



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

Διπλωματική Εργασία του Γαλαζούλα Κωνσταντίνου

*Ανάπτυξη κινητικού μοντέλου διβάθμιου συστήματος
παραγωγής hythane*

Επιβλέπων Καθηγητής: Γεράσιμος Λυμπεράτος

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά τον επιβλέποντα καθηγητή, κύριο Γεράσιμο Λυμπεράτο για την ανάθεση του θέματος και την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας στο εργαστήριο της οργανικής και χημικής τεχνολογίας του Ε.Μ.Π.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κύριο Μαθιουδάκη Δημήτριο για τη συνεχή βοήθειά του και για την άψογη συνεργασία. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα άτομα του εργαστηρίου για το όμορφο κλίμα και την συνεχή και ευχάριστη διάθεση και συνεργασία.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη συνεχή στήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και τους φίλους μου που έκαναν αυτή την 5ετή πορεία ευχάριστη.

Περιεχόμενα

Περίληψη	5
Abstract	6
1. Γενικά	7
1.1 Απόβλητα	8
1.2 Επικίνδυνα και μη επικίνδυνα απόβλητα	9
1.3 Βιομηχανικά απόβλητα	9
1.4 Αστικά απόβλητα	9
1.5 Απόβλητα τροφίμων	10
1.6 Το πρόγραμμα Waste4Think	11
2. Απόβλητα και ενέργεια	14
2.1 Δυνατότητες αξιοποίησης αποβλήτων τροφίμων για παραγωγή βιοενέργειας	14
2.2 Χημική σύσταση τροφικών απορριμμάτων και δυνατότητες για παραγωγή βιοαερίου	17
3. Αναερόβια χώνευση	19
3.1 Γενικά στοιχεία για την αναερόβια χώνευση	19
3.2 Διεργασίες (μικροβιακές-φυσικοχημικές) κατά την αναερόβια χώνευση	19
3.3 Παράμετροι αναερόβιας χώνευσης	21
3.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αναερόβιας χώνευσης	23
3.5 Συστήματα αναερόβιας χώνευσης	24
4. Πειραματικό-Υπολογιστικό Μέρος	30
4.1 Το μοντέλο ADM1 (Anaerobic Digestion Model 1)	30
4.2 Πειραματική διάταξη	32
4.3 Βέλτιστες συνθήκες για κάθε δοχείο	32
4.4 Κινητικές εκφράσεις	34
4.5 Ισοζύγια Μάζας	35
4.6 Πίνακες ρυθμών αντιδράσεων και μεταβλητών κατάστασης του συστήματος	36

4.7 Στοιχειομετρία και συντελεστές απόδοσης.....	41
4.8 Φυσικοχημικές διεργασίες.....	42
4.9 Είσοδος αντιδραστήρα-Οργανικά και ανόργανα συστατικά	42
4.10 Υδραυλικός χρόνος παραμονής και διόρθωση υδραυλικού χρόνου παραμονής...	43
4.11 Παραμονή βιομάζας στον αντιδραστήρα.....	43
5. Υπολογιστική ανάλυση και μοντελοποίηση με το λογισμικό <i>Aquasim</i>	44
5.1 Το λογισμικό <i>Aquasim</i>	44
5.2 Οξικογόνος αντιδραστήρας (Μεσόφιλες συνθήκες)	44
5.2.1 Κινητικές παράμετροι.....	47
5.2.2 Διαγράμματα και προσαρμογή του μοντέλου (οξικογόνος αντιδραστήρας)	49
5.2.3 Ανάλυση χρόνου παραμονής - Βελτιστοποίηση χρόνου παραμονής	56
5.3 Μεθανογόνος αντιδραστήρας (μεσόφιλες συνθήκες)	58
5.3.1 Κινητικές παράμετροι μεθανογόνου συστήματος	60
5.3.2 Διαγράμματα και προσαρμογή του μοντέλου (μεθανογόνος αντιδραστήρας) .	62
5.4 <i>Hythane</i> μοντέλο μεσόφιλων συνθηκών	67
5.4.1 Κινητικές παράμετροι.....	70
5.4.2 Διαγράμματα και προσαρμογή του μοντέλου <i>hythane</i>	71
6. Συμπεράσματα και προτάσεις.....	75
7. Βιβλιογραφία.....	77

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική επιχειρείται η μοντελοποίηση του συστήματος αναερόβιας επεξεργασίας των τροφικών απορριμμάτων (FORBI) του εργαστηρίου οργανικής και χημικής τεχνολογίας του Ε.Μ.Π. Αρχικά γίνεται αναφορά στο γενικότερο πρόβλημα με τα απορρίμματα το τείνει να χειροτερεύει λόγω της παγκόσμιας αύξησης του πληθυσμού. Στη συνέχεια, περιγράφονται τα είδη των αποβλήτων καθώς και το πρόγραμμα Waste4Think του δήμου Χαλανδρίου ενώ τονίζονται συμπεριφορές που βοηθούν στη διαχείριση των απορριμμάτων. Έπειτα γίνεται λόγος για τη δυνατότητα που υπάρχει έτσι ώστε η επεξεργασία των αποβλήτων να μετατρέπει αυτά σε χρήσιμα προϊόντα. Επιπρόσθετα παρουσιάζεται ενδεικτικά η χημική σύσταση τροφικών αλλά και γενικότερα αστικών απορριμμάτων με σκοπό τη χρήση τους για παραγωγή βιοαερίου. Ύστερα περιγράφεται η διεργασία της αναερόβια χώνευσης όπου γίνεται αναφορά στα στάδια, από τα οποία αποτελείται, στις παραμέτρους που επηρεάζουν τη διεργασία, στα πλεονεκτήματα και στα μειονεκτήματα που παρουσιάζει και στα συστήματα (είδη αντιδραστήρων) που χρησιμοποιούνται για την επίτευξη αναερόβιας χώνευσης. Μετά ακολουθεί το πειραματικό-υπολογιστικό μέρος όπου πρώτα παρουσιάζεται το μοντέλο ADM1 καθώς και οι τροποποιήσεις πάνω σε αυτό. Έπειτα περιγράφεται η πειραματική διάταξη και οι βέλτιστες συνθήκες σε κάθε αντιδραστήρα. Παράλληλα γίνεται αναφορά στους ρυθμούς και τις κινητικές εκφράσεις όλων των βιολογικών διεργασιών, στα ισοζύγια μάζας και στον αντιδραστήρα, όπου περιγράφεται η παραμονή της βιομάζας, οι είσοδοι και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής. Τέλος παρουσιάζεται το λογισμικό Aquasim, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη μοντελοποίηση, τα αποτελέσματα της εργασίας και τα συμπεράσματα που προέκυψαν καθώς και προτάσεις για μελλοντική έρευνα πάνω στο συγκεκριμένο κομμάτι.

Abstract

The present thesis attempts to model the system used for anaerobic digestion of food waste (FORBI) at Organic and Chemical Technology Laboratory at NTUA . Firstly a reference is made about the general problem of waste that tends to get worse due to the global population increase. Then the types of waste as well as the Waste4Think program of the municipality of Halandri are described, while behaviors that help with waste management are highlighted. In addition, there is the possibility that there is a way to treat waste into useful products and of course, the chemical composition of food waste and of urban waste in general, for use in biogas production is of high significance. After that the process of anaerobic digestion, the steps that this process consists of and the parameters that affect the anaerobic digestion, are described. After that the reactor that are used for anaerobic digestion are presented. The main purpose of this thesis is about modeling using a software called aquasim and the model ADM1 for the description of the whole process of anaerobic digestion. Finally after mentioning the material balances, the optimal conditions, the rates and the parameters of the system, conclusions are presented and suggestions about future work as well.

1. Γενικά

Το πρόβλημα με τα απόβλητα, εξ αιτίας της αύξησης του πληθυσμού παγκοσμίως, του καταναλωτισμού και της γραμμικής προσέγγισης κάθε κοινότητας προς τη βιομηχανοποίηση της παραγωγής, είναι ένα από τα πολύ σημαντικά θέματα του 21^{ου} αιώνα. Καθώς η καθημερινότητα των ανθρώπων γίνεται ολοένα και πιο πολύπλοκη, τα στερεά ιδιαιτέρως απόβλητα αυξάνονται σε παγκόσμιο επίπεδο και μάλιστα, σύμφωνα με την παγκόσμια τράπεζα το ποσό αυτό των αποβλήτων αναμένεται να τριπλασιαστεί μέχρι το 2100. Η μείωση των αποβλήτων συμβάλει στη διατήρηση των φυσικών πόρων και στη μείωση της περιβαλλοντικής μόλυνσης. Στην ευρωπαϊκή Ένωση οι ρυθμοί ταφής απορριμμάτων βρίσκονται ακόμα σε υψηλό επίπεδο ενώ οι ρυθμοί ανακύκλωσης και επεξεργασίας απορριμμάτων είναι αρκετά χαμηλότεροι.[2]

Πιο συγκεκριμένα οι προτεραιότητες που θέτει η ευρωπαϊκή ένωση για τη διαχείριση απορριμμάτων είναι αρχικά η διάθεση, έπειτα η ανάκτηση ενέργειας από αυτά και στη συνέχεια η ανακύκλωση, η επαναχρησιμοποίηση και τέλος η αποφυγή δημιουργίας απορριμμάτων. Η επιστημονική κοινότητα υποστηρίζει πως η μείωση των αποβλήτων, η επαναχρησιμοποίηση και η ανακύκλωση αποτελούν πολύ καλούς τρόπους διαχείρισης. Επιπρόσθετα η διαχείριση των απορριμμάτων βοηθά θετικά σε ότι έχει να κάνει γύρω από την κλιματική αλλαγή και το φαινόμενο του θερμοκηπίου ενώ παράλληλα συμβάλει στην δημιουργία κυκλικής οικονομίας. Ωστόσο οι χώρες της Ευρώπης αγνοούν για όλα τα παραπάνω την ίδια ώρα που η ευρωπαϊκή επιτροπή θέτει ως στόχους για ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση της τάξεως του 70% μέχρι το 2030. Γι' αυτό θα μπορούσε να συμπεράνει κανείς ότι τέτοιες τεχνολογίες είναι ακόμα σε πρωταρχικά στάδια.



Εικόνα 1. Πυραμίδα ιεράρχησης της διαχείρισης των απορριμμάτων

Τονίζεται επιπλέον, αρκετά συχνά η συμπεριφορά απέναντι στη διαχείριση των απορριμμάτων με βάση το τρίπτυχο 3R (Reducing / ελάττωση, Reusing / επαναχρησιμοποίηση, Recycling / ανακύκλωση). Αρκετές είναι και οι μελέτες που διεξήχθησαν με σκοπό τον έλεγχο αυτής της συμπεριφοράς απέναντι στο περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα αυτή η νοοτροπία των 3R αναλύεται ως εξής:

<i>Είδος συμπεριφοράς</i>	
<i>Συμπεριφορά ελάττωσης απορριμμάτων</i>	Αποφυγή δημιουργίας τροφικών και άλλων απορριμμάτων με το να αγοράζω ακριβώς αυτό που χρειάζομαι
	Αποφυγή αγοράς υπερμεγεθών αγαθών
	Προσπάθεια ελάττωσης του φυσικού ταχυδρομείου
	Σπιτική κομποστοποίηση
	Χρήση επαναφορτιζόμενων μπαταριών
	Χρήση νερού βρύσης έτσι ώστε να αποφεύγεται η συσκευασία του εμφιαλωμένου νερού
<i>Συμπεριφορά επαναχρησιμοποίησης</i>	Επισκευή των συσκευών προτού αγοράσω καινούρια
	Αγορά μεταχειρισμένων προϊόντων
	Ηλεκτρονικός εξοπλισμός (δωρεά, ανταλλακτικά)
	Έπιπλα (δωρεά, χρήση ξύλου για άλλες περιπτώσεις)
<i>Συμπεριφορά ανακύκλωσης</i>	Οικιακές συσκευές
	Βιβλία, CDs, DVDs,
	Αγορά επισκευασμένων συσκευών (ηλεκτρικές συσκευές π.χ.)
	Κατηγοριοποίηση προϊόντων ανακύκλωσης
	Πλαστικά αντικείμενα
	Μεταλλικά αντικείμενα
	Γυαλί
	Απόβλητα κουζίνας
	Απόβλητα κήπου
	Επικίνδυνα οικιακά απόβλητα (χημικά, μπαταρίες κ.λ.π.)
	Απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού
Άλλα	

Πίνακας 1. Συμπεριφορές με στόχο τη διαχείριση απορριμμάτων (3Rs)

1.1 Απόβλητα

Με τον όρο απόβλητο θεωρείται κάθε ουσία ή είδος, το οποίο είτε απορρίπτεται ύστερα από την κυρίως χρήση του είτε είναι άνευ ή πολύ χαμηλής αξίας είτε είναι κάτι το οποίο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί πια[11]. Επιπλέον ένα απόβλητο μπορεί να γίνει προϊόν ή παραπροϊόν μέσω μία διαδικασίας που θα ανεβάσει την αξία του. Τα απόβλητα μπορεί να είναι επικίνδυνα, μη επικίνδυνα. Χωρίζονται επίσης σε κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο δημιουργίας τους σε αστικά απόβλητα,

βιομηχανικά απόβλητα, βιολογικά απόβλητα (απόβλητα νοσοκομείων, χειρουργίων κ.α.), απόβλητα ειδικής κατηγορίας (ραδιενεργά κ.α.)

1.2 Επικίνδυνα και μη επικίνδυνα απόβλητα

Ως επικίνδυνα απόβλητα θεωρούνται συνήθως ουσίες οι οποίες εμφανίζουν ένα ή περισσότερα από τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Αναφλεξιμότητα
- Δραστικότητα
- Διαβρωτικότητα
- Τοξικότητα

Ως μη επικίνδυνο απόβλητο χαρακτηρίζεται συνήθως ως οποιαδήποτε ουσία η οποία δεν εμφανίζει κάποιο από τα παραπάνω χαρακτηριστικά

