λειτουργικά προτιμότερη (Gerardi 2003). Σε μικρής κλίμακας εγκαταστάσεις (π.χ. οικιακές), στις οποίες ο χωνευτής δε θερμαίνεται, αναλαμβάνουν δράση ψυχρόφιλα μεθανογόνα βακτήρια (θερμοκρασιακό εύρος 10 έως 30°C). Στις περιπτώσεις αυτές η απόδοση σε παραγωγή μεθανίου είναι μικρότερη και ο χρόνος παραμονής του στερεού στον αντιδραστήρα ξεπερνά τις 12 εβδομάδες (Gerardi 2003).

Η θερμόφιλη αναερόβια χώνευση φαίνεται να υπερτερεί της μεσόφιλης, αφού παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως μικρότερο όγκο εγκαταστάσεων και μεγαλύτερο ποσοστό αποδόμησης των οργανικών ενώσεων και ως εκ τούτου αύξηση του ρυθμού

παραγωγής βιοαερίου (Zhang, Su et al. 2014). Στα πλεονεκτήματα της θερμόφιλης χώνευσης αναφέρονται οι υψηλοί ρυθμοί μεταβολισμού, οι υψηλοί ρυθμοί ανάπτυξης, οι υψηλοί ρυθμοί καταστροφής των παθογόνων και η υψηλότερη παραγωγή βιοαερίου. Ωστόσο, έχουν παρατηρηθεί ορισμένα μειονεκτήματα της θερμόφιλης χώνευσης καθώς είναι περισσότερο ευαίσθητη σε περιβαλλοντικές αλλαγές έναντι της μεσόφιλης. Στην περίπτωση της θερμόφιλης χώνευσης η διακύμανση της θερμοκρασίας του χωνευτή θα πρέπει να περιορίζεται κάτω από 1°C την ημέρα προκειμένου να εξασφαλισθεί η σταθερότητα του μικροβιακού πληθυσμού και η αμετάβλητη παραγωγή μεθανίου (Zhang, Su et al. 2014).

1.4.2 pH και πτητικά λιπαρά οξέα (VFA)

Η ενζυμική-μικροβιακή δραστηριότητα κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζεται από την τιμή του pH. Τα οξεογόνα βακτήρια αναπτύσσονται σε τιμές pH μεγαλύτερες από 5.0, ενώ τα μεθανογόνα βακτήρια αναστέλλουν τη δράση τους σε pH μικρότερο από 6.2. Το άριστο εύρος τιμών pH για τα μεθανογόνα βακτήρια είναι 6.8 έως 7.2 (Gerardi 2003).

Στην πρώτη φάση ενός αναερόβιου χωνευτή, η μεταβολή του pH χαρακτηρίζεται από μείωση της τιμής του στο στάδιο της παραγωγής των λιπαρών οξέων. Ακολούθως, η τιμή του pH αυξάνει και σταθεροποιείται, καθώς λαμβάνει χώρα η μετατροπή των λιπαρών οξέων σε οξικό οξύ από τα οξικογόνα βακτήρια και τελικά σε μεθάνιο και CO₂ από τα μεθανογόνα βακτήρια. Η αλληλουχία των δράσεων αυτών αυξάνει την αλκαλικότητα του συστήματος και σταθεροποιεί το pH του αντιδραστήρα σε τιμές κοντά στην ουδέτερη περιοχή (6.8 έως 7.2) (Gerardi 2003).

Η σταθερότητα στη λειτουργία του αναερόβιου χωνευτή ενισχύεται από την υψηλή αλκαλικότητα. Η μείωση της αλκαλικότητας κάτω από τα συνηθισμένα λειτουργικά όρια σηματοδοτεί την αναμενόμενη αστοχία του συστήματος. Η μείωση αυτή μπορεί να οφείλεται στα ακόλουθα αίτια (Gerardi 2003):

- Στη συσσώρευση των οργανικών οξέων εξαιτίας της αδυναμίας των μεθανογόνων βακτηρίων να μετατρέψουν τα οξέα αυτά σε μεθάνιο.

- Στην παρουσία παραγόντων στο απόβλητο που επηρεάζουν ανασταλτικά τη δραστηριότητα των μεθανογόνων βακτηρίων.
- Στην εισροή σημαντικής ποσότητας οργανικών οξέων στην τροφοδοσία του αναερόβιου χωνευτή.

Η αλκαλικότητα εμφανίζεται πρωτίστως με τη δημιουργία όξινων ανθρακικών ιόντων, τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία με το CO₂ στο βιοαέριο σε δεδομένο pH. Στην περίπτωση αποικοδόμησης αζωτούχων στερεών αποβλήτων στην αλκαλικότητα συμβάλλει και η απελευθέρωση των αμινομάδων (-NH₂) (Gerardi 2003).

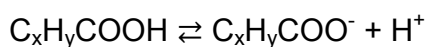
1.4.3 C/N (άνθρακας/άζωτο) αναλογία

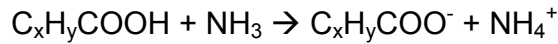
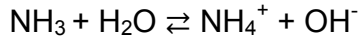
Η απόδοση της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την αναλογία άνθρακα προς άζωτο (C/N). Η βέλτιστη αναλογία C/N στην αναερόβια χώνευση συμβάλλει στη σταθερότητα του αντιδραστήρα και καλύπτει τις θρεπτικές απαιτήσεις των μικροοργανισμών. Έχει βρεθεί ότι η άριστη σχέση άνθρακα-αζώτου κυμαίνεται στην περιοχή 20 έως 30 και εξαρτάται από τη φύση της τροφοδοσίας και της σύστασης του μικροβιακού πληθυσμού (Zhang, Su et al. 2014).

1.4.4 Αμμωνία

Η αμμωνία σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της βιοαποικοδόμησης των πρωτεϊνών ή άλλων οργανικών συστατικών πλούσιων σε άζωτο και κυρίως υπάρχει σε μορφή αμμωνιακού ιόντος (NH₄⁺) και ελεύθερης αμμωνίας (NH₃). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βασικό συστατικό για την ανάπτυξη των βακτηρίων, ενώ μπορεί να είναι τοξικό για τους μικροοργανισμούς σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Είναι επίσης γνωστό ότι η αμμωνία παίζει σημαντικό ρόλο στην αναλογία C/N, η οποία επηρεάζει την αναερόβια χώνευση (Zhang, Su et al. 2014).

Πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι η αμμωνία μπορεί να συμβάλει στην ρύθμιση του pH στο περιβάλλον του αντιδραστήρα, λόγω του ότι τα πτητικά λιπαρά οξέα που σχηματίζονται κατά την χώνευση μπορούν να εξουδετερωθούν από την αμμωνία, σύμφωνα με τις αντιδράσεις (Zhang, Su et al. 2014):





1.4.5 Μακρά λιπαρά οξέα (Long Chain Fatty Acids)

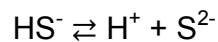
Η ευστάθεια της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης επηρεάζεται από την συγκέντρωση των ενδιάμεσων προϊόντων όπως είναι τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFA). Τα VFA είναι ενδιάμεσες ενώσεις (οξικά, προπιονικά, βουτυρικά, γαλακτικά άλατα), που παράγονται κατά τη διάρκεια της οξικογένεσης, με μια αλυσίδα άνθρακα από έξι ή λιγότερα άτομα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, αστάθεια στη διεργασία θα οδηγήσει στη συσσώρευση VFA μέσα στον χωνευτήρα, και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε πτώση της τιμής του pH. Η συσσώρευση VFA, εντούτοις, δεν εκφράζεται πάντοτε ως πτώση του pH, λόγω της ικανότητας ανάσχεσης μερικών τύπων βιομάζας. Π.χ. τα ζωικά περιττώματα έχουν ένα πλεόνασμα αλκαλικότητας, το οποίο σημαίνει ότι η συσσώρευση VFA πρέπει να υπερβεί ένα ορισμένο επίπεδο προτού να μπορέσει να ανιχνευθεί λόγω της σημαντικής μείωσης της τιμής του pH. Σε ένα τέτοιο σημείο, η συγκέντρωση οξέων στο χωνευτήρα θα είναι τόσο υψηλή ώστε η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης θα έχει ήδη εμποδιστεί σοβαρά (Σιούλας Κωνσταντίνος 2009).

Η πρακτική εμπειρία δείχνει ότι δύο διαφορετικοί χωνευτήρες μπορεί να συμπεριφέρονται τελείως διαφορετικά ως προς την ίδια συγκέντρωση VFA, με την έννοια ότι η συγκεκριμένη συγκέντρωση VFA μπορεί να είναι βέλτιστη για μία δεξαμενή χώνευσης, αλλά ανασταλτική για μία άλλη. Μια από τις πιθανές εξηγήσεις είναι το γεγονός ότι η σύνθεση των πληθυσμών μικροοργανισμών ποικίλλει από χωνευτήρα σε χωνευτήρα. Για τον λόγο αυτό, όπως και στην περίπτωση του pH, η συγκέντρωση των VFA δεν μπορεί να προταθεί ως μια αυτόνομη παράμετρος ελέγχου της διεργασίας (Σιούλας Κωνσταντίνος 2009).

1.4.6 Υδρόθειο, θειούχα και θειικά ανιόντα

Το υδρόθειο (H_2S) και γενικότερα τα θειούχα ανιόντα (HS^- , S^{2-}) είναι από τους πιο ισχυρούς παρεμποδιστές της αναερόβιας χώνευσης. Το υδρόθειο είναι τοξικό για τα μεθανογόνα βακτήρια όταν η συγκέντρωσή του είναι μεγαλύτερη από 150-200 mg/L, ενώ σε αντίθεση τα οξεογόνα βακτήρια είναι λιγότερο ευαίσθητα στο υδρόθειο σε

σχέση με τα μεθανογόνα. Η τοξικότητα του υδρόθειου εξαρτάται από το pH, όπως φαίνεται και από τις εξισώσεις ισορροπίας:



Επίσης τα μεθανογόνα βακτήρια που χρησιμοποιούν το υδρογόνο (H_2) είναι περισσότερο ευαίσθητα από τα μεθανογόνα βακτήρια που αποικοδομούν το οξικό οξύ (Gerardi 2003).

1.4.7 Μεταλλικά στοιχεία

Κατά την ανάπτυξη των αναερόβιων βακτηρίων κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, εκτός από τα κύρια θρεπτικά στοιχεία (C, H, O, N), απαιτούνται επίσης μεταλλικά στοιχεία συμπεριλαμβανομένων των Na, K, Mg, Ca και Al και βαρέων μεταλλικών στοιχείων όπως, Cr, Co, Cu, Zn και Ni. Ορισμένα από τα μεταλλικά αυτά ιόντα παίζουν σημαντικό ρόλο στη σύνθεση των ενζύμων των μεθανογόνων βακτηρίων. Ωστόσο, αναστολή ή πλήρη αδρανοποίηση μπορεί να λάβει χώρα στις περιπτώσεις υψηλών συγκεντρώσεων τόσο των ελαφρών όσο και των βαρέων μετάλλων (Zhang, Su et al. 2014).

1.5 Αντιδραστήρες

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες για την αποτελεσματικότερη λειτουργία της αναερόβιας διεργασίας ενός αποβλήτου είναι και η επιλογή της καταλληλότερης διάταξης ή του βιοαντιδραστήρα, που θα χρησιμοποιηθεί για τη χώνευση αυτού (Κάλφας 2007). Η επιλογή του συστήματος εξαρτάται σε κάθε περίπτωση από τους οικονομικούς παράγοντες αλλά κυρίως από τα χαρακτηριστικά του διαθέσιμου προς χώνευση υλικού (οργανικό φορτίο, συγκέντρωση στερεών, πιθανή παρουσία τοξικών ουσιών).

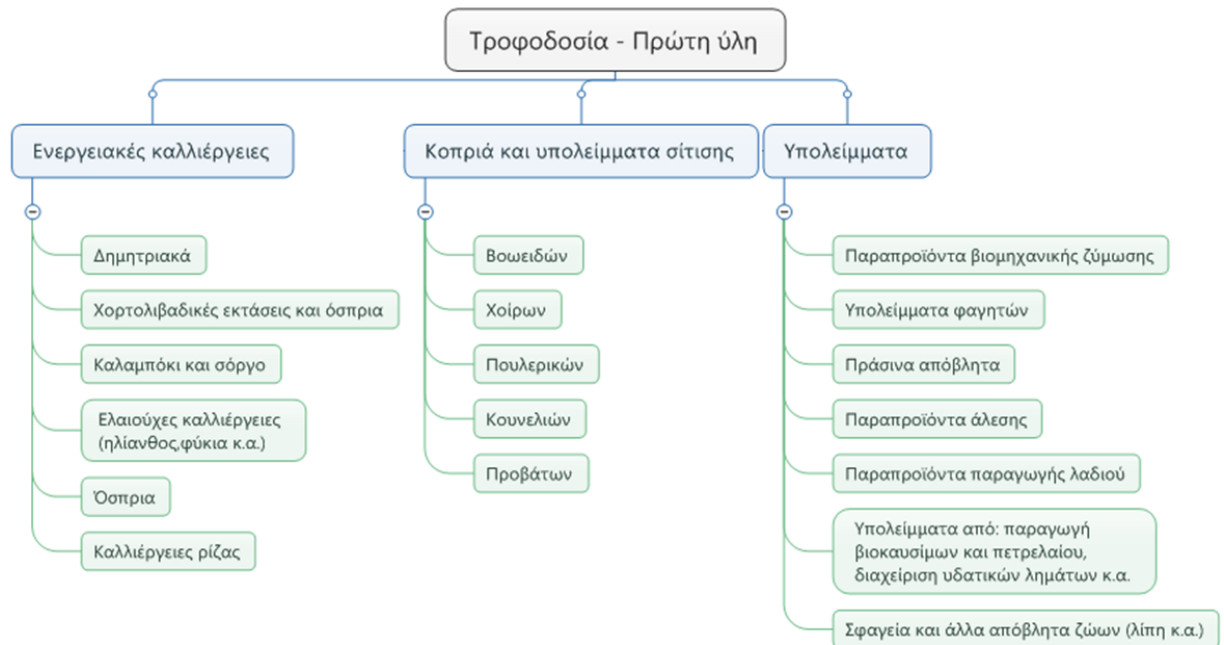
Διακρίνουμε τρεις κατηγορίες συστημάτων αναερόβιας χώνευσης:

- Συστήματα που η λειτουργία τους βασίζεται στην ανάπτυξη αιωρούμενων μικροοργανισμών σε υγρό μέσο (συμβατική αναερόβια χώνευση)
 - Διαλείποντος έργου (*batch*)
 - Ημιδιαλείποντος έργου (*semibatch*)
 - Συνεχούς λειτουργίας (*Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR*)
- Συστήματα, στα οποία οι μικροοργανισμοί προσκολλώνται σε κάποιο στερεό πληρωτικό υλικό (ταχύρρυθμη αναερόβια χώνευση)
- Συστήματα που είναι συνδυασμός των δύο προηγούμενων ή που λειτουργούν έτσι, ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός κοκκώδους λάσπης στο εσωτερικό τους (υβριδικοί αναερόβιοι χωνευτήρες)

1.5.1 Τροφοδοσία

Η ανεξέλεγκτη εκκένωση τεράστιων ποσοτήτων απορριμμάτων τροφίμων προκαλεί σοβαρή περιβαλλοντική επιβάρυνση σε πολλές χώρες. Μαζί με άλλους πιθανούς τρόπους αντιμετώπισης, η αναερόβια χώνευση των απορριμμάτων τροφίμων σε βιοαέριο, είναι μία αποδεδειγμένη και αποτελεσματική λύση για την επεξεργασία των απορριμμάτων τροφίμων. Εξαιτίας των διαφορετικών τροφικών συνηθειών, η σύνθεση των απορριμμάτων τροφίμων διαφέρει, καθώς περιέχουν κρέας, αυγά, λαχανικά, ρύζι και άλλα βασικά συστατικά. Σήμερα, η αναερόβια χώνευση των απορριμμάτων τροφίμων έχει γίνει ένας τομέας εντατικής έρευνας, αφού η οργανική ύλη στα απορρίμματα τροφίμων ταιριάζει για την αναερόβια μικροβιακή ανάπτυξη

(Zhang, Su et al. 2014). Στη συνέχεια φαίνονται αναλυτικά οι κατηγορίες και υποκατηγορίες της τροφοδοσίας στους αναερόβιους χωνευτές:



Σχήμα 1.2. Δυναμικά υποστρώματα παραγωγής βιοαερίου σε αναερόβιους χωνευτές.

Τα υποστρώματα της αναερόβιας χώνευσης μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με διάφορα κριτήρια: την προέλευσή τους, την ξηρή ουσία, την δυναμικότητα παραγωγής μεθανίου κλπ. Η επιλογή του τύπου και της ποσότητας της πρώτης ύλης για το μίγμα του υποστρώματος της αναερόβιας χώνευσης εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε ξηρή ουσία καθώς επίσης και από την περιεκτικότητα σε σάκχαρα, λιπίδια και πρωτεΐνες. Παρακάτω παρουσιάζεται μια επισκόπηση των χαρακτηριστικών ορισμένων πρώτων υλών κατάλληλων για αναερόβια χώνευση (Σιούλας Κωνσταντίνος 2009).

Πίνακας 1.2. Τα χαρακτηριστικά μερικών τύπων κατάλληλων για χώνευση πρώτων υλών.
(Σιούλας Κωνσταντίνος 2009)

Τύπος πρώτης ύλης	Οργανικό περιεχόμενο	Αναλογία C/N	Ξηρή ουσία %	VS % της ξηρής ουσίας	Παραγωγή βιοαερίου m ³ *kg ⁻¹ VS	Ανεπιθύμητα συστατικά	Άλλες ανεπιθύμητες χημικές ενώσεις
Πολτός χοίρων	Υδατάνθρακες Πρωτεΐνες Λιπίδια	3-10	3-8	70-80	0,25-0,50	Ξέσματα ξύλου, σκληρές τρίχες, νερό, άμμος, σκονιά, άχυρο	Αντιβιοτικά, απολυμαντικά
Πολτός βοοειδών	Υδατάνθρακες Πρωτεΐνες Λιπίδια	6-20	5-12	80	0,20-0,30	Σκληρές τρίχες, χύμα, νερό, άχυρα, ξύλα	Αντιβιοτικά, απολυμαντικά, NH ₄ ⁺
Πολτός πουλερικών	Υδατάνθρακες Πρωτεΐνες Λιπίδια	3-10	10-30	80	0,35-0,60	Αμμοχάλικο, άμμος, φτερά	Αντιβιοτικά, απολυμαντικά, NH ₄ ⁺
Περιεχόμενα στομαχιών, εντέρων	Υδατάνθρακες Πρωτεΐνες Λιπίδια	3-5	15	80	0,40-0,68	Ζωικοί ιστοί	Αντιβιοτικά, απολυμαντικά
Τυρόγαλο	75-80% λακτόζη 20-25% πρωτεΐνες		8-12	90	0,35-0,80	Ακαθαρσίες μεταφοράς	
Συμπυκνωμένος ορός γάλακτος	75-80% λακτόζη 20-25% πρωτεΐνες		2-25	90	0,80-0,95	Ακαθαρσίες μεταφοράς	
Λάσπη επίπλευσης	65-70% πρωτεΐνες 30-35% λιπίδια					Ζωικοί ιστοί	Βαριά μέταλλα, απολυμαντικά, οργανικοί ρύποι
Αποπλύματα της ζύμωσης	Υδατάνθρακες	4-10	1-5	80-95	0,35-0,78	Τα μη διασπώμενα υπολείμματα φρούτων	
Άχυρο	Υδατάνθρακες Λιπίδια	80-100	70-90	80-90	0,15-0,35	Άμμος, αμμοχάλικο	
Απόβλητα κήπων		100-150	60-70	90	0,20-0,50	Χύμα, κυτταρινικά συστατικά	Φυτοφάρμακα
Χλόη		12-25	20-25	90	0,55	Αμμοχάλικο	Φυτοφάρμακα
Σωρός Χλόης		10-25	15-25	90	0,56	Αμμοχάλικο	
Απόβλητα φρούτων		35	15-20	75	0,25-0,50		
Ιχθυέλαια	3-50% λιπίδια						
Έλαια σόγιας/μαργαρίνη	90% φυτικά έλαια						
Αλκοόλ	40% αλκοόλ						
Υπολείμματα τροφίμων			10	80	0,50-0,60	Κόκαλα πλαστικό	Απολυμαντικά
Οργανικά οικιακά απόβλητα						Πλαστικό, μέταλλο, πέτρες, ξύλο, γυαλί	Βαριά μέταλλα, οργανικοί ρύποι
Λυματολάσπη							Βαριά μέταλλα, οργανικοί ρύποι

1.6 Μέταλλα

Τα μεταλλικά ιχνοστοιχεία έχουν κρίσιμο ρόλο κατά την μικροβιακή παραγωγή του μεθανίου στην αναερόβια χώνευση (Linville, Shen et al. 2016). Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των στερεών οργανικών αποβλήτων, εξαιτίας της διαφορετικής τους σύστασης. Αυτό σημαίνει ότι ορισμένα οργανικά απόβλητα θεωρούνται ακατάλληλα για αναερόβια επεξεργασία, λόγω του ότι έχουν έλλειψη σε απαραίτητα μεταλλικά ιχνοστοιχεία (Thanh, Ketheesan et al. 2016).

Εκτός από τα βασικά στοιχεία, όπως C (άνθρακας), H (υδρογόνο), N (άζωτο), P (φώσφορος) και S (θείο), οι μικροοργανισμοί εξαρτώνται επίσης από την περιεκτικότητα των μεταλλικών ιχνοστοιχείων για να επιβιώσουν και να εκτελέσουν διάφορους κυτταρικούς μετασχηματισμούς. Έτσι, είναι σημαντικό να έχουμε ένα αναερόβιο σύστημα χώνευσης με επαρκή επίπεδα μεταλλικών ιχνοστοιχείων για να διασφαλίσουμε την άριστη και σταθερή απόδοση.

1.6.1 Περιεκτικότητα των μεταλλικών ιχνοστοιχείων στους μικροοργανισμούς της αναερόβιας χώνευσης

Τα μεταλλικά θρεπτικά συστατικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σύμφωνα με τη συγκέντρωσή τους στα κύτταρα. Η συγκέντρωση των μετάλλων στα κύτταρα είναι από 10^{-7} M έως 10^{-3} M για τα σημαντικά κατιόντα (K, Mg, Ca) και από 10^{-6} M έως 10^{-15} M για τα μικροθρεπτικά συστατικά (Mn, Fe, Co, Cu, Mo, Ni, Se, W). Η περιεκτικότητα των μεθανογόνων βακτηρίων στα μεταλλικά ιχνοστοιχεία μπορεί να συνοψιστεί με την ακόλουθη σειρά: $Fe \gg Zn > Ni > Cu \approx Co \approx Mo > Mn$. Το συμπέρασμα αυτό υποδεικνύει ότι τα μεταλλικά ιχνοστοιχεία παίζουν σημαντικό ρόλο ως δομικά στοιχεία των μεθανογόνων βακτηρίων (Choong, Norli et al. 2016).

1.6.2 Σημασία ιχνοστοιχείων μετάλλων στην αναερόβια χώνευση

Η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης ήταν λιγότερη κατανοητή στο παρελθόν, και η έλλειψη της γνώσης αυτής μπορούσε να οδηγήσει σε χαμηλές αποδόσεις ή αστοχία των αναερόβιων χωνευτών (Thanh, Ketheesan et al. 2016). Συνεπώς, είναι απαραίτητη η κατανόηση της σημασίας των μεταλλικών ιχνοστοιχείων για την ομαλή λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης,

γεγονός που μας οδηγεί σήμερα στον εμπλουτισμό των συστημάτων αυτών με τα απαραίτητα ιχνοστοιχεία.

Τα ιχνοστοιχεία μετάλλων είναι ουσιώδη συστατικά και η πρόσθεσή τους σε αναερόβιους αντιδραστήρες έχει αποδειχθεί ότι ενισχύει και σταθεροποιεί την παραγωγή βιοαερίου. Όσον αφορά τη στρατηγική δόσολογίας, τα ιχνοστοιχεία μετάλλων μπορούν να προστεθούν με συνεχή ροή ή με ασυνεχή ροή στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα. Τα ιχνοστοιχεία μετάλλων προστίθενται είτε μεμονωμένα στους αναερόβιους χωνευτές είτε σε συνδυασμούς ιχνοστοιχείων βελτιώνοντας την απόδοση της αναερόβιας χώνευσης (Linville, Shen et al. 2016).

Τα σημαντικότερα μεταλλικά ιχνοστοιχεία στην αναερόβια χώνευση είναι μέταλλα μεταπτώσεως, όπως τα Fe, Ni και Co, που οι επιδράσεις τους έχουν μελετηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία (Thanh, Ketheesan et al. 2016). Άλλα μεταλλικά ιχνοστοιχεία όπως Se, Mo και W είναι ζωτικής σημασίας θρεπτικά συστατικά για τους μικροοργανισμούς και η προσθήκη τους στο αναερόβιο σύστημα σταθεροποιεί και βελτιώνει τη διεργασία παραγωγής βιοαερίου (Linville, Shen et al. 2016). Έρευνες επιβεβαίωσαν ότι η προσθήκη των στοιχείων Fe, Co, Mo και Ni βελτίωσαν σημαντικά στη σταθερότητα της αναερόβιας χώνευσης αποβλήτων τροφίμων (Zhang and Jahng 2012). Σύμφωνα με άλλη έρευνα παρατηρήθηκε αύξηση κατά 45 έως 65% της απόδοσης του μεθανίου με την προσθήκη ιχνοστοιχείων μετάλλων (Co, Mo, Ni, Se και W) σε αναερόβιο χωνευτή αποβλήτων τροφίμων (Facchin, Cavinato et al. 2013).