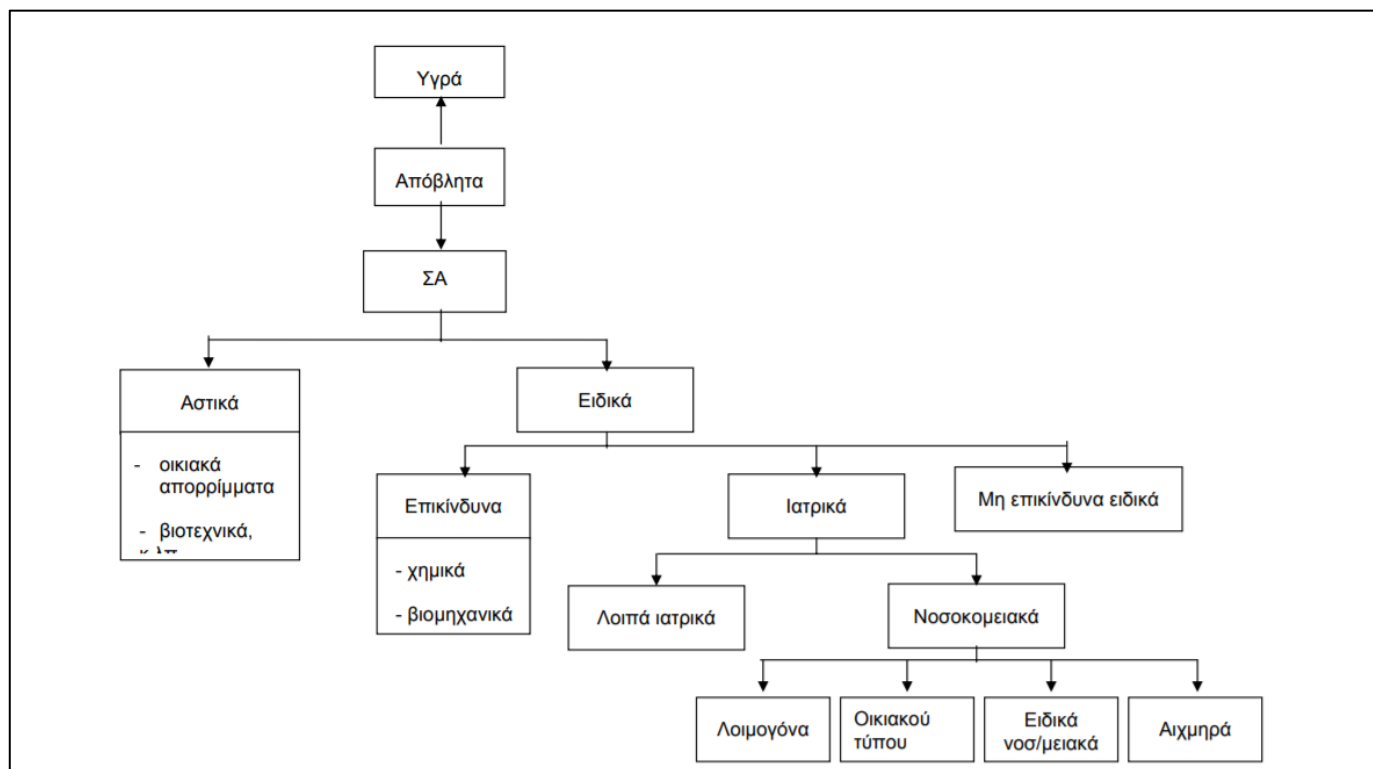
1.3 Βιομηχανικά απόβλητα

Βιομηχανικά θεωρούνται τα απόβλητα τα οποία δημιουργούνται κατά την παραγωγική διεργασία μίας βιομηχανίας. Η βιομηχανική δραστηριότητα παράγει υγρά απόβλητα ρυπογόνα αέρια και στερεά απόβλητα. Βασικό χαρακτηριστικό των βιομηχανικών αποβλήτων είναι το υψηλό οργανικό φορτίο. Τα απόβλητα αυτά μπορεί να προέρχονται από βιομηχανίες τροφίμων και ποτών και χαρακτηριστικό τους είναι το υψηλό ποσοστό αιωρούμενων σωματιδίων και οι υψηλές τιμές του BOD ενώ αρκετές φορές περιέχουν και χημικούς ρυπαντές. Οι βιομηχανίες γάλακτος παράγουν επίσης τέτοια απόβλητα που περιέχουν αιωρούμενα στερεά περίπου 2000 ng/l με BOD 30-50.000 και σημαντικό φορτίο αζωτούχων, φωσφορικών και χλωρίου. Τα απόβλητα σφαγείων και των βιομηχανιών κονσερβοποίησης είναι μία ακόμη τέτοια πηγή αποβλήτων. Τα απόβλητα των πρώτων έχουν BOD της τάξεως του 500-1500 ενώ των δεύτερων 50-4000. Τέλος η βιομηχανίες ποτών παράγουν απόβλητα με BOD περίπου 2000 ενώ τα απόβλητα ελαιουργείων και οι ραφιναριών χαρακτηρίζονται από BOD περίπου 50.000-300.000. Στην κατηγορία των βιομηχανικών αποβλήτων ανήκουν επίσης και απόβλητα από βιομηχανίες επεξεργασίας δερμάτων, διυλιστήρια πετρελαίου, μεταλλουργία κ.α.

1.4 Αστικά απόβλητα

Όταν αναφερόμαστε στα αστικά απόβλητα αναφερόμαστε κυρίως στη στερεή μάζα. Τα αστικά απόβλητα μπορεί να είναι και υγρά τα οποία προέρχονται κατά ένα μεγάλο μέρος τους από τις αποχετεύσεις. Αξίζει να αναφερθεί το γεγονός πως τα αστικά απόβλητα μπορεί να περιέχουν και επικίνδυνα απόβλητα. Τέτοια μπορεί να είναι διαλύτες, χρώματα, χημικά καθαρισμού, λάμπες (υδραργύρου). Στην κατηγορία των αστικών απορριμμάτων κάποιοι εντάσσουν και τα ιατρικά απόβλητα τα οποία μπορεί να είναι μολυσματικά, παθολογικά, φαρμακευτικά, γενετοξικά ακόμη και ραδιενεργά. Σε σχέση με τα βιομηχανικά απόβλητα τα αστικά χαρακτηρίζονται από

χαμηλότερο δείκτη COD, BOD και αιωρούμενα σωματίδια. Η επεξεργασία τους κυρίως βασίζεται στις μονάδες βιολογικού καθαρισμού ενώ δευτερευόντως και σε άλλες διαδικασίες που αφορούν ειδικές κατηγορίες αυτών όπως για παράδειγμα τα ιατρικά.



Εικόνα 2. Κατηγορίες αστικών απορριμμάτων

1.5 Απόβλητα τροφίμων

Επειδή στην παρούσα διπλωματική εργασία η τροφοδοσία του συστήματος επεξεργασίας απορριμμάτων αποτελείται από τροφικά απορρίμματα προξηραμένα και τεμαχισμένα αξίζει να γίνει μία μικρή αναφορά στα τροφικά απορρίμματα. Ενώ δεν υπάρχουν ακριβή δεδομένα για την παγκόσμια ποσότητα των τροφικών απορριμμάτων υπολογίζεται πως περίπου το ένα τρίτο των τροφίμων που προορίζονται για τη διατροφή του ανθρώπου χάνεται μέσω της εφοδιαστικής αλυσίδας. Η αξία αυτών υπολογίζεται περίπου στα 750 δισεκατομμύρια δολάρια ενώ ευθύνεται σε ποσοστό ίσο με 6.8% για την παγκόσμια παραγωγή αερίων θερμοκηπίου. Εκτός από την Ευρώπη ακόμα και τα ηνωμένα έθνη έχουν θέσει ως στόχο να μειωθεί στο μισό η παραγωγή τροφικών απορριμμάτων ανά κεφαλή μέχρι το 2030. Ωστόσο παρά τους κανονισμούς που βρίσκονται ή που θα ισχύσουν, η παραγωγή τροφικών απορριμμάτων κατά τη διαδικασία της εφοδιαστικής αλυσίδας είναι αν όχι σχεδόν, αναπόφευκτη και καλό είναι να αναλογιστεί κανείς την αξία αυτής της ροής αποβλήτων. Εκτός της εφοδιαστικής αλυσίδας τροφικά απορρίμματα δημιουργούνται και κατά τη συγκομιδή, την παραγωγική διαδικασία των τροφών, τα απούλητα προϊόντα στα ράφια και την απόρριψη από τους καταναλωτές. Επίσης στις

ανεπτυγμένες χώρες αυτές οι απώλειες παρατηρούνται κατά τα στάδια που σχετίζονται με την κατανάλωση ενώ στις αναπτυσσόμενες κατά το στάδιο μετά τη συγκομιδή αν ληφθεί υπόψη η ανεπαρκής αποθήκευση και πρόσβαση σε ψύξη.

Όσον αφορά την ποσότητα των τροφικών απορριμμάτων η Ωκεανία είναι πρώτη με την Αμερική να ακολουθεί με ποσότητα 99 κιλά ανά κεφαλή και ανά έτος. Στην Ευρώπη ο μέσος πολίτης παράγει περίπου 71 κιλά τροφικά απορρίμματα το χρόνο. Σε όλα τα παραπάνω έρχεται να προστεθεί και το γεγονός πως η διαχείριση αυτών των αποβλήτων έγκειται στην απόθεση σε χωματερές. Αναλογιζόμενος κανείς την ποσότητα των τροφών αυτών είναι εύλογο να αναζητήσει τρόπους αξιοποίησης μιας και τα απόβλητα αυτά αποτελούν ικανοποιητικά υποστρώματα για μικροοργανισμούς.

1.6 Το πρόγραμμα Waste4Think

Η Ευρωπαϊκή Ένωση αποτελεί παράγοντα κλειδί σε ότι αφορά την παγκόσμια προώθηση της αειφόρου ανάπτυξης σε όλο τον κόσμο. Σε αυτό τον άξονα και με σκοπό την ισορροπία με το περιβάλλον και τα διάφορα οικοσυστήματα, κινούνται αρκετοί επιστήμονες και μέχρι το 2020 η ευρωπαϊκή πολιτική σε ότι αφορά την περιβαλλοντική διαχείριση θα καθοδηγείται από επτά Προγράμματα Περιβαλλοντικής Διαχείρισης. Μία από τις προοπτικές της Ευρώπης είναι η δημιουργία κυκλικής οικονομίας. Ένα πρόγραμμα που αφορά την περιβαλλοντική διαχείριση και την προώθηση της κυκλικής οικονομίας είναι και το **Waste4Think**.

Το πρόγραμμα Waste4Think καθοδηγείται από το ινστιτούτο τεχνολογίας DeustoTech του πανεπιστημίου Deusto, με στόχο τη βελτιστοποίηση της διαχείρισης των αποβλήτων / απορριμμάτων σε όλα τα στάδιά της, χρησιμοποιώντας όλες τις διαθέσιμες τεχνολογίες πληροφορίας και επικοινωνίας ενώ παράλληλα η συμμετοχή των πολιτών σε αυτό το έργο είναι ζωτικής σημασίας. Αποτέλεσμα του παραπάνω είναι η δημιουργία πόλεων περισσότερο φιλικές προς το περιβάλλον βασιζόμενες σε πυλώνες αειφορικής ανάπτυξης.

Συνολικά 19 εταίροι οργανώνουν και συντονίζουν την όλη προσπάθεια, εκ των οποίων πέντε δημόσιοι φορείς, ένας ερευνητικός οργανισμός, δύο πανεπιστήμια, επτά μικρομεσαίες επιχειρήσεις, δύο μεγάλες επιχειρήσεις, ένας συνεταιρισμός, και μία μη κυβερνητική οργάνωση.

Οι στόχοι του εγχειρήματος είναι:

- Η ελάττωση της δημιουργίας απορριμμάτων μέσω καμπάνιας για την επαναχρησιμοποίηση και το σχεδιασμό των προϊόντων με φιλικά προς το περιβάλλον υλικά.
- Η αλλαγή της συνείδησης των πολιτών μέσα από εκστρατείες και εκπαιδευτικά σεμινάρια.

- Η ολοκληρωμένη βελτίωση των υπηρεσιών – μονάδων διαχείρισης απορριμμάτων μειώνοντας το κόστος τους και τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.
- Η μείωση της απόθεσης απορριμμάτων σε χωματερές.
- Η αναγνώριση των απορριμμάτων με χαμηλό δυναμικό ανακύκλωσης και η εύρεση καινοτόμων τρόπων αξιοποίησης αυτών
- Η ένταξη των καινοτόμων ιδεών στην αγορά

Ολοκληρώνοντας όλα τα παραπάνω οι πόλεις θα μπορούν να αναπτύσσονται με κέντρα την κυκλική οικονομία και την περιβαλλοντική συνείδηση. Η εφαρμογή των παραπάνω εκτιμάται πως θα οδηγήσει σε:

- 8% μείωση των παραγόμενων απορριμμάτων
- 10% μείωση των αερίων του θερμοκηπίου
- 20% αύξηση στη διαχείριση των απορριμμάτων
- 10% μείωση στο κόστος διαχείρισης
- Οι εμπειρίες και οι συνεργασίες θα αποτελέσουν βάση για νέες καινοτομίες στην κυκλική οικονομία

Στην Ελλάδα να τονιστεί πως πρωτοπόρος στην εφαρμογή του προγράμματος Waste4Think είναι ο δήμος Χαλανδρίου. Οι πολίτες συντονίζονται και εκπαιδεύονται πάνω σε θέματα περιβαλλοντικής διαχείρισης με έμφαση τη διαλογή στην πηγή.

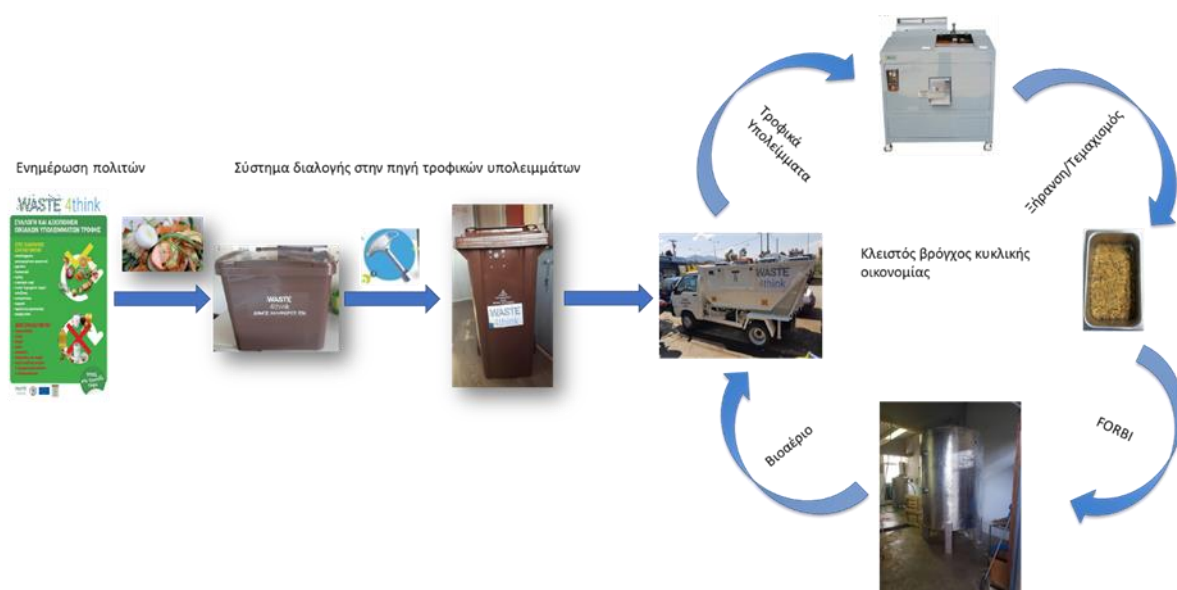


Εικόνα 3. Το πρόγραμμα Waste4Think

Στα πλαίσια του προγράμματος WASTE4think έχει αναπτυχθεί σε πιλοτική κλίμακα - και πρόκειται σταδιακά να εφαρμοστεί σε πλήρη κλίμακα- ένα σύστημα διαλογής στην πηγή, συλλογής και αξιοποίησης των οικιακών ζυμώσιμων αποβλήτων (Papanikola *et al.*, 2017). Το συγκεκριμένο σύστημα διαχείρισης των τροφικών

υπολειμμάτων φιλοδοξεί να αποτελέσει ένα πραγματικό υπόδειγμα εφαρμογής της κυκλικής οικονομίας.

Τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα συλλέγονται από 240 νοικοκυριά. Στους εθελοντές-συμμετέχοντες έχουν μοιραστεί φορητοί οικιακοί κάδοι των 30 λίτρων ενώ σε κοντινό σημείο έχουν τοποθετηθεί ειδικοί κλειδωνόμενοι κάδοι των 120 λίτρων. Οι κάτοικοι με αυτό τον τρόπο διαθέτουν μόνο υπολείμματα τροφών κουζίνας, όπως υπολείμματα μαγειρεμένου φαγητού, φρούτα, λαχανικά, χρησιμοποιημένα χαρτιά κουζίνας (κυτταρίνη) κ.α. Η αποκομιδή από τους κάδους των 120 λίτρων γίνεται από ειδικό απορριμματοφόρο, το οποίο σύντομα θα κινείται με βιοαέριο παραγόμενο από τα συλλεγόμενα απόβλητα (Σχ.1).



Εικόνα 4. Σύστημα διαχείρισης οικιακών ζυμώσιμων

Το συλλεγόμενο υλικό στη συνέχεια οδηγείται για ξήρανση και τεμαχισμό σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο (Σχ.2). Το υλικό επεξεργάζεται θερμικά (92-98°C) και μηχανικά (τεμαχισμός) με σκοπό τη δημιουργία ενός καινοτόμου προϊόντος που ονομάζουμε FORBI (Food Residue Biomass product). Το σύστημα ξήρανσης μειώνει τον όγκο των ζυμώσιμων απορριμμάτων σε ποσοστό που φτάνει μέχρι και το 90%. Τα πλεονεκτήματα της ξήρανσης είναι η μείωση του τελικού όγκου και βάρους και του όγκου του υλικού, η αφαίρεση μεγάλου ποσοστού οσμών, η παράταση του δυνατού χρόνου αποθήκευσης χωρίς να επέρχεται αλλοίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του προϊόντος καθώς και η επίτευξη ομοιογένειας.



Εικόνα 5. Μονάδα ξήρανσης και τεμαχισμού οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων, ξηραντήρας/τεμαχιστής και FORBI.

2. Απόβλητα και ενέργεια

2.1 Δυνατότητες αξιοποίησης αποβλήτων τροφίμων για παραγωγή βιοενέργειας

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω και σύμφωνα με επιστήμονες του κλάδου της διαχείρισης αποβλήτων είναι ορθότερη αν όχι απαραίτητη η αξιοποίησή τους και η διαχείρισή τους σύμφωνα με τις παρακάτω μεθόδους

Μέθοδοι:

- I. Μείωση στην πηγή: κατά την οποία θα πρέπει να γίνεται πολύ προσεκτική χρήση των διαφόρων υλικών ώστε να ελαχιστοποιείται η παραγόμενη ποσότητα αποβλήτων. Συγκεκριμένα για τα τροφικά απόβλητα κάτι τέτοιο σημαίνει να μην παράγονται εξαρχής δηλαδή να μην υποεκτιμάται η ποσότητα των πρώτων υλών που χρειάζονται και να μειώνεται όσο το δυνατό περισσότερο η φύρα.
- II. Επαναχρησιμοποίηση: όπου μέρος ή ολόκληρο το αντικείμενο μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Στην περίπτωση των τροφίμων αυτά μπορούν να αποθηκευτούν στο ψυγείο ή να δωριστούν σε ιδρύματα.
- III. Ανακύκλωση: Τα απόβλητα τροφίμων χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για παραγωγή είτε ζωικών τροφών ή γίνεται κάποια άλλη επεξεργασία
- IV. Ανάκτηση: σύμφωνα με την οποία τα απορρίμματα αυτά υποβάλλονται σε μια σειρά από διαδικασίες όπου συλλέγονται, ταξινομούνται και μετατρέπονται μέσω επεξεργασίας σε άλλα προϊόντα υψηλότερης αξίας
- V. Βιοενέργεια. Η αξιοποίηση των FW μέσω αναερόβιων διαδικασιών για παραγωγή βιοϋδρογόνου και μεθανίου έχει αρκετά οφέλη τόσο οικονομικά αλλά και περιβαλλοντικά ενώ παράλληλα συμβάλει στην μείωση της χρήσης των ορυκτών καυσίμων και στον κύκλο του διοξειδίου του άνθρακα.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα ποσά των παραγόμενων τροφικών αποβλήτων και οι δυνατότητες αξιοποίησής τους. [19],[20],[21],[22],[23],[24],[25].

Για να γίνει πιο εύκολα αντιληπτό για την δυναμική που υπάρχει από την αξιοποίηση των αποβλήτων προς παραγωγή ενέργειας, έρευνες έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα πως η Αμερική θα μπορούσε να δημιουργήσει βιοδυλιστήριο έτσι ώστε να καλύψει τις ανάγκες σε ενέργεια για περισσότερα από 20 εκατομμύρια νοικοκυριά. Επομένως ακόμα και για χώρες που δεν διαθέτουν αυτή την ποσότητα παραγόμενων αποβλήτων οποιασδήποτε κατηγορίας, σύμφωνα και με την επιστημονική κοινότητα, θα πρέπει πάντα να επιχειρείται η διαχείριση των απορριμμάτων καθώς πάντα υπάρχει τρόπος αξιοποίησης προς κάποιο χρήσιμο προϊόν.

Οι μέθοδοι που αναφέρονται στον πίνακα 2 είναι οι παρακάτω:

- I. Αναερόβια χώνευση προς βιομεθάνιο
- II. Διβάθμια χώνευση προς biohythane
- III. Χώνευση τριών σταδίων προς βιομεθάνιο
- IV. Χώνευση δύο σταδίων (dark fermentation) προς βιοϋδρογόνο
- V. Χώνευση τριών σταδίων προς biohythane

Χώρα	Συνολικά FW (tons/year)	Παραγωγή FW ανά άτομο (kg/day)	Δυνατότητα παραγωγής βιοενέργειας 1 ^η μέθοδος (GWh/year)	Δυνατότητα παραγωγής βιοενέργειας 2 ^η μέθοδος (GWh/year)	Δυνατότητα παραγωγής βιοενέργειας 3 ^η μέθοδος (GWh/year)	Δυνατότητα παραγωγής βιοενέργειας 4 ^η μέθοδος (GWh/year)	Δυνατότητα παραγωγής βιοενέργειας 5 ^η μέθοδος (GWh/year)
Αυστραλία	2,261,061	0.25	1,917	390	519	4,233	720
Δανία	790,502	0.32	669	136	181	1,480	252
Σουηδία	1,915,460	0.27	1,622	330	439	3,586	610
Καναδάς	26,281,500	0.50	22,254	4,530	6,029	49,201	8,366
Ολλανδία	8,841,307	0.31	7,486	1,524	2,028	16,552	2,814
Ιρλανδία	1,000,000	0.21	847	172	229	1,872	318
ΗΠΑ	60,849,145	0.30	51,525	10,488	13,958	113,915	19,370
Σιγκαπούρη	570,000	0.31	483	98	131	1,067	181
Ιαπωνία	23,000,000	0.25	27,096	5,515	7,341	59,907	10,187
Γερμανία	12,257,998	0.34	10,380	2,113	2,812	22,948	3,902
Αγγλία	14,257,000	0.37	12,701	2,585	3,441	20,081	4,775
Ν. Ζηλανδία	730,000	0.17	219	45	59	485	82
Ιταλία	10,496,732	0.17	8,888	1,809	2,408	19,651	3,341
Ν. Κορέα	6,241,500	0.27	5,285	1,076	1,432	11,685	1,987
Ταϊβάν	2,318,169	0.23	1,963	400	532	4,340	738

Πίνακας 2 : Ποσότητα τροφικών απορριμμάτων και πιθανοί τρόποι αξιοποίησής τους σύμφωνα με τις παραπάνω μεθόδους

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα η αναερόβια επεξεργασία για παραγωγή βιοκαυσίμων είναι αρκετά προσοδοφόρα. Για την εφαρμογή οποιασδήποτε μεθόδου επεξεργασίας είναι σημαντικό να προσδιοριστεί η σύσταση του αποβλήτου πριν την περαιτέρω επεξεργασία του.

2.2 Χημική σύσταση τροφικών απορριμμάτων και δυνατότητες για παραγωγή βιοαερίου

Οι τεχνολογίες ανακύκλωσης των υλικών συνεχώς βελτιώνονται ή ανακαλύπτονται νέες με περισσότερες δυνατότητες. Επίσης η αυξανόμενη ζήτηση σε αγαθά έχει οδηγήσει σε αύξηση των υλικών τα οποία εκτός από την απόρριψή τους, μεγάλο μέρος αυτών ή και ολόκληρο το μπορεί να ανακυκλωθεί. Τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια τόσο με νέες νομοθεσίες αλλά και με βάση την άποψη της επιστημονικής κοινότητας πάνω σε θέματα διαχείρισης των αποβλήτων, ότι αυτά θα πρέπει να αξιοποιούνται με οποιοδήποτε δυνατό τρόπο ώστε να παραχθούν νέες πρώτες ύλες ή άλλα προϊόντα. Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μία αρκετά διαδεδομένη διεργασία που εξυπηρετεί αυτό το σκοπό (παραγωγή βιοαερίου). Σύμφωνα με τους Victoria M.Lopez, Florentino B. ,De la Cruz, Morton A.Barlaz τα απόβλητα που θάβονται στις χωματερές και υποθέτοντας ένα ρυθμό αποδόμησης $0,14 \text{ γ}^{-1}$ το 24.6% του μεθανίου που πιθανώς μπορεί να παράγει ένα κλάσμα τροφικού απορρίμματος θα παραχθεί τα δύο πρώτα χρόνια. Αυτό έρχεται να επαληθεύσει ότι η αναερόβια χώνευση είναι μία αρκετά υποσχόμενη διεργασία. Το παραπάνω συμπληρώνει και το γεγονός ότι στην Ευρώπη λειτουργούν τέτοιες μονάδες καθώς και η αυστηρή νομοθεσία για την ταφή απορριμμάτων. Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει το ποσοστό μεθανίου που θα παραχθεί είναι η χημική σύσταση η οποία εξαρτάται από το μέρος δημιουργίας τους (εστιατόρια, σπίτια, ξενοδοχεία, βιομηχανίες,...). Στη συνέχεια παρατίθεται ένας πίνακας με μία ενδεικτική σύσταση τροφικών απορριμμάτων. (Victoria M. Lopez, Florentino B. De la Cruz, Morton A. Barlaz, Chemical composition and methane potential of commercial food wastes, Oct.2008)

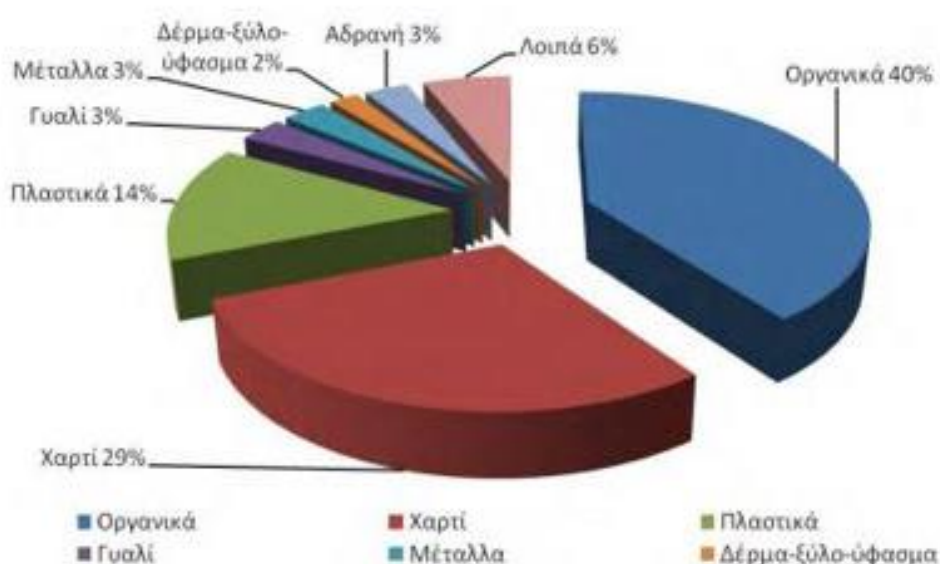
<i>compound</i>	<i>value</i>
<i>H₂O (%)</i>	70-80
<i>VS (%)</i>	45-90
<i>Lipids (%)</i>	5-45
<i>Starch (%)</i>	0,5-20
<i>Cellulose (%)</i>	3-12
<i>Hemicellulose (%)</i>	1-5
<i>Lignin (%)</i>	3-25
<i>Protein (%)</i>	6-30
<i>Org.C (%)</i>	15-60

Πίνακας 3 : χημική σύσταση τροφικών απορριμμάτων

Είναι φανερό ότι το μεγαλύτερο μέρος των απορριμμάτων αποτελείται από νερό. Το μεγαλύτερο μέρος της ξηρής μάζας των απορριμμάτων φαίνεται ότι καταλαμβάνουν τα πτητικά στερεά. Τα λιπίδια αποτελούν ένα μικρό συνήθως κομμάτι όπως και το άμυλο, πηγή του οποίου είναι τα δημητριακά κυρίως, ενώ μικρότερο ποσοστό αποδίδεται στην κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη. Τέλος τα απορρίμματα περιέχουν οργανικές ενώσεις, οι οποίες μπορεί να προέρχονται από την επεξεργασία των υλών, καθώς και πρωτεΐνες και λιγνίνη σε ακόμα μικρότερο ποσοστό.

Τα παραπάνω δεδομένα αναφέρονται σε ξηρή μάζα εκτός από την πρώτη γραμμή όπου παρατίθενται ενδεικτικές τιμές υγρασίας.

Ενδεικτικά παρατίθεται και ένα γράφημα σύμφωνα με στοιχεία του ΥΠΕΚΑ του Ιουνίου 2010 στο οποίο φαίνεται η σύσταση των αστικών στερεών απορριμμάτων



Εικόνα 6. Σύσταση αστικών στερεών αποβλήτων

Για την Ελλάδα όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα το μεγαλύτερο μέρος των αστικών στερεών απορριμμάτων είναι οργανική ύλη. Το αμέσως επόμενο κλάσμα είναι το χαρτί αλλά βρίσκεται σε ποσοστό μόλις 29%. Αξίζει επίσης να σημειωθεί, ότι ο χαρακτηρισμός και η χημική ανάλυση των αποβλήτων είναι αρκετά δύσκολη διαδικασία γι' αυτό ενδιαφέρουν ορισμένες παράμετροι όπως για παράδειγμα το COD (chemical oxygen demand) όταν σχεδιάζεται μονάδα επεξεργασίας αυτών.

3. Αναερόβια χώνευση

3.1 Γενικά στοιχεία για την αναερόβια χώνευση

Όπως συμπεραίνεται, ένας από τους πλέον καλύτερους τρόπους από άποψη απόδοσης αλλά και εφαρμοσιμότητας για την επεξεργασία των απορριμμάτων είναι η αναερόβια χώνευση.