1.6.3 Βιοδιαθεσιμότητα των μεταλλικών ιχνοστοιχείων

Η βιοδιαθεσιμότητα των μεταλλικών ιχνοστοιχείων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα (π.χ. pH, θερμοκρασία) και οι φυσικοχημικές διεργασίες (π.χ. καθίζηση) (Gustavsson, Shakeri Yekta et al. 2013). Αξίζει να σημειωθεί ότι σημαντικές συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων δεν είναι άμεσα βιοδιαθέσιμες, επειδή χημικές και βιοχημικές αντιδράσεις, όπως η καθίζηση με ανιόντα θείου (S^{2-}) δεσμεύουν τα ιχνοστοιχεία αυτά (Zhang, Zhang et al. 2015).

1.6.4 Σίδηρος (Fe)

Ανάμεσα στα διάφορα μεταλλικά ιχνοστοιχεία, ο σίδηρος (Fe) είναι το στοιχείο εκείνο με τη μεγαλύτερη χρήση στους αναερόβιους χωνευτές και έχει μελετηθεί περισσότερο για την επίδρασή του στην αναερόβια διεργασία (Choong, Norli et al. 2016). Η σημασία του σιδήρου εξαρτάται από τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητές του και τη συμμετοχή του στον ενεργειακό μεταβολισμό των κυττάρων. Ο σίδηρος χρησιμοποιείται στο σύστημα μεταφοράς ηλεκτρονίων των μεθανογόνων βακτηρίων για τη μετατροπή του CO₂ σε CH₄, και λειτουργεί ως δότης αλλά και ως δέκτης ηλεκτρονίων. Επιπρόσθετα ελέγχει τη συγκέντρωση των θειούχων ιόντων, καθώς προστίθεται στους αναερόβιους χωνευτές για να καθιζάνει το σχηματιζόμενο υδρόθειο (Thanh, Ketheesan et al. 2016).

Σε εκτενή έρευνα παρουσιάστηκε η άμεση προσθήκη τρισθενούς σιδήρου Fe (III) σε σύστημα χώνευσης ιλύος για να αφαιρέσει τα παραπροϊόντα που προκαλούσαν οσμές όπου παρατηρήθηκε ότι το διαβρωτικό υδρόθειο (H₂S) μειώθηκε περισσότερο από 65% (Park and Novak 2013). Η μείωση της συγκέντρωσης του υδροθείου (H₂S) που παράγεται από τη δράση των θειοαναγωγικών βακτηρίων, οφείλεται στο σχηματισμό θειούχου σιδήρου (FeS). Ο σχηματισμός θειούχου σιδήρου (FeS) ελέγχει επίσης τη διαλυτότητα άλλων μεταλλικών ιχνοστοιχείων, όπως του νικελίου (Ni) και του κοβαλτίου (Co) (Gustavsson, Yekta et al. 2013).

Σε άλλη έρευνα όπου χρησιμοποιήθηκε σίδηρος σε συγκέντρωση 1000 mg/L, προκλήθηκε τοξικότητα στα μεθανογόνα βακτήρια, ενώ στα επίπεδα των 100 mg/L η απόδοση του βιοαντιδραστήρα σε παραγωγή βιοαερίου αυξήθηκε κατά 11,3% (Zhang, Zhang et al. 2015).

1.6.5 Νικέλιο (Ni)

Η σημασία του νικελίου στην αναερόβια χώνευση έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές (Diekert, Konheiser et al. 1981, Gonzalez-Gil, Kleerebezem et al. 1999, Jansen, Gonzalez-Gil et al. 2007, Gustavsson, Shakeri Yekta et al. 2013, Choong, Norli et al. 2016). Το νικέλιο χρησιμοποιείται από τα μεθανογόνα βακτήρια για τη σύνθεση των ενζυμικών συστημάτων που συμμετέχουν στην παραγωγή του

μεθανίου. Σε σχέση με την απόδοση της διεργασίας, η παρουσία του νικελίου αυξάνει το ρυθμό βιοαποικοδόμησης του οξικού οξέος. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η προσθήκη 0,5 μM νικελίου σε αντιδραστήρα χώνευσης αποβλήτων που περιέχουν μεθανόλη, μείωσε τη συσσώρευση των πτητικών λιπαρών οξέων με αποτέλεσμα να επιτευχθεί αποικοδόμηση της μεθανόλης σε ποσοστό πάνω από 99% (Fermoso, Collins et al. 2008).

Σύμφωνα με την έρευνα (Zhang, Zhang et al. 2015) η προσθήκη νικελίου σε συγκέντρωση 50 mg/L προκάλεσε τοξικότητα στο υπό μελέτη σύστημα, ενώ σε συγκέντρωση 5 mg/L προκάλεσε αύξηση στην παραγωγή του βιοαερίου κατά 14,0%.

Η προσθήκη νικελίου αποδείχθηκε ευνοϊκή και σε άλλη μελέτη, όπου η προσθήκη 0,1 mg/L νικελίου είχε σαν αποτέλεσμα την παραγωγή 0,167 L CH₄/g VS σε αντίθεση με τα 0,131 L CH₄/g VS του πρότυπου αντιδραστήρα όπου δε χρησιμοποιήθηκε νικέλιο, μία αύξηση δηλαδή κατά 27,48% (Evranos and Demirel 2015).

1.6.6 Κοβάλτιο (Co)

Το κοβάλτιο είναι ένα από τα μεταλλικά ιχνοστοιχεία απαιτείται επίσης για το μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Η απαίτηση του κοβαλτίου στους αναερόβιους χωνευτές είναι σημαντική, καθώς αποτελεί βασικό συστατικό για τη σύνθεση και λειτουργία των ενζυμικών συστημάτων των αναερόβιων μικροοργανισμών (Bhattacharya, Uberoi et al. 1995). Το κοβάλτιο αποτελεί δομικό στοιχείο της βιταμίνης B₁₂ και βρίσκεται επίσης στα ένζυμα που διασπούν τις πρωτεΐνες και τους εστερικούς δεσμούς. Είναι επίσης γνωστό ότι συμμετέχει στο σχηματισμό της μεθυλοκοβαλαμίνης (methylcobalamin), ενζύμου που καταλύει την παραγωγή μεθανίου (Bhattacharya, Uberoi et al. 1995). Τα επίπεδα συγκέντρωσης του κοβαλτίου που συνήθως χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία είναι της τάξης του 0,1 mg/L, ενώ έχει βρεθεί συνεργιστική δράση μεταξύ κοβαλτίου και νικελίου που αποτυπώνεται σε αυξημένα επίπεδα παραγωγής βιοαερίου (Bhattacharya, Uberoi et al. 1995).

Στη μελέτη των (Jarvis, Nordberg et al. 1997) βρέθηκε ότι συγκέντρωση 0,02 mg/L κοβαλτίου ήταν απαιτούμενη για να διατηρηθεί σταθερή η απόδοση της αναερόβιας

χώνευσης αγροτικών παραπροϊόντων. Το κοβάλτιο συγκαταλέγεται στα κρίσιμα στοιχεία όσον αφορά τη διατήρηση του συστήματος σε μία σταθερότητα, ενώ παράλληλα επιτρέπει υψηλή οργανική φόρτιση.

Κατά την έρευνα των (Zhang, Zhang et al. 2015) μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης μεταλλικών ιχνοστοιχείων ένα εκ των οποίων ήταν το κοβάλτιο. Η έρευνα έδειξε ότι προσθήκη 1 mg/L κοβαλτίου αύξησε κατά 12,4% την απόδοση παραγωγής βιοαερίου σε σχέση με τον αντιδραστήρα όπου δεν έγινε προσθήκη μεταλλικών ιχνοστοιχείων.

Σε άλλη έρευνα παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση παραγωγής μεθανίου ύστερα από την προσθήκη κοβαλτίου. Συγκεκριμένα η προσθήκη 0,1 mg/L κοβαλτίου είχε σαν αποτέλεσμα την παραγωγή 0,245 L CH₄/g VS έναντι των 0,177 L CH₄/g VS του πρότυπου αντιδραστήρα χωρίς προσθήκες μεταλλικών ιχνοστοιχείων, δηλαδή παρατηρήθηκε αύξηση κατά 38,4% (Evrinos and Demirel 2015). Αντίστοιχα η άριστη συγκέντρωση κοβαλτίου για την ανάπτυξη μεθανογόνων βακτηρίων που τρέφονται με μεθανόλη εκτιμήθηκε σε 0,05 mg/L (Florencio, Field et al. 1994).

Αντίθετα, έχει αναφερθεί ότι η συγκέντρωση 70 mg/L ελεύθερου κοβαλτίου και η συγκέντρωση 280 mg/L συνολικού διαλυτού κοβαλτίου, αναχαιτίζουν πλήρως τη διεργασία της μεθανογένεσης (Choong, Norli et al. 2016).

1.7 Το λογισμικό προσομοίωσης Aquasim

Η ιδέα της υλοποίησης του λογισμικού AQUASIM, προήλθε από την ομάδα ερευνητών του Ομοσπονδιακού Ελβετικού Ινστιτούτου Περιβαλλοντικών Μελετών και Τεχνολογίας (Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Dubendorf, Switzerland), με επικεφαλής τον ερευνητή Peter Reichert. Στην προσπάθεια αυτή συμμετείχαν πολλοί ερευνητές, με σημαντικότερη συνεισφορά των Oskar Wanneg και Jurg Ruchti. Η ανάγκη ανάπτυξης ενός εργαλείου όπως το AQUASIM προήλθε από τη διαπίστωση ότι μέχρι τη στιγμή εκείνη έλειπε ένα υπολογιστικό περιβάλλον που θα μπορούσε να είναι περισσότερο ευέλικτο στην ανάλυση και εκτίμηση παραμέτρων και διεργασιών. Κορμό του προγράμματος AQUASIM αποτέλεσε το λογισμικό BIOSIM το οποίο ήταν εξειδικευμένο στην προσομοίωση συστημάτων ακινητοποιημένης βιομάζας. Έτσι το AQUASIM στην παρούσα του μορφή παρέχει τη λειτουργικότητα του BIOSIM ως μια ειδική υποπερίπτωση.

Το λογισμικό αρχικά απευθύνονταν για εσωτερική χρήση από τους ερευνητές του ινστιτούτου EAWAG, αλλά σήμερα είναι επίσης διαθέσιμο προς τρίτους, κυρίως προς την Πανεπιστημιακή κοινότητα, για εκπαιδευτικούς και ερευνητικούς σκοπούς έναντι αξίας περίπου 1.000 Ελβετικών φράγκων.

1.7.1 Ο στόχος του λογισμικού AQUASIM

Το πρόγραμμα Η/Υ AQUASIM σχεδιάστηκε με στόχο τη μελέτη και την προσομοίωση υδάτινων συστημάτων εργαστηριακής ή πιλοτικής κλίμακας, όπως επίσης και για τη μελέτη φυσικών συστημάτων. Ο σχεδιασμός του προγράμματος AQUASIM βασίστηκε στην ανάγκη υλοποίησης ενός προγράμματος γενικής επίλυσης και προσομοίωσης, τάξεων υδατικών συστημάτων που συναντώνται στις περιβαλλοντικές επιστήμες. Το λογισμικό είναι εξαιρετικά ευέλικτο στο να επιτρέπει στο χρήστη να προσδιορίσει τις μεταβλητές του συστήματός του, να καθορίσει διεργασίες μετασχηματισμού των συστατικών του συστήματος, να καθορίσει τα επιμέρους υποσυστήματα και τέλος να ορίσει τον τρόπο αλληλοσυσχέτισης των υποσυστημάτων αυτών, όπως αυτά δομούν το υπό μελέτη σύστημα. Το λογισμικό προσομοιάζει τη δυναμική συμπεριφορά του προς μελέτη συστήματος και επιτρέπει τον προσδιορισμό των βέλτιστων τιμών των

παραμέτρων του συστήματος που προσεγγίζουν καλύτερα ένα σύνολο πειραματικών δεδομένων.

1.7.2 Η υλοποίηση του λογισμικού AQUASIM

Από πλευράς υλοποίησης, το λογισμικό είναι αναπτυγμένο με τη γλώσσα προγραμματισμού C++ (object oriented programming), αν και ο κορμός του, BIOSIM ήταν γραμμένος σε γλώσσα FORTRAN. Η αρχική έκδοση του λογισμικού, έκδοση 1.0, αναπτύχθηκε κατά τη χρονική περίοδο 1991-1994. Η παρούσα έκδοση του προγράμματος 2.1, αναβαθμισμένη λειτουργικά και με γραφικό περιβάλλον, μπορεί να εγκατασταθεί στο λειτουργικό σύστημα Windows.

1.7.3 Οι λειτουργίες του λογισμικού AQUASIM

Το λογισμικό AQUASIM μπορεί να διεξάγει τις ακόλουθες λειτουργίες:

1. Προσομοίωση (Simulation)
2. Εκτίμηση παραμέτρων (Parameter Estimation)
3. Ανάλυση ταυτότητας παραμέτρων (Identifiability Analysis)
4. Ανάλυση αβεβαιότητας (Uncertainty Analysis)

Εξαιτίας των κοινών μαθηματικών τεχνικών που εφαρμόζονται στις τελευταίες δύο λειτουργίες αυτές συνδυάζονται συνήθως στη διαδικασία που ονομάζεται ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου (Sensitivity Analysis).

Η βασική λειτουργία του AQUASIM είναι να επιτρέπει στο χρήστη να διεξάγει προσομοιώσεις του υπό μελέτη συστήματος (Simulations). Με τη σύγκριση των υπολογιστικών αποτελεσμάτων με τα πειραματικά δεδομένα, αποκαλύπτεται κατά πόσο ορισμένες παραδοχές του προτύπου συμβιβάζονται με τα πειραματικά αποτελέσματα. Η ύπαρξη συστηματικών αποκλίσεων μεταξύ των υπολογιστικών και πειραματικών αποτελεσμάτων δείχνει ότι θα πρέπει να ληφθούν επίσης υπόψη πρόσθετες διεργασίες ή ότι θα πρέπει να τροποποιηθούν οι διεργασίες που έχουν συμπεριληφθεί στο πρότυπο. Το λογισμικό επιτρέπει στο χρήστη να προσθέσει ή να τροποποιήσει διεργασίες με απλό και εύχρηστο τρόπο.

Η δεύτερη βασική λειτουργία του AQUASIM είναι η εκτίμηση των παραμέτρων του προτύπου χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα (Parameter Estimation). Η λειτουργία αυτή επιτρέπει στο χρήστη να βελτιστοποιήσει τις τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιεί με σκοπό οι προβλέψεις του προτύπου να προσομοιάζουν ακριβέστερα τα πειραματικά δεδομένα.

Η δυνατότητα ανάλυσης ευαισθησίας του προτύπου (Sensitivity Analysis), είναι ακόμη μια από τις δυνατότητες του λογισμικού AQUASIM, ως προς ένα σύνολο προεπιλεγμένων μεταβλητών. Ο χρήστης δύναται να μελετήσει την επίδραση ενός συνόλου μεταβλητών στη δυναμική συμπεριφορά των παραμέτρων του προτύπου. Οι συναρτήσεις ευαισθησίας που υπολογίζονται, βοηθούν στην ταυτοποίηση της σημασίας των παραμέτρων του προτύπου. Επιπλέον οι παράγωγοι που υπολογίζονται κατά την ανάλυση ευαισθησίας επιτρέπουν στο χρήστη να εκτιμήσει την αβεβαιότητα στην οποιαδήποτε μεταβλητή σύμφωνα με τη γραμμική σχέση μετάδοσης των σφαλμάτων. Ο υπολογισμός της συνεισφοράς κάθε παραμέτρου στη συνολική αβεβαιότητα πρόβλεψης του προτύπου, βοηθά στην αναγνώριση των κύριων πηγών αβεβαιότητας (Uncertainty analysis).

1.7.4 Μορφοποίηση προτύπων με το λογισμικό AQUASIM

1.7.4.1 Γενικά

Στο λογισμικό AQUASIM το μαθηματικό πρότυπο που αναπτύσσει ο χρήστης αποτελείται από ένα σύστημα απλών ή/και μερικών διαφορικών εξισώσεων που συμπληρώνεται με αλγεβρικές εξισώσεις, οι οποίες περιγράφουν με ντετερμινιστικό τρόπο τη συμπεριφορά σημαντικών μεταβλητών του υπό μελέτη συστήματος. Οι μερικές διαφορικές εξισώσεις της ροής των ρευμάτων και της μεταφοράς των συστατικών επιλέγονται κατά την επιλογή των επιμέρους δομικών στοιχείων που αποτελούν το πρότυπο, τα οποία δύναται να συνδεθούν μεταξύ τους. Οι όροι παραγωγής ή κατανάλωσης που περιλαμβάνουν οι μερικές διαφορικές εξισώσεις δύναται να προσδιορισθούν πλήρως από το χρήστη. Ο καθορισμός διεργασιών (Processes), δομικών στοιχείων (Compartments) και συνδέσμων (Links), γίνεται με βάση τις μεταβλητές που έχουν ορισθεί για το σύστημα.

1.7.4.2 Μεταβλητές

Το βασικότερο υποσύστημα ενός προτύπου που δημιουργείται στο λογισμικό AQUASIM είναι οι μεταβλητές (Variables). Οι μεταβλητές είναι αντικείμενα που χαρακτηρίζονται από την ιδιότητα να λαμβάνουν αριθμητικές τιμές. Οι τιμές αυτές δύνανται να εξαρτώνται από τις τιμές άλλων μεταβλητών. Το λογισμικό χρησιμοποιεί έξι τύπους μεταβλητών:

1. Μεταβλητές Κατάστασης (State Variables), που χρησιμοποιούνται στο να περιγράψουν τις ιδιότητες των υδάτινων ρευμάτων που θα επιλυθούν από το πρότυπο. Αυτές συνήθως είναι συγκεντρώσεις ή άλλες ιδιότητες του συστήματος ανά μονάδα όγκου που θα πρέπει να προσδιοριστούν κατά την επίλυση του προτύπου σύμφωνα με τους μετασχηματισμούς και τα φαινόμενα μεταφοράς που έχει καθορίσει ο χρήστης.
2. Μεταβλητές Προγράμματος (Program Variables), οι οποίες περιλαμβάνουν μεταβλητές που χρησιμοποιεί το ίδιο το λογισμικό και που είναι διαθέσιμες για αξιοποίηση από το χρήστη. Αυτές συνήθως είναι ο χρόνος, οι χωρικές συντεταγμένες, οι εκροές από τις δομικές μονάδες κλπ.
3. Σταθερές Μεταβλητές (Constant Variables), οι οποίες λαμβάνουν σταθερές τιμές. Οι μεταβλητές αυτές δύνανται να χρησιμοποιηθούν για τη βέλτιστη προσαρμογή των παραμέτρων του προτύπου ή κατά τη διαδικασία της ανάλυσης ευαισθησίας.
4. Μεταβλητές Μεταβλητής Τιμής (Variable List Variables), οι οποίες είναι κατά κανόνα χρονομεταβλητές ή μεταβλητές οι τιμές των οποίων εξαρτώνται από τις τιμές άλλων μεταβλητών.
5. Υπολογιστικές Μεταβλητές (Formula Variables), οι τιμές των οποίων υπολογίζονται με μαθηματικές αλγεβρικές σχέσεις από άλλες μεταβλητές.
6. Μεταβλητές Ελέγχου (Probe Variables), που ενεργοποιούνται και υπολογίζονται κατά τη διάρκεια εκτέλεσης της προσομοίωσης και χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο ροής του λογισμικού κατά τα στάδια εκτέλεσης του κώδικα.

Ο καθορισμός των μεταβλητών στο λογισμικό AQUASIM είναι απαραίτητο να γίνει πριν καθοριστούν τα επόμενα επιμέρους υποσυστήματα του προτύπου δηλαδή οι διεργασίες, τα δομικά στοιχεία και οι σύνδεσμοι.

1.7.4.3 Διεργασίες

Το δεύτερο σημαντικό υποσύστημα ενός προτύπου που δημιουργείται στο λογισμικό AQUASIM είναι οι διεργασίες (Processes). Οι διεργασίες μετασχηματισμού ορίζονται ως ένα σύνολο κινητικών εκφράσεων, κάθε μία από τις οποίες περιγράφουν τη συνεισφορά της διεργασίας στη χρονική μεταβλητότητα της συγκέντρωσης ορισμένων συστατικών (Μεταβλητές κατάστασης). Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι των διεργασιών αυτών μπορεί να ποικίλουν μερικές τάξεις μεγέθους. Η επίδραση της παρουσίας τέτοιου εύρους χαρακτηριστικών χρόνων, έχει σαν αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των συστατικών που περιγράφονται από τις γρήγορες διεργασίες να συγκλίνουν πολύ πιο γρήγορα στις τιμές ισορροπίας με επακόλουθο η μεταβατική κατάσταση αυτών των μεταβλητών να μην είναι σημαντική στη συμπεριφορά των διεργασιών με αργούς χαρακτηριστικούς χρόνους. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι τιμές των συγκεντρώσεων που εξαρτώνται από γρήγορες διεργασίες επιλύονται από αλγεβρικές εξισώσεις ισορροπίας, αντικαθιστώντας τις διαφορετικές εξισώσεις με τις αντίστοιχες αλγεβρικές. Με το σκεπτικό αυτό οι διεργασίες διακρίνονται σε δύο τύπους:

1. Δυναμικές Διεργασίες (Dynamic Processes), που περιλαμβάνουν μετασχηματισμούς ή διεργασίες μεταφοράς, οι οποίες χαρακτηρίζονται από μια κοινή κινητική έκφραση (ρυθμός) και από επιμέρους στοιχειομετρικούς συντελεστές για κάθε μεταβλητή κατάσταση. Η χρονική εξέλιξη των μεταβλητών που επηρεάζονται από τις δυναμικές διεργασίες, προβλέπονται από την επίλυση διαφορικών εξισώσεων.
2. Διεργασίες Ισορροπίας (Equilibrium Processes), που περιλαμβάνουν δράσεις οι οποίες είναι τόσο γρήγορες, ώστε οι αντίστοιχες μεταβλητές να θεωρούνται ότι έχουν κάθε χρονική στιγμή τις τιμές ισορροπίας που τους αντιστοιχούν. Σε αυτές τις περιπτώσεις, επιλύεται ένα σύνολο αλγεβρικών εξισώσεων που προβλέπουν τις τιμές ισορροπίας για τις αντίστοιχες μεταβλητές κατάστασης.

Ο προσδιορισμός των δυναμικών βιοχημικών διεργασιών θα πρέπει να προσεχθεί ιδιαίτερα προκειμένου να αποτυπωθεί η αλληλεπίδραση των συστατικών του συστήματος. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται από το λογισμικό AQUASIM είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη για την τεχνική περιγραφή των διεργασιών σε βιοχημικά συστήματα και έγινε ιδιαίτερα δημοφιλής από την ομάδα εργασίας IAWQ, που δημιούργησε τα μαθηματικά πρότυπα για το σχεδιασμό και λειτουργία των μονάδων βιολογικών καθαρισμών υγρών αστικών αποβλήτων (Henze et al., 1986). Συνήθως οι χημικές ή βιολογικές διεργασίες μετασχηματίζουν πολλά συστατικά με σταθερές στοιχειομετρικές αναλογίες. Για το λόγο αυτό, είναι πλεονεκτικότερο να διαχωρίζεται ως κοινός παράγοντας ο ρυθμός της διεργασίας και να περιγράφεται η διεργασία με βάση αυτόν το ρυθμό και με τους κατάλληλους στοιχειομετρικούς συντελεστές μετασχηματισμού για κάθε συστατικό που σχετίζεται με αυτήν. Ο διαχωρισμός αυτός στον κοινό ρυθμό της διεργασίας και τον αντίστοιχο στοιχειομετρικό συντελεστή δεν είναι μοναδικός, γίνεται όμως αποκλειστικός όταν δοθεί σε κάποιον συντελεστή η τιμή της μονάδος. Στην περίπτωση αυτή η συνεισφορά της διεργασίας στη μεταβολή της συγκέντρωσης του συστατικού s_j περιγράφεται ως το άθροισμα του γινομένου του στοιχειομετρικού συντελεστή και των επιμέρους κοινών ρυθμών.

$$r_j = \sum_i v_{i,j} r_{p_i}$$

όπου r_j [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$] είναι ο συνολικός ρυθμός μετασχηματισμού του συστατικού s_j , $v_{i,j}$ [-] είναι ο στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού s_j στη διεργασία p_i και r_{p_i} [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$] είναι ο ρυθμός της διεργασίας p_i . Μία ξεκάθαρη απεικόνιση, των διεργασιών του προτύπου, δίδεται συμπληρώνοντας τον πίνακα των στοιχειομετρικών συντελεστών $v_{i,j}$, μαζί με τους ρυθμούς των διεργασιών.

1.7.4.4 Δομικά στοιχεία

Το τρίτο σημαντικό υποσύστημα ενός προτύπου που δημιουργείται στο λογισμικό AQUASIM είναι τα δομικά στοιχεία (Compartments). Αυτό το υποσύστημα εξυπηρετεί τη χωρική υποδιαίρεση του υπό μελέτη συστήματος. Οι ακόλουθοι τύποι δομικών στοιχείων μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παρούσα έκδοση του προγράμματος:

1. Δομικά στοιχεία πλήρους ανάμιξης (Mixed Reactor Compartments), που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν συστήματα που θεωρούνται πλήρως ομοιογενή, π.χ. αντιδραστήρες πλήρους ανάδευσης (CSTR), λίμνες δίχως στρωμάτωση κλπ.
2. Δομικά στοιχεία ακινητοποιημένης μικροβιακής βιομάζας (Biofilm Reactor Compartments), που χρησιμοποιούνται στην περιγραφή της ανάπτυξης και της δυναμικής συμπεριφοράς πληθυσμού μικροοργανισμών που αναπτύσσονται σε ακινητοποιημένη μορφή με σημαντική βαθμίδωση υποστρώματος κατά την κατεύθυνση ανάπτυξης του βιολογικού στρώματος.
3. Δομικά στοιχεία εμβολικής ροής με αξονική διασπορά (Advective – Diffusive Reactor Compartments), που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή π.χ. αντιδραστήρων εμβολικής ροής με αξονική διασπορά, ποταμών κλπ.
4. Δομικά στοιχεία με πληρωτικό υλικό π.χ. στήλες εδάφους (Saturated Soil Column Compartments), που χρησιμοποιούνται στην περιγραφή συστημάτων όπου το πληρωτικό υλικό δεσμεύει στους πόρους του τα χημικά είδη μέσω διεργασιών ρόφησης, ιοντοεναλλαγής κλπ.
5. Δομικά στοιχεία Ποταμών (River Section Compartments), για την περιγραφή της υδραυλικής συμπεριφοράς, των φαινομένων μεταφοράς και των διεργασιών μετασχηματισμού που λαμβάνουν χώρα σε ποτάμια.
6. Δομικά στοιχεία Λιμνών (Lake Compartments), για την περιγραφή της υδραυλικής συμπεριφοράς, των φαινομένων στρωμάτωσης, μεταφοράς μάζας και των διεργασιών μετασχηματισμού που λαμβάνουν χώρα σε λίμνες με οριζόντια ανάμειξη.