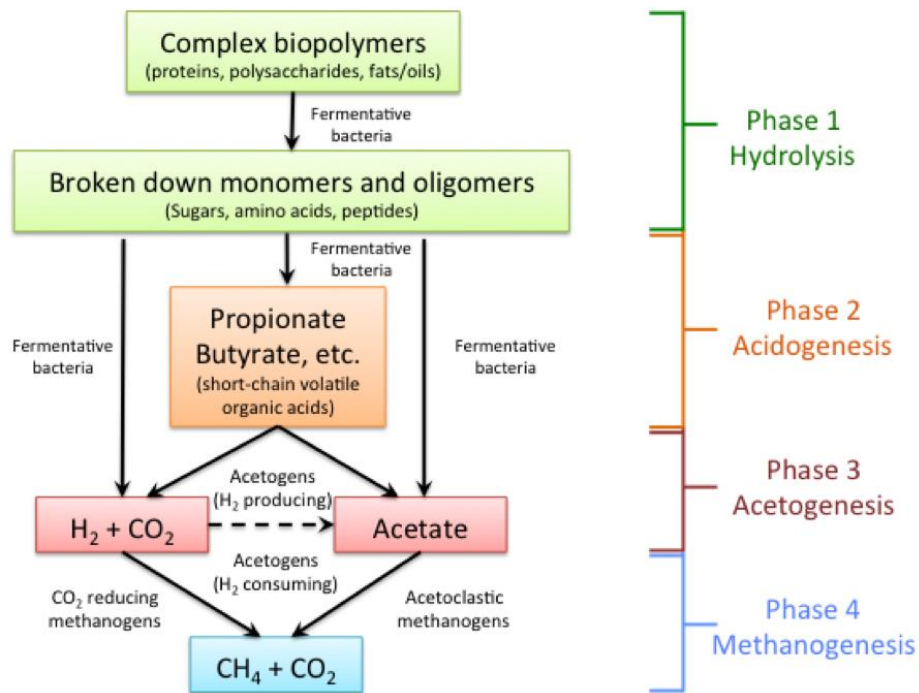
Αναερόβια χώνευση είναι σειρά βιολογικών διεργασιών με τις οποίες μικροοργανισμοί αποσυνθέτουν βιοδιασπάσιμα υλικά απουσία οξυγόνου. Η αναερόβια χώνευση χρησιμοποιείται τόσο για οικιακούς αλλά και για βιομηχανικούς σκοπούς ειδικότερα στη διαχείριση απορριμμάτων και στην παραγωγή βιοκαυσίμων. Μεγάλο μέρος της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιείται ακόμα και στην παραγωγή τροφίμων και ποτών. Επίσης η αναερόβια χώνευση είναι διεργασία η οποία συμβαίνει φυσιολογικά σε ορισμένα εδάφη και στον πάτο λιμνών και ωκεανών ενώ αποτελεί πηγή μεθανίου διότι σαν τελικό προϊόν αποδίδει μεθάνιο σύμφωνα με τον Αλεσάντρο Βόλτα το 1776. Η αναερόβια χώνευση μπορεί να θεωρησει κανείς ότι αποτελεί ένα οικοσύστημα ισορροπημένο όπου διάφοροι μικροοργανισμοί λειτουργούν συνεργατικά. Η διεργασία είναι δύο σταδίων και κατά το πρώτο στάδιο αφού προηγηθεί υδρόλυση των μακροσυστατικών (υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια) ορισμένα βακτήρια μετατρέπουν τα διάφορα σύνθετα οργανικά συστατικά σε απλά οργανικά συστατικά κυρίως πτητικά οργανικά οξέα (VFAs : volatile fatty acids), διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Κατά το δεύτερο στάδιο τα VFAs και το υδρογόνο μετατρέπονται από άλλα βακτήρια σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα.

3.2 Διεργασίες (μικροβιακές-φυσικοχημικές) κατά την αναερόβια χώνευση

1) Υδρόλυση

Οι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να καταναλώσουν τα διάφορα περίπλοκα μόρια από τα οποία πιθανό να αποτελείται το υπόστρωμα. Το πρώτο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης είναι η υδρόλυση μέσω της οποίας οργανικά πολυμερή διασπώνται σε απλά συστατικά τα οποία μπορούν να διαπεράσουν την κυτταρική μεμβράνη των βακτηρίων. Η υδρόλυση υπό αναερόβιες συνθήκες συμβαίνει αργά ενώ εξαρτάται από παράγοντες όπως:

- Θερμοκρασία
- Χρόνος παραμονής του υποστρώματος στον αντιδραστήρα
- Σύνθεση του υποστρώματος
- Μέγεθος σωματιδίων
- pH
- Συγκέντρωση αμμωνιακών NH_4^+
- Συγκέντρωση των προϊόντων της υδρόλυσης (π.χ. VFAs)



Εικόνα 7. Διεργασίες κατά την αναερόβια χώνευση

2) Οξεογένεση

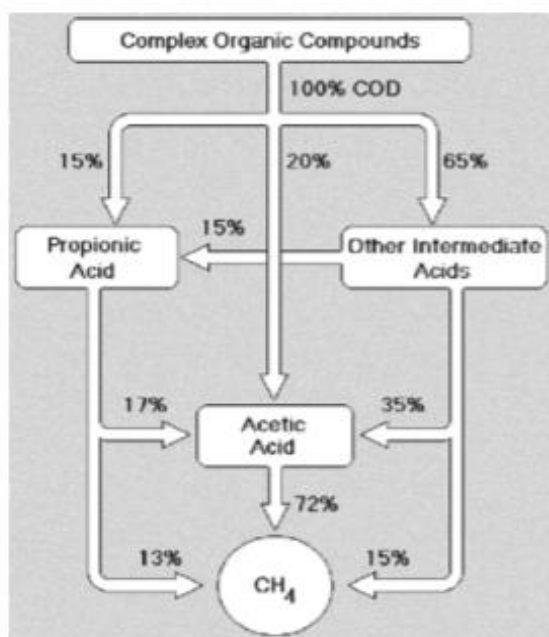
Η οξεογένεση συμβαίνει στο ίδιο στάδιο που γίνεται και η υδρόλυση. Συγκεκριμένα, κατά την οξεογένεση τα προϊόντα της υδρόλυσης διαπερνούν τη μεμβράνη των μικροοργανισμών και μέσα σε αυτούς μετατρέπονται σε άλλα προϊόντα όπως πτητικά οργανικά οξέα, αλκοόλες, γαλακτικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο, αμμωνία και υδρόθειο. Η οξεογένεση πραγματοποιείται από πολλά είδη βακτηρίων με πιο γνωστό το γένος clostridia.

3) Οξικογένεση

Κατά τη διεργασία αυτή τα οξικογόνα βακτήρια μετατρέπουν τα προϊόντα της οξεογένεσης σε κατάλληλα υποστρώματα τα οποία αποτελούν πηγή για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Οι διεργασίες που επιτελούν οι συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή οξικού οξέος, υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα. Κατά τη δημιουργία του υδρογόνου το pH του αντιδραστήρα μειώνεται. Το παραγόμενο υδρογόνο καταναλώνεται στη συνέχεια από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούν το υδρογόνο και το διοξείδιο για να παράγουν μεθάνιο. Επίσης το υδρογόνο αναλώνεται από τις αντιδράσεις προς σχηματισμό οργανικών οξέων όπως το βουτυρικό οξύ. Ως υπόστρωμα μπορούν να καταναλωθούν από τα μεθανογόνα βακτήρια μόνο το υδρογόνο και το οξικό ιόν ενώ τουλάχιστον 50% από το βιοαποδομίσιμο COD μετατρέπεται σε προπιονικό και βουτυρικό ιόν τα οποία αργότερα με τη δράση των οξικογόνων βακτηρίων θα μετατραπούν σε οξικό ιόν.

4) Μεθανογένεση

Τελευταίο στάδιο κατά την αναερόβια ζύμωση αποτελεί το στάδιο της μεθανογένεσης στο οποίο οι μεθανογόνοι οργανισμοί χρησιμοποιούν τα προϊόντα της οξικοένεσης (οξικό ιόν, υδρογόνο, διοξείδιο) για να παράγουν μεθάνιο. Τα βακτήρια που επιτελούν αυτή τη διαδικασία χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, αυτά που χρησιμοποιούν το οξικό οξύ ως υπόστρωμα και αυτά που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως υπόστρωμα.



Εικόνα 8. Σχηματισμός μεθανίου από τη ζύμωση πολύπλοκων υποστρωμάτων

3.3 Παράμετροι αναερόβιας χώνευσης

Η αναερόβια χώνευση επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους και κάθε εργοστάσιο το οποίο χρησιμοποιεί αναερόβιες διεργασίες δίνει αρκετή βάση στη βελτιστοποίηση αυτών των παραμέτρων.

- Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες σε κάθε μικροβιακή διεργασία. Η αναερόβια χώνευση μπορεί να συμβεί σε ψυχρόφιλες συνθήκες, δηλαδή θερμοκρασίες κάτω από 20°C, σε μεσόφιλες και θερμόφιλες συνθήκες για τις οποίες βέλτιστες θερμοκρασίες είναι αντίστοιχα οι 35 °C και 55 °C. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι όσον αφορά την παραγωγή μεθανίου μία απότομη αλλαγή θερμοκρασιακών συνθηκών έχει αρνητικό αντίκτυπο. Ακόμα και μεταβολές 2 βαθμών της θερμοκρασίας επηρεάζουν αρνητικά τη διεργασία. Αυτό συμβαίνει γιατί δεν έχουν αναπτυχθεί ακόμα τα βακτήρια που ευδοκιμούν στις συνθήκες αυτές.

Τέλος έρευνες έχουν δείξει ότι οι θερμοφιλες συνθήκες είναι ευνοϊκότερες για την παραγωγή μεθανίου.

- pH

Το ιδανικότερο pH για την αναερόβια χώνευση είναι κοντά στο ουδέτερο, δηλαδή τιμές από 6.8 μέχρι και 7.2. Τα μεθανογόνα βακτήρια δυσκολεύονται στο να αναπτυχθούν σε τιμές pH κάτω από 6.6 ενώ υπερβολικά αλκαλικό περιβάλλον μπορεί να οδηγήσει στο θάνατο. Ενώ το βέλτιστο pH για τη μεθανογέννεση είναι το ουδέτερο, η υδρόλυση και η οξικογέννεση ευνοούνται από τιμές pH μεταξύ 5.5 και 6.5 και αυτός είναι και ένας σημαντικός λόγος για τον οποίο προτιμάται ο διαχωρισμός των διεργασιών υδρόλυσης/οξογέννεσης και οξικογέννεσης/μεθανογέννεσης.

- Αλκαλικότητα

Με την αλκαλικότητα ουσιαστικά εννοείται η ισορροπία μεταξύ του διοξειδίου του άνθρακα και των διτανθρακικών ιόντων. Η ισορροπία αυτή ευθύνεται για την αντίσταση στη μεταβολή του pH. Επομένως το ιδανικό pH για κάθε περίπτωση μπορεί να επιτευχθεί είτε με αυξομείωση του οργανικού φορτίου, είτε με προσθήκη βάσεων είτε με προσθήκη διτανθρακικών αλάτων απευθείας στον όγκο του διαλύματος.

- Λιπαρά οξέα

Η σημασία των λιπαρών οξέων στην όλη διαδικασία αποδείχθηκε παραπάνω. Τα λιπαρά οξέα είναι ενδιάμεσα που χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα από τα διάφορα βακτήρια και ειδικότερα το οξικό οξύ είναι το υπόστρωμα που θα χρησιμοποιηθεί από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Σημαντική είναι η συγκέντρωση αυτών καθώς υψηλές συγκεντρώσεις δρουν ανασταλτικά σε συγκεντρώσεις άνω των 4 γρ/λίτρο. Παράλληλα τροφοδοσίες που υδρολύονται πολύ γρήγορα δρουν και αυτές ανασταλτικά διότι παράγεται οξικό οξύ ενώ δεν υπάρχει η απαιτούμενη συγκέντρωση μικροοργανισμών για να το μεταβολίσει.

- Τροφοδοσία

Η τροφοδοσία είναι από τις σημαντικότερες παραμέτρους διότι η απόδοση του συστήματος σε μεθάνιο είναι άμεσα συνδεδεμένη με το είδος της τροφοδοτούμενης ποσότητας.

- Χρόνος παραμονής

Ο χρόνος παραμονής έχει άμεσο αντίκτυπο στην απόδοση του συστήματος αναερόβιας επεξεργασία καθώς διεργασίες όπως η υδρόλυση εξαρτώνται από την παράμετρο αυτή. Για παράδειγμα όσο μεγαλύτερος ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα τόσο μεγαλύτερη και απόδοση της υδρόλυσης.

- Προκατεργασία

Η προκατεργασία της τροφοδοσίας μπορεί να είναι χημική, προσθέτοντας για παράδειγμα οξέα ή βάσεις. Μπορεί να είναι θερμική που κάτι τέτοιο σημαίνει θερμή υδρόλυση έτσι ώστε να επιταχυνθεί η διαδικασία αυτή και να δημιουργηθούν περισσότερα VFAs άρα και περισσότερο μεθάνιο. Η προκατεργασία μπορεί να περιλαμβάνει υπέρηχους μέσω των οποίων διασπώνται σύνθετα συστατικά σε απλούστερα ενώ επίσης μπορεί να είναι και μηχανική.

Στην παρούσα διπλωματική η τροφοδοσία είχε κατεργαστεί μηχανικά έτσι ώστε να μειωθεί το μέγεθος των σωματιδίων. Κάτι τέτοιο βοηθά την παραγωγή μεθανίου από πολλές πλευρές. Αρχικά η προσβάσιμη επιφάνεια των σωματιδίων αυξάνεται και μειώνεται η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης. Αυτό σημαίνει ότι οι μικροοργανισμοί μπορούν να δεσμεύσουν περισσότερο υπόστρωμα αφού τα θρεπτικά συστατικά μπορούν να διαπεράσουν τη μεμβράνη τους πιο εύκολα. Επιπλέον η μείωση του μεγέθους βοηθά και την ανάδευση αφού τα περισσότερα συστήματα είναι δοχεία που χρησιμοποιούν αναδευτήρα. Επομένως είναι εμφανές ότι θα απαιτείται λιγότερη κατανάλωση ενέργειας. Ενδεικτικά, πειράματα έδειξαν ότι μείωση του μεγέθους από 0.888 σε 0.718 χιλιοστά είχε σαν αποτέλεσμα αύξηση της απόδοσης σε μεθάνιο κατά 28% για τροφοδοσία που αποτελούνταν από τροφικά απορρίμματα.

- Άλλες παράμετροι

Άλλοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη διεργασία είναι τα μέταλλα, τα δηλητήρια που μπορεί να είναι διάφορα χημικά, τοξικότητα που μπορεί να οφείλεται σε μέταλλα ή σε στοιχεία όπως το θείο.

3.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αναερόβιας χώνευσης

Πλεονεκτήματα

- 1) Είναι πηγή ανανεώσιμη ενέργεια με χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα
- 2) Χρησιμοποιείται για την επεξεργασία αποβλήτων
- 3) Μειώνεται ο όγκος των αποβλήτων που θάβονται στις χωματερές
- 4) Το χωνεμένο προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιστικό
- 5) Το υγρό προϊόν της χώνευσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και αυτό για λίπανση
- 6) Η θερμότητα που παράγεται από τη διεργασία μπορεί να αξιοποιηθεί για θέρμανση νερού κυρίως
- 7) Το βιοαέριο που παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμη ύλη

Μειονεκτήματα

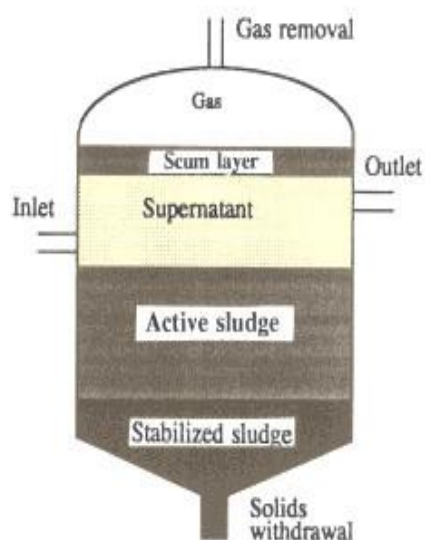
- 1) Τα εργοστάσια αυτά είναι ακριβά στην κατασκευή τους
- 2) Απαιτούν εξειδικευμένο προσωπικό για τη λειτουργία τους
- 3) Απαιτούν αξιόπιστη τροφοδοσία για να εξασφαλιστεί μία περίπου σταθερή απόδοση σε μεθάνιο

3.5 Συστήματα αναερόβιας χώνευσης

Ανάλογα με τη γεωμετρία τους, την τοποθέτηση στο χώρο και τις βαθμίδες, τα συστήματα αναερόβιας χώνευσης χωρίζονται σε συστήματα βραδύρυθμα, συστήματα μίας βαθμίδας ταχύρυθμα και συστήματα δύο βαθμίδων ταχύρυθμα.