1.7.4.5 Σύνδεσμοι

Το τέταρτο σημαντικό υποσύστημα ενός προτύπου που δημιουργείται στο λογισμικό AQUASIM είναι οι σύνδεσμοι (Links). Οι σύνδεσμοι χρησιμοποιούνται στη σύνδεση των επιμέρους δομικών στοιχείων μεταξύ τους προκειμένου να δημιουργηθεί η επιθυμητή χωρική διαμόρφωση του υπό μελέτη συστήματος. Οι σύνδεσμοι διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

1. Σύνδεσμοι μαζικής μεταφοράς (Advective Links), που περιγράφουν τη μαζική μεταφορά των ρευστών ως ροές μάζας ή συστατικών και μπορούν να διακλαδιστούν ή αποτελέσουν κλάδους ανακυκλοφορίας.
2. Σύνδεσμοι μεταφοράς διάχυσης (Diffusive Links), που περιγράφουν τη μεταφορά συστατικών μέσω διεργασιών διάχυσης μέσω οριακών στρωμάτων ή μεμβρανών.

1.7.4.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του λογισμικού AQUASIM

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
✓ Απλό και εύχρηστο περιβάλλον ανάπτυξης και λειτουργίας του προτύπου	✘ Δεν παρουσιάζονται αποτελέσματα με γραφικό τρόπο κατά την εκτέλεση του προγράμματος σε πραγματικό χρόνο
✓ Μικρό μέγεθος εκτελέσιμου αρχείου	✘ Δυσκολία στην παρακολούθηση και τον έλεγχο στις τιμές των σταθερών μεταβλητών
✓ Χαμηλές απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχύ	✘ Περιορισμένες δυνατότητες απεικόνισης των αποτελεσμάτων
✓ Απλότητα στο χειρισμό των μεταβλητών	✘ Δύσκολη η ερμηνεία πιθανών σφαλμάτων κατά την εκτέλεση του κώδικα
✓ Άμεση αντικατάσταση των μεταβλητών στις διεργασίες	
✓ Συντακτικός έλεγχος ορθότητας στο σκέλος των διεργασιών σχετικά με τις παραμέτρους	
✓ Ταχύτητα στην εκτέλεση του προγράμματος (simulation)	

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Σταθερότητα του αλγορίθμου ✓ Δυνατότητα ανάλυσης ευαισθησίας για τις μεταβλητές ✓ Εκτίμηση των παραμέτρων με βάση αλγόριθμους αριστοποίησης ✓ Έξοδος των αποτελεσμάτων με τη μορφή αρχείων (κείμενα ή εικόνες) ✓ Υποστήριξη χρηστών (Support forum) ✓ Εκπαιδευτικά σεμινάρια 	

1.7.5 Η δημιουργία του μοντέλου ADM1 (Anaerobic digestion model No 1)

Το ADM1 (IWA Anaerobic Digestion Model No. 1) είναι το αποτέλεσμα εντατικής συνεργασίας ανάμεσα σε επιστήμονες ανά τον κόσμο, ειδικούς σε θέματα της αναερόβιας χώνευσης, όπως η ανάλυση της διεργασίας σε κάθε βήμα, η μοντελοποίηση και η προσομοίωσή της. Το 1997 γεννήθηκε η ιδέα της ανάπτυξης ενός γενικότερου μαθηματικού μοντέλου, το οποίο θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για δυναμικές προσομοιώσεις σε μία ποικιλία από αναερόβιες διεργασίες. Για αυτό το σκοπό ανατέθηκε σε μία ομάδα ερευνητών (International Water Association's Task Group for Mathematical Modeling of Anaerobic Digestion Processes) η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου με στόχο την περιγραφή της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης, το οποίο θα αποτελούσε ένα κοινό εργαλείο στη διεθνή επιστημονική κοινότητα (Κάλφας 2007). Το 2000 μπήκαν οι βάσεις για το ADM1. Έχοντας ως βάση τη διεθνή βιβλιογραφία και τα δημοφιλή μαθηματικά μοντέλα Activated Sludge Model (ASM), ανέπτυξαν τη δομή του μοντέλου ADM1 και προσπάθησαν να καθιερώσουν μία κοινή ονοματολογία για την αναερόβια χώνευση. Η τελική μορφή του μοντέλου

(IWA, 2002) παρουσιάστηκε τελικά στο 9^ο συνέδριο αναερόβιας χώνευσης του IAWQ, τον Σεπτέμβριο του 2001.

1.7.6 Η δομή του ADM1

Το μοντέλο ADM1 είναι ένα δομημένο μαθηματικό μοντέλο, το οποίο περιλαμβάνει όλα τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης (υδρόλυση, οξεογένεση, οξικογένεση και μεθανογένεση) που λαμβάνουν χώρα κατά τη μετατροπή των σύνθετων οργανικών υποστρωμάτων σε μεθάνιο διοξείδιο του άνθρακα και αδρανή προϊόντα.

Το μοντέλο ADM1 περιλαμβάνει τα εξής βήματα: διάσπαση, υδρόλυση, οξεογένεση, οξικογένεση και τέλος το βήμα της μεθανογένεσης. Η εξωκυτταρική διαλυτοποίηση περιλαμβάνει τη διάσπαση και την υδρόλυση, από τις οποίες η πρώτη είναι μεγάλο μη βιολογικό βήμα που μετατρέπει το σύνθετο, σωματιδιακό, οργανικό υπόστρωμα σε αδρανή, υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λίπη (Κάλφας 2007). Το δεύτερο βήμα είναι η ενζυμική υδρόλυση των υδατανθράκων, πρωτεϊνών και λιπιδίων σε μονοσακχαρίτες, αμινοξέα και λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους, αντίστοιχα. Η διάσπαση κυρίως συμπεριλήφθηκε στο μοντέλο για να περιγράψει την αποδόμηση του πολύπλοκου, σύνθετου, σωματιδιακού υλικού, ενώ τα βήματα της υδρόλυσης για να περιγράψουν με ακρίβεια την αποδόμηση των σχετικά πιο απλών υποστρωμάτων (όπως είναι η κυτταρίνη, το άμυλο και οι πρωτεΐνες). Όλα τα στάδια της διάσπασης και της υδρόλυσης περιγράφονται με κινητική πρώτης τάξεως.

Στο στάδιο της οξεογένεσης, οι μονοσακχαρίτες και τα αμινοξέα αποικοδομούνται από δυο ξεχωριστές ομάδες οξεογόνων μικροοργανισμών, παράγοντας πτητικά λιπαρά οξέα, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Επίσης, σε αυτό το στάδιο τα λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους οξειδώνονται αναερόβια προς οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Ακολούθως στο στάδιο της οξικογένεσης τα οργανικά οξέα με τη σειρά τους μετατρέπονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα από ομάδες οξικογόνων μικροοργανισμών που χρησιμοποιούν προπιονικό, βουτυρικό και βαλερικό (Κάλφας 2007).

Τέλος, στο στάδιο της μεθανογένεσης παράγεται μεθάνιο από τα οξικολυτικά μεθανογόνα βακτήρια (χρήστες οξικού), που καταναλώνουν οξικό οξύ και από μια

ειδική ομάδα μεθανογόνων βακτηρίων (χρήστες υδρογόνου), που καταναλώνουν υδρογόνο (Κάλφας 2007).

Για τις ενδοκυτταρικές βιοχημικές αντιδράσεις που περιγράφουν την κατανάλωση των υποστρωμάτων χρησιμοποιείται κινητική τύπου Monod, ενώ ο θάνατος της βιομάζας αναπαρίσταται με κινητική πρώτης τάξης. Το μοντέλο περιλαμβάνει και διάφορες παρεμποδιστικές λειτουργίες που συμπεριλαμβάνουν το pH (επηρεάζει όλες τις ομάδες μικροοργανισμών), το υδρογόνο (επηρεάζει τις οξικογόνες ομάδες) και την ελεύθερη αμμωνία (επηρεάζει τους ακετοκλαστικούς μεθανογόνους μικροοργανισμούς) (Κάλφας 2007).

Επιπρόσθετα, στο μοντέλο ADM1 χρησιμοποιείται:

1. Κινητική Monod διπλού περιορισμού, δηλαδή περιορισμού και από άνθρακα και από το ανόργανο άζωτο με σκοπό να αναδεικνύεται ο περιορισμός στην ανάπτυξη σε περίπτωση έλλειψης αζώτου.
2. Συναγωνιστική κατανάλωση του βουτυρικού και βαλερικού από μία ομάδα μικροοργανισμών που αποδομεί αυτές τις δύο ουσίες.

Το μοντέλο ADM1 εκτός από τις βιοχημικές διεργασίες, περιλαμβάνει και τις 2 από τις 2 κυριότερες φυσικοχημικές διεργασίες, που απαντώνται συχνότερα στα μαθηματικά μοντέλα της αναερόβιας χώνευσης. Έτσι, περιλαμβάνει τις αντιδράσεις ισορροπίας οξέος-βάσεως καθώς και τις ισορροπίες μεταξύ υγρής και αέριας φάσης, ενώ δεν περιλαμβάνεται καθόλου η καθίζηση των στερεών. Συνολικά στο μοντέλο υπάρχουν 32 μεταβλητές δυναμικής κατάστασης, 19 βιοχημικά κινητικές διεργασίες, 3 διεργασίες μεταφοράς υγρής-αέριας φάσης και 6 διαδικασίες ισορροπίας οξέος-βάσεως. Οι μεταβλητές δυναμικής κατάστασης περιγράφουν τη συμπεριφορά των διαλυτών και των σωματιδιακών συστατικών του συστήματος. Τα διαλυτά συστατικά είναι αυτά που μπορούν να περάσουν μέσα από τα κυτταρικά τοιχώματα των μικροοργανισμών (αναπαρίστανται με S), ενώ τα σωματιδιακά δε μπορούν να περάσουν (αναπαρίστανται με X). Επίσης, το μοντέλο διατηρεί ισοζύγιο φορτίου ανάμεσα στα ιοντικά είδη, συμπεριλαμβανομένων των ανόργανων κατιόντων και ανιόντων και των κατιόντων υδρογόνου (Κάλφας 2007).

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα μεγέθη που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο εκφράζονται σε μονάδες Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) και συγκεκριμένα σε $\text{kgCOD/m}^3 \equiv \text{gCOD/L}$. Τα συστατικά που δε μπορούν να εκφραστούν σε μονάδες COD, όπως είναι ο ανόργανος άνθρακας (με τις μορφές CO_2 και HCO_3^-) και το ανόργανο άζωτο (με τις μορφές NH_4^+ και NH_3), εκφράζονται σε μονάδες μοριακής συγκέντρωσης και συγκεκριμένα σε $\text{kmole m}^{-3} = \text{M}$ (Κάλφας 2007).

1.7.7 Εφαρμογές του ADM1

Οι σημαντικότερες εφαρμογές του μοντέλου ADM1 παρουσιάστηκαν στο συνέδριο του IWA στο Λίνγκπι (Lyngby) της Δανίας, το 2005, με αρκετά ενθαρρυντικά αποτελέσματα για τη χρησιμότητά του στη μοντελοποίηση της αναερόβιας διεργασίας (Κάλφας 2007). Κατά τη μελέτη του Parker, ο οποίος επέλεξε 5 δημοσιευμένες εργασίες του παρελθόντος και στα αποτελέσματα των οποίων έκανε εφαρμογή το μαθηματικό μοντέλο ADM1 (Parker 2005). Τα κυριότερα συμπεράσματα που κατέληξε ήταν τα εξής:

1. Το μοντέλο ADM1 αποδείχτηκε ένα χρήσιμο εργαλείο για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς αναερόβιων χωνευτών που επεξεργάζονται αστικά λύματα.
2. Για την εξαγωγή καλύτερων συμπερασμάτων απαιτείται λεπτομερής χαρακτηρισμός της τροφοδοσίας και του χωνευτή.
3. Το μοντέλο παρουσίασε την «αδυναμία» να προβλέπει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πτητικών λιπαρών οξέων απ' ότι συνέβαινε στην πραγματικότητα, για μικρούς χρόνους παραμονής στερεών.

2. Μαθηματική προσομοίωση

2.1 Εισαγωγή

Τις τελευταίες τρεις δεκαετίες, η επιστημονική κοινότητα έχει ενδιαφερθεί ιδιαίτερα στην αναβάθμιση των συστημάτων αναερόβιας χώνευσης καθώς η διεργασία αυτή μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω. Πολλοί ερευνητές παλαιότερα, αλλά κυρίως τα τελευταία χρόνια, έχουν επιχειρήσει να βελτιώσουν και να επιταχύνουν τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης σε εργαστηριακή κλίμακα. Τα αποτελέσματά τους είναι ενδιαφέροντα είτε για εφαρμογές σε πιλοτική ή βιομηχανική κλίμακα, είτε για τη μελέτη με σκοπό την περαιτέρω βελτίωση των εργαστηριακών δοκιμών, είτε για χρήσεις σε υπολογιστικά μοντέλα μελέτης της αναερόβιας χώνευσης.

Ειδικότερα μία από τις περιοχές που έχει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον είναι η μελέτη της προσθήκης μεταλλικών ιχνοστοιχείων στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης. Έχει μελετηθεί και μάλιστα αποδειχθεί ότι συγκεκριμένες ποσότητες μεταλλικών ιχνοστοιχείων ή/και συνδυασμός αυτών βελτιστοποιούν την απόδοση των αντιδραστήρων αναερόβιας χώνευσης. Επιπρόσθετα, υπάρχουν πολλοί παράγοντες, όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, που επηρεάζουν είτε θετικά είτε αρνητικά τη διεργασία. Σε ένα σύστημα, επομένως, τόσο περίπλοκο, η προσθήκη νέων συστατικών το καθιστά ακόμη πιο δύσκολο διαχειρίσιμο, διότι η αναερόβια χώνευση είναι μια διεργασία ευάλωτη σε αλλαγές εξαιτίας των μικροοργανισμών και των βιολογικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα.

2.2 Σκοπός της διπλωματικής εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι:

- Η προσθήκη των θειοαναγωγικών βακτηρίων στις κατηγορίες των μικροοργανισμών που περιλαμβάνει το μοντέλο ADM1.
- Η μοντελοποίηση των ανταγωνιστικών θειοαναγωγικών δράσεων από τα θειοαναγωγικά βακτήρια.
- Η εισαγωγή του θείου (S) ως βασικό χημικό συστατικό στις διάφορες μορφές του (οργανικό θείο, θειικά ιόντα, θειούχα ιόντα) στο περιβάλλον του μοντέλου.
- Η εισαγωγή μεταλλικών ιχνοστοιχείων απαραίτητων για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών στη δομή του μοντέλου.
- Η μοντελοποίηση της επίδρασης των μετάλλων στην παραγωγή του βιοαερίου.
- Η μοντελοποίηση της αλληλεπίδρασης των μετάλλων με τα θειούχα ιόντα που παράγονται από τα θειοαναγωγικά βακτήρια.
- Άλλες προσθήκες και διορθώσεις κατά την εφαρμογή του πρότυπου μοντέλου ADM1 στο περιβάλλον AQUASIM.

Το πρόγραμμα AQUASIM και το μαθηματικό μοντέλο ADM1 αποτέλεσαν τη βάση για την υλοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

2.3 Προσθήκες και διορθώσεις του πρότυπου μοντέλου ADM1 στο περιβάλλον του AQUASIM

Η βασική έκδοση του μοντέλου ADM1 στο λογισμικό AQUASIM που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία ελήφθη από την ιστοσελίδα του International Water Association (IWA), από τη διεύθυνση: <http://www.iwawaterwiki.org/xwiki/bin/view/Articles/SoftwareDownloadAnaerobicDigestionModelNo1ADM1>. Η διεύθυνση αυτή ήταν ενεργή μέχρι τα τέλη του 2016. Σήμερα, η υλοποίηση του ADM1 στο περιβάλλον του λογισμικού AQUASIM δεν είναι άμεσα διαθέσιμη στο διαδίκτυο. Η υλοποίηση αυτή σε σχέση με τις βασικές αρχές του μοντέλου όπως παρουσιάζονται στη βασική περιγραφή του μοντέλου από τους (Batstone, Keller et al. 2002) εμφανίζει ορισμένες αβλεψίες οι οποίες διορθώθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Συγκεκριμένα, διορθώθηκε το ισοζύγιο του ανόργανου άνθρακα στις διεργασίες αποικοδόμησης του βουτυρικού, βαλερικού οξέος και των λιπαρών οξέων μέσω της προσθήκης του στοιχειομετρικού συντελεστή της μεταβλητής κατάστασης (state variable) S_{co2} (Πίνακας Α. 1).

Επιπρόσθετα η μεταβλητή κατάστασης (state variable) S_{h_ion} εισήχθη στη διεργασία (process) $dyn_acid_base_co2$, με τιμή -1 , η οποία αντιστοιχεί στο στοιχειομετρικό συντελεστή κατανάλωσης υδρογονοκατιόντων κατά την πρώτη διάσταση του ανθρακικού οξέος.

Επιπλέον έγινε αλλαγή στη μαθηματική σχέση (expression) των υπολογιστικών μεταβλητών KH_{co2} , KH_{H2} και KH_{CH4} , όπου διαγράφηκε το γινόμενο $R*T$ και μεταφέρθηκε στους συνδέσμους (links), στη μεταφορά αερίων (gas_trans).

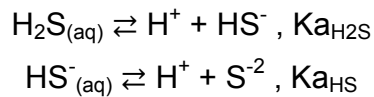
Ύστερα από τις παραπάνω αλλαγές στο μοντέλο ADM1, το αρχείο αποθηκεύτηκε ως $ADM1_corrected$ και με βάση αυτό το αρχείο πραγματοποιήθηκαν οι προσθήκες της ομάδας των θειοαναγωγικών βακτηρίων, των ενώσεων και των μορφών του θείου καθώς και των μεταλλικών ιχνοστοιχείων.

2.4 Εισαγωγή θείου (S) στις διάφορες μορφές του

Σε πρώτη φάση εισήχθησαν οι σταθερές μεταβλητές των ενώσεων του θείου (S), συγκεκριμένα των χημικών ενώσεων H_2S , HS^- , S^{2-} , SO_4^{2-} και το θείο σε οργανική μορφή Org_S (Πίνακας Α. 2).

Στη συνέχεια, δημιουργήθηκαν υπολογιστικές μεταβλητές (formula variables) για το συνολικό θείο ($H_2S + HS^- + S^{2-} + SO_4^{2-} + Org_S$), το συνολικό ανόργανο θείο ($H_2S + HS^- + S^{2-} + SO_4^{2-}$) και τις ανηγμένες μορφές του θείου ($H_2S + HS^- + S^{2-}$) Πίνακας Α. 3.

Η χημική ισορροπία του υδρόθειου στο νερό περιγράφεται με τις ακόλουθες αντιδράσεις διάστασης:



Οι σταθερές πρώτης και δεύτερης διάστασης του υδροθείου ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία (Dean 1999) (Πίνακας Α. 4, Πίνακας Α. 5). Ο Πίνακας Α. 6 παρουσιάζει τις σταθερές ενθαλπίας διάστασης του υδρόθειου. Ο Πίνακας Α. 7 παρουσιάζει την εξίσωση μεταβολής της τιμής της σταθεράς $K_{a_{H_2S}}$ σε σχέση με τη θερμοκρασία.

Σε σχέση με την κατανομή του υδροθείου μεταξύ υγρής και αέριας φάσης χρησιμοποιείται η εξίσωση του Henry

$$C = K_H * P$$

Όπου C η συγκέντρωση του αέριου συστατικού (H_2S) σε M, K_H η σταθερά του Henry (Πίνακας Α. 7) σε M/bar και P η μερική πίεση του αέριου συστατικού σε bar.

Στο μοντέλο δημιουργήθηκαν επίσης οι διεργασίες ισορροπίας της πρώτης και δεύτερης διάστασης του υδρόθειου όπως αυτές παρουσιάζονται στο παράρτημα (Πίνακας Α. 8). Ο Πίνακας Α. 9 παρουσιάζει επίσης τις μεταβλητές που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο σε σχέση με τη συγκέντρωση του οργανικού θείου και των θειικών ιόντων στην τροφοδοσία.

Η βιομάζα περιέχει θείο, το οποίο θα πρέπει να συμπεριληφθεί προκειμένου να κλείνει το ισοζύγιο μάζας του θείου. Για το λόγο αυτό η μεταβλητή κατάστασης με την ονομασία S_biom , σε μονάδες $\frac{kmol S}{kg COD}$ και τιμή 0,039/160 προστέθηκε στο μοντέλο

ADM1, η οποία εκφράζει την ποσότητα του θείου σε kmol θείου που περιέχεται ανά kg COD μικροβιακής βιομάζας. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Heijnen 1981) η προτεινόμενη αναλογία θείου στη βιομάζα αντιστοιχεί στον τύπο $CH_{1,87}N_{0,21}O_{0,42}S_{0,0078}$. Σύμφωνα με την αναλογία αυτή το θείο που αντιστοιχεί ανά ποσότητα COD βιομάζας εκτιμάται σε 0,039/160 kmol θείου/kg COD βιομάζας.

2.4.1 Θειοαναγωγικά βακτήρια

Η έλλειψη των θειοαναγωγικών βακτηρίων από το μοντέλο ADM1 αποτέλεσε ένα ακόμη έναυσμα για τη βελτίωσή του καθώς επηρεάζουν άμεσα την πορεία της αναερόβιας χώνευσης. Κύριοι λόγοι είναι ότι τα θειοαναγωγικά συνυπάρχουν στη μικροβιακή κοινότητα των αντιδραστήρων αναερόβιας χώνευσης, παράγουν θειούχα ή όξινα θειούχα και καταβυθίζουν τα διαλυτά μέταλλα.

Σε πρώτη φάση εισήχθησαν στο μοντέλο ADM1 του προγράμματος AQUASIM οι αντιδράσεις αναγωγής του θειικού οξέος προς παραγωγή υδρόθειου:

- Βουτυρικό οξύ οξύ: $C_3H_7COOH + 0,5H_2SO_4 \rightarrow 2CH_3COOH + 0,5H_2S$ (1)
- Προπιονικό οξύ: $C_2H_5COOH + 0,75H_2SO_4 \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + H_2O + 0,75H_2S$ (2)
- Οξικό οξύ: $CH_3COOH + H_2SO_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + H_2S$ (3)
- Υδρογόνο: $4H_2 + H_2SO_4 \rightarrow H_2S + 4H_2O$ (4)

Συνεπώς, προστέθηκαν οι κατάλληλες μεταβλητές και διεργασίες στο πρόγραμμα (Πίνακας Α. 10 έως - Πίνακας Α. 17).

Στη συνέχεια, κρίθηκε σημαντικό να εισαχθούν στο μοντέλο ADM1 οι μέγιστες κινητικές ανάπτυξης για τους θειοαναγωγικούς μικροοργανισμούς, κατά αντιστοιχία με εκείνα του πρότυπου μοντέλου ADM1 (Πίνακας Α. 18).

2.4.2 Αλγεβρικές σχέσεις θειικών και βακτηρίων

Καθώς ένας από τους κύριους σκοπούς της εργασίας είναι η εισαγωγή του θείου (S) σε όλες τις μορφές του, ήταν αναγκαίο να προστεθούν οι θειικές ρίζες (SO_4) σε κάθε διεργασία που παραγόταν βιομάζα, διότι τα κύτταρα καταναλώνουν θείο (S) και έτσι θα έπρεπε να ληφθεί υπόψη. Ξεκινώντας από την πρώτη και βασικότερη διεργασία

της αναερόβιας χώνευσης, την αποσύνθεση της πρώτης ύλης (*disintegration*), εισήχθη το θείο σε μορφή SO_4 καθώς και τα ιόντα υδρογόνου H^+ . Συνεπώς προστέθηκαν στο πρόγραμμα οι μεταβλητές S_SO4 και S_h_ion στις διεργασίες (Πίνακας Α. 18).

Επόμενος βήμα ήταν η προσθήκη της μερικής πίεσης του υδρόθειου (H_2S), η ποσοστιαία μερική πίεση του υδρόθειου (H_2S) και το αλγεβρικό άθροισμα των θειοαναγωγικών βακτηρίων στο σύστημα της αναερόβιας χώνευσης (Πίνακας Α. 20).

Τέλος, έγινε επεξεργασία της μεταβλητής $P_headspace$, καθώς προστέθηκε η μερική πίεση του υδρόθειου p_H2S .