1) Συστήματα μίας βαθμίδας

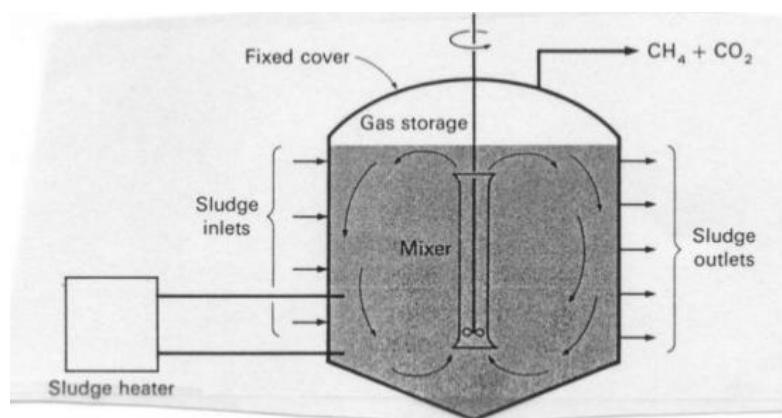
Τα συστήματα αυτά αποτελούνται από ένα δοχείο το οποίο δεν βρίσκεται υπό ανάδευση. Η τροφοδοτούμενη λάσπη προς χώνευση εισέρχεται στο σημείο στο οποίο συμβαίνει ενεργή χώνευση και χαμηλότερα από την έξοδο του βιοαερίου, όπως φαίνεται και στη φωτογραφία. Η φυσική κυκλοφορία του παραγόμενου βιοαερίου (λόγω άνωσης) παρασύρει σωματίδια λάσπης και άλλα ελαφρά σωματίδια σχηματίζοντας έτσι στην κορυφή του αντιδραστήρα στρώμα αφρού. Ο αντιδραστήρας επομένως χωρίζεται σε τέσσερις ζώνες και σύμφωνα με το σχήμα αυτές είναι: αφρώδης ζώνη, ζώνη υπερκείμενου υγρού, ζώνη ενεργούς υλίου, ζώνη σταθεροποιημένης υλίου. Η σταθεροποιημένη υλής απομακρύνεται περιοδικά από τον αντιδραστήρα. Λόγω της μη ανάδευσης αντιδραστήρες τέτοιου τύπου απαιτούν μεγάλο όγκο δοχείου προκειμένου να υπάρξει ικανοποιητική σταθεροποίηση της λάσπης. Γι' αυτό το λόγο αυτοί οι αντιδραστήρες χρησιμοποιούνται όταν τα απόβλητα είναι λίγα σε ποσότητα.



Εικόνα 9. Σύστημα μία βαθμίδας βραδύρυθμο

2) Συστήματα ταχύρυθμα μίας βαθμίδας

Τα συστήματα αυτά όπως υποδηλώνει και η ονομασία τους αποτελούνται από ένα δοχείο. Η διαφορά τους όμως από τα προηγούμενα είναι ότι οι αντιδραστήρες αυτοί συνοδεύονται από αναμεικτήρες και από εναλλάκτες θερμότητας για τη θέρμανση, συνήθως της τροφοδοσίας, ή διατήρηση της θερμοκρασίας του μίγματος στο δοχείο. Οι συνθήκες

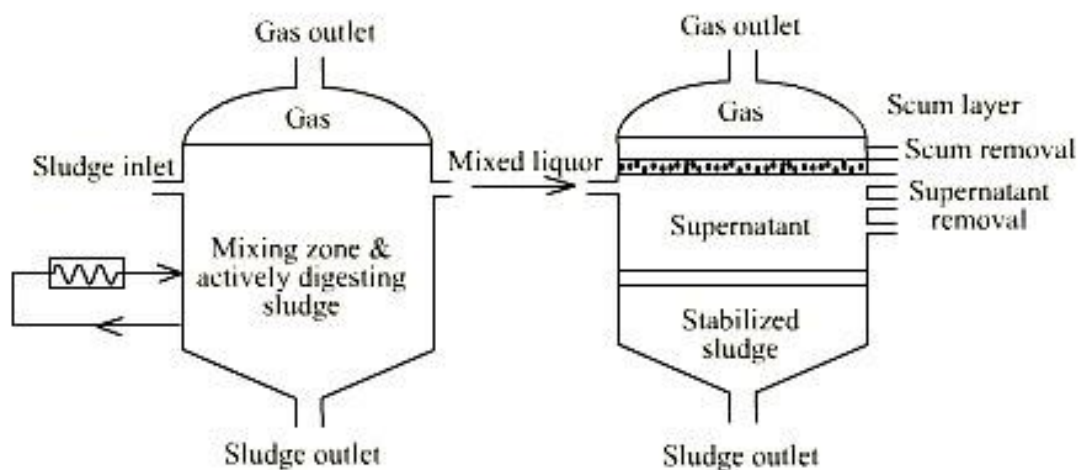


Εικόνα 10. Σύστημα μία βαθμίδας ταχύρυθμο

τροφοδοσίας χρειάζεται να είναι σταθερές. Κατά το σχεδιασμό των αντιδραστήρων δίνεται μεγάλη προσοχή έτσι ώστε ο χρόνος παραμονής των στερεών (ο οποίος εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας) να είναι ικανοποιητικός προκειμένου το σύστημα να έχει καλή απόδοση. Επίσης για την αύξηση της αποδοτικότητας χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές όπως για παράδειγμα ανακυκλοφορία αερίων, ανακυκλοφορία της λάσπης, ενώ γίνονται και πειραματισμοί με προπέλες ανάδευσης διαφόρων γεωμετριών ανάλογα το είδος της λάσπης που διαχειρίζεται ο εκάστοτε αντιδραστήρας.

3) Σύστημα δύο βαθμίδων ταχύρυθμο

Ουσιαστικά πρόκειται για δύο αντιδραστήρες συνδεδεμένους εν σειρά όπου η έξοδος του πρώτου είναι είσοδος για το δεύτερο. Συνήθως ο πρώτος αντιδραστήρας χρησιμοποιείται για τη χώνευση και ο δεύτερος για την παραμονή και πύκνωση της λάσπης και την περαιτέρω επεξεργασία οδηγώντας στο σχηματισμό διαυγασμένου υπερκείμενου υγρού. Υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες τα δύο δοχεία σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κύριος αντιδραστήρας οποιοδήποτε από αυτά.



Εικόνα 11. Σύστημα δύο βαθμίδων ταχύρυθμο

4) Καταβόθρες

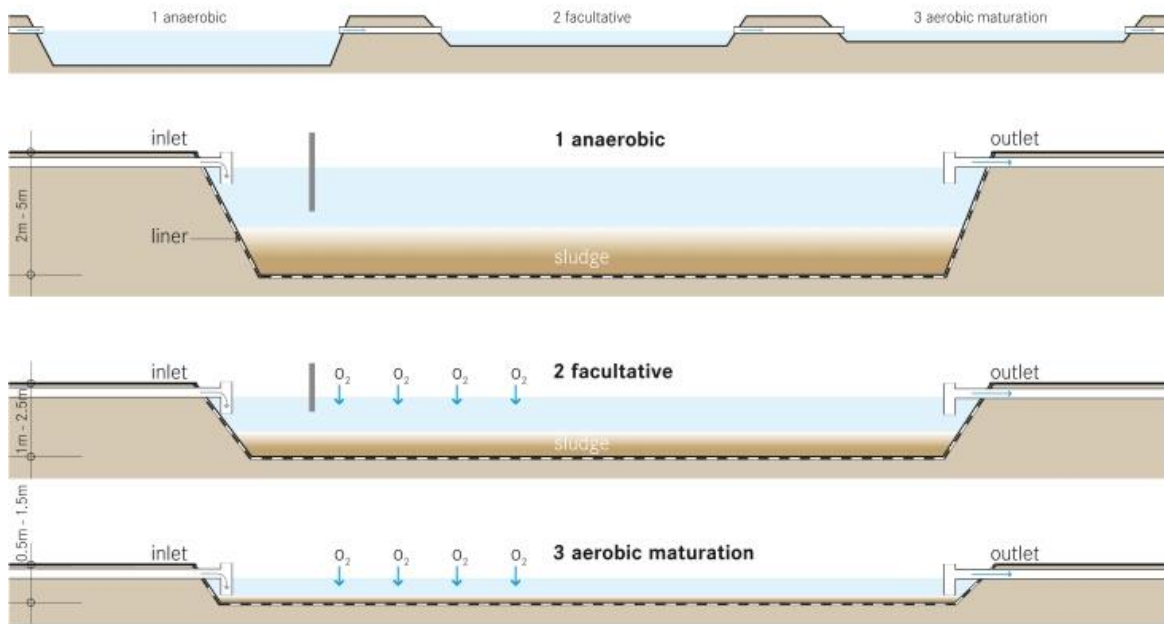
Ανακαλύφθηκαν γύρω στο 1860 και χρησιμοποιούνται ως πολύ καλή εναλλακτική επιλογή για την πρώτη επεξεργασία των λυμάτων. Λειτουργούν σαν σύστημα χαμηλού ρυθμού χωρίς ανάδευση και παράλληλα σε αυτά καθιζάνουν τα διάφορα επιπλέοντα υλικά του ρεύματος τροδοσίας. Η λειτουργία τους έγκειται στα εξής:

- Τα υλικά που καθιζάνουν δημιουργούν λάσπη
- Τα λάδια και τα ελαφρά συστατικά σχηματίζουν στην επιφάνεια αφρώδη ζώνη
- Το υγρό απαλλαγμένο από μέρος των υλικών που έχουν καθιζάνει εξέρχεται και οδηγείται προς επιπλέον επεξεργασία
- Η λάσπη στον πάτο υφίσταται αναερόβια χώνευση
- Η αναερόβια χώνευση μειώνει τον όγκο της λάσπης στον πάτο

Για τη βελτιστοποίηση της καθίζησης χρησιμοποιούνται εσωτερικά και κοντά στην είσοδο και έξοδο ανακλαστήρες. Επίσης χρησιμοποιούνται και διατάξεις που συνδιάζουν και κατακόρυφη ροή και ονομάζονται διατάξεις UASB. Σε αυτό το σύστημα η ροή αναμιγνύεται καλύτερα με τη βιομάζα στον πάτο και επομένως έχει καλύτερη απόδοση.

5) Αναερόβιες λίμνες

Χρησιμοποιούνται κυρίως για επεξεργασία λυμάτων σε περιοχές με ζεστό κλίμα και είναι εξαιρετικές σε περιπτώσεις όπου τα λύματα έχουν μεγάλο οργανικό φορτίο. Η διάταξη και ο τρόπος λειτουργίας τους είναι ίδια, σε αρκετές περιπτώσεις, με τις καταβόθρες. Ωστόσο η διαφορά βρίσκεται στις διαστάσεις καθώς οι λίμνες έχουν πολύ μεγαλύτερο όγκο και λόγω αυτού, δεν απαιτείται η συνεχής αφαίρεση της χωνεμένης λάσπης αρχικά, και επίσης επειδή είναι αντιδραστικές ανοικτοί στην ατμόσφαιρα και εξαιτίας των φαινομένων που συμβαίνουν υπάρχει πιθανότητα να συγκεντρώνονται έντομα και να αναδύονται έντονοι μυρωδιές. Γι' αυτό απαιτείται προσεκτική επιλογή της τοποθεσίας τους. Ο χρόνος παραμονής σε αυτές είναι περίπου 3.3 μέρες για θερμοκρασίες κοντά στους 30°C ενώ υπάρχει τάση να μειώνεται σε 1 με δύο μέρες με την προϋπόθεση ότι εξασφαλίζονται οι συνθήκες για διατήρηση του πληθυσμού των μικροοργανισμών. Ο σχεδιασμός αυτών των συστημάτων βασίζεται στο οργανικό φορτίο (kg BOD/m³d). Όπως φαίνεται και στην εικόνα το βάθος παίζει σημαντικό ρόλο στη λειτουργία τους καθώς η συγκέντρωση οξυγόνου στον όγκο αυξάνεται καθώς το βάθος μειώνεται οδηγώντας σε αερόβιες πλέον συνθήκες

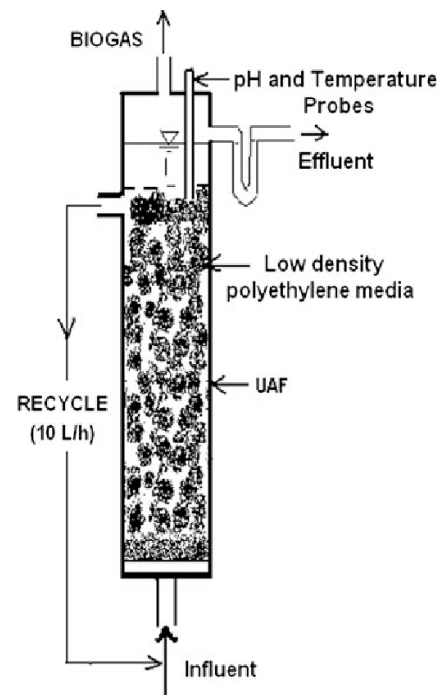


Εικόνα 12. Σχηματική απεικόνιση των αναερόβιων λιμνών. Το βάθος επηρεάζει τον τρόπο λειτουργίας τους

6) Αντιδραστήρες σταθερής κλίνης

Τα ταχύρρυθμα αυτά συστήματα λειτουργούν με λόγο SRT/HRT αρκετά υψηλό και επομένως είναι δύσκολη έως αδύνατη η απόφραξη μιας τέτοιας διάταξης.

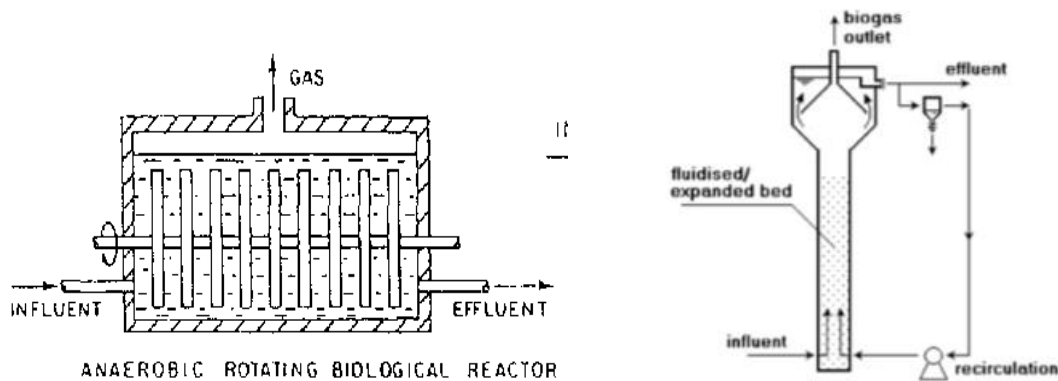
Πρόκειται για διατάξεις στις οποίες ο μικροβιακός πληθυσμός βρίσκεται προσκολλημένος πάνω σε κλίνη και είναι γνωστές και ως αναερόβια φίλτρα. Ο χρόνος παραμονής των στερεών είναι συνήθως πάνω από 20 μέρες. Τα αναερόβια φίλτρα συνήθως λειτουργούν με κάθετη ροή είτε ανοδική είτε καθοδική. Στην λειτουργία με ροή ανοδική η τροφοδοσία εισέρχεται από τον πυθμένα και περνάει μέσα από την κλίνη ενώ εξέρχεται από την κορυφή. Στην διάταξη με ροή καθοδική γίνεται αρκετές φορές και ανακυκλοφορία μέρους της λάσπης της απορροής. Μειονεκτήματα εμφανίζονται στα αναερόβια φίλτρα με ανοδική ροή καθώς στον πάτο συσσωρεύεται βιομάζα και δημιουργούνται πολλές φορές κανάλια ροής ή μπλοκάρεται η ροή.