2.5 Ενεργοποίηση μεταβλητών

Στο πρόγραμμα AQUASIM, είτε μία μεταβλητή είτε μία διεργασία, δεν έχουν καμία επιρροή στον αντιδραστήρα εάν πρώτα δεν ενεργοποιηθούν στο σύνδεσμο (link). Εφόσον προστέθηκαν στο πρόγραμμα όλες οι απαραίτητες παράμετροι και οι αντίστοιχες διεργασίες, όπως αναφέρθηκαν παραπάνω, στη συνέχεια ήταν απαραίτητο να ενεργοποιηθούν στο παράθυρο *Edit compartments* και συγκεκριμένα στο *reactor*, όπου είναι ο αντιδραστήρας στην υγρή φάση. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται αναλυτικά οι προσθήσεις που έγιναν στο σύνδεσμο:

Πίνακας 2.1. Μεταβλητές και διεργασίες που ενεργοποιήθηκαν στον αντιδραστήρα (reactor)

Μεταβλητές	Διεργασίες
S_SO4	equilib_HS
S_H2S	uptake_ac_srb
S_HS	uptake_bu_srb
S_S2minus	uptake_h2_srb
X_ac_srb	uptake_pro_srb
X_bu_srb	decay_ac_srb
X_h2_srb	decay_h2_srb
X_pro_srb	decay_pro_srb

2.6 Μέταλλα στο ADM1

Έχοντας ολοκληρώσει το κομμάτι του θείου και των θειοαναγωγικών βακτηρίων, επόμενος σκοπός ήταν να προστεθούν στο μοντέλο ADM1 του προγράμματος AQUASIM τα στοιχεία των μετάλλων. Προστέθηκαν οι μεταβλητές και οι διεργασίες του σιδήρου και του νικελίου, καθώς και της συσχέτισής τους με το θείο (Πίνακας A. 21, Πίνακας A. 22, Πίνακας A. 23, Πίνακας A. 24).

3. Αποτελέσματα μαθηματικής προσομοίωσης

3.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο της διπλωματικής εργασίας παρουσιάζονται ορισμένα από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για τις ακόλουθες περιπτώσεις:

(α) Ενδεικτικά αποτελέσματα προσομοίωσης της δυναμικής λειτουργίας ενός αναερόβιου βιολογικού αντιδραστήρα σύμφωνα με το πρότυπο ADM1.

(β) Ενδεικτικά αποτελέσματα προσομοίωσης της δυναμικής λειτουργίας ενός αναερόβιου βιολογικού αντιδραστήρα σύμφωνα με το πρότυπο ADM1 στο οποίο έχουν προστεθεί ανταγωνιστικές θειοαναγωγικές δράσεις στο περιβάλλον του αντιδραστήρα.

(γ) Ενδεικτικά αποτελέσματα προσομοίωσης της δυναμικής λειτουργίας ενός αναερόβιου βιολογικού αντιδραστήρα σύμφωνα με το πρότυπο ADM1 στο οποίο μελετάται η επίδραση των μεταλλικών ιχνοστοιχείων.

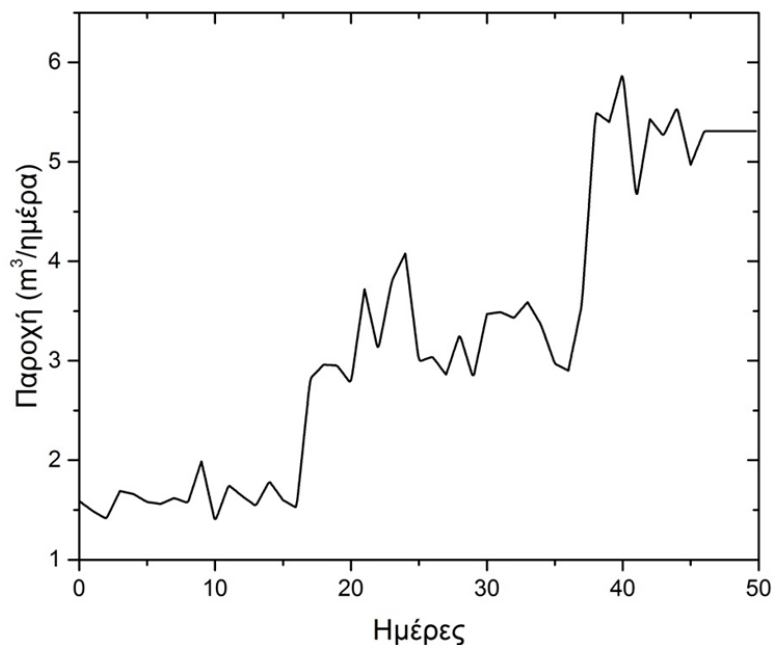
(δ) Ενδεικτικά αποτελέσματα προσομοίωσης της δυναμικής λειτουργίας ενός αναερόβιου βιολογικού αντιδραστήρα σύμφωνα με το πρότυπο ADM1 στο οποίο έχουν προστεθεί οι θειοαναγωγικές δράσεις και η αλληλεπίδραση των μεταλλικών ιχνοστοιχείων.

3.2 Χαρακτηριστικά λειτουργίας αναερόβιου χωνευτή

Όλα τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έχουν προκύψει από την μελέτη ενός αναερόβιου χωνευτή συνεχούς λειτουργίας πλήρους ανάδευσης (CSTR) υπό συνθήκες σταθερής ή μεταβλητής τροφοδοσίας. Επιλέχθηκαν συνθήκες μιας τυπικής βιομηχανικής εγκατάστασης ωφέλιμου όγκου 28 m^3 .

3.2.1 Ογκομετρική παροχή

Για τις προσομοιώσεις με σταθερή ογκομετρική παροχή χρησιμοποιήθηκε η ονομαστική τιμή παροχής των $1,5 \text{ m}^3/\text{d}$, ενώ για τις συνθήκες μεταβλητής παροχής η σχέση ογκομετρικής παροχής χρόνου παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1. Μεταβολή της ογκομετρικής παροχής στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα σε συνάρτηση με τον χρόνο.

3.2.2 Συγκεντρώσεις συστατικών στην τροφοδοσία του βιοαντιδραστήρα

Οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1. Τιμές και μονάδες των παραμέτρων για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα.

Παράμετρος	Τιμή	Μονάδες
input_S_aa_in:	4.2	kmol COD/m ³
input_S_fa_in:	6.3	kmol COD/m ³
input_S_Fe_in:	0.01	kmol/m ³
input_S_IC_in:	0.005	kmol C/m ³
input_S_IN_in:	0.0035714	kmol N/m ³
input_S_I_in:	0.7	kmol COD/m ³
input_S_Ni_in:	0.0001	kmol/m ³
input_S_SO4_in:	0.001	kmol S/m ³
input_S_Sorg_in:	0	kmol S/m ³
input_S_su_in:	2.8	kmol COD/m ³
input_X_c_in:	10	kmol COD/m ³
input_X_I_in:	18	kmol COD/m ³

3.2.3 Αρχικές συνθήκες του βιοαντιδραστήρα

Οι αρχικές τιμές των παραμέτρων κατά την χρονική στιγμή t=0, παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2. Αρχικές τιμές και μονάδες των παραμέτρων.

Παράμετρος	Τιμή	Μονάδες
S_aa	0.0056389	kmol COD/m ³
X_pro_srb	0.07	kmol COD/m ³
S_ac	0.0492285	kmol COD/m ³
S_an	0.0035714	kmol COD/m ³
S_bu	0.0148542	kmol COD/m ³
S_cat	0.04	kmol COD/m ³

Παράμετρος	Τιμή	Μονάδες
S_ch4	0.0542531	kmol COD/m ³
S_co2	0.0078805	kmol COD/m ³
S_fa	0.109845	kmol COD/m ³
S_h2	2.55e-007	kmol COD/m ³
S_hco3_ion	0.0671877	kmol C/m ³
S_h_ion	5.79e-008	kmol/m ³
S_l	1.67072	kmol COD/m ³
S_IN	0.0324451	kmol COD/m ³
S_pro	0.0179604	kmol COD/m ³
S_su	0.0126099	kmol COD/m ³
S_va	0.0117245	kmol COD/m ³
X_aa	0.356823	kmol COD/m ³
X_ac	0.470399	kmol COD/m ³
X_c	1.04006	kmol COD/m ³
X_c4	0.144876	kmol COD/m ³
X_ch	0.0103452	kmol COD/m ³
X_fa	0.390669	kmol COD/m ³
X_h2	0.223732	kmol COD/m ³
X_l	19.9414	kmol COD/m ³
X_li	0.0155177	kmol COD/m ³
X_pr	0.0103452	kmol COD/m ³
X_pro	0.0609795	kmol COD/m ³
X_su	0.354125	kmol COD/m ³
X_ac_srb	0.04	kmol COD/m ³
X_bu_srb	0.05	kmol COD/m ³
S_SO4	0	kmol S/m ³
X_h2_srb	0.06	kmol/m ³

3.2.4 Επίδραση των μεταλλικών ιχνοστοιχείων

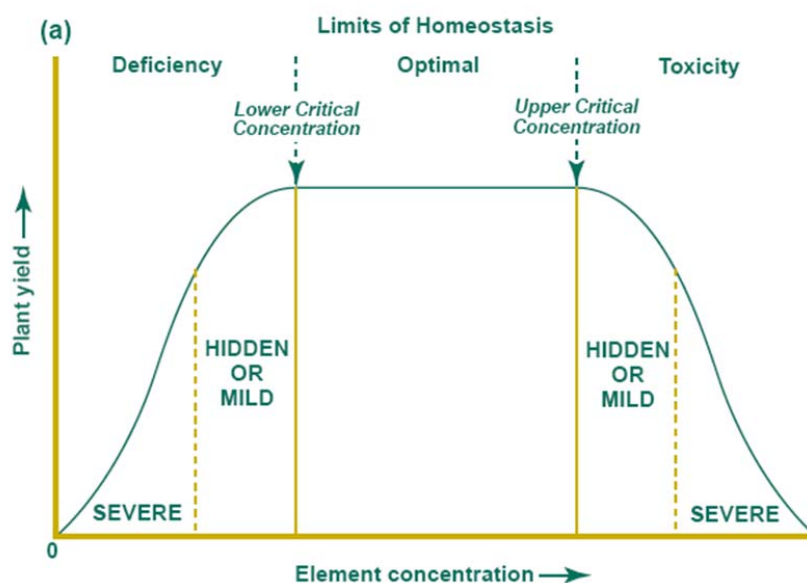
Για τους σκοπούς της μελέτης της επίδρασης των μεταλλικών ιχνοστοιχείων επιλέχθηκαν ενδεικτικά δύο από αυτά: ο σίδηρος (Fe^{2+}) και το νικέλιο (Ni^{2+}). Ο

σίδηρος είναι από τα συνηθέστερα στοιχεία που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία για τον έλεγχο της τοξικότητας του υδρόθειου (συνήθως με την μορφή του FeCl_2), ενώ το νικέλιο αποτελεί τυπικό παράδειγμα μετάλλου που συμμετέχει στα ενζυμικά συστήματα των αναερόβιων μικροοργανισμών.

Η επίδραση των μετάλλων στην δυναμική του αναερόβιου βιοαντιδραστήρα προστέθηκε στο στάδιο της βιολογικής δράσης παραγωγής μεθανίου κατά την δράση των αναερόβιων μεθανογόνων βακτηρίων που μεταβολίζουν τα οξικά ανιόντα προς μεθάνιο. Η δράση αυτή επιλέχθηκε καθώς θεωρείται ότι τα βακτήρια αυτά έχουν την μεγαλύτερη ευαισθησία και απαίτηση στα μεταλλικά ιχνοστοιχεία.

Από πλευράς μαθηματικής προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκε ένας πολλαπλασιαστικός παράγοντας που τροποποιεί την κινητική έκφραση του ρυθμού ανάπτυξης κατά το πρότυπο της επίδρασης άλλων παραμέτρων όπως του pH της θερμοκρασίας ή άλλων θρεπτικών ή ανασταλτικών για την ανάπτυξη παραγόντων.

Όπως προαναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος η επίδραση των ιχνοστοιχείων στους μικροοργανισμούς μπορεί να είναι ευνοϊκή σε χαμηλές συγκεντρώσεις (stimulation) ή τοξική σε μεγαλύτερες (inhibition – toxicity).



Σχήμα 3.2. Σχηματικό διάγραμμα της επίδρασης των μεταλλικών ιχνοστοιχείων στα βιολογικά συστήματα.

Στην περιοχή των χαμηλών συγκεντρώσεων συνήθως η μορφή της αλληλεπίδρασης είναι σιγμοειδής και οποιαδήποτε μαθηματική έκφραση που προσεγγίζει την μεταβολή αυτή θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί (π.χ. εξίσωση Gompertz). Σε μέσου επιπέδου συγκεντρώσεις η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ιχνοστοιχείου δεν επιφέρει σημαντική βελτίωση στην απόδοση των μικροοργανισμών (φαινόμενο κορεσμού), ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τα ιχνοστοιχεία - μέταλλα μπορούν να δράσουν τοξικά για τους μικροοργανισμούς με αποτέλεσμα την αδρανοποίηση ή την τελική νέκρωση τους.

Μία από τις εν δυνάμει μαθηματικές εκφράσεις που θα μπορούσαν να περιγράψουν την μορφή της αλληλεπίδρασης που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2 σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων είναι η ακόλουθη:

$$I(C_{Me}) = \frac{I}{\left(1 + \frac{EC_{50}}{C_{Me}}\right)^a \left(1 + \frac{C_{Me}}{IC_{50}}\right)^b}$$

όπου:

$I(C_{Me})$, η επίδραση του μετάλλου στον ρυθμό της ανάπτυξης των κυττάρων,

C_{Me} , η βιοδιαθέσιμη μορφή του μετάλλου στους μικροοργανισμούς,

EC_{50} , η συγκέντρωση της βιοδιαθέσιμης μορφή του μετάλλου που επιφέρει ευνοϊκή επίδραση κατά 50% στην απόδοση των κυττάρων,

IC_{50} , η συγκέντρωση της βιοδιαθέσιμης μορφή του μετάλλου που επιφέρει αρνητική επίδραση κατά 50% στην απόδοση των κυττάρων,

a, b , παράμετροι της εξίσωσης που καθορίζουν την κλίση και την μορφή αμφίπλευρα της καμπύλης.

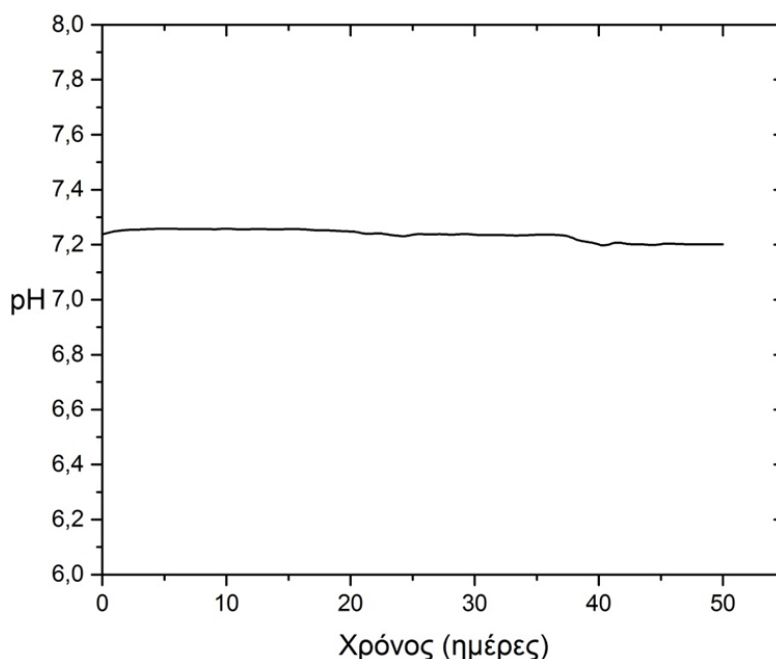
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές των παραμέτρων EC_{50} , IC_{50} , a , b θα πρέπει να καθοριστούν πειραματικά για κάθε σύστημα μετάλλου – μικροοργανισμών στις συνθήκες λειτουργίας του ανερόβιου χωνευτή. Για τους σκοπούς της παρούσας διπλωματικής εργασίας και απουσία πειραματικών δεδομένων επιλέχθηκαν ενδεικτικές τιμές για τις αυτές τις παραμέτρους.

3.3 Ενδεικτικά αποτελέσματα προσομοίωσης

3.3.1 Δυναμική λειτουργία ενός αναερόβιου βιοαντιδραστήρα σύμφωνα με το πρότυπο ADM1

Ακολούθως παρουσιάζονται ορισμένα αποτελέσματα προσομοίωσης για την λειτουργία ενός αναερόβιου χωνευτή με βάση τις λειτουργικές παραμέτρους (όγκος, παροχή τροφοδοσίας, σύσταση τροφοδοσίας και αρχικές συνθήκες) που παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες παραγράφους.

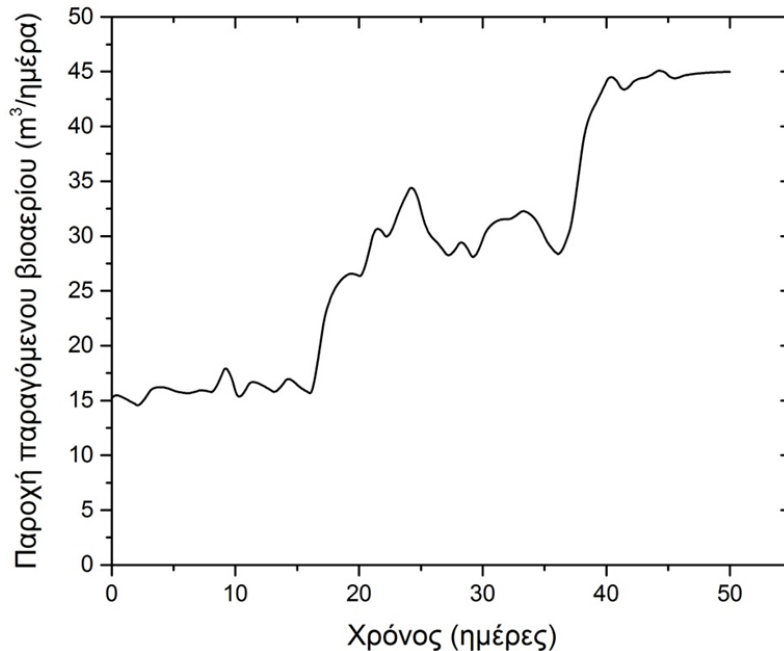
Στο Σχήμα 3.3. παρατηρούμε τις μεταβολές του pH στην έξοδο του βιοαντιδραστήρα σε συνάρτηση με το χρόνο. Όπως φαίνεται η τιμή του pH κυμαίνεται στη περιοχή 7.3 κατά την διάρκεια των 50 ημερών λειτουργίας του. Τούτο υποδηλώνει την σταθερότητα του συστήματος παρά τις σημαντικές μεταβολές στην ογκομετρική παροχή που δέχεται στην είσοδο (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.3. Μεταβολή του pH στην εκροή ενός αναερόβιου βιοαντιδραστήρα σε συνάρτηση με το χρόνο.

Το Σχήμα 3.4. παρουσιάζει την παροχή του παραγόμενου βιοαερίου στο αναερόβιο σύστημα σε συνάρτηση με το χρόνο. Παρατηρούμε την προοδευτική αύξηση του

παραγόμενου βιοαερίου με την πάροδο του χρόνου που σχετίζεται με την αύξηση της οργανικής φόρτισης στην παροχή τροφοδοσίας του συστήματος (Σχήμα 3.1).

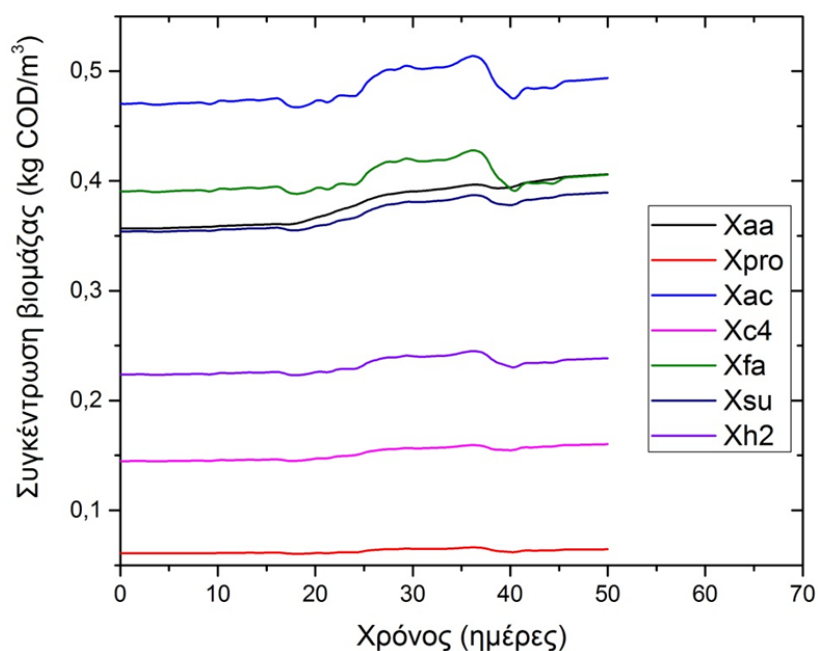


Σχήμα 3.4. Μεταβολές του παραγόμενου βιοαερίου του βιοαντιδραστήρα σε συνάρτηση με το χρόνο.

Οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις των μικροβιακών πληθυσμών στο αναερόβιο σύστημα παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.5. Παρατηρούμε τις αλλαγές στον πληθυσμό για τα ακόλουθα μικροβιακά είδη:

Συγκέντρωση μικροοργανισμών που καταναλώνουν:

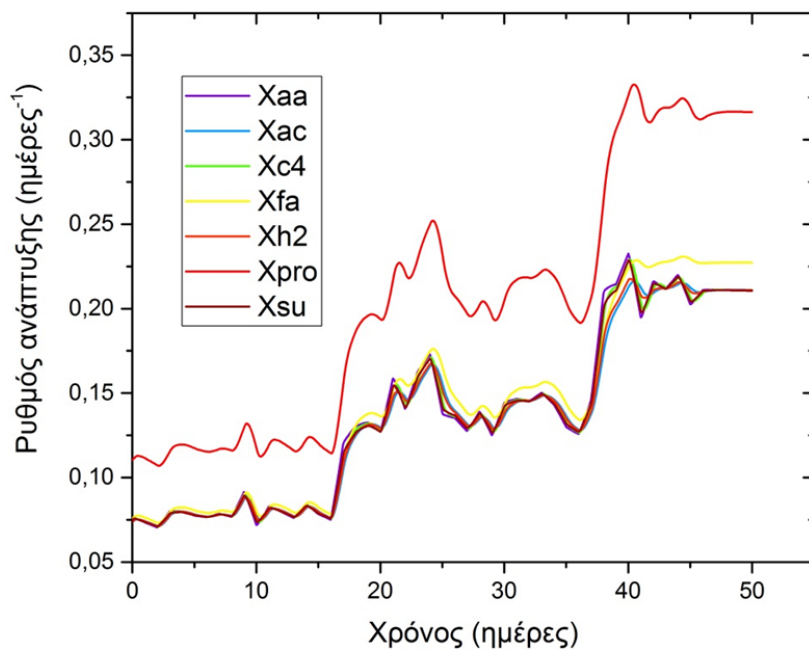
- Τα αμινοξέα (Xaa)
- Το προπιονικό οξύ (Xpro)
- Το οξικό οξύ (Xac)
- Το βαλερικό και το βουτυρικό οξύ (Xc4)
- Τα λιπαρά οξέα (Xfa)
- Τα σάκχαρα (Xsu) και
- Το υδρογόνο (Xh2)



Σχήμα 3.5. Μεταβολές στη συγκέντρωση των μεθανογόνων βακτηρίων σε συνάρτηση με το χρόνο.

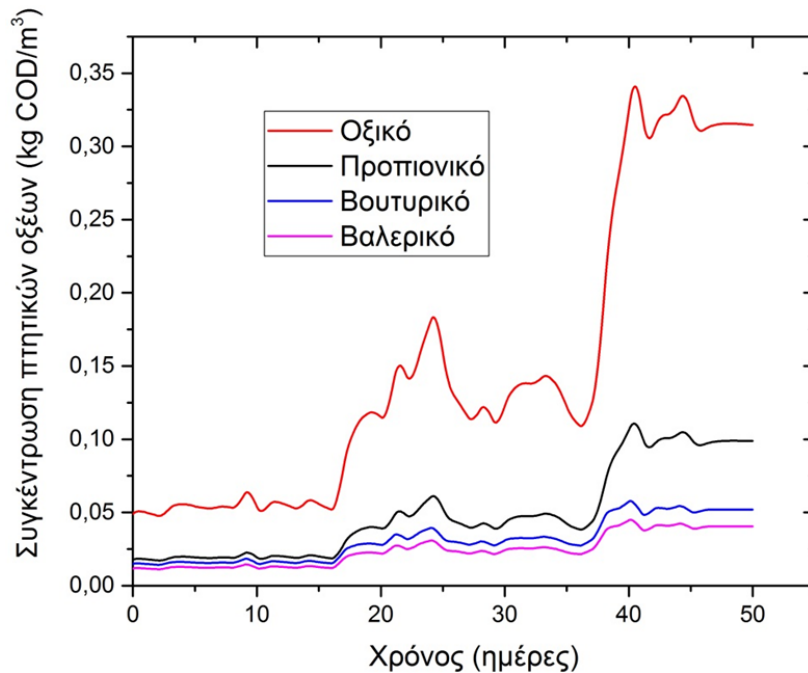
Όπως παρατηρούμε η συγκέντρωση των μικροβιακών ειδών είναι σχετικά σταθερή και δεν μεταβάλλεται σημαντικά παρά τις σημαντικές αλλαγές στην τροφοδοσία της παροχής εισόδου. Τούτο υποδηλώνει επίσης της σταθερότητα του συστήματος σε σχέση με τους μικροβιακούς πληθυσμούς που αναπτύσσονται και διατηρούνται εντός του αντιδραστήρα.

Στο Σχήμα 3.6. παρουσιάζεται ο ρυθμός ανάπτυξης των αντίστοιχων μικροοργανισμών. Παρατηρείται ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών καθορίζεται από την μεταβολή της τροφοδοσίας. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη σε ένα σύστημα συνεχούς ροής πλήρους ανάδευσης (CSTR) καθώς ο ρυθμός διάλυσης (dilution rate, D) καθορίζει την τιμή του ρυθμού ανάπτυξης (μ) των μικροοργανισμών μέχρι του ορίου της μέγιστης ανάπτυξης (μ_{max}).



Σχήμα 3.6. Ρυθμός ανάπτυξης των μεθανογόνων βακτηρίων σε συνάρτηση με το χρόνο.

Η συγκέντρωση των πτητικών οξέων (οξικό, προπιονικό, βουτυρικό και βαλερικό) σε συνάρτηση με το χρόνο παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.7. Παρατηρείται ότι η ποσότητα του οξικού οξέος είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τα υπόλοιπα οξέα καθώς αυτό παράγεται ως τελικό μεταβολικό προϊόν από το σύνολο των βιολογικών δράσεων πριν αυτό μετατραπεί σε μεθάνιο.

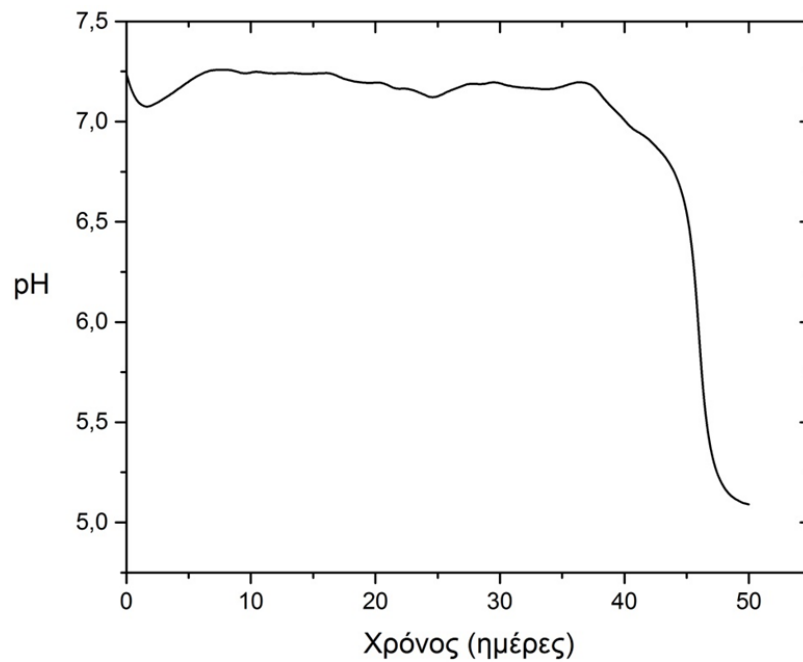


Σχήμα 3.7. Μεταβολή της συγκέντρωσης των πτητικών οξέων σε συνάρτηση με το χρόνο.

3.3.2 Δυναμική λειτουργία ενός αναερόβιου βιοαντιδραστήρα σύμφωνα με το πρότυπο ADM1 στο οποίο έχουν προστεθεί ανταγωνιστικές θειοαναγωγικές δράσεις

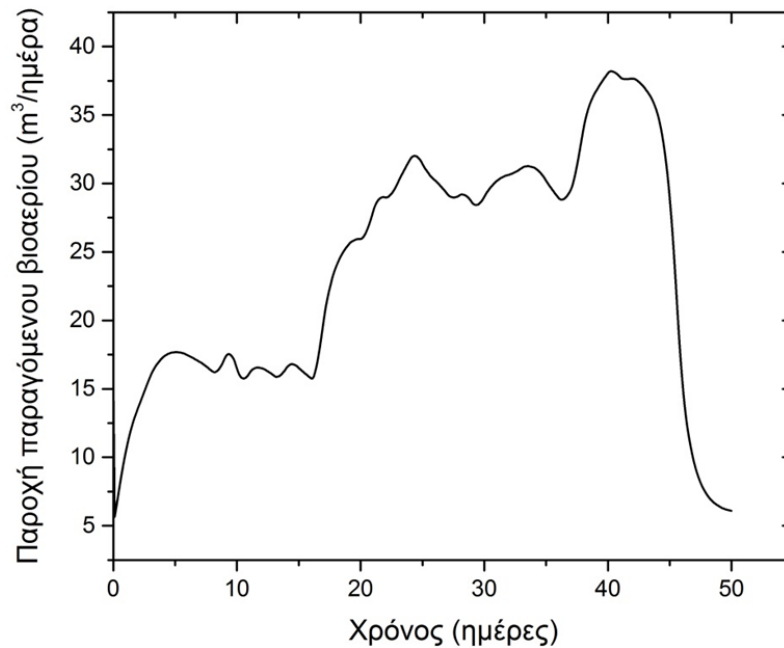
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται αποτελέσματα προσομοίωσης όπου στο περιβάλλον του χωνευτή συνυπάρχουν ανταγωνιστικές θειοαναγωγικές δράσεις από θειοαναγωγικά βακτήρια (sulfate-reducing bacteria) που καταναλώνουν ανταγωνιστικά τις πηγές του οργανικού άνθρακα και ανάγουν τα θειικά ιόντα.

Στο σχήμα Σχήμα 3.8. παρατηρούμε τις μεταβολές του pH σε σχέση με τον χρόνο λειτουργίας του αντιδραστήρα. Αξίζει να σημειωθεί η αστάθεια που δημιουργείται στο σύστημα μετά τις 35 μέρες η οποία εμφανίζεται με μια σημαντική πτώση της τιμής του pH από την τιμή 7.2 στην τιμή 5. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις θειοαναγωγικές δράσεις που προστέθηκαν στο μοντέλο και δείχνει την αστοχία του αναερόβιου συστήματος καθώς, όπως έχει σημειωθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, η βιολογική δράση της μεθανογένεσης αναστέλλεται σε τιμές pH κάτω από 6,2.



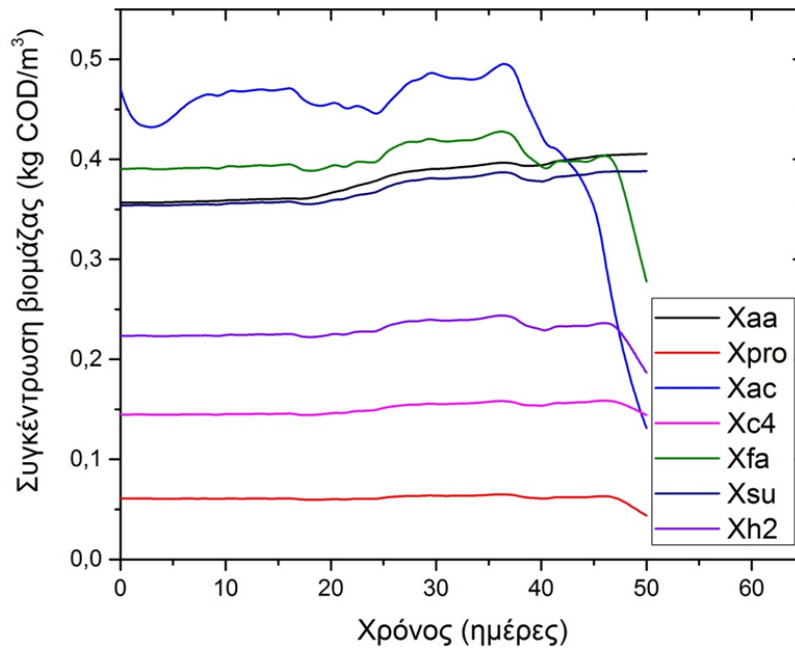
Σχήμα 3.8. Το pH στο αναερόβιο σύστημα με την προσθήκη ανταγωνιστικών θειοαναγωγικών δράσεων σε συνάρτηση με το χρόνο.

Στο Σχήμα 3.9. παρουσιάζεται η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου στο βιοαντιδραστήρα υπό την παρουσία ανταγωνιστικών θειοαναγωγικών δράσεων. Παρατηρείται μια απότομη μείωση του παραγόμενου βιοαερίου μετά τις 40 μέρες αναερόβιας χώνευσης, γεγονός που οφείλεται στις ανταγωνιστικές θειοαναγωγικές δράσεις που λαμβάνουν μέρος στον αντιδραστήρα.



Σχήμα 3.9. Μεταβολή του παραγόμενου βιοαερίου στον αναερόβιο χωνευτή με την προσθήκη ανταγωνιστικών θειοαναγωγικών δράσεων σε συνάρτηση με το χρόνο.

Στο Σχήμα 3.10 παρουσιάζεται η συγκέντρωση της βιομάζας που σχετίζεται με την παραγωγή του βιοαερίου, όπου παρατηρείται συγκριτικά με το Σχήμα 3.5 σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των μικροβιακών ειδών μετά από 40 μέρες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα η συγκέντρωση των βακτηρίων που καταναλώνουν το οξικό οξύ και τα λιπαρά οξέα μειώνεται δραστικά με αποτέλεσμα το pH του αντιδραστήρα να παρουσιάζει σημαντική μείωση και το σύστημα τελικά να αστοχεί (Σχήμα 3.8).

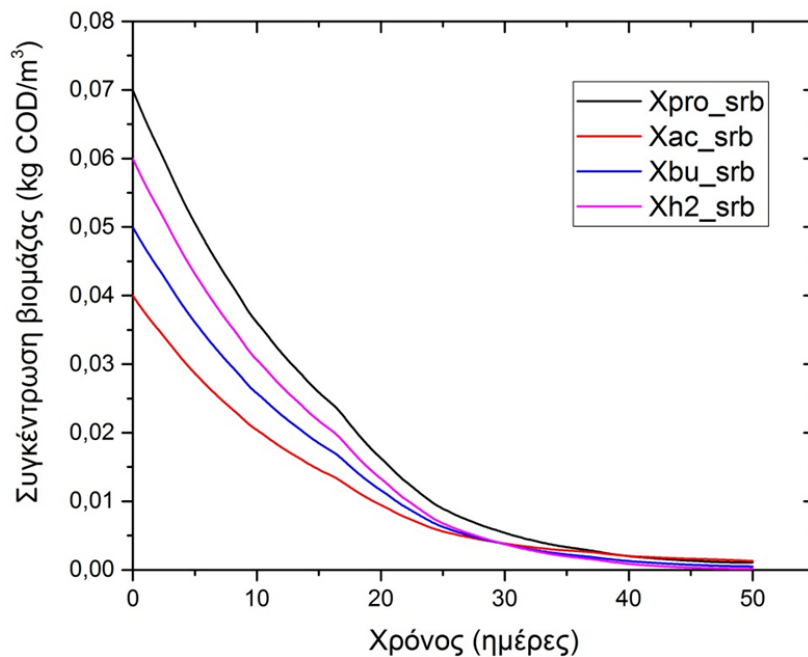


Σχήμα 3.10. Μεταβολή της συγκέντρωσης των μικροβιακών ειδών με την προσθήκη ανταγωνιστικών θειοαναγωγικών δράσεων σε συνάρτηση με το χρόνο.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης των θειοαναγωγικών βακτηρίων παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.11. Τα θειοαναγωγικά βακτήρια καταναλώνουν ανταγωνιστικά τα ακόλουθα συστατικά:

- Προπιονικό οξύ (Xpro_srb)
- Οξικό οξύ (Xac_srb)
- Βουτυρικό οξύ (Xbu_srb)
- Υδρογόνο (Xh2_srb)

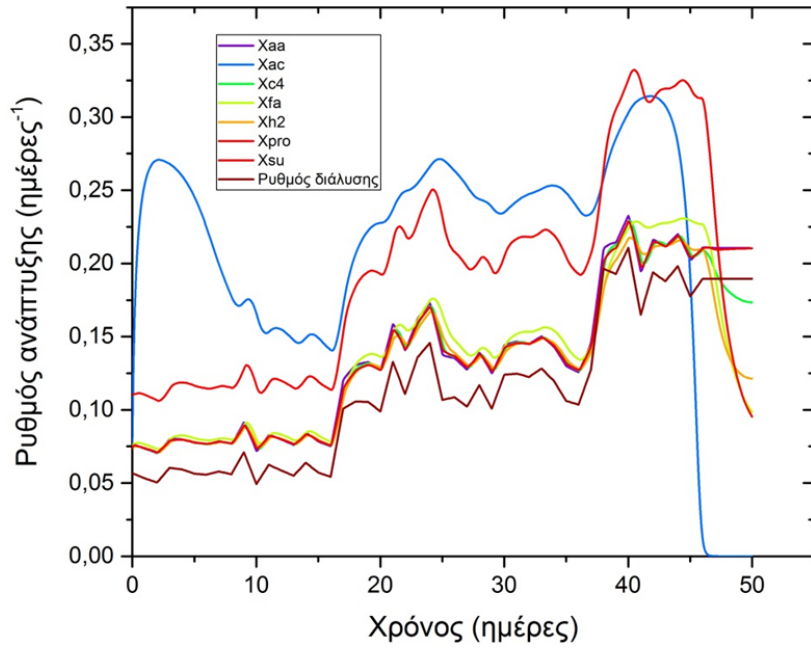
Η συγκέντρωσή των μικροοργανισμών αυτών μειώνεται σταδιακά με την πάροδο του χρόνου καθώς ο ρυθμός ανάπτυξης τους δεν μπορεί να ξεπεράσει τον ρυθμό διάλυσης που επιβάλλει η τροφοδοσία (Σχήμα 3.13.). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται έκπλυση των κυττάρων (washout).



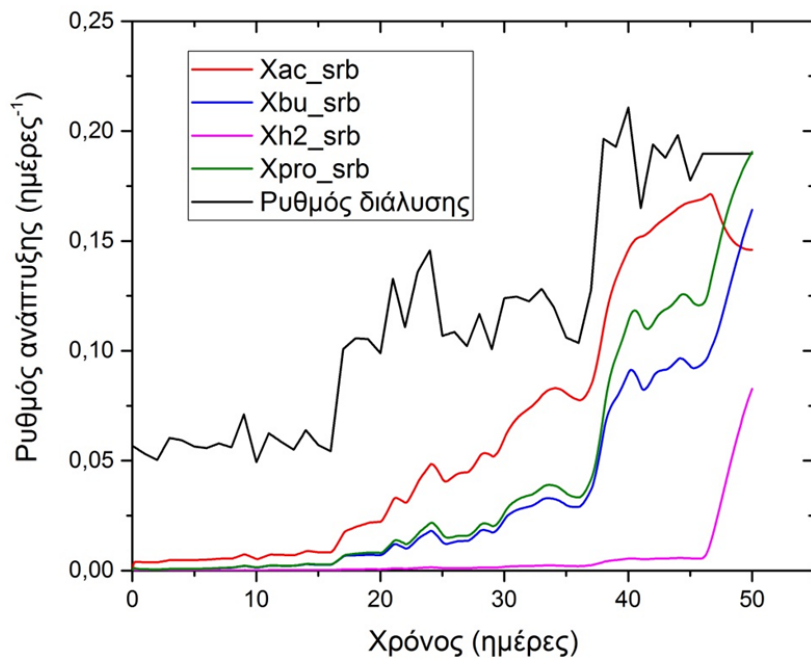
Σχήμα 3.11. Μεταβολή της συγκέντρωσης των θειοαναγωγικών βακτηρίων σε συνάρτηση με το χρόνο.

Το Σχήμα 3.12. παρουσιάζει τις μεταβολές στον ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών που συμβάλουν στην παραγωγή βιοαερίου συγκριτικά με το Σχήμα 3.6. Παρατηρείται σημαντική μείωση του ρυθμού ανάπτυξης των βακτηρίων που μεταβολίζουν το οξικό οξύ που αντιστοιχεί στην επακόλουθη μείωση του pH και την αστοχία του συστήματος σε σχέση με την παραγωγή βιοαερίου.

Αντίστοιχα, το Σχήμα 3.13. παρουσιάζει τον ρυθμό ανάπτυξης των θειοαναγωγικών βακτηρίων που προστέθηκαν στο μοντέλο ADM1. Τα θειοαναγωγικά βακτήρια εμφανίζουν αυξανόμενους ρυθμούς ανάπτυξης. Παρόλα αυτά ο ρυθμός διάλυσης του συστήματος τα οδηγεί προοδευτικά σε σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης τους όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.11.

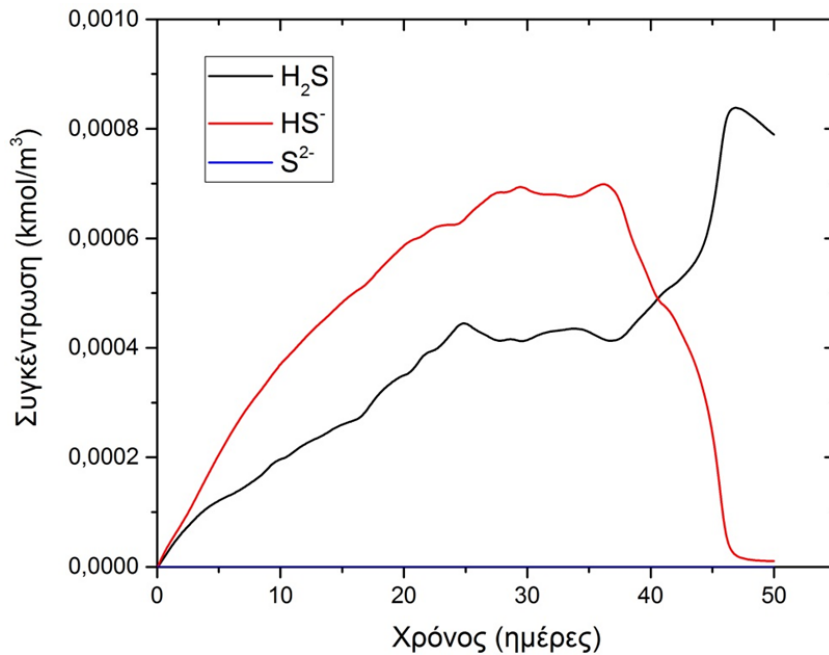


Σχήμα 3.12. Μεταβολές του ρυθμού ανάπτυξης των μεθανογόνων βακτηρίων σε συνάρτηση με το χρόνο.



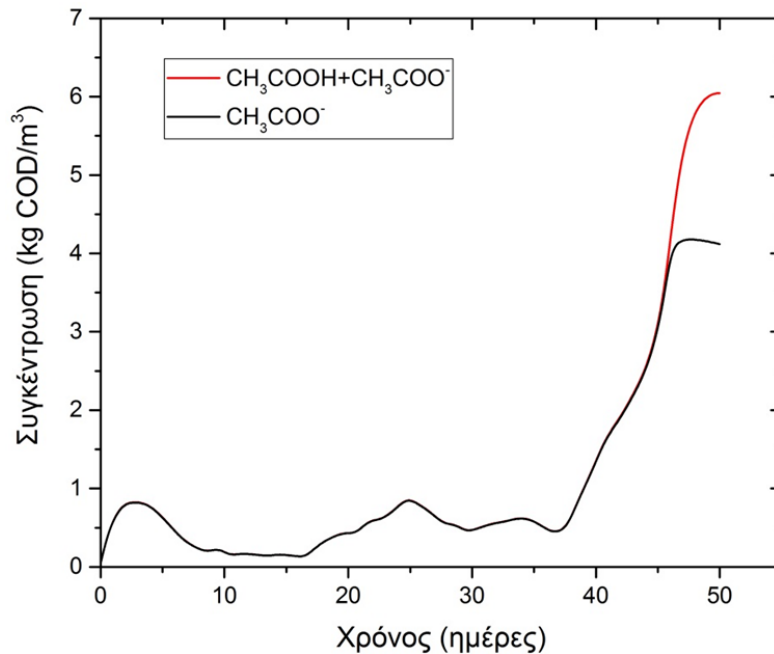
Σχήμα 3.13. Μεταβολές του ρυθμού ανάπτυξης των θειοαναγωγικών βακτηρίων σε συνάρτηση με το χρόνο.

Οι μεταβολές της συγκέντρωσης των ανηγμένων μορφών του θείου και συγκεκριμένα των H_2S , HS^- και S^{2-} στον βιοαντιδραστήρα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.14. Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του διαλυτού H_2S αυξάνεται σημαντικά καθώς το pH του αντιδραστήρα γίνεται περισσότερο όξινο μετά τις 35-40 μέρες.



Σχήμα 3.14. Μεταβολές της συγκέντρωσης του ανηγμένου θείου στο αναερόβιο σύστημα σε συνάρτηση με το χρόνο.

Το Σχήμα 3.15. παρουσιάζει την σημαντική αύξηση στη συγκέντρωση του οξικού οξέος όπως αυτό εμφανίζεται μετά τις 40 ημέρες. Αντίστοιχα παρουσιάζεται η μεταβολή των χημικών ειδών (οξικό οξύ/οξικό ανιόν) καθώς το pH του αντιδραστήρα μειώνεται σημαντικά.

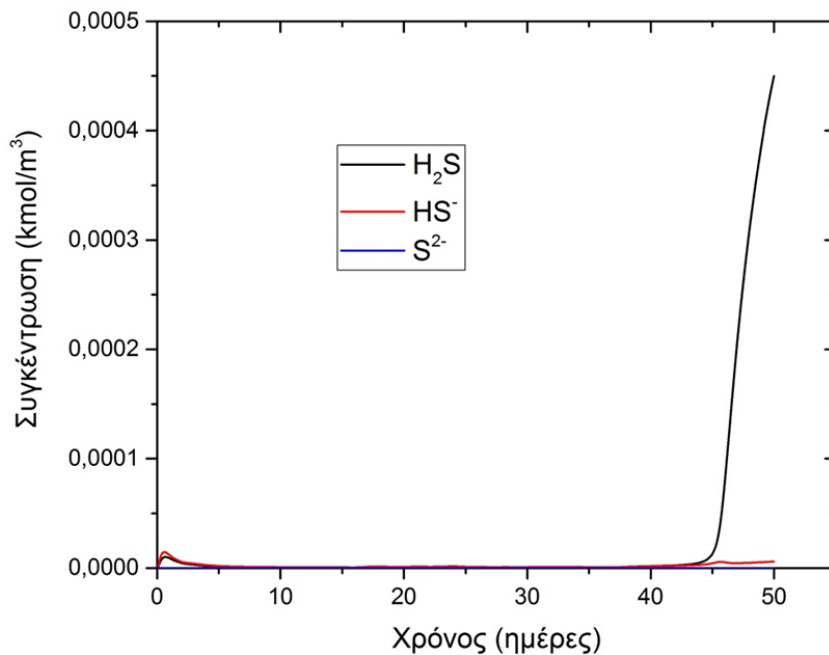


Σχήμα 3.15. Μεταβολές της συγκέντρωσης του οξικού οξέος και του οξικού ανιόντος στο αναερόβιο σύστημα σε συνάρτηση με το χρόνο.

3.3.3 Δυναμική λειτουργία ενός αναερόβιου βιοαντιδραστήρα σύμφωνα με το πρότυπο ADM1 στο οποίο έχουν προστεθεί ανταγωνιστικές θειοαναγωγικές δράσεις και η αλληλεπίδραση των μεταλλικών ιχνοστοιχείων.

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται ενδεικτικά αποτελέσματα της λειτουργίας ενός αναερόβιου χωνευτή παρουσία ανταγωνιστικών θειοαναγωγικών δράσεων και μεταλλικών ιχνοστοιχείων.

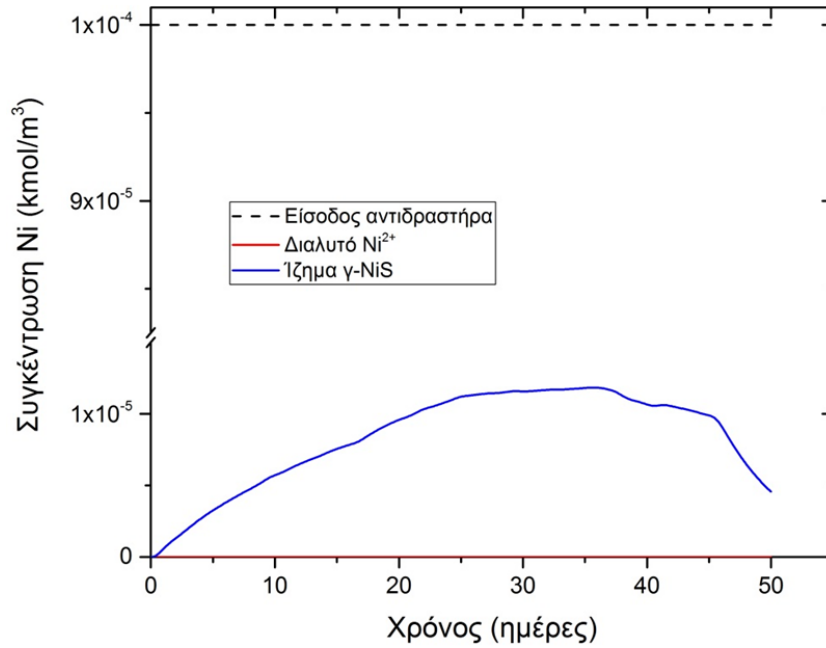
Το Σχήμα 3.16 δείχνει την μεταβολή της συγκέντρωσης των θειούχων ιόντων κατά την λειτουργία του αντιδραστήρα. Σε σύγκριση με το Σχήμα 3.14, τα θειούχα ιόντα καθιζάνουν με την παρουσία των μεταλλικών ιόντων στο σύστημα.



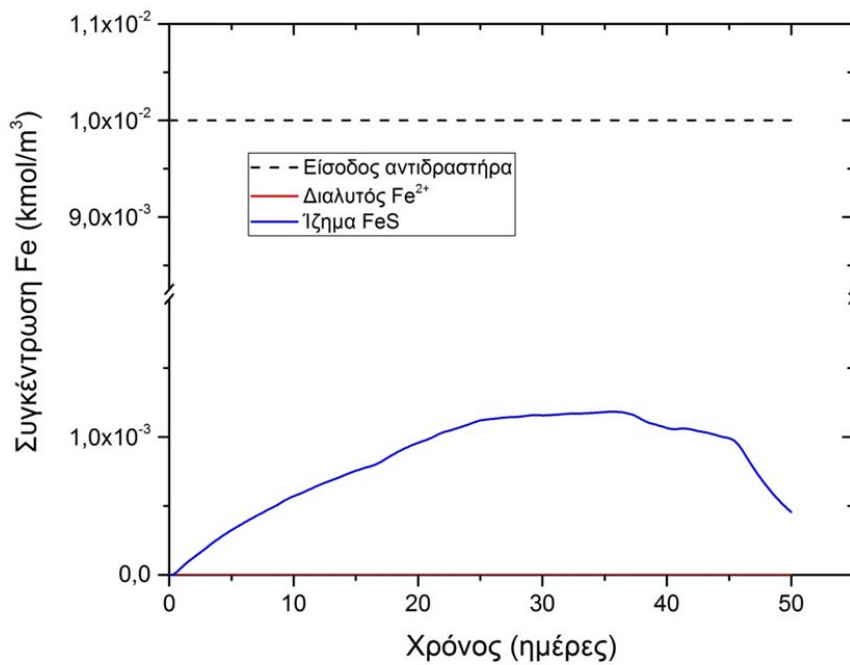
Σχήμα 3.16. Μεταβολή της συγκέντρωσης των θειούχων ιόντων μετά από την προσθήκη και των μεταλλικών ιχνοστοιχείων Fe και Ni.