Εικόνα 13. Σχηματική απεικόνιση των αναερόβιων φίλτρων

7) Περιστρεφόμενοι αντιδραστήρες και αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης

Οι πρώτοι είναι περιστρεφόμενα τύμπανα τα οποία έχουν προσκολλημένους τους μικροοργανισμούς πάνω στο τοίχωμα. Οι δεύτεροι είναι αντιδραστήρες που όπως δηλώνει και το όνομα εφαρμόζουν αρχές ρευστοποιημένης κλίνης. Οι μικροοργανισμοί σε αυτούς βρίσκονται πάνω σε μικρά σωματίδια. Ουσιαστικά με την ρευστοποιημένη κλίση βελτιώνεται ο καταμερισμός του υποστρώματος στον όγκο του αντιδραστήρα ενώ εξαλείφονται φαινόμενα απόφραξης του αντιδραστήρα. Στους πρώτους πρέπει ωστόσο να δωθεί ιδιαίτερη προσοχή σε ότι αφορά την ταχύτητα περιστροφής του τυμπάνου καθώς μεγάλες ταχύτητες έχουν σαν αποτέλεσμα δημιουργία μεγάλων διατμητικών τάσεων και αποκόλληση των μικροοργανισμών από τα τοιχώματα. Στους δεύτερους απαιτείται συγκεκριμένη ταχύτητα του ρευστού για την επίτευξη ρευστοποίησης μέχρι ένα άνω όριο πάνω από το οποίο υπάρχει παράσυρση.

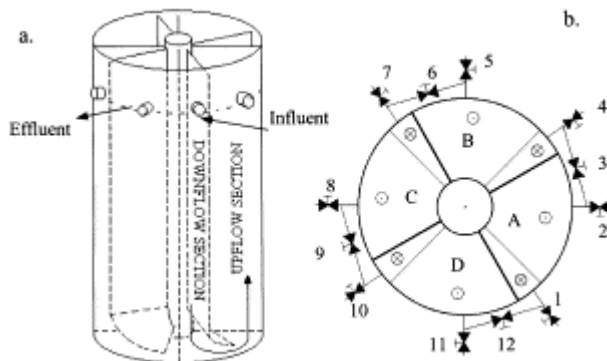


Εικόνα 14. Σχηματική απεικόνιση του περιστρεφόμενου αναερόβιου τυμπάνου και του αντιδραστήρα ρευστοποιημένης

8) Αντιδραστήρες με ανακλαστήρες

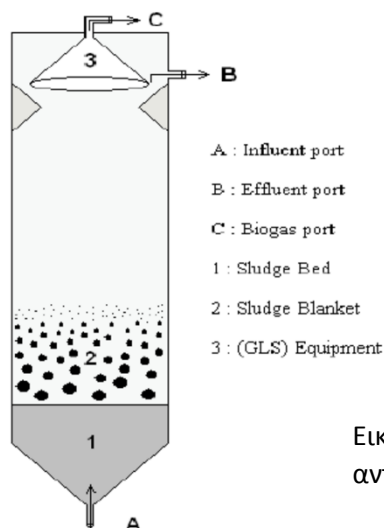
Αποτελούν διατάξεις στις οποίες βρίσκονται τοποθετημένοι ανακλαστήρες ροής με σκοπό την αλλαγή της διεύθυνσης της ροής αλλά και την καλύτερη επαφή υποστρώματος και μικροοργανισμών. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και οι περιοδικοί αντιδραστήρες με ανακλαστήρες (PABR) οι οποίοι έχουν σαν πλεονέκτημα ότι είναι σταθεροί στις διάφορες διακυμάνσεις είτε φορτίου είτε ροής. Συγκεκριμένα ο περιοδικός αναερόβιος αντιδραστήρας με ανακλαστήρες δημιουργήθηκε από τους Λυμπεράτο και Σκιαδά και αποτελείται από δύο ομόκεντρους κυλίνδρους. Η περιοχή ανάμεσα από τους αντιδραστήρες είναι διαχωρισμένη σε τέσσερα διαμερίσματα. Η τροφοδοσία εισέρχεται στο διαμέρισμα με την καθοδική ροή (1^ο διαμέρισμα), στη συνέχεια στο διαμέρισμα με ανοδική ροή (2^ο διαμέρισμα) και ακολουθούν το 3^ο και 4^ο διαμέρισμα με ροή ανοδική και καθοδική αντίστοιχα. Το τροφοδοτούμενο διαμέρισμα αλλάζει περιοδικά και στην περίπτωση που δεν υπάρχει τέτοια εναλλαγή ο αντιδραστήρας λειτουργεί ως ABR (δημιουργήθηκε από τον McCarty και συνεργάτες). Επειδή στον PABR ο χρόνος παραμονής είναι ισοδύναμος με το χρόνο

παραμονής 4 αντιδραστήρων τέλεις ανάδευσης σε σειρά, αυτό επιτρέπει την προσομοίωση χρησιμοποιώντας μοντέλα αναερόβιας χώνευσης για αντιδραστήρες πλήρους ανάδευσης.



Εικόνα 15. Σχηματική απεικόνιση του περιοδικού αναερόβιου αντιδραστήρα με ανακλαστήρες

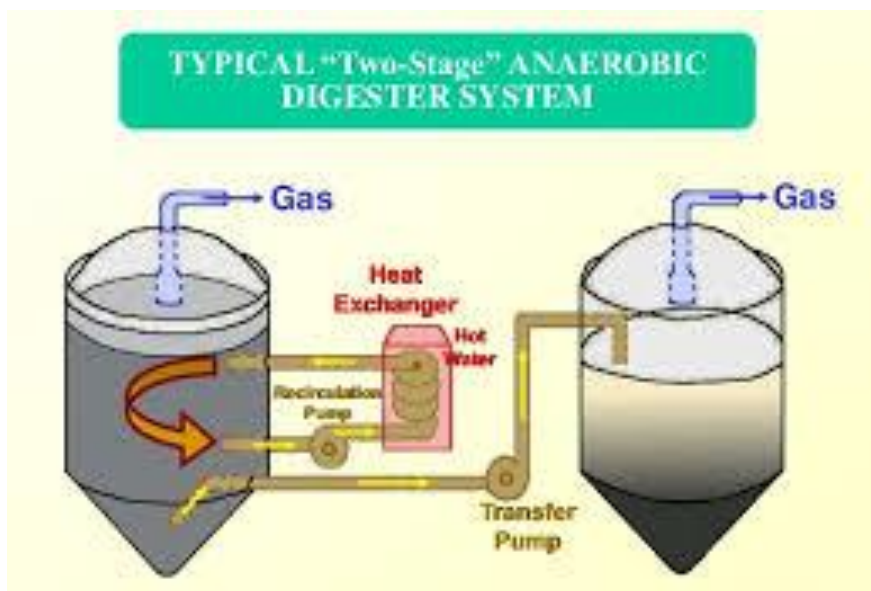
Στην ίδια κατηγορία ανήκουν και άλλου τύπου αντιδραστήρες με ανακλαστήρες με χαρακτηριστικό παράδειγμα το αντιδραστήρα UASB (Upflow anaerobic sludge blanket reactor) που δημιουργήθηκε από τον Lettinga και του συνεργάτες του. Σε αυτό τον αντιδραστήρα δημιουργείται προφίλ συγκεντρώσεων των στερεών με τα πιο πυκνά και κοκκώδη να επικάθονται στον πάτο (sludge bed) και τα πιο ελαφρά να δημιουργούν ένα είδος ελαφριάς λάσπης στην κορυφή (sludge blanket). Η τροφοδοσία εισέρχεται από τον πάτο και επομένως η ανάδευση επιτυγχάνεται χάρη στη ροή της τροφοδοσίας και των δημιουργούμενων φυσαλίδων. Η έξοδος από τον αντιδραστήρα γίνεται από την κορυφή. Για την παραμονή των μικροοργανισμών στον αντιδραστήρα και την αποφυγή παράσυρσής τους από την ανοδική ροή υπάρχει ειδική διαχωριστική διάταξη κοντά στην κορυφή του αντιδραστήρα. Το ίδιο συμβαίνει και για το διαχωρισμό των αερίων που παράγονται.



Εικόνα 16. Σχηματική απεικόνιση του UASB αντιδραστήρα

9) Συμβατικό σύστημα δύο σταδίων

Τα συστήματα που αναφέρθηκαν στις ενότητες 7) και 8) ανήκουν στην κατηγορία των αντιδραστήρων με διεσπαρμένη τη φάση των μικροοργανισμών. Ως τελευταίο της κατηγορίας αυτής θα αναφερθεί το συμβατικό διβάθμιο και ταχύρυθμο σύστημα. Η διαδικασία αυτή αναπτύχθηκε το 1950 για την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων. Σαν διάταξη θυμίζει τη διεργασία ενεργούς ιλύος με τη διαφορά ότι στο πρώτο δοχείο δεν γίνεται αερισμός. Στο πρώτο δοχείο πραγματοποιείται η χώνευση ενώ στο δεύτερο δοχείο κατακάθονται τα στερεά χωνεμένα και μη, τα οποία επανατροφοδοτούνται στο πρώτο δοχείο αφού αναμειχθούν με φρέσκια τροφοδοσία. Αέριο παράγεται και στα δύο δοχεία όμως δημιουργούνται προβλήματα στην καθίζηση των στερεών στο δεύτερο δοχείο λόγω της ανόδου των φυσαλίδων. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι όπως μεμβράνες, κροκίδωση με χρήση χημικών και άλλες.



Εικόνα 17. Σχηματική απεικόνιση του τυπικού ταχύρυθμου διβάθμιου συστήματος αναερόβιας χώνευσης

Η συγκεκριμένη διάταξη χρησιμοποιείται και στο εργαστήριο οργανικής και χημικής τεχνολογίας του Ε.Μ.Π χωρίς επιστροφή στερεών στον πρώτο αντιδραστήρα.

4. Πειραματικό-Υπολογιστικό Μέρος

4.1 Το μοντέλο ADM1 (Anaerobic Digestion Model 1)

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά τη μοντελοποίηση του συστήματος δύο βαθμίδων στο εργαστήριο οργανικής χημικής τεχνολογίας του Ε.Μ.Π. με χρήση του μοντέλου ADM1 και τροποποιημένου μοντέλου ADM1. Το μοντέλο ADM1

δημιουργήθηκε από την ομάδα IWA (international water association) [49] Anaerobic Digestion Modelling Task Group το 1997 στο 8^ο συνέδριο για την αναερόβια χώνευση. Κύριος σκοπός ήταν η δημιουργία ενός γενικευμένου μοντέλου για την αναερόβια χώνευση το οποίο θα έχει ευρεία εφαρμογή. Με το μοντέλο γίνεται περιγραφή βιοχημικών αλλά και φυσικοχημικών διεργασιών που συμβαίνουν σε ένα σύστημα. Στις βιοχημικές διεργασίες (όπως έχει αναλυθεί και πιο πάνω) εντάσσονται η αποσύνθεση των σωματιδίων σε υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπαρά, η εξωκυτταρική υδρόλυση των παραπάνω σε σάκχαρα, αμινοξέα, και λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας αντίστοιχα (LCFAs), η οξεικόγνωση κατά την οποία τα σάκχαρα και τα αμινοξέα μετατρέπονται σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) και υδρογόνο, οξικόγνωση κατά την οποία τα VFAs και LCFAs μετατρέπονται σε οξικό οξύ και η τέλος, η μεθανογένηση με χρήση υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα. Στις φυσικοχημικές διεργασίες εντάσσονται η διάσταση των διαφόρων ειδών (VFAs, HCO_3^- , κ.α.) και η μεταφορά μάζας μεταξύ υγρής και αέριας φάσης.

Η εφαρμογή του μοντέλου ως ένα σύνολο διαφορικών αλλά και αλγεβρικών εξισώσεων περιλαμβάνει τη χρήση 26 δυναμικών μεταβλητών κατάστασης που αφορούν τις συγκεντρώσεις των ειδών, καθώς και 8 έμμεσων αλγεβρικών μεταβλητών για κάθε αντιδραστήρα. Αν το μοντέλο εφαρμοστεί ως σύστημα μόνο διαφορικών εξισώσεων τότε απαιτούνται 32 δυναμικές μεταβλητές κατάστασης για τις συγκεντρώσεις των ειδών.

Τροποποιημένο μοντέλο ADM1

Το τροποποιημένο μοντέλο ADM1 χρησιμοποιείται για την περιγραφή των πρώτων σταδίων της όλης διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης (υδρόλυση και οξικόγνωση). Έτσι προσθέτοντας κάποιες τροποποιήσεις [50] όπως κάποιες μεταβλητές που αφορούν συγκεντρώσεις και κάποιους ρυθμούς που αφορούν μεταβολικά μονοπάτια για τα πρώτα στάδια της διεργασίας, επιτυγχάνεται καλύτερη περιγραφή της βιοδιεργασίας. Σκοπός του πρώτου αντιδραστήρα είναι η μεγιστοποίηση της παραγωγής του βιοδρογόνου.

Μοντέλο ADM1

Όσον αφορά το δεύτερο δοχείο (αντιδραστήρας παραγωγής μεθανίου) η περιγραφή της διεργασίας γίνεται με τη χρήση του κανονικού μοντέλου ADM1 όπως αυτό προτάθηκε από τους Batstone et al. Ουσιαστικά σε αυτό το τελευταίο στάδιο απασχολεί η παραγωγή βιομεθανίου. Η διαδικασία αυτή περιγράφεται ικανοποιητικά από το κανονικό μοντέλο αφού αυτό έχει δημιουργηθεί για να περιγράφει την αναερόβια χώνευση.

4.2 Πειραματική διάταξη

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η διάταξη που χρησιμοποιεί το εργαστήριο οργανικής και χημικής τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την αξιοποίηση του FORBI είναι αυτή του συμβατικού ταχύρυθμου και διβάθμιου συστήματος αναερόβιας χώνευσης. Στο πρώτο δοχείο η διεργασία καλείται «dark fermentation» και ουσιαστικά αναφέρεται στα δύο πρώτα στάδια της αναερόβιας χώνευσης, την υδρόλυση και την οξεογέννεση ενώ στο δεύτερο δοχείο παράγεται μεθάνιο.

4.3 Βέλτιστες συνθήκες για κάθε δοχείο

Οι βέλτιστες συνθήκες αναφέρονται στην μεγιστοποίηση της παραγωγής των πτητικών οργανικών οξέων VFAs, της παραγωγής του βιοϋδρογόνου και της παραγωγής του βιομεθανίου.

Παραγωγή των VFAs

Διάταξη: Σε ότι αφορά τη διάταξη που θα χρησιμοποιηθεί αυτή δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή των VFAs. Κάθε διάταξη έχει πλεονεκτήματα όπως και μειονεκτήματα. Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη είναι αυτή του δοχείου (CSTR, batch).

Θερμοκρασία: Η θερμοκρασία όμως φαίνεται ότι επηρεάζει την παραγωγή VFAs καθώς μελέτες έδειξαν ότι υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν τη διεργασία κυρίως λόγω του αυξημένου ποσοστού υδρόλυσης των πρωτεϊνών, των υδατανθράκων και των λιπιδίων.

pH: Το pH παίζει και αυτό σημαντικό ρόλο. Γενικότερα επειδή και η σύσταση των απορριμμάτων επηρεάζει την όλη διαδικασία έρευνες έδειξαν ότι οι τιμές του pH ποικίλουν μεταξύ 5 και 10. Για παράδειγμα τα οικιακά απορρίμματα τροφών επεξεργάζονται σε ένα βέλτιστο pH με τιμή 7, ενώ τα απόβραστα των αποχετεύσεων σε pH μεταξύ 5.25 και 6.

Χρόνος παραμονής: Μία ακόμα σημαντική παράμετρος είναι ο χρόνος παραμονής. Και σε αυτή την περίπτωση μέσα από πειράματα με διαφορετικά υποστρώματα έχει δειχθεί ότι αυξάνοντας το χρόνο παραμονής αυξάνεται και η παραγωγή των πτητικών οργανικών οξέων όμως μέχρι ένα όριο πέρα από το οποίο δεν υπάρχει αύξηση.