Στο Σχήμα 3.17. παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυτού νικελίου Ni^{2+} , του στερεού $\gamma\text{-NiS}$, καθώς και η συγκέντρωση του νικελίου στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα. Αντίστοιχα, στο Σχήμα 3.18. παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλυτού Fe^{2+} , του σχηματιζόμενου στερεού FeS , καθώς και η συγκέντρωση του διαλυτού σιδήρου στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα.

Από τα σχήματα αυτά παρατηρούμε ότι στο περιβάλλον του χωνευτή που είναι πλούσιο σε θειούχα ιόντα η συγκέντρωση των διαλυτών μορφών του μετάλλου (Ni^{2+} , Fe^{2+}) είναι πρακτικά μη ανιχνεύσιμη. Αντιθέτως σημαντική είναι η ποσότητα των θειούχων αποθέσεων που δημιουργούνται κατά την λειτουργία του αντιδραστήρα. Υπό τις συνθήκες αυτές η ποσότητα του βιοδιαθέσιμου μετάλλου με την μορφή του ελεύθερου ιόντος είναι πρακτικά ασήμαντη.

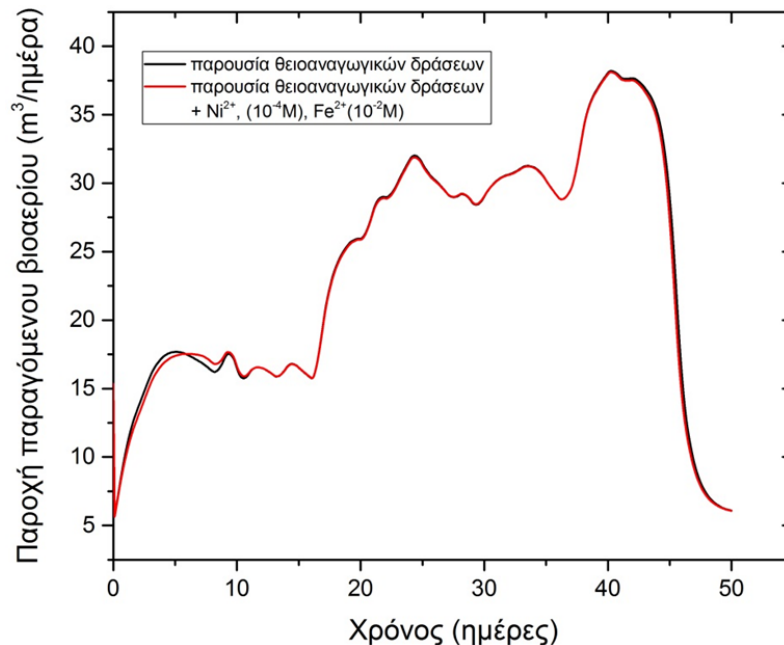


Σχήμα 3.17. Μεταβολές της συγκέντρωσης του στερεού γ -NiS και του διαλυτού νικελίου σε συνάρτηση με το χρόνο.



Σχήμα 3.18. Μεταβολές της συγκέντρωσης του στερεού FeS και του διαλυτού σιδήρου σε συνάρτηση με το χρόνο.

Η παροχή του παραγόμενου βιοαερίου με την παρουσία θειοαναγωγικών δράσεων και σε συνδυασμό με τις συγκεντρώσεις των μεταλλικών ιχνοστοιχείων Fe και Ni που προτείνεται στη βιβλιογραφία φαίνεται στο Σχήμα 3.19. Δεν παρατηρείται μεγάλη διαφοροποίηση των καμπυλών, γεγονός που σημαίνει ότι οι συγκεντρώσεις αυτές είναι επαρκής για να καθιζάνουν μαζί με τα θειούχα ιόντα.

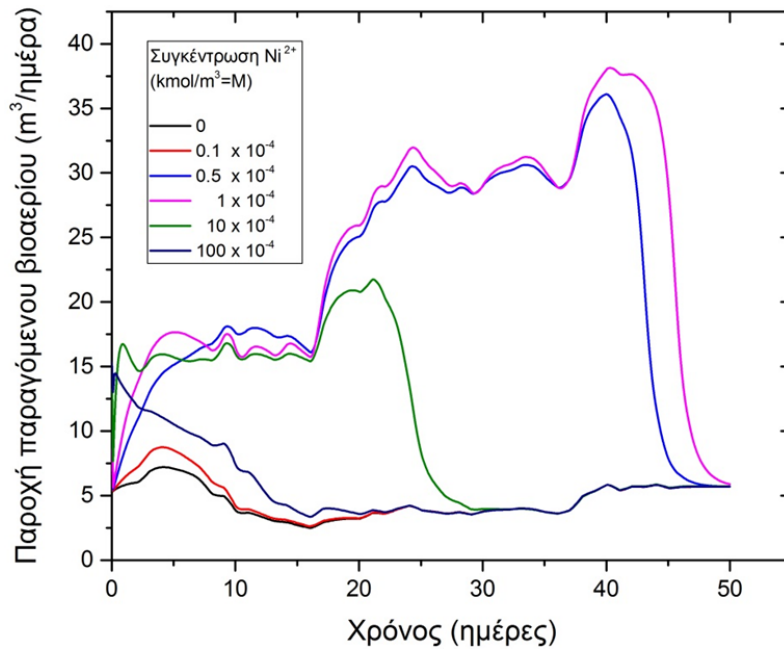


Σχήμα 3.19. Παροχή παραγόμενου βιοαερίου ανά ημέρα με παρουσία των θειοαναγωγικών δράσεων και των μεταλλικών ιχνοστοιχείων (Ni²⁺ 10⁻⁴M , Fe²⁺ 10⁻²M).

3.3.4 Δυναμική λειτουργία ενός αναερόβιου βιοαντιδραστήρα σύμφωνα με το πρότυπο ADM1 στο οποίο έχει προστεθεί η αλληλεπίδραση των μεταλλικών ιχνοστοιχείων.

Το Σχήμα 3.20. δείχνει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για τις ποσότητες του παραγόμενου βιοαερίου υπό την επίδραση διαφόρων ποσοτήτων νικελίου στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα. Η προσομοίωση έχει διεξαχθεί για τα επίπεδα συγκεντρώσεων 0, 0.1x10⁻⁴, 0.5x10⁻⁴, 1x10⁻⁴, 10x10⁻⁴, 100x10⁻⁴ kmol/m³ (M). Παρατηρούμε την προοδευτική ευνοϊκή δράση του νικελίου που συνδέεται με την προοδευτικά αυξανόμενη ποσότητα βιοδιαθέσιμου διαλυτού νικελίου μέχρι την τιμή της συγκέντρωσης 1x10⁻⁴ kmol/m³ (M). Για τιμές συγκέντρωσης μεγαλύτερες από

$1 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ (M) εμφανίζεται η ανασταλτική δράση του μετάλλου η οποία οδηγεί σε μειωμένες ποσότητες παραγόμενου βιοαερίου.



Σχήμα 3.20. Επίδραση της συγκέντρωσης του νικελίου στην παραγωγή βιοαερίου.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι ενδεικτικά και βασίζονται στις κινητικές σταθερές και τις τιμές των παραμέτρων όπως αυτές έχουν εισαχθεί με τα αντίστοιχα κινητικά μοντέλα στο περιβάλλον της προσομοίωσης. Απαιτούνται πειραματικά δεδομένα προκειμένου οι τιμές των παραμέτρων να βελτιστοποιηθούν και να ανταποκρίνονται σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας ενός αναερόβιου χωνευτή.

4. Συμπεράσματα

- Η ευνοϊκή επίδραση των μεταλλικών ιχνοστοιχείων όπως Fe, Zn, Cu, Ni, Co, Se, W, Mo σε σχέση με την αύξηση της απόδοσης στην παραγωγή βιοαερίου κατά την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, έχει αναγνωριστεί και έχει καταγραφεί συστηματικά στην διεθνή βιβλιογραφία τις τελευταίες δεκαετίες.
- Αντιθέτως, έχει επίσης επισημανθεί και μελετηθεί συστηματικά η αρνητική επίδραση πολλών στοιχείων όταν οι συγκεντρώσεις τους ξεπερνούν τα όρια τοξικότητάς τους για τους μικροοργανισμούς.
- Σε χαμηλές συγκεντρώσεις η αύξηση της απόδοσης στην παραγωγή βιοαερίου μπορεί να αποδοθεί σε δύο κύριες αιτίες:
 - (α) Τα μεταλλικά ιχνοστοιχεία αποτελούν απαραίτητα δομικά συστατικά των πολύπλοκων ενζυμικών συστημάτων των αρχαιοβακτηρίων που συμμετέχουν στην παραγωγή βιοαερίου κατά την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Η απουσία τους από το περιβάλλον ανάπτυξης των κυττάρων οδηγεί σε θρεπτική πενία (deficiency) και κατά συνέπεια σε μειωμένη παραγωγή βιοαερίου η ολική αστοχία του συστήματος.
 - (β) Τα δισθενή μεταλλοκατιόντα (Me^{2+}) σχηματίζουν πολύ σταθερές και αδιάλυτες θειούχες ενώσεις με αποτέλεσμα η εν δυνάμει τοξικότητα του υδροθείου, που παράγεται υπο θειοαναγωγικές συνθήκες, να περιορίζεται σημαντικά στους μικροοργανισμούς που συμμετέχουν στις αναερόβιες δράσεις.
- Μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν προκαθορισμένα όρια συγκέντρωσης τόσο για την ευεργετική επίδραση (stimulation) όσο και για την η ανασταλτικής δράσης (inhibition) για το κάθε ιχνοστοιχείο. Πολύ δε περισσότερο δεν υπάρχουν στοιχεία για την συνεργετική δράση των στοιχείων μεταξύ τους.
- Οι ονομαστικές συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στο περιβάλλον του αναερόβιου αντιδραστήρα δεν προκαθορίζουν με ασφάλεια τις θρεπτικές απαιτήσεις του συστήματος. Τούτο οφείλεται στο γεγονός ότι μέρος μόνο της ολικής ονομαστικής συγκέντρωσης του στοιχείου είναι τελικά βιοδιαθέσιμο στα κύτταρα. Η ποσότητα δε του βιοδιαθέσιμου κλάσματος εξαρτάται από τις

φυσικοχημικές παραμέτρους που επικρατούν κάθε στιγμή στο περιβάλλον του βιοαντιδραστήρα.

- Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε μια προκαταρκτική συστηματική προσπάθεια να μοντελοποιηθεί η επίδραση των μεταλλικών ιχνοστοιχείων στους αναερόβιους βιοαντιδραστήρες.
- Κρίθηκε σκόπιμο να προηγηθεί η εισαγωγή δυναμικών θειοαναγωγικών δράσεων καθώς η χημεία των θειούχων ενώσεων αναμένεται να επηρεάσει συστηματικά την βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων.
- Στα πλαίσια αυτά έγινε μια συστηματική επέκταση του μοντέλου Anaerobic Digestion Model 1 (ADM1) προκειμένου να ληφθούν υπόψη και οι θειοαναγωγικές δράσεις και η παρουσία ορισμένων ενδεικτικών μεταλλικών ιχνοστοιχείων π.χ. Fe, Ni.
- Τα πρώτα αποτελέσματα των προσομοιώσεων στα στενά πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, προβλέπουν κατά τα αναμενόμενα την αλληλεπίδραση των μετάλλων σε περιβάλλον πλούσιο σε θειούχα ιόντα καθώς και την ευνοϊκή επίδραση αυτών με στόχο την αύξηση της παραγωγής βιοαερίου.

Προτάσεις για την συνέχιση της έρευνας

Το όποιο μαθηματικό πρότυπο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στο μέλλον για την προσομοίωση των αναερόβιων δράσεων παρουσία μετάλλων (π.χ. το ADM1 ή κάποιο απλούστερο), θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει πλέον των χημικών δράσεων καθίζησης – διαλυτοποίησης των μετάλλων και με άλλες φυσικοχημικές δράσεις όπως π.χ. προσρόφηση, ιοντοεναλλαγή, οξειδοαναγωγικές δράσεις για τα οξυανιόντα κλπ.

Απαιτείται συστηματική προσπάθεια με καλά σχεδιασμένα πειράματα προκειμένου να διευκρινιστούν οι αλληλεπιδράσεις αυτές και να προσδιοριστούν οι κινητικές παράμετροι και οι σταθερές που θα χρησιμοποιηθούν στο πρότυπο προκειμένου να υπάρχει συμφωνία μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των προβλέψεων του μαθηματικού προτύπου.

5. Βιβλιογραφία

- Appels, L., J. Baeyens, J. Degreve and R. Dewil (2008). "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge." Progress in Energy and Combustion Science **34**(6): 755-781.
- Batstone, D. J., J. Keller, I. Angelidaki, S. V. Kalyuzhnyi, S. G. Pavlostathis, A. Rozzi, W. T. M. Sanders, H. Siegrist and V. A. Vavilin (2002). Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1), IWA Publishing.
- Bhattacharya, S. K., V. Uberoi, R. L. Madura and M. R. Haghghi-Podeh (1995). "Effect of Cobalt on Methanogenesis." Environmental Technology **16**(3): 271-278.
- Choong, Y. Y., I. Norli, A. Z. Abdullah and M. F. Yhaya (2016). "Impacts of trace element supplementation on the performance of anaerobic digestion process: A critical review." Bioresource Technology **209**: 369-379.
- Dean, J. A. (1999). Lange's handbook of chemistry. New York ; London, McGraw-Hill.
- Diekert, G., U. Konheiser, K. Piechulla and R. K. Thauer (1981). "Nickel requirement and factor F430 content of methanogenic bacteria." Journal of Bacteriology **148**(2): 459-464.
- Evranos, B. and B. Demirel (2015). "The impact of Ni, Co and Mo supplementation on methane yield from anaerobic mono-digestion of maize silage." Environmental Technology **36**(12): 1556-1562.
- Facchin, V., C. Cavinato, F. Fatone, P. Pavan, F. Cecchi and D. Bolzonella (2013). "Effect of trace element supplementation on the mesophilic anaerobic digestion of foodwaste in batch trials: The influence of inoculum origin." Biochemical Engineering Journal **70**: 71-77.
- Fedorovich, V., P. Lens and S. Kalyuzhnyi (2003). "Extension of Anaerobic Digestion Model No. 1 with processes of sulfate reduction." Applied Biochemistry and Biotechnology **109**(1-3): 33-45.

- Fermoso, F. G., G. Collins, J. Bartacek, V. O'Flaherty and P. Lens (2008). "Role of nickel in high rate methanol degradation in anaerobic granular sludge bioreactors." Biodegradation **19**(5): 725-737.
- Florencio, L., J. A. Field and G. Lettinga (1994). "Importance of cobalt for individual trophic groups in an anaerobic methanol-degrading consortium." Applied and Environmental Microbiology **60**(1): 227-234.
- Gerardi, M. H. (2003). The microbiology of anaerobic digesters. Hoboken, N.J., Wiley-Interscience.
- Gonzalez-Gil, G., R. Kleerebezem and G. Lettinga (1999). "Effects of Nickel and Cobalt on Kinetics of Methanol Conversion by Methanogenic Sludge as Assessed by On-Line CH₄ Monitoring." Applied and Environmental Microbiology **65**(4): 1789-1793.
- Gustavsson, J., S. Shakeri Yekta, C. Sundberg, A. Karlsson, J. Ejlertsson, U. Skyllberg and B. H. Svensson (2013). "Bioavailability of cobalt and nickel during anaerobic digestion of sulfur-rich stillage for biogas formation." Applied Energy **112**: 473-477.
- Gustavsson, J., S. S. Yekta, A. Karlsson, U. Skyllberg and B. H. Svensson (2013). "Potential bioavailability and chemical forms of Co and Ni in the biogas process- An evaluation based on sequential and acid volatile sulfide extractions." Engineering in Life Sciences **13**(6): 572-579.
- Heijnen, J. J. (1981). "Application of the macroscopic electric charge balance in fermentation modeling." Biotechnology and Bioengineering **23**(5): 1133-1144.
- Jansen, S., G. Gonzalez-Gil and H. P. van Leeuwen (2007). "The impact of Co and Ni speciation on methanogenesis in sulfidic media - Biouptake versus metal dissolution." Enzyme and Microbial Technology **40**(4): 823-830.
- Jarvis, Å., Å. Nordberg, T. Jarlsvik, B. Mathisen and B. Svensson (1997). "Improvement of a grass-clover silage-fed biogas process by the addition of cobalt." Biomass and Bioenergy **12**(6): 453-460.

- Khalid, A., M. Arshad, M. Anjum, T. Mahmood and L. Dawson (2011). "The anaerobic digestion of solid organic waste." Waste Management **31**(8): 1737-1744.
- Linville, J. L., Y. Shen, R. P. Schoene, M. Nguyen, M. Urgan-Demirtas and S. W. Snyder (2016). "Impact of trace element additives on anaerobic digestion of sewage sludge with in-situ carbon dioxide sequestration." Process Biochemistry **51**(9): 1283-1289.
- McCarty, P. L. (1964). "Anaerobic waste treatment fundamentals." Public works **95**(9): 107-112.
- Park, C. M. and J. T. Novak (2013). "The effect of direct addition of iron(III) on anaerobic digestion efficiency and odor causing compounds." Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research **68**(11): 2391-2396.
- Parker, W. J. (2005). "Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion." Bioresource Technology **96**(16): 1832-1842.
- Romero-Guiza, M. S., J. J. Vila, J. Mata-Alvarez, J. M. Chimenos and S. Astals (2016). "The role of additives on anaerobic digestion: A review." Renewable & Sustainable Energy Reviews **58**: 1486-1499.
- Thanh, P. M., B. Ketheesan, Z. Yan and D. Stuckey (2016). "Trace metal speciation and bioavailability in anaerobic digestion: A review." Biotechnology Advances **34**(2): 122-136.
- Ward, A. J., P. J. Hobbs, P. J. Holliman and D. L. Jones (2008). "Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources." Bioresource Technology **99**(17): 7928-7940.
- Zhang, C., H. Su, J. Baeyens and T. Tan (2014). "Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production." Renewable and Sustainable Energy Reviews **38**: 383-392.
- Zhang, L. and D. Jahng (2012). "Long-term anaerobic digestion of food waste stabilized by trace elements." Waste Management **32**(8): 1509-1515.

Zhang, W. L., L. Zhang and A. M. Li (2015). "Enhanced anaerobic digestion of food waste by trace metal elements supplementation and reduced metals dosage by green chelating agent [S, S]-EDDS via improving metals bioavailability." Water Research **84**: 266-277.

Κάλφας, Χ. (2007). Παραγωγή βιοαερίου από αναερόβια χώνευση προεπεξεργασμένου και μη ελαιοπολτού. Διδακτορική διατριβή Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Σιούλας Κωνσταντίνος, T. A. S., Dominik Rutz, Heinz Prassl, Michael Köttner, Tobias Finsterwalder, Silke Volk, Rainer Janssen (2009). "Εγχειρίδιο βιοαερίου." <http://lemvigbiogas.com/GR.htm>.

Παράρτημα Α

Πίνακας Α. 1. Προσθήκη στοιχειομετρικών συντελεστών ισοζυγίου άνθρακα στις διεργασίες αποικοδόμησης βουτυρικού, βαλερικού και λιπαρών οξέων

Διεργασία	Περιγραφή	Στοιχειομετρικός συντελεστής
Uptake_bu	Αποικοδόμηση βουτυρικού οξέος	$1 \cdot C_{bu} - (1 - Y_{c4}) \cdot 0.8 \cdot C_{ac} - Y_{c4} \cdot C_{biom}$
Uptake_va	Αποικοδόμηση βαλερικού οξέος	$1 \cdot C_{va} - (1 - Y_{c4}) \cdot 0.54 \cdot C_{pro} - (1 - Y_{c4}) \cdot 0.31 \cdot C_{ac} - Y_{c4} \cdot C_{biom}$
Uptake_fa	Αποικοδόμηση λιπαρών οξέων	$1 \cdot C_{fa} - (1 - Y_{fa}) \cdot 0.7 \cdot C_{ac} - Y_{fa} \cdot C_{biom}$

Πίνακας Α. 2. Οι χημικές μορφές του θείου όπως εισήχθησαν στο πρόγραμμα ADM1 με αντίστοιχες μονάδες τους.

Χημική Ένωση	Μεταβλητή	Περιγραφή	Μονάδες
H ₂ S	S_H2S	Υδρόθειο	$kmol\ S / m^3$
HS ⁻	S_HS	Ανιόν υδρόθειου	$kmol\ S / m^3$
S ²⁻	S_S2minus	Ανιόν θείου	$kmol\ S / m^3$
SO ₄ ²⁻	S_SO4	Θειική ρίζα	$kmol\ S / m^3$
Org_S	S_Sorg	Οργανικό θείο	$kmol\ S / m^3$

Πίνακας Α. 3. Μεταβλητές συγκέντρωσης διαφορετικών μορφών θείου

Μεταβλητή	Περιγραφή	Εξίσωση
S_Stot	Συνολικό θείο	$H_2S + HS^- + S^{2-} + SO_4^{2-} + Org_S$
S_INS	Συνολικό ανόργανο θείο	$H_2S + HS^- + S^{2-} + SO_4^{2-}$
S_RS	Ανηγγμένες μορφές θείου	$H_2S + HS^- + S^{2-}$

Πίνακας Α. 4. Σταθερές διάστασης υδρόθειου

Μεταβλητή	Περιγραφή	Τιμή	Βιβλιογραφία
pKa_H2S	Σταθερά διάστασης υδρόθειου (H ₂ S)	6,97	(Dean 1999)
pKa_HS	Σταθερά διάστασης υδρόθειου (HS)	12,9	(Dean 1999)

Πίνακας Α. 5. Σταθερές ιονισμού του υδρόθειου

Μεταβλητή	Περιγραφή	Μονάδες	Τύπος
Ka_H2S	Σταθερά πρώτου ιονισμού υδρόθειου	M	10^{-pKa_H2S}
Ka_HS	Σταθερά δεύτερου ιονισμού υδρόθειου	M	10^{-pKa_HS}

Πίνακας Α. 6. Ενθαλπίες πρώτης και δεύτερης διάστασης του υδρόθειου σε πρότυπες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης

Μεταβλητή	Περιγραφή	Τιμή	Μονάδες	Βιβλιογραφία
delta_H0_Ka_H2S	Ενθαλπία της πρώτης διάστασης του υδρόθειου H ₂ S	21670	$\frac{kJ}{kmol\ H_2S}$	(Batstone, Keller et al. 2002)
delta_H0_Ka_HS	Ενθαλπία της δεύτερης διάστασης του υδρόθειου H ₂ S	-	$\frac{kJ}{kmol\ HS}$	

Πίνακας Α. 7. Συντελεστής κατανομής εξίσωσης Henry για το υδρόθειο

Μεταβλητή	Μονάδες	Τύπος
KH_H2S	$\frac{M}{bar}$	$0.1 * R * T * e^{\frac{\Delta H_{0,KH,H2S}}{(R*100)*(\frac{1}{298} - \frac{1}{T})}}$

Πίνακας Α. 8. Διεργασίες ιοντισμού του H₂S και οι αντίστοιχες εξισώσεις χημικής ισορροπίας τους

Διεργασία	Περιγραφή	Μεταβλητή	Εξίσωση
equilib_H2S	Ισορροπία πρώτου ιοντισμού του υδρόθειου	S_HS	$0 = K_{a,H2S} * S_{H2S} - (S_{HS} * S_{h_ion})$
equilib_HS	Ισορροπία δεύτερου ιοντισμού του υδρόθειου	S_S2minus	$0 = K_{a,HS} * S_{HS} - (S_{S2minus} * S_{h_ion})$

Πίνακας Α. 9. Συγκεντρώσεις του οργανικού θείου και των θειικών ενώσεων στην τροφοδοσία

Μεταβλητή	Περιγραφή	Μονάδες	Τιμή
input_S_Sorg_in	Συγκέντρωση του οργανικού θείου στην τροφοδοσία	$kmol S/m^3$	-
input_S_SO4_in	Συγκέντρωση των θειικών ενώσεων στην τροφοδοσία	$kmol S/m^3$	0,001

Πίνακας Α. 10. Μεταβλητές για την αντίδραση αναγωγής του θειικού οξέος από το οξικό οξύ

Μεταβλητή	Περιγραφή	Μονάδες	Τιμή
Y_ac_srb	Απόδοση SRB βιομάζας στην αναγωγή του οξικού	$kg COD/kg COD$	0,0342 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
km_ac_srb	Μέγιστος ρυθμός αναγωγής οξικού από τα SRB μικρόβια	$kg COD S/kg COD X$	7,1 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
Ks_ac_srb	Σταθερά αναγωγής οξικού από SRB οργανισμούς	$kg COD/m^3$	0,22 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
X_ac_srb	SRB μικρόβια	$kg COD/m^3$	-
Ks_SO4_ac_srb	Σταθερά αναγωγής οξικού από SRB οργανισμούς	$kg COD/m^3$	0,0001 (Fedorovich, Lens et al. 2003)