Οργανικό φορτίο: Σε ότι αφορά το οργανικό φορτίο δεν έχει αποδειχθεί ότι υπάρχει σχέση με την παραγωγή VFAs και αυτή ποικίλει ανάλογα την τροφοδοσία.

Η απόδοση σε VFAs εξαρτάται και από άλλες παραμέτρους όπως για παράδειγμα τα χημικά πρόσθετα.

Παραγωγή βιοϋδρογόνου

Διάταξη: Για την παραγωγή βιοϋδρογόνου έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές διατάξεις όπως για παράδειγμα ο αντιδραστήρας UASB και συστοιχίες αλλά μέχρι στιγμής η συμβατική διάταξη δίνει αρκετά υποσχόμενα αποτελέσματα.

Θερμοκρασία: Η παραγωγή υδρογόνου γίνεται από συγκεκριμένα βακτήρια. Το υδρογόνο όμως στη συνέχεια αποτελεί τροφή για τους μεθανοπαραγωγούς μικροοργανισμούς. Επομένως για τη μεγιστοποίηση της παραγωγής υδρογόνου είναι αναγκαίο να εμποδιστεί η δράση των μεθανοπαραγωγών. Γι' αυτό θερμοφίλες συνθήκες ευνοούν περισσότερο τη διεργασία.

pH: Το pH επηρεάζει την παραγωγή υδρογόνου όμως υπεισέρχονται και άλλοι παράγοντες όπως είναι η σύσταση του υποστρώματος. Διάφορα πειράματα έδειξαν ότι επιθυμητές τιμές για την παραγωγή βιοϋδρογόνου είναι αυτές που βρίσκονται μεταξύ 5.5 με 6.8 ανάλογα την τροφοδοσία.

Χρόνος παραμονής: Αρκετά επιστημονικά ευρήματα καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η παραγωγή υδρογόνου ευνοείται από μεγάλους χρόνους παραμονής στερεών και μικρούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής καθώς αυτές οι συνθήκες είναι ιδανικές για τα συγκεκριμένα βακτήρια

Οργανικό φορτίο: Το βέλτιστο οργανικό φορτίο σε κάθε περίπτωση εξαρτάται από τη διάταξη που χρησιμοποιείται και προσδιορίζεται πειραματικά. Επιπρόσθετα έχει δειχθεί ότι ο χρόνος παραμονής και το οργανικό φορτίο είναι εξαρτημένες μεταβλητές της διεργασίας. Αυτό σημαίνει ότι για να προσδιοριστεί τιμή για κάποια από τις δύο μεταβλητές, θα υπάρχει επίπτωση και στην άλλη.

Και σε αυτή την περίπτωση η παραγωγή βιοϋδρογόνου εξαρτάται και από άλλες παραμέτρους όπως τα χημικά πρόσθετα ή τυχόν άλλα αντικείμενα ή δηλητήρια

Παραγωγή βιομεθανίου

Διάταξη: Η διάταξη που θα χρησιμοποιηθεί επηρεάζει άμεσα τη διεργασία κυρίως από την οπτική της σταθερότητας και της απόδοσης του συστήματος. Κυρίως αυτό έχει παρατηρηθεί από την πρακτική εφαρμογή των διαφόρων διατάξεων που χρησιμοποιούνται για συγκεκριμένο σκοπό.

Θερμοκρασία: Παρά το γεγονός ότι οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται ευκολότερα σε θερμοφίλες συνθήκες (55-70 °C), έτσι και η οξεογέννεση ευνοείται από τις συνθήκες αυτές. Όμως οι υψηλοί ρυθμοί αντίδρασης της οξεογέννεσης δημιουργούν συσσώρευση προπιονικού οξέος το οποίο επειδή δεν είναι εύκολο να αποδομηθεί διότι κάτι τέτοιο, απαιτεί πολύ χαμηλή συγκέντρωση υδρογόνου. Ενδεικτικά πέντε με έξι φορές μικρότερη συγκέντρωση υδρογόνου απαιτείται για να αποδομηθεί το προπιονικό οξύ συγκριτικά με την αποδόμηση του βουτυρικού οξέος.

Επομένως αρκετοί έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται μεσόφιλες συνθήκες και λόγω του ότι απαιτείται λιγότερη ενέργεια για τη διατήρηση της θερμοκρασίας του συστήματος αλλά και για λόγους σταθεροποίησης.

pH: Το pH είναι και αυτό άμεσα συνδεδεμένο με την απόδοση του συστήματος σε μεθάνιο και αυτό συμβαίνει διότι, το pH λειτουργεί σε αρκετές περιπτώσεις ως ανασταλτικός παράγοντας. Αρκετά παραδείγματα δείχνουν ότι το pH λειτουργίας τέτοιων μονάδων είναι μεταξύ 6.8-8.2.

Χρόνος παραμονής: Δύο είναι οι παράμετροι, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής και ο χρόνος παραμονής στερεών. Και οι δύο παράμετροι έχουν μελετηθεί αρκετά, και για τέτοια συστήματα ισχύει πως χρειάζεται μικρός χρόνος παραμονής στερεών. Όσο για τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, αυτός προσδιορίζεται ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας και το οργανικό περιεχόμενο του υποστρώματος.

Οργανικό φορτίο: Παρά το γεγονός ότι η απόδοση σε μεθάνιο είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με το ποσοστό άνθρακα που υπάρχει στην τροφοδοσία, οργανικό φορτίο το οποίο υπερβαίνει το ρυθμό αποδόμησης ή της υδρόλυσης, έχει αρνητική επίπτωση στη διεργασία.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα προηγούμενα αρκετοί είναι αυτοί που πιστεύουν ότι για ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου και μεθανίου, μία αρκετά καλή διάταξη είναι η εν σειρά συνδεσμολογία δύο δοχείων όπου στο πρώτο θα παράγεται υδρογόνο (από τα πρώτα στάδια της αναερόβιας χώνευσης) και στο δεύτερο θα παράγεται μεθάνιο. Τη διάταξη αυτή χρησιμοποιεί και το εργαστήριο οργανικής και χημικής τεχνολογίας του Ε.Μ.Π.

4.4 Κινητικές εκφράσεις

Η μοντελοποίηση του συστήματος του εργαστηρίου οργανικής χημικής τεχνολογίας βασίζεται στο μοντέλο ADM1. Ειδικότερα για τον οξικογόνο αντιδραστήρα το μοντέλο περιέχει κάποιες τροποποιήσεις με σκοπό την καλύτερη περιγραφή των φαινομένων. Τα στάδια της βιοδιεργασίας αναφέρονται προς υπενθύμιση επιγραμματικά παρακάτω.

1. Αποικοδόμηση των περίπλοκων σωματιδίων σε αδρανή συστατικά, σε υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια
2. Υδρόλυση των υδατανθράκων σε σάκχαρα
3. Υδρόλυση των πρωτεϊνών σε αμινοξέα
4. Υδρόλυση των λιπιδίων σε λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας και σε σάκχαρα
5. Πρόσληψη των σακχάρων από τα οξικογόνα βακτήρια και μετατροπή αυτών σε βουτιρικό ιόν, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα κατά την αντίδραση
$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2 \quad (1)$$

6. Παράλληλη μετατροπή των σακχάρων σε οξικό ιόν από τα οξικογόνα βακτήρια κατά την αντίδραση $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_3COOH$ (2)
7. Ταυτόχρονη μετατροπή των σακχάρων σε γαλακτικό ιόν κατά την αντίδραση $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH$ (3) και έπειτα μετατροπή του γαλακτικού ιόντος σε οξικό και προπιονικό ιόν κατά την αντίδραση $3CH_3CHOHCOOH \rightarrow 2CH_3CH_2COOH + CH_3COOH + CO_2$ (4)

Η έκφραση του ρυθμού της μικροβιακής ανάπτυξης (εσωτερικές βιοχημικές διεργασίες) βασίζεται σε παρόμοια με Monod κινητική με την προσθήκη περιοριστικών παραγόντων, που αφορούν την επίδραση του pH και την έλλειψη ανόργανου αζώτου. Δηλαδή η κινητική έκφραση έχει την παρακάτω μορφή

$$r = k_m * \frac{S}{K_s + S} * X_{ac} * I_{pH_{bac}} * I_{N,lim}$$

Η έκφραση αυτή του ρυθμού αφορά την πρόσληψη των σακχάρων, του γαλακτικού οξέος και των αμινοξέων. k_m είναι ο μέγιστος ειδικός ρυθμός μετρημένος σε $kgCOD_S * kgCOD_X^{-1} * d^{-1}$, K_s είναι η σταθερά ημίσειου κορεσμού με μονάδες $kgCOD_S * m^{-3}$, S είναι η συγκέντρωση του υποστρώματος σε $kgCOD * m^{-3}$, X_{ac} είναι η συγκέντρωση των οξικογόνων μικροοργανισμών σε $kgCOD * m^{-3}$, ενώ τέλος $I_{pH_{bac}}$ και $I_{N,lim}$ είναι η περιοριστικοί παράγοντες σύμφωνα με τον Batstone και άλλους (Batstone 2002).

4.5 Ισοζύγια Μάζας

Αναλυτικότερα για την υγρή φάση το ισοζύγιο των διαλυμένων ειδών σε αυτήν γράφεται ως

$$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \frac{q_{in} * S_{in,i}}{V_{liq}} - \frac{q_{out} * S_{liq,i}}{V_{liq}} + \sum_{j=1 \text{ to } 19} r_j * v_{i,j}$$

όπου r_j είναι η διεργασία j και $v_{i,j}$ είναι ο στοιχειομετρικός συντελεστής του είδους i στη διεργασία j .

Για την αέρια φάση όπου συμβαίνουν μόνο φαινόμενα μεταφοράς μάζας το ισοζύγιο για κάθε συστατικό είναι

$$\frac{dS_{gas,i}}{dt} = - \frac{q_{gas} * S_{gas,i}}{V_{gas}} + r_{G,i} * \frac{V_{liq}}{V_{gas}}$$

όπου $r_{G,i}$ είναι ο ρυθμός μεταφοράς του αερίου i

Στα ισοζύγια προστίθεται ακόμα ένα το οποίο περιγράφει την ποσότητα του ανόργανου αζώτου μιας και το μοντέλο δεν μπορεί να προβλέψει το άζωτο που προέρχεται από την αποδόμηση της βιομάζας. Το ισοζύγιο αυτό έχει τη μορφή που φαίνεται παρακάτω

$$S_{NH_3} + S_{NH_4_{ion}} - S_{IN} = 0$$

Δηλαδή κάθε στιγμή η συγκέντρωση του ανόργανου αζώτου είναι ίση με το άθροισμα της αμμωνίας και του αμμωνιακού ιόντος.

4.6 Πίνακες ρυθμών αντιδράσεων και μεταβλητών κατάστασης του συστήματος

Στο σύστημα συνολικά συμβαίνουν πολλές αντιδράσεις ταυτόχρονα. Η μορφή αυτών μετατρέπει το μοντέλο σε μη γραμμικό. Συνολικά οι μεταβλητές και οι ρυθμοί επισυνάπτονται στους πίνακες που ακολουθούν.

μεταβλητή	περιγραφή	Μονάδες
S_{su}	σάκχαρα	kgCOD m ⁻³
S_{aa}	Αμινοξέα	kgCOD m ⁻³
S_{fa}	Λιπαρά οξέα	kgCOD m ⁻³
S_{va}	Βαλερικό ιόν	kgCOD m ⁻³
S_{bu}	Βουτυρικό ιόν	kgCOD m ⁻³
S_{pro}	Προπιονικό ιόν	kgCOD m ⁻³
S_{ac}	Οξικό ιόν	kgCOD m ⁻³
S_{h_2}	Υδρογόνο (αέριο)	kgCOD m ⁻³
S_{ch_4}	Μεθάνιο (αέριο)	kgCOD m ⁻³
S_{IN}	Ανόργανο άζωτο	kgCOD m ⁻³
S_I	Διαλυτά αδρανή	kgCOD m ⁻³
S_{an}	Ανιόντα	Mol/lit
S_{cat}	Κατιόντα	Mol/lit
S_{co_2}	Διοξείδιο του άνθρακα	Mol/lit
S_P	Φωσφόρος	Mol/lit
S_{eth}	Αιθανόλη	Mol/lit
$S_{eth,ion}$	Ιόν αιθανόλης	Mol/lit
$S_{h_2po_4}$	1 ^η διάσταση των φωσφορικών αλάτων	Mol/lit
$S_{hco_3,ion}$	Όξινο ανθρακικό ιόν	Mol/lit
S_{hpo_4}	2 ^η διάσταση των φωσφορικών αλάτων	Mol/lit
S_{lac}	Γαλακτικό οξύ	kgCOD m ⁻³
X_c	Σύνθετα είδη	kgCOD m ⁻³
X_{ch}	Υδατάνθρακες	kgCOD m ⁻³
X_{pr}	Πρωτεΐνες	kgCOD m ⁻³
X_{li}	Λιπαρά	kgCOD m ⁻³

X_{cb}	Σύνθετα σωματίδια από τη βιομάζα	kgCOD m ⁻³
X_{fa}	Αποικοδομητές λιπαρών οξέων	kgCOD m ⁻³
X_{bu}	Αποικοδομητές βαλερικού και βουτυρικού οξέος	kgCOD m ⁻³
X_{pro}	Αποικοδομητές προπιονικού οξέος	kgCOD m ⁻³
X_{ac}	Αποικοδομητές οξικού οξέος	kgCOD m ⁻³
X_{h2}	Αποικοδομητές υδρογόνου	kgCOD m ⁻³
X_I	Αδρανή σωματίδια	kgCOD m ⁻³

Πίνακας 4. Μεταβλητές κατάστασης του τροποποιημένου μοντέλου ADM1

Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι μεταβλητές κατάστασης για το μοντέλο ADM1 είναι 32 αν χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή των φαινομένων μόνο διαφορικές εξισώσεις. Ακριβώς τόσες είναι και οι παραπάνω μεταβλητές σε πλήθος. Περιλαμβάνονται επίσης μεταβλητές που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή διεργασιών ισορροπίας και αυτές είναι $S_{h,ion}$, $S_{ac,ion}$, $S_{bu,ion}$, $S_{va,ion}$, $S_{fa,ion}$, $S_{pro,ion}$ που αναφέρονται στα ιόντα υδρογόνου, οξικού, βουτυρικού, βαλερικού, λιπαρών οξέων, προπιονικού οξέος αντίστοιχα.

Επιπρόσθετα στο μοντέλο υπάρχουν και διεργασίες όπως η παρεμπόδιση από το υπόστρωμα και από pH στις οποίες οι μεταβλητές κατάστασης παίζουν κυρίαρχο ρόλο αφού καθορίζουν ποιες τιμές των παραγόντων παρεμπόδισης θα χρησιμοποιηθούν για τους υπολογισμούς. Δηλαδή έχουν εισαχθεί ως λογικές συνθήκες (if, elseif) οι παραπάνω παράγοντες.

Στη συνέχεια παρατίθενται σε πίνακα οι διεργασίες για το τροποποιημένο μοντέλο ADM1 που χρησιμοποιήθηκε για τη μοντελοποίηση.

διεργασία	ρυθμός
Αποδόμηση βιομάζας	$k_{dis} * X_c$
Ισορροπία ανθρακικού	$k_{AB,co2} * (S_{hco3,ion} * S_{h,ion} - K_{a,co2} * S_{co2})$
Θάνατος αποικοδομητών μονοσακχαριτών (οξικό)	$k_{dec,ac} * X_{ac}$
Θάνατος αποικοδομητών μονοσακχαριτών (βουτυρικό)	$k_{dec,ac} * X_{bu}$
Θάνατος αποικοδομητών υδρογόνου	$k_{dec,xh2} * X_{h2}$
Θάνατος αποικοδομητών υδρογόνου	$k_{dec,xh2} * X_{meth}$
Θάνατος αποικοδομητών μονοσακχαριτών (προπιονικό)	$k_{dec,ac} * X_{pro}$
Ισορροπία οξικού οξέος	$K_{a_{ac}} * S_{ac} = (K_{a_{ac}} + S_{h,ion}) * S_{ac,ion}$
Ισορροπία βουτυρικού οξέος	$K_{a_{bu}} * S_{bu} = (K_{a_{bu}} + S_{h,ion}) * S_{bu,ion}$
Ισορροπία αιθανόλης	$K_{a_{eth}} * S_{eth} = (K_{a_{eth}} + S_{h,ion}) * S_{eth,ion}$
ισορροπία λιπαρών οξέων	$K_{a_{fa}} * S_{fa} = (K_{a_{fa}} + S_{h,ion}) * S_{fa,ion}$
Ισορροπία νερού	$S_{oh,ion} = K_{a_{h2o}} / S_{h,ion}$
Ισορροπία ανόργανου αζώτου	$S_{IN} * S_{h,ion} = (K_{a_{nh4}} + S_{h,ion}) * S_{nh4,ion}$
Ισοζύγιο ανόργανου αζώτου	$S_{nh3} + S_{nh4,ion} = S_{IN}$
Ισορροπία γαλακτικού οξέος	$K_{a_{lac}} * S_{lac} = (K_{a_{lac}} + S_{h,ion}) * S_{lac,ion}$
Ισορροπία προπιονικού οξέος	$K_{a_{pro}} * S_{pro} = (K_{a_{pro}} + S_{h,ion}) * S_{pro,ion}$
Ισορροπία βαλερικού οξέος	$K_{a_{va}} * S_{va} = (K_{a_{va}} + S_{h,ion}) * S_{va,ion}$
Ισορροπία φωσφορικού οξέος 2 ^η διάσταση	$K_{a_{hpo4}} * S_p = (K_{a_{hpo4}} + K_{a_{hpo4}} * K_{a_{po4}} / S_{h,ion} + S_{h,ion}) * S_{hpo4}$
Ισορροπία φωσφορικού οξέος 1 ^η διάσταση	$K_{a_{h2po4}} * S_p = (K_{a_{h2po4}} + K_{a_{h2po4}} * K_{a_{hpo4}} / S_{h,ion} + S_{h,ion}) * S_{h2po4}$
Υδρόλυση υδατανθράκων	$k_{hydr,ch} * X_{ch}$
Υδρόλυση λιπιδίων	$k_{hydr,li} * X_{li}$
Υδρόλυση πρωτεϊνών	$k_{hydr,pr} * X_{pr}$
Πρόσληψη αμινοξέων από τους μικροοργανισμούς	$km_{aa} * X_{ac} * S_{aa} / (K_{S_{aa}} + S_{aa}) * I_{pH,bac} * I_{NH,limit}$
Πρόσληψη και μετατροπή σακχάρων προς γαλακτικό ιόν	$km_{bu} * X_{bu} * S_{bu} / (K_{S_{bu}} + S_{bu}) * I_{pH,bac} * I_{NH,limit} * I_{nh3,ac}$
Κατανάλωση υδρογόνου από τους μεθανογόνους	$km_{h2} * X_{h2} * S_{h2} / (K_{S_{h2}} + S_{h2}) * I_{pH,bac} * I_{NH,limit}$
Ρυθμός μετατροπής γαλακτικού προς οξικό οξύ μόνο	$km_{lacac} * X_{ac} * S_{lac} / (K_{S_{lacac}} + S_{lac} * I_{pH,bac} * I_{NH,limit} * K_{I_{h2,bu}} / (K_{I_{h2,bu}} + S_{h2}) * K_{I_{h2,ac}} / (K_{I_{h2,ac}} + S_{h2}))$
Ρυθμός μετατροπής του γαλακτικού προς οξικό και προπιονικό οξύ	$km_{lacpr} * X_{ac} * S_{lac} / (K_{S_{lacpr}} + S_{lac}) * I_{pH,bac} * I_{NH,limit}$
Δέσμευση υδρογόνου από μεθανογόνους	$km_{meth} * X_{meth} * S_{h2} / (K_{S_{meth}} + S_{h2}) * I_{NH,limit} * I_{pH,meth}$
Μετατροπή σακχάρων προς γαλακτικό οξύ	$km_{pro} * X_{pro} * S_{pro} / (K_{S_{pro}} + S_{pro}) * I_{pH,bac} * I_{NH,limit} * I_{NH3,ac}$
Μετατροπή σακχάρων προς οξικό οξύ	$km_{su_ac} * X_{ac} * S_{su} / (K_{S_{su_ac}} + S_{su}) * I_{pH,bac} * I_{NH,limit}$
Μετατροπή σακχάρων προς βουτυρικό οξύ	$km_{su_bu} * X_{ac} * S_{su} / (K_{S_{su_bu}} + S_{su}) * I_{pH,bac} * I_{NH,limit}$
Μετατροπή σακχάρων προς οξικό οξύ	$km_{su_et} * X_{ac} * S_{su} / (K_{S_{su_et}} + S_{su}) * I_{pH,bac} * I_{NH,limit}$
Μετατροπή σακχάρων προς γαλακτικό οξύ	$km_{su_lac} * X_{ac} * S_{su} / (K_{S_{su_lac}} + S_{su}) * I_{pH,bac} * I_{NH,limit}$

Πίνακας 5. Ρυθμοί των αντιδράσεων σύμφωνα με το τροποποιημένο μοντέλο

Το μοντέλο ADM1 χρησιμοποιείται και για τη μοντελοποίηση του αντιδραστήρα παραγωγής μεθανίου (δεύτερος αντιδραστήρας στην εν σειρά συνδεσμολογία). Ακριβώς όπως και παραπάνω παρατίθενται στη συνέχεια οι πίνακες των μεταβλητών αλλά και των ρυθμών των αντίστοιχων αντιδράσεων.

μεταβλητή	περιγραφή	Μονάδες
S_{su}	σάκχαρα	kgCOD m ⁻³
S_{aa}	Αμινοξέα	kgCOD m ⁻³
S_{fa}	Λιπαρά οξέα	kgCOD m ⁻³
S_{va}	Βαλερικό ιόν	kgCOD m ⁻³
S_{bu}	Βουτυρικό ιόν	kgCOD m ⁻³
S_{pro}	Προπιονικό ιόν	kgCOD m ⁻³
S_{ac}	Οξικό ιόν	kgCOD m ⁻³
S_{h2}	Υδρογόνο (αέριο)	kgCOD m ⁻³
S_{ch4}	Μεθάνιο (αέριο)	kgCOD m ⁻³
S_{IN}	Ανόργανο άζωτο	kgCOD m ⁻³
S_I	Διαλυτά αδρανή	kgCOD m ⁻³
S_{an}	Ανιόντα	Mol/lit
S_{cat}	Κατιόντα	Mol/lit
S_{co2}	Διοξείδιο του άνθρακα	Mol/lit
S_P	Φωσφόρος	Mol/lit
S_{h2po4}	1 ^η διάσταση των φωσφορικών αλάτων	Mol/lit
$S_{hco3,ion}$	Όξινο ανθρακικό ιόν	Mol/lit
S_{hpo4}	2 ^η διάσταση των φωσφορικών αλάτων	Mol/lit
X_{su}	Αποικοδομητές μονοσακχαριτών	kgCOD m ⁻³
X_{c4}	Αποικοδομητές βουτυρικού και βαλερικού οξέος	kgCOD m ⁻³
X_{aa}	Αποικοδομητές αμινοξέων	kgCOD m ⁻³
X_c	Σύνθετα σωματίδια	kgCOD m ⁻³
X_{ch}	Υδατάνθρακες	kgCOD m ⁻³
X_{pr}	Πρωτεΐνες	kgCOD m ⁻³
X_{li}	Λιπαρά	kgCOD m ⁻³
X_{cb}	Σύνθετα σωματίδια από τη βιομάζα	kgCOD m ⁻³
X_{fa}	Αποικοδομητές λιπαρών οξέων	kgCOD m ⁻³
X_{bu}	Αποικοδομητές βαλερικού και βουτυρικού οξέος	kgCOD m ⁻³
X_{pro}	Αποικοδομητές προπιονικού οξέος	kgCOD m ⁻³
X_{ac}	Αποικοδομητές οξικού οξέος	kgCOD m ⁻³
X_{h2}	Αποικοδομητές υδρογόνου	kgCOD m ⁻³
X_I	Αδρανή σωματίδια	kgCOD m ⁻³

Πίνακας 6. Μεταβλητές κατάστασης του μοντέλου ADM1

Και σε αυτή την περίπτωση οι μεταβλητές κατάστασης είναι 32 με χρήση μόνο διαφορετικών εξισώσεων. Ομοίως με πριν, οι μεταβλητές που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή διεργασιών ισορροπίας είναι $S_{h,ion}$, $S_{ac,ion}$, $S_{bu,ion}$, $S_{va,ion}$, $S_{fa,ion}$, $S_{pro,ion}$ που αναφέρονται στα ιόντα υδρογόνου, οξικού, βουτυρικού, βαλερικού, λιπαρών οξέων,

προπιονικού οξέος αντίστοιχα. Στη συνέχεια φαίνεται και ο πίνακας με τους ρυθμούς για το μοντέλο που χρησιμοποιείται στον δεύτερο αντιδραστήρα.

διεργασία	ρυθμός
Αποδόμηση βιομάζας	$k_{dis} * X_c$
Ισορροπία ανθρακικού	$k_{AB,co2} * (S_{hco3,ion} * S_{h,ion} - K_{a,co2} * S_{co2})$
Θάνατος αποικοδομητών μονοσακχαριτών (οξικό)	$k_{dec,ac} * X_{ac}$
Θάνατος αποικοδομητών μονοσακχαριτών (βουτυρικό και βαλερικό)	$k_{dec,c4} * X_{c4}$
Θάνατος αποικοδομητών υδρογόνου	$k_{dec,xh2} * X_{h2}$
Θάνατος αποικοδομητών αμινοξέων	$k_{dec,xaa} * X_{meth}$
Θάνατος αποικοδομητών μονοσακχαριτών (προπιονικό)	$k_{dec,ac} * X_{pro}$
Θάνατος αποικοδομητών μονοσακχαριτών	$k_{dec,su} * X_{su}$
Ισορροπία οξικού οξέος	$K_{a_{ac}} * S_{ac} = (K_{a_{ac}} + S_{h,ion}) * S_{ac,ion}$
Ισορροπία βουτυρικού οξέος	$K_{a_{bu}} * S_{bu} = (K_{a_{bu}} + S_{h,ion}) * S_{bu,ion}$
Ισορροπία αιθανόλης	$K_{a_{eth}} * S_{eth} = (K_{a_{eth}} + S_{h,ion}) * S_{eth,ion}$
Ισορροπία νερού	$S_{oh,ion} = K_{a_{h2O}} / S_{h,ion}$
Ισορροπία ανόργανου αζώτου	$S_{IN} * S_{h,ion} = (K_{a_{nh4}} + S_{h,ion}) * S_{nh4,ion}$
Ισοζύγιο ανόργανου αζώτου	$S_{nh3} + S_{nh4,ion} = S_{IN}$
Ισορροπία γαλακτικού οξέος	$K_{a_{lac}} * S_{lac} = (K_{a_{lac}} + S_{h,ion}) * S_{lac,ion}$
Ισορροπία προπιονικού οξέος	$K_{a_{pro}} * S_{pro} = (K_{a_{pro}} + S_{h,ion}) * S_{pro,ion}$
Ισορροπία βαλερικού οξέος	$K_{a_{va}} * S_{va} = (K_{a_{va}} + S_{h,ion}) * S_{va,ion}$
Ισορροπία φωσφορικού οξέος 2 ^η διάσταση	$K_{a_{hpo4}} * S_p = (K_{a_{hpo4}} + K_{a_{hpo4}} * K_{a_{po4}} / (S_{h,ion} + S_{h,ion})) * S_{hpo4}$
Ισορροπία φωσφορικού οξέος 1 ^η διάσταση	$K_{a_{h2po4}} * S_p = (K_{a_{h2po4}} + K_{a_{h2po4}} * K_{a_{hpo4}} / (S_{h,ion} + S_{h,ion})) * S_{h2po4}$
Υδρόλυση υδατανθράκων	$k_{hydr,ch} * X_{ch}$
Υδρόλυση λιπιδίων	$k_{hydr,li} * X_{li}$
Υδρόλυση πρωτεϊνών	$k_{hydr,pr} * X_{pr}$
Πρόσληψη αμινοξέων από τους μικροοργανισμούς	$km_{aa} * X_{aa} * S_{aa} / (K_{S_{aa}} + S_{aa}) * I_{pH,bac} * I_{NH,limit}$
Πρόσληψη οξικού οξέος από τους μικροοργανισμούς	$km_{ac} * X_{ac} * 1 / (S_{su} / k1 + 1) * S_{ac} / (K_{S_{ac}} + S_{ac}) * I_{pH,bac} * I_{NH3,ac} * I_{NH,limit}$
Πρόσληψη βουτυρικού οξέος	$km_{c4} * X_{c4} * 1 / (S_{su} / k3 + 1) * S_{bu} / (K_{S_{c4}} + S_{bu}) * 1 / (1 + S_{va} / S_{bu}) * I_{pH,bac} * I_{h2,c4} * I_{NH,limit}$
Κατανάλωση υδρογόνου από τους μεθανογόνους	$km_{h2} * X_{h2} * S_{h2} / (K_{S_{h2}} + S_{h2}) * I_{pH,h2} * I_{NH,limit}$
Πρόσληψη των LCFA's	$km_{fa} * X_{fa} * S_{fa} / (K_{S_{fa}} + S_{fa}) * I_{pH,bac} * I_{h2,fa} * I_{NH,limit}$
Δέσμευση υδρογόνου από μεθανογόνους	$km_{meth} * X_{meth} * S_{h2} / (K_{S_{meth}} + S_{h2}) * I_{NH,limit} * I_{pH,meth}$
Δέσμευση προπιονικού οξέος	$km_{pro} * X_{pro} * S_{pro} / (S_{su} / k2 + 1) * 1 / (K_{S_{pro}} + S_{pro}) * I_{pH,bac} * I_{NH,limit} * I_{h2,pro}$
Δέσμευση μονοσακχαριτών	$km_{su} * X_{su} * S_{su} / (K_{S_{su}} + S_{su}) * I_{pH,bac} * I_{NH,limit}$
Δέσμευση του βαλερικού οξέος	$km_{c4} * X_{c4} * S_{va} / (K_{S_{c4}} + S_{va}) * 1 / (1 + S_{bu} / S_{va}) * I_{pH,bac} * I_{h2,c4} * I_{NH,limit}$

Πίνακας 7. Ρυθμοί των αντιδράσεων σύμφωνα με το μοντέλο ADM1

Σε αντίθεση με πριν (αντιδραστήρας παραγωγής υδρογόνου) τώρα όπως είναι εύκολα παρατηρήσιμο από τον πίνακα των ρυθμών του συστήματος, οι διάφορες δράσεις των μικροοργανισμών παρεμποδίζονται και από την παρουσία του υδρογόνου πέρα από το pH και την αμμωνία. Χαρακτηριστική είναι η παρουσία του όρου $I_{h2,είδος}$ που υποδηλώνει την παρεμπόδιση του ρυθμού που αφορά κατανάλωση/παραγωγή του είδους από το υδρογόνο. Η παρεμπόδιση αυτή οφείλεται στην αύξηση της πίεσης λόγω της δημιουργίας αέριου υδρογόνου που με τη σειρά της αναστέλλει κάποιες ή και ολοκληρωτικά τη λειτουργία κάποιων μικροοργανισμών. Ο ρυθμός σε αυτή την περίπτωση είναι της μορφής