Μεταβλητή	Περιγραφή	Μονάδες	Τιμή
KI_H2S_ac	Σταθερά παρεμπόδισης του H ₂ S στους μικροοργανισμούς που καταναλώνουν οξικά	$kmol\ S/m^3$	0,00781 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
I_H2S_ac	Συντελεστής παρεμπόδισης του H ₂ S στους μικροοργανισμούς που καταναλώνουν οξικά	-	if S_H2S>KI_H2S_ac then 0 else 1- S_H2S/KI_H2S_ac endif (Fedorovich, Lens et al. 2003)
kdec_xac_srb	Ρυθμός «θανάτου» των SRB κυττάρων	$1/d$	0,015 (Fedorovich, Lens et al. 2003)

Πίνακας Α. 11. Διεργασίες για την αντίδραση αναγωγής του θειικού οξέος από το οξικό οξύ

Διεργασία	Περιγραφή	Ρυθμός	Στοιχειομετρικοί συντελεστές
decay_ac_srb	Νέκρωση θειοαναγωγικών βακτηρίων που καταναλώνουν το οξικό οξύ	$X_{ac_srb} * k_{dec_xac_srb}$	X_ac_srb: -1 X_c: 1 S_co2: C_biom-C_Xc S_IN: N_biom-N_Xc
uptake_ac_srb	Ανάπτυξη θειοαναγωγικών βακτηρίων με την κατανάλωση οξικού ανιόντος	$km_ac_srb * S_ac / (Ks_ac_srb + S_ac) * S_SO4 / (Ks_SO4_ac_srb + S_SO4) * I_ph_bac * I_H2S_ac * X_ac_srb$	S_ac: -1 S_SO4: -(1-Y_ac_srb)/64 S_h_ion: -2*(1-Y_ac_srb)/64 S_H2S: (1-Y_ac_srb)/64 S_co2: C_ac-C_biom*Y_ac_srb S_IN: -N_biom*Y_ac_srb X_ac_srb: Y_ac_srb

Πίνακας Α. 12. Μεταβλητές για την αντίδραση αναγωγής του θειικού οξέος από το βουτυρικό οξύ

Μεταβλητή	Περιγραφή	Μονάδες	Τιμή
Y_bu_srb	Απόδοση SRB βιομάζας στην αναγωγή του βουτυρικού	$kg\ COD / kg\ COD$	0,0329 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
km_bu_srb	Μέγιστος ρυθμός αναγωγής βουτυρικού από τα SRB μικρόβια	$kg\ COD\ S / kg\ COD\ X$	13,7 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
Ks_bu_srb	Σταθερά αναγωγής βουτυρικού από SRB οργανισμούς	$kg\ COD / m^3$	0,1 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
X_bu_srb	SRB μικρόβια	$kg\ COD / m^3$	-
Ks_SO4_bu_srb	Σταθερά αναγωγής βουτυρικού από SRB	$kg\ COD / m^3$	0,00021 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
KI_H2S_bu	Σταθερά παρεμπόδισης του H ₂ S στους μικροοργανισμούς που καταναλώνουν βουτυρικά	$kmol\ S / m^3$	0,00813 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
I_H2S_bu	Συντελεστής παρεμπόδισης του H ₂ S στους μικροοργανισμούς που καταναλώνουν βουτυρικά	-	if S_H2S>KI_H2S_bu then 0 else 1-S_H2S/KI_H2S_bu endif (Fedorovich, Lens et al. 2003)
kdec_xbu_srb	Ρυθμός «θανάτου» των SRB κυττάρων	$1/d$	0,01 (Fedorovich, Lens et al. 2003)

Πίνακας Α. 13. Διεργασίες για την αντίδραση αναγωγής του θειικού οξέος από το βουτυρικό οξύ

Διεργασία	Περιγραφή	Ρυθμός	Στοιχειομετρικοί συντελεστές
decay_bu_srb	Νέκρωση θειοαναγωγικών βακτηρίων που καταναλώνουν το βουτυρικό οξύ	$X_{bu_srb} * k_{dec_xbu_srb}$	<p>X_{bu_srb}: -1</p> <p>X_c: 1</p> <p>S_{co2}: C_{biom}-C_{Xc}</p> <p>S_{IN}: N_{biom}-N_{Xc}</p>
uptake_bu_srb	Ανάπτυξη θειοαναγωγικών βακτηρίων με την κατανάλωση βουτυρικού ανιόντος	$k_{m_bu_srb} * S_{bu} / (K_{s_bu_srb} + S_{bu}) * S_{SO4} / (K_{s_SO4_bu_srb} + S_{SO4}) * I_{ph_bac} * I_{H2S_bu} * X_{bu_srb}$	<p>S_{bu}: -1</p> <p>S_{SO4}: -(1-Y_{bu_srb})/64</p> <p>S_{h_ion}: -2*(1-Y_{bu_srb})/64</p> <p>S_{H2S}: (1-Y_{bu_srb})/64</p> <p>S_{co2}: C_{bu}-C_{biom}*Y_{bu_srb}</p> <p>S_{IN}: -N_{biom}*Y_{bu_srb}</p> <p>X_{bu_srb}: Y_{bu_srb}</p>

Πίνακας Α. 14. Μεταβλητές για την αντίδραση αναγωγής του θειικού οξέος από το προπιονικό οξύ

Μεταβλητή	Περιγραφή	Μονάδες	Τιμή
Y_pr_srb	Απόδοση SRB βιομάζας στην αναγωγή του προπιονικού	$kg\ COD / kg\ COD$	0,0329 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
km_pr_srb	Μέγιστος ρυθμός αναγωγής προπιονικού από τα SRB μικρόβια	$kg\ COD\ S / kg\ COD\ X$	12,6 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
Ks_pr_srb	Σταθερά αναγωγής προπιονικού από SRB οργανισμούς	$kg\ COD / m^3$	0,11 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
X_pr_srb	SRB μικρόβια	$kg\ COD / m^3$	-
Ks_SO4_pr_srb	Σταθερά αναγωγής προπιονικού από SRB οργανισμούς	$kg\ COD / m^3$	0,0002 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
KI_H2S_pr	Σταθερά παρεμπόδισης του H ₂ S στους μικροοργανισμούς που καταναλώνουν προπιονικά	$kmol\ S / m^3$	0,00813 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
I_H2S_pr	Συντελεστής παρεμπόδισης του H ₂ S στους μικροοργανισμούς που καταναλώνουν προπιονικά	-	if S_H2S>KI_H2S_pr then 0 else 1-S_H2S/KI_H2S_pr endif (Fedorovich, Lens et al. 2003)
kdec_xpr_srb	Ρυθμός «θανάτου» των SRB κυττάρων	$1/d$	0,01 (Fedorovich, Lens et al. 2003)

Πίνακας Α. 15. Διεργασίες για την αντίδραση αναγωγής του θειικού οξέος από το προπιονικό οξύ

Διεργασία	Περιγραφή	Ρυθμός	Στοιχειομετρικοί συντελεστές
decay_pr_srb	Νέκρωση θειοαναγωγικών βακτηρίων που καταναλώνουν το προπιονικό οξύ	$X_{pr_srb} * k_{dec_xpr_srb}$	$X_{pr_srb}: -1$ $X_c: 1$ $S_{co2}: C_{biom} - C_{Xc}$ $S_{IN}: N_{biom} - N_{Xc}$
uptake_pr_srb	Ανάπτυξη θειοαναγωγικών βακτηρίων με την κατανάλωση προπιονικού ανιόντος	$k_{m_pr_srb} * S_{pro} / (K_{s_pr_srb} + S_{pro}) * S_{SO4} / (K_{s_SO4_pr_srb} + S_{SO4}) * I_{ph_bac} * I_{H2S_pr} * X_{pr_srb}$	$S_{pr}: -1$ $S_{SO4}: -(1 - Y_{pr_srb}) / 64$ $S_{h_ion}: -2 * (1 - Y_{pr_srb}) / 64$ $S_{H2S}: (1 - Y_{pr_srb}) / 64$ $S_{co2}: C_{pr} - C_{biom} * Y_{pr_srb}$ $S_{IN}: -N_{biom} * Y_{pr_srb}$ $X_{pr_srb}: Y_{pr_srb}$

Πίνακας Α. 16. Μεταβλητές για την αντίδραση αναγωγής του θειικού οξέος από το υδρογόνο

Μεταβλητή	Περιγραφή	Μονάδες	Τιμή
Y_h2_srb	Απόδοση SRB βιομάζας στην αναγωγή του υδρογόνου	$kg\ COD / kg\ COD$	0,0366 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
km_h2_srb	Μέγιστος ρυθμός αναγωγής υδρογόνου από τα SRB μικρόβια	$kg\ COD\ S / kg\ COD\ X$	26,7 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
Ks_h2_srb	Σταθερά αναγωγής υδρογόνου από SRB οργανισμούς	$kg\ COD / m^3$	0,0001 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
X_h2_srb	SRB μικρόβια	$kg\ COD / m^3$	-
Ks_SO4_h2_srb	Σταθερά αναγωγής υδρογόνου από SRB οργανισμούς	$kg\ COD / m^3$	0,000104 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
KI_H2S_h2	Σταθερά παρεμπόδισης του H ₂ S στους μικροοργανισμούς που καταναλώνουν H ₂	$kmol\ S / m^3$	0,0078 (Fedorovich, Lens et al. 2003)
I_H2S_h2	Συντελεστής παρεμπόδισης του H ₂ S στους μικροοργανισμούς που καταναλώνουν H ₂	-	if S_H2S>KI_H2S_h2 then 0 else 1-S_H2S/KI_H2S_h2 endif (Fedorovich, Lens et al. 2003)
kdec_xh2_srb	Ρυθμός «θανάτου» των SRB κυττάρων	$1/d$	0,01 (Fedorovich, Lens et al. 2003)

Πίνακας Α. 17. Διεργασίες για την αντίδραση αναγωγής του θειικού οξέος από το υδρογόνο

Διεργασία	Περιγραφή	Ρυθμός	Στοιχειομετρικοί συντελεστές
decay_h2_srb	Νέκρωση θειοαναγωγικών βακτηρίων που καταναλώνουν το υδρογόνο	$X_{h2_srb} * k_{dec_xh2_srb}$	X_h2_srb: -1 X_c: 1 S_co2: C_biom-C_Xc S_IN: N_biom-N_Xc
uptake_h2_srb	Ανάπτυξη θειοαναγωγικών βακτηρίων με την κατανάλωση υδρογόνου	$k_{m_h2_srb} * S_{h2} / (K_{s_h2_srb} + S_{h2}) * S_{SO4} / (K_{s_SO4_h2_srb} + S_{SO4}) * I_{ph_bac} * I_H$ $2S_{h2} * X_{h2_srb}$	S_h2: -1 S_SO4: -(1-Y_h2_srb)/64 S_h_ion: -2*(1-Y_h2_srb)/64 S_H2S: (1-Y_h2_srb)/64 S_co2: C_h2-C_biom*Y_h2_srb S_IN: -N_biom*Y_h2_srb X_h2_srb: Y_h2_srb

Πίνακας Α. 18. Μέγιστες κινητικές ανάπτυξης των θειοαναγωγικών μικροοργανισμών

Μεταβλητή	Περιγραφή	Μονάδες	Τύπος
$\mu_{ue_X_ac_srb}$	Μέγιστη κινητική ανάπτυξης για τους μικροοργανισμούς SRB στο οξικό	$1/d$	$km_ac_srb * S_ac / (Ks_ac_srb + S_ac) * S_SO4 / (Ks_SO4_ac_srb + S_SO4) * I_ph_bac * I_H2S_ac * Y_ac_srb$
$\mu_{ue_X_bu_srb}$	Μέγιστη κινητική ανάπτυξης για τους μικροοργανισμούς SRB στο βουτυρικό	$1/d$	$km_bu_srb * S_bu / (Ks_bu_srb + S_bu) * S_SO4 / (Ks_SO4_bu_srb + S_SO4) * I_ph_bac * I_H2S_bu * Y_bu_srb$
$\mu_{ue_X_h2_srb}$	Μέγιστη κινητική ανάπτυξης για τους μικροοργανισμούς SRB στο υδρογόνο	$1/d$	$km_h2_srb * S_h2 / (Ks_h2_srb + S_h2) * S_SO4 / (Ks_SO4_h2_srb + S_SO4) * I_ph_bac * I_H2S_h2 * Y_h2_srb$
$\mu_{ue_X_pro_srb}$	Μέγιστη κινητική ανάπτυξης για τους μικροοργανισμούς SRB στο προπιονικό	$1/d$	$km_pr_srb * S_pro / (Ks_pr_srb + S_pro) * S_SO4 / (Ks_SO4_pr_srb + S_SO4) * I_ph_bac * I_H2S_pro * Y_pro_srb$

Πίνακας Α. 19. Εισαγωγή του θείου σε μορφή SO₄ και των ιόντων υδρογόνου

Διεργασία	Μεταβλητή	Στοιχειομετρικός συντελεστής
disintegration	S_{SO4}	$S_{Xc-f_pr_xc} \cdot C_{S_pr}$
uptake_su	S_{SO4}	$0 - S_{biom} \cdot Y_{su}$
	S_{h_ion}	$2 \cdot (0 - S_{biom} \cdot Y_{su})$
uptake_aa	S_{SO4}	$1 \cdot C_{S_pr} - S_{biom} \cdot Y_{aa}$
	S_{h_ion}	$2 \cdot (C_{S_pr} - S_{biom} \cdot Y_{aa})$
uptake_fa	S_{SO4}	$0 - S_{biom} \cdot Y_{fa}$
	S_{h_ion}	$2 \cdot (0 - S_{biom} \cdot Y_{fa})$
uptake_va	S_{SO4}	$0 - S_{biom} \cdot Y_{c4}$
	S_{h_ion}	$2 \cdot (0 - S_{biom} \cdot Y_{c4})$
uptake_bu	S_{SO4}	$0 - S_{biom} \cdot Y_{c4}$
	S_{h_ion}	$2 \cdot (0 - S_{biom} \cdot Y_{c4})$
uptake_pro	S_{SO4}	$0 - S_{biom} \cdot Y_{pro}$
	S_{h_ion}	$2 \cdot (0 - S_{biom} \cdot Y_{pro})$
uptake_ac	S_{SO4}	$0 - S_{biom} \cdot Y_{ac}$
	S_{h_ion}	$2 \cdot (0 - S_{biom} \cdot Y_{ac})$
uptake_h2	S_{SO4}	$0 - S_{biom} \cdot Y_{h2}$
	S_{h_ion}	$2 \cdot (0 - S_{biom} \cdot Y_{h2})$
decay_su	S_{SO4}	$S_{biom} \cdot X_{su} - S_{Xc} \cdot X_c$

Διεργασία	Μεταβλητή	Στοιχειομετρικός συντελεστής
	S_{h_ion}	$2*(S_{biom}X_{su}-S_{Xc}X_c)$
decay_aa	S_{SO4}	$S_{biom}X_{aa}-S_{Xc}X_c$
	S_{h_ion}	$2*(S_{biom}X_{aa}-S_{Xc}X_c)$
decay_fa	S_{SO4}	$S_{biom}X_{fa}-S_{Xc}X_c$
	S_{h_ion}	$2*(S_{biom}X_{fa}-S_{Xc}X_c)$
decay_c4	S_{SO4}	$S_{biom}X_{c4}-S_{Xc}X_c$
	S_{h_ion}	$2*(S_{biom}X_{c4}-S_{Xc}X_c)$
decay_pro	S_{SO4}	$S_{biom}X_{pro}-S_{Xc}X_c$
	S_{h_ion}	$2*(S_{biom}X_{pro}-S_{Xc}X_c)$
decay_ac	S_{SO4}	$S_{biom}X_{ac}-S_{Xc}X_c$
	S_{h_ion}	$2*(S_{biom}X_{ac}-S_{Xc}X_c)$
decay_h2	S_{SO4}	$S_{biom}X_{h2}-S_{Xc}X_c$
	S_{h_ion}	$2*(S_{biom}X_{h2}-S_{Xc}X_c)$

Πίνακας Α. 20. Προσθήκη της μερικής πίεσης του H₂S, της ποσοστιαίας μερικής πίεση του H₂S και του αλγεβρικού αθροίσματος των θειοαναγωγικών βακτηρίων

Μεταβλητή	Περιγραφή	Μονάδες	Τύπος
COD_X_srb	αλγεβρικό άθροισμα θειοαναγωγικών βακτηρίων	$kg\ COD/m^3$	$X_{ac_srb}+X_{bu_srb}+X_{pro_srb}+X_{h2_srb}$
p_H2S	μερική πίεση υδρόθειου H ₂ S	<i>bar</i>	$S_{H2S}*R*T$
p_H2S_adjust	προσαρμοσμένη μερική πίεση υδρόθειου H ₂ S	%	$p_{H2S}/P_{headspace}*100$

Πίνακας Α. 21. Μεταβλητές του ελεύθερου σιδήρου και του θειούχου σιδήρου

Μεταβλητή	Περιγραφή	Μονάδες	Τιμή
S_Fe	Ελεύθερος σίδηρος	$kmol/m^3$	-
input_S_Fe_in	Συγκέντρωση σιδήρου στην τροφοδοσία	$kmol/m^3$	0,01
X_FeS	Συγκέντρωση θειούχου σιδήρου	$kmol/m^3$	-
Ksp_FeS	Σταθερά γινομένου διαλυτότητας του FeS	-	$6,3*10^{-18}$
Product_FeS			$S_{Fe}*S_{S2minus}$

Πίνακας Α. 22. Διεργασίες για την καθίζηση και διάλυση του θειούχου σιδήρου

Διεργασία	Περιγραφή	Ρυθμός	Στοιχειομετρικοί συντελεστές
precip_FeS	Καθίζηση θειούχου σιδήρου	If $S_{Fe} \cdot S_{S2minus} \geq Ksp_{FeS}$ then $10^{10} \cdot (S_{Fe} \cdot S_{S2minus} - Ksp_{FeS})$ else 0 endif	S_{Fe} : -1 $S_{S2minus}$: -1 X_{FeS} : 1
dissol_FeS	Διάλυση θειούχου σιδήρου	if $((X_{FeS} > 0) \text{ and } (S_{Fe} \cdot S_{S2minus} < Ksp_{FeS}))$ then $1e+010 \cdot (Ksp_{FeS} - S_{Fe} \cdot S_{S2minus})$ else 0 endif	S_{Fe} : 1 $S_{S2minus}$: 1 X_{FeS} : -1

Πίνακας Α. 23. Μεταβλητές του ελεύθερου νικελίου και του θειούχου νικελίου

Μεταβλητή	Περιγραφή	Μονάδες	Τιμή
S_{Ni}	Ελεύθερο νικέλιο	$kmol/m^3$	-
input_S_Ni_in	Συγκέντρωση νικελίου στην τροφοδοσία	$kmol/m^3$	0.0001
$X_{\gamma NiS}$	Συγκέντρωση θειούχου νικελίου	$kmol/m^3$	-
$Ksp_{\gamma NiS}$	Σταθερά γινομένου διαλυτότητας του NiS	-	$6,3 \cdot 10^{-18}$
Product_γNiS			$S_{Ni} \cdot S_{S2minus}$

Πίνακας Α. 24. Διεργασίες για την καθίζηση και διάλυση του θειούχου νικελίου

Διεργασία	Περιγραφή	Ρυθμός	Στοιχειομετρικοί συντελεστές
precip_gammaNiS	Καθίζηση θειούχου νικελίου	if (S_Ni*S_S2minus>=Ksp_gammaNiS) then 1e+010*(S_Ni*S_S2minus-Ksp_gammaNiS) else 0 endif	S_Fe: -1 S_S2minus: -1 X_FeS: 1
dissol_gammaNiS	Διάλυση θειούχου νικελίου	if ((X_gammaNiS>0) and (S_Ni*S_S2minus<Ksp_gammaNiS)) then 1e+010*(Ksp_gammaNiS-S_Ni*S_S2minus) else 0 endif	S_Fe: 1 S_S2minus: 1 X_FeS: -1

Παράρτημα Β

Στο παράρτημα αυτό παρουσιάζονται συνοπτικά οι μεταβλητές, οι διεργασίες, τα δομικά στοιχεία – αντιδραστήρες και οι σύνδεσμοι του μοντέλου ADM1 στο περιβάλλον του προγράμματος AQUASIM.

AQUASIM Version 2.1g (win/mfc) - Listing of System Definition

Date and time of listing: 07/10/2017 13:49:15

Variables

COD_S: S_aa+S_ac+S_bu+S_ch4+S_fa+S_h2+S_I+S_pro+S_su+S_va
COD_Tot: COD_S+COD_X+COD_X_srb
COD_X: X_aa+X_ac+X_c+X_c4+X_ch+X_fa+X_h2+X_I+X_li+X_pr+X_pro+X_s
u
COD_X_srb: X_ac_srb+X_bu_srb+X_pro_srb+X_h2_srb
C_aa: 0.03
C_ac: 2/64
C_biom: 5/160
C_bu: 4/160
C_ch4: 1/64
C_fa: 0.0217
C_li: 0.022
C_pro: 3/112
C_SI: 0.03
C_su: 6/192
C_S_pr: 0.000213
C_va: 5/208
C_Xc: 0.0279
C_XI: 0.03
deltaH0_Ka_co2:7646
deltaH0_Ka_h2o:55900
deltaH0_Ka_H2S:21670
deltaH0_Ka_HS: 1
deltaH0_Ka_nh4:51965
deltaH0_KH_ch4:
-14240
deltaH0_KH_co2:
-19410
deltaH0_KH_h2:-4180
deltaH0_KH_H2S:
-18290
Dilution_rate: input_Qin/V
EC50_Ni: 3.3e-005

```

exp_COD_S:      Real List Variable (t)
exp_COD_tot:    Real List Variable (t)
exp_gasflow:    Real List Variable (t)
exp_pH:         Real List Variable (t)
exp_p_ch4:      Real List Variable (t)
exp_p_co2:      Real List Variable (t)
exp_p_h2:       Real List Variable (t)
exp_S_ac:       Real List Variable (t)
exp_S_hco3:     Real List Variable (t)
exp_S_IN:       Real List Variable (t)
exp_S_pro:      Real List Variable (t)
f_ac_aa:        0.4
f_ac_su:        0.67*nue_1_su+0.22*nue_2_su
f_bu_aa:        0.26
f_bu_su:        0.83*nue_3_su
f_ch_xc:        0.2
f_fa_li:        0.95
f_h2_aa:        0.06
f_h2_su:        0.33*nue_1_su+0.17*nue_3_su
f_li_xc:        1-f_ch_xc-f_pr_xc-f_SI_xc-f_XI_xc
f_pro_aa:       0.05
f_pro_su:       0.78*nue_2_su
f_pr_xc:        0.2
f_SI_xc:        0.1
f_va_aa:        0.23
f_XI_xc:        0.2
gasflow:        if P_headspace<P_atm then 0 else V*(P_headspace-P_atm)/P
                 _atm*10000 endif
gasflow1:       gasflow(headspace,Bulk Volume,0)
IC50_Ni:        0.00033
input_Qin:      input_Qin_dyn
input_Qin_dyn:  Real List Variable (t)
input_Qin_ss:   1.5
input_Qin_stable:
                2
input_S_aa_in:  4.2
input_S_fa_in:  6.3
input_S_Fe_in:  0.01
input_S_IC_in:  0.005
input_S_IN_in:  0.0035714
input_S_I_in:   0.7
input_S_Ni_in:  0.0001
input_S_SO4_in:0.001
input_S_Sorg_in:
                0
input_S_su_in:  2.8
input_X_c_in:   10
input_X_I_in:   18
I_H2S_ac:      if S_H2S>KI_H2S_ac then 0 else 1-S_H2S/KI_H2S_ac endif
I_H2S_bu:      if S_H2S>KI_H2S_bu then 0 else 1-S_H2S/KI_H2S_bu endif
I_H2S_h2:      if S_H2S>KI_H2S_h2 then 0 else 1-S_H2S/KI_H2S_h2 endif
I_H2S_pro:     if S_H2S>KI_H2S_pr then 0 else 1-S_H2S/KI_H2S_pr endif
I_h2_c4:       1/(S_h2/KI_h2_c4+1)
I_h2_fa:       1/(S_h2/KI_h2_fa+1)

```

```

I_h2_pro:      1/(S_h2/KI_h2_pro+1)
I_nh3_ac:      1/(S_nh3/KI_nh3_ac+1)
I_NH_limit:    if S_IN<0 then 0 else 1/(Ks_IN/S_IN+1) endif
I_Ni:          1/(((1+(EC50_Ni/S_Ni)^nLeft_Ni)*(1+(S_Ni/IC50_Ni)^nRight_N
i)))
I_ph_ac:       if pH<I_ph_ac_ul then exp(-3*((pH-I_ph_ac_ul)/(I_ph_ac_u
l-I_ph_ac_ll))^2) else 1 endif
I_ph_ac_ll:    6
I_ph_ac_ul:    7
I_ph_bac:      if pH<I_ph_bac_ul then exp(-3*((pH-I_ph_bac_ul)/(I_ph_ba
c_ul-I_ph_bac_ll))^2) else 1 endif
I_ph_bac_ll:   4
I_ph_bac_ul:   5.5
I_ph_h2:       if pH<I_ph_h2_ul then exp(-3*((pH-I_ph_h2_ul)/(I_ph_h2_u
l-I_ph_h2_ll))^2) else 1 endif
I_ph_h2_ll:    5
I_ph_h2_ul:    6
kAB_co2:       1e+014
Ka_ac:         10^(-pKa_ac)
Ka_bu:         10^(-pKa_bu)
Ka_co2:        10^(-pKa_co2)*exp(deltaH0_Ka_co2/(R*100)*(1/298-1/T))
Ka_h2o:        10^(-pKa_h2o)*exp(deltaH0_Ka_h2o/(R*100)*(1/298-1/T))
Ka_H2S:        10^(-pKa_H2S)
Ka_HS:         10^(-pKa_HS)
Ka_nh4:        10^(-pKa_nh3)*exp(deltaH0_Ka_nh4/(R*100)*(1/298-1/T))
Ka_pro:        10^(-pKa_pro)
Ka_va:         10^(-pKa_va)
kdec_xaa:      0.02
kdec_xac:      0.02
kdec_xac_srb:  0.015
kdec_xbu_srb:  0.01
kdec_xc4:      0.02
kdec_xfa:      0.02
kdec_xh2:      0.02
kdec_xh2_srb:  0.01
kdec_xpro:     0.02
kdec_xpr_srb:  0.01
kdec_xsu:      0.02
kdis:          0.5
khyd_ch:       10
khyd_li:       10
khyd_pr:       10
KH_ch4:        0.0014*exp(deltaH0_KH_ch4/(R*100)*(1/298-1/T))
KH_co2:        0.035*exp(deltaH0_KH_co2/(R*100)*(1/298-1/T))
KH_h2:         0.00078*exp(deltaH0_KH_h2/(R*100)*(1/298-1/T))
KH_H2S:        0.1*R*T*exp(deltaH0_KH_H2S/(R*100)*(1/298-1/T))
KI_H2S_ac:     0.00781
KI_H2S_bu:     0.00813
KI_H2S_h2:     0.0078
KI_H2S_pr:     0.00813
KI_h2_c4:      1e-005
KI_h2_fa:      5e-006
KI_h2_pro:     3.5e-006
KI_nh3_ac:     0.0018

```

KLa: V_reactor*kLa
 kLa: 200
 km_aa: 50
 km_ac: 8
 km_ac_srb: 7.1
 km_bu_srb: 13.7
 km_c4: 20
 km_fa: 6
 km_h2: 35
 km_h2_srb: 26.7
 km_pro: 13
 km_pr_srb: 12.6
 km_su: 30
 Ksp_alphaCoS: 4e-021
 Ksp_alphaNiS: 3.2e-019
 Ksp_alphaZnS: 1.6e-024
 Ksp_betaCoS: 2e-025
 Ksp_betaNiS: 1e-024
 Ksp_betaZnS: 2.5e-022
 Ksp_CaCO3: 2.8e-009
 Ksp_CuS: 6.3e-036
 Ksp_FeS: 6.3e-018
 Ksp_gammaNiS: 2e-026
 Ksp_MnS: 2.5e-013
 Ks_aa: 0.3
 Ks_ac: 0.15
 Ks_ac_srb: 0.22
 Ks_bu_srb: 0.1
 Ks_c4: 0.2
 Ks_fa: 0.4
 Ks_h2: 7e-006
 Ks_h2_srb: 0.0001
 Ks_IN: 0.0001
 Ks_pro: 0.1
 Ks_pr_srb: 0.11
 Ks_SO4_ac_srb: 0.0001
 Ks_SO4_bu_srb: 0.00021
 Ks_SO4_h2_srb: 0.000104
 Ks_SO4_pr_srb: 0.0002
 Ks_su: 0.5
 mue_X_aa: km_aa*S_aa/(Ks_aa+S_aa)*I_ph_bac*I_NH_limit*Y_aa
 mue_X_ac: km_ac*S_ac/(Ks_ac+S_ac)*I_ph_ac*I_nh3_ac*I_NH_limit*Y_ac
 mue_X_ac_srb: km_ac_srb*S_ac/(Ks_ac_srb+S_ac)*S_SO4/(Ks_SO4_ac_srb+S_SO4)*I_ph_bac*I_H2S_ac*Y_ac_srb
 mue_X_bu_srb: km_bu_srb*S_bu/(Ks_bu_srb+S_bu)*S_SO4/(Ks_SO4_bu_srb+S_SO4)*I_ph_bac*I_H2S_bu*Y_bu_srb
 mue_X_c4: km_c4*S_bu/(Ks_c4+S_bu)*S_bu/(S_bu+S_va)*I_ph_bac*I_h2_c4*I_NH_limit*Y_c4+km_c4*S_va/(Ks_c4+S_va)*S_va/(S_va+S_bu)*I_ph_bac*I_h2_c4*I_NH_limit*Y_c4
 mue_X_fa: km_fa*S_fa/(Ks_fa+S_fa)*I_ph_bac*I_h2_c4*Y_fa
 mue_X_h2: km_h2*S_h2/(Ks_h2+S_h2)*I_ph_h2*I_NH_limit*Y_h2
 mue_X_h2_srb: km_h2_srb*S_h2/(Ks_h2_srb+S_h2)*S_SO4/(Ks_SO4_h2_srb+S_SO4)*I_ph_bac*I_H2S_h2*Y_h2_srb
 mue_X_pro: km_pro*S_pro/(Ks_pro+S_pro)*I_ph_bac*I_h2_pro*I_NH_limit*

```

Y_h2
mue_X_pro_srb: km_pr_srb*S_pro/(Ks_pr_srb+S_pro)*S_SO4/(Ks_SO4_pr_srb+S_
SO4)*I_ph_bac*I_H2S_pro*Y_pro_srb
mue_X_su: km_su*S_su/(Ks_su+S_su)*I_ph_bac*I_NH_limit*Y_su
nLeft_Ni: 1
nRight_Ni: 1
nue_1_su: 0.495
nue_2_su: 0.345
nue_3_su: 1-nue_1_su-nue_2_su
N_aa: 0.007
N_biom: 0.00625
N_SI: 0.002
N_Xc: 0.002
N_XI: 0.002
pH: -log10(S_h_ion)
pH_reactor: pH(reactor,Bulk Volume,0)
pKa_ac: 4.76
pKa_bu: 4.84
pKa_co2: 6.35
pKa_h2o: 14
pKa_H2S: 6.97
pKa_HS: 12.9
pKa_nh3: 9.25
pKa_pro: 4.88
pKa_va: 4.8
Product_FeS: S_Fe*S_S2minus
Product_gammaNiS:
S_Ni*S_S2minus
P_atm: 1.013
p_ch4: S_ch4/64*R*T
p_ch4_adjust: p_ch4/P_headspace*100
p_co2: S_co2*R*T
p_co2_adjust: p_co2/P_headspace*100
p_h2: S_h2/16*R*T
p_h2o: 0.0313*exp(5290*(1/298-1/T))
p_H2S: S_H2S*R*T
p_H2S_adjust: p_H2S/P_headspace*100
p_h2_adjust: p_h2/P_headspace*100
P_headspace: p_co2+p_h2+p_ch4+p_h2o+p_H2S
Qout: Discharge
R: 0.08314
S_aa: Dyn. Volume State Var.
S_ac: Dyn. Volume State Var.
S_ac_ion: Eq. State Variable
S_an: Dyn. Volume State Var.
S_biom: 0.039/160
S_bu: Dyn. Volume State Var.
S_bu_ion: Eq. State Variable
S_cat: Dyn. Volume State Var.
S_ch4: Dyn. Volume State Var.
S_co2: Dyn. Volume State Var.
S_fa: Dyn. Volume State Var.
S_Fe: Dyn. Volume State Var.
S_h2: Dyn. Volume State Var.

```

S_H2S:	Dyn. Volume State Var.
S_hco3_ion:	Dyn. Volume State Var.
S_HS:	Dyn. Volume State Var.
S_h_ion:	Eq. State Variable
S_I:	Dyn. Volume State Var.
S_IN:	Dyn. Volume State Var.
S_INS:	S_RS+S_SO4
S_nh3:	Eq. State Variable
S_nh4_ion:	Eq. State Variable
S_Ni:	Dyn. Volume State Var.
S_oh_ion:	Eq. State Variable
S_pro:	Dyn. Volume State Var.
S_pro_ion:	Eq. State Variable
S_RS:	S_H2S+S_HS+S_S2minus
S_S2minus:	Dyn. Volume State Var.
S_SO4:	Dyn. Volume State Var.
S_Sorg:	Dyn. Volume State Var.
S_Stot:	S_INS+S_Sorg
S_su:	Dyn. Volume State Var.
S_va:	Dyn. Volume State Var.
S_va_ion:	Eq. State Variable
S_Xc:	4.86e-006
T:	308
t:	Time
tres_x:	0
V:	Reactor Volume
V_reactor:	V(reactor,Bulk Volume,0)
X_aa:	Dyn. Volume State Var.
X_ac:	Dyn. Volume State Var.
X_ac_srb:	Dyn. Volume State Var.
X_bu_srb:	Dyn. Volume State Var.
X_c:	Dyn. Volume State Var.
X_c4:	Dyn. Volume State Var.
X_ch:	Dyn. Volume State Var.
X_fa:	Dyn. Volume State Var.
X_FeS:	Dyn. Volume State Var.
X_gammaNiS:	Dyn. Volume State Var.
X_h2:	Dyn. Volume State Var.
X_h2_srb:	Dyn. Volume State Var.
X_I:	Dyn. Volume State Var.
X_li:	Dyn. Volume State Var.
X_pr:	Dyn. Volume State Var.
X_pro:	Dyn. Volume State Var.
X_pro_srb:	Dyn. Volume State Var.
X_su:	Dyn. Volume State Var.
Y_aa:	0.08
Y_ac:	0.05
Y_ac_srb:	0.0342
Y_bu_srb:	0.0329
Y_c4:	0.06
Y_fa:	0.06
Y_h2:	0.06
Y_h2_srb:	0.0366
Y_pro:	0.04

Y_pro_srb: 0.0329
Y_su: 0.1

Processes

decay_aa: kdec_xaa*X_aa
X_c : 1
X_aa : -1
S_co2 : C_biom-C_Xc
S_IN : N_biom-N_Xc
S_SO4 : S_biom*X_aa-S_Xc*X_c
S_h_ion : 2*(S_biom*X_aa-S_Xc*X_c)

decay_ac: X_ac*kdec_xac
X_ac : -1
X_c : 1
S_co2 : C_biom-C_Xc
S_IN : N_biom-N_Xc
S_SO4 : S_biom*X_ac-S_Xc*X_c
S_h_ion : 2*(S_biom*X_ac-S_Xc*X_c)

decay_ac_srb: X_ac_srb*kdec_xac_srb
X_ac_srb : -1
X_c : 1
S_co2 : C_biom-C_Xc
S_IN : N_biom-N_Xc
S_SO4 : S_biom*X_ac_srb-S_Xc*X_c
S_h_ion : 2*(S_biom*X_ac_srb-S_Xc*X_c)

decay_bu_srb: X_bu_srb*kdec_xbu_srb
X_bu_srb : -1
X_c : 1
S_co2 : C_biom-C_Xc
S_IN : N_biom-N_Xc
S_SO4 : S_biom*X_bu_srb-S_Xc*X_c
S_h_ion : 2*(S_biom*X_bu_srb-S_Xc*X_c)

decay_c4: X_c4*kdec_xc4
X_c4 : -1
X_c : 1
S_co2 : C_biom-C_Xc
S_IN : N_biom-N_Xc
S_SO4 : S_biom*X_c4-S_Xc*X_c
S_h_ion : 2*(S_biom*X_c4-S_Xc*X_c)

decay_fa: X_fa*kdec_xfa
X_fa : -1
X_c : 1
S_co2 : C_biom-C_Xc
S_IN : N_biom-N_Xc
S_SO4 : S_biom*X_fa-S_Xc*X_c
S_h_ion : 2*(S_biom*X_fa-S_Xc*X_c)

decay_h2: X_h2*kdec_xh2
X_c : 1
X_h2 : -1

```

        S_co2 : C_biom-C_Xc
        S_IN : N_biom-N_Xc
        S_SO4 : S_biom*X_h2-S_Xc*X_c
        S_h_ion : 2*(S_biom*X_h2-S_Xc*X_c)
decay_h2_srb: X_h2_srb*kdec_xh2_srb
        X_h2_srb : -1
        X_c : 1
        S_co2 : C_biom-C_Xc
        S_IN : N_biom-N_Xc
        S_SO4 : S_biom*X_h2_srb-S_Xc*X_c
        S_h_ion : 2*(S_biom*X_h2_srb-S_Xc*X_c)
decay_pro: X_pro*kdec_xpro
        X_pro : -1
        X_c : 1
        S_co2 : C_biom-C_Xc
        S_IN : N_biom-N_Xc
        S_SO4 : S_biom*X_pro-S_Xc*X_c
        S_h_ion : 2*(S_biom*X_pro-S_Xc*X_c)
decay_pro_srb: X_pro_srb*kdec_xpr_srb
        X_pro_srb : -1
        X_c : 1
        S_co2 : C_biom-C_Xc
        S_IN : N_biom-N_Xc
        S_SO4 : S_biom*X_pro_srb-S_Xc*X_c
        S_h_ion : 2*(S_biom*X_pro_srb-S_Xc*X_c)
decay_su: X_su*kdec_xsu
        X_su : -1
        X_c : 1
        S_co2 : C_biom-C_Xc
        S_IN : N_biom-N_Xc
        S_SO4 : S_biom*X_su-S_Xc*X_c
        S_h_ion : 2*(S_biom*X_su-S_Xc*X_c)
disintegration:kdis*X_c
        X_c : -1
        X_ch : f_ch_xc
        S_I : f_SI_xc
        X_pr : f_pr_xc
        X_I : f_XI_xc
        X_li : f_li_xc
        S_IN : N_Xc-f_XI_xc*N_XI-f_SI_xc*N_SI-f_pr_xc*N_aa
        S_co2 : C_Xc-f_XI_xc*C_XI-f_SI_xc*C_SI-f_pr_xc*C_aa-f_
        ch_xc*C_su-f_li_xc*C_li
        S_SO4 : S_Xc-f_pr_xc*C_S_pr
dissol_FeS: if ((X_FeS>0) and (S_Fe*S_S2minus<Ksp_FeS)) then 1e+010*
        (Ksp_FeS-S_Fe*S_S2minus) else 0 endif
        S_Fe : 1
        S_S2minus : 1
        X_FeS : -1
dissol_gammaNiS:
        if ((X_gammaNiS>0) and (S_Ni*S_S2minus<Ksp_gammaNiS)) th
        en 1e+010*(Ksp_gammaNiS-S_Ni*S_S2minus) else 0 endif
        S_Ni : 1
        S_S2minus : 1
        X_gammaNiS : -1

```

```

dynamic_H2S: 1e+018*(Ka_H2S*S_H2S-(S_HS*S_h_ion))
              S_H2S : -1
              S_HS : 1
              S_h_ion : 1
dynamic_HS: 1e+017*(Ka_HS*S_HS-(S_S2minus*S_h_ion))
              S_S2minus : 1
              S_HS : -1
              S_h_ion : 1
dyn_acid_base_co2:
              kAB_co2*(S_hco3_ion*S_h_ion-Ka_co2*S_co2)
              S_h_ion : -1
              S_co2 : 1
              S_hco3_ion : -1
equilib_ac: S_ac_ion : 0 = Ka_ac*S_ac-(Ka_ac+S_h_ion)*S_ac_ion
equilib_bu: S_bu_ion : 0 = Ka_bu*S_bu-(Ka_bu+S_h_ion)*S_bu_ion
equilib_charge: S_h_ion : 0 = S_h_ion+S_cat-S_an-S_oh_ion-S_hco3_ion+S_nh
4_ion-S_ac_ion/64-S_pro_ion/112-S_bu_ion/160-S_va_ion/208
equilib_h2o: S_oh_ion : 0 = S_oh_ion-Ka_h2o/S_h_ion
equilib_H2S: S_HS : 0 = Ka_H2S*S_H2S-(S_HS*S_h_ion)
equilib_HS: S_S2minus : 0 = Ka_HS*S_HS-(S_S2minus*S_h_ion)
equilib_IN: S_nh4_ion : 0 = S_IN*S_h_ion-(Ka_nh4+S_h_ion)*S_nh4_ion
equilib_IN_bal: S_nh3 : 0 = S_nh3+S_nh4_ion-S_IN
equilib_prop: S_pro_ion : 0 = Ka_pro*S_pro-(Ka_pro+S_h_ion)*S_pro_ion
equilib_va: S_va_ion : 0 = Ka_va*S_va-(Ka_va+S_h_ion)*S_va_ion
hyd_ch: khyd_ch*X_ch
              S_su : 1
              X_ch : -1
hyd_li: khyd_li*X_li
              S_su : (1-f_fa_li)
              S_fa : f_fa_li
              X_li : -1
hyd_pr: khyd_pr*X_pr
              S_aa : 1
              X_pr : -1
precip_FeS: if (S_Fe*S_S2minus>=Ksp_FeS) then 1e+010*(S_Fe*S_S2minus
-Ksp_FeS) else 0 endif
              S_Fe : -1
              S_S2minus : -1
              X_FeS : 1
precip_gammaNiS:
              if (S_Ni*S_S2minus>=Ksp_gammaNiS) then 1e+010*(S_Ni*S_S2
minus-Ksp_gammaNiS) else 0 endif
              S_Ni : -1
              S_S2minus : -1
              X_gammaNiS : 1
uptake_aa: km_aa*X_aa*S_aa/(Ks_aa+S_aa)*I_ph_bac*I_NH_limit
              S_h2 : (1-Y_aa)*f_h2_aa
              S_co2 : C_aa-(1-Y_aa)*f_ac_aa*C_ac-(1-Y_aa)*f_bu_aa*C_
bu-(1-Y_aa)*f_pro_aa*C_pro-(1-Y_aa)*f_va_aa*C_va-Y_aa*
C_biom
              S_ac : (1-Y_aa)*f_ac_aa
              S_bu : (1-Y_aa)*f_bu_aa
              S_aa : -1
              S_pro : (1-Y_aa)*f_pro_aa

```

```

S_va : (1-Y_aa)*f_va_aa
S_IN : N_aa-Y_aa*N_biom
X_aa : Y_aa
S_SO4 : 1*C_S_pr-S_biom*Y_aa
S_h_ion : 2*(C_S_pr-S_biom*Y_aa)
uptake_ac: km_ac*X_ac*S_ac/(Ks_ac+S_ac)*I_ph_ac*I_nh3_ac*I_NH_limit*
I_Ni
S_SO4 : 0-S_biom*Y_ac
S_ac : -1
X_ac : Y_ac
S_IN : -(N_biom)*Y_ac
S_ch4 : (1-Y_ac)
S_co2 : C_ac-Y_ac*C_biom-(1-Y_ac)*C_ch4
S_h_ion : 2*(0-S_biom*Y_ac)
uptake_ac_srb: km_ac_srb*S_ac/(Ks_ac_srb+S_ac)*S_SO4/(Ks_SO4_ac_srb+S_SO
4)*I_ph_bac*I_H2S_ac*X_ac_srb
S_ac : -1
S_SO4 : -(1-Y_ac_srb)/64
S_h_ion : -2*(1-Y_ac_srb)/64
S_H2S : (1-Y_ac_srb)/64
S_co2 : C_ac-C_biom*Y_ac_srb
S_IN : -N_biom*Y_ac_srb
X_ac_srb : Y_ac_srb
uptake_bu: km_c4*X_c4*S_bu/(Ks_c4+S_bu)*1/(1+S_va/S_bu)*I_ph_bac*I_h
2_c4*I_NH_limit
S_h2 : (1-Y_c4)*0.2
S_ac : (1-Y_c4)*0.8
X_c4 : Y_c4
S_IN : -(N_biom)*Y_c4
S_bu : -1
S_co2 : 1*C_bu-(1-Y_c4)*0.8*C_ac-Y_c4*C_biom
S_SO4 : 0-S_biom*Y_c4
S_h_ion : 2*(0-S_biom*Y_c4)
uptake_bu_srb: km_bu_srb*S_bu/(Ks_bu_srb+S_bu)*S_SO4/(Ks_SO4_bu_srb+S_SO
4)*I_ph_bac*I_H2S_bu*X_bu_srb
S_bu : -1
X_bu_srb : Y_bu_srb
S_IN : 0-N_biom*Y_bu_srb
S_ac : 2*(1-Y_bu_srb)/160
S_H2S : 0.5*(1-Y_bu_srb)/160
S_SO4 : -0.5*(1-Y_bu_srb)/160
S_h_ion : -0.5*2*(1-Y_bu_srb)/160
S_co2 : C_bu-C_biom*Y_bu_srb
uptake_fa: km_fa*X_fa*S_fa/(Ks_fa+S_fa)*I_ph_bac*I_h2_fa*I_NH_limit
S_h2 : (1-Y_fa)*0.3
S_ac : (1-Y_fa)*0.7
S_h_ion : 2*(0-S_biom*Y_fa)
X_fa : Y_fa
S_IN : -(N_biom)*Y_fa
S_fa : -1
S_co2 : 1*C_fa-(1-Y_fa)*0.7*C_ac-Y_fa*C_biom
S_SO4 : 0-S_biom*Y_fa
uptake_h2: km_h2*X_h2*S_h2/(Ks_h2+S_h2)*I_ph_h2*I_NH_limit
S_h2 : -1

```

```

X_h2 : Y_h2
S_IN : -(N_biom)*Y_h2
S_ch4 : (1-Y_h2)
S_co2 : -Y_h2*C_biom-(1-Y_h2)*C_ch4
S_SO4 : 0-S_biom*Y_h2
S_h_ion : 2*(0-S_biom*Y_h2)
uptake_h2_srb: km_h2_srb*S_h2/(Ks_h2_srb+S_h2)*S_SO4/(Ks_SO4_h2_srb+S_SO
4)*I_ph_bac*I_H2S_h2*X_h2_srb
S_h2 : -1
X_h2_srb : Y_h2_srb
S_H2S : 0.25*(1-Y_h2_srb)/16
S_SO4 : -0.25*(1-Y_h2_srb)/16
S_h_ion : -2*0.25*(1-Y_h2_srb)/16
S_co2 : 0-C_biom*Y_h2_srb
S_IN : 0-N_biom*Y_h2_srb
uptake_pro: km_pro*X_pro*S_pro/(Ks_pro+S_pro)*I_ph_bac*I_h2_pro*I_NH_
limit
S_h2 : (1-Y_pro)*0.43
S_ac : (1-Y_pro)*0.57
X_pro : Y_pro
S_IN : -(N_biom)*Y_pro
S_pro : -1
S_co2 : C_pro-(1-Y_pro)*0.57*C_ac-Y_pro*C_biom
S_SO4 : 0-S_biom*Y_pro
S_h_ion : 2*(0-S_biom*Y_pro)
uptake_pro_srb:km_pr_srb*S_pro/(Ks_pr_srb+S_pro)*S_SO4/(Ks_SO4_pr_srb+S_
SO4)*I_ph_bac*I_H2S_pro*X_pro_srb
S_pro : -1
X_pro_srb : Y_pro_srb
S_ac : (1-Y_pro_srb)/112
S_H2S : 0.75*(1-Y_pro_srb)/112
S_SO4 : -0.75*(1-Y_pro_srb)/112
S_h_ion : -0.75*2*(1-Y_pro_srb)/112
S_co2 : C_pro-C_biom*Y_pro_srb
S_IN : 0-N_biom*Y_pro_srb
uptake_su: km_su*X_su*S_su/(Ks_su+S_su)*I_ph_bac*I_NH_limit
S_h_ion : 2*(0-S_biom*Y_su)
S_h2 : (1-Y_su)*(f_h2_su)
S_co2 : C_su-(1-Y_su)*(f_ac_su)*C_ac-(1-Y_su)*f_pro_su
*C_pro-(1-Y_su)*f_bu_su*C_bu-Y_su*C_biom
S_ac : (1-Y_su)*(f_ac_su)
X_su : Y_su
S_IN : -(N_biom)*Y_su
S_su : -1
S_bu : (1-Y_su)*f_bu_su
S_pro : (1-Y_su)*f_pro_su
S_SO4 : 0-S_biom*Y_su
uptake_va: km_c4*X_c4*S_va/(Ks_c4+S_va)*1/(1+S_bu/S_va)*I_ph_bac*I_h
2_c4*I_NH_limit
S_h2 : (1-Y_c4)*0.15
S_ac : (1-Y_c4)*0.31
X_c4 : Y_c4
S_IN : -(N_biom)*Y_c4
S_va : -1

```

```

S_pro : (1-Y_c4)*0.54
S_co2 : 1*C_va-(1-Y_c4)*0.54*C_pro-(1-Y_c4)*0.31*C_ac-
Y_c4*C_biom
S_SO4 : 0-S_biom*Y_c4
S_h_ion : 2*(0-S_biom*Y_c4)

```

```

*****
Compartments
*****

```

```

headspace:      Mixed Reactor Compartment
                 Active Variables:      S_ch4, S_co2, S_h2, S_H2S
                 Active Processes:
outlet:         Mixed Reactor Compartment
                 Active Variables:      S_aa, S_ac, S_bu, S_ch4, S_co2, S_f
a, S_h2, S_hco3_ion, S_I, S_IN, S_p
ro, S_su, S_va, X_aa, X_ac, X_c, X_
c4, X_ch, X_fa, X_h2, X_I, X_li, X_
pr, X_pro, X_su
                 Active Processes:
reactor:       Mixed Reactor Compartment
                 Active Variables:      S_ac_ion, S_bu_ion, S_cat, S_h_ion,
S_nh3, S_nh4_ion, S_oh_ion, S_pro_
ion, S_va_ion, S_aa, S_ac, S_bu, S_
ch4, S_co2, S_fa, S_h2, S_hco3_ion,
S_I, S_IN, S_pro, S_su, S_va, X_aa
, X_ac, X_c, X_c4, X_ch, X_fa, X_h2
, X_I, X_li, X_pr, X_pro, X_su, S_a
n, S_SO4, S_H2S, S_HS, S_S2minus, X
_ac_srb, X_bu_srb, X_h2_srb, X_pro_
srb, S_Fe, X_FeS, S_Ni, X_gammaNiS
                 Active Processes:      dyn_acid_base_co2, decay_aa, decay_
ac, decay_ac_srb, decay_c4, decay_b
u_srb, decay_h2, decay_h2_srb, deca
y_fa, decay_pro, decay_pro_srb, dec
ay_su, equilib_ac, equilib_bu, equi
lib_charge, equilib_h2o, equilib_IN
, equilib_IN_bal, equilib_prop, equ
ilib_va, hyd_ch, hyd_li, hyd_pr, up
take_aa, uptake_ac, uptake_ac_srb,
uptake_bu, uptake_bu_srb, uptake_h2
, uptake_h2_srb, uptake_fa, uptake_
pro, uptake_pro_srb, uptake_su, upt
ake_va, disintegration, dynamic_HS,
dynamic_H2S, precip_FeS, dissol_Fe
S, precip_gammaNiS, dissol_gammaNiS

```

```

*****
Links
*****
Effluent:      reactor -> outlet

```

```
recirculation: -> reactor
gas_trans:      headspace <-> reactor
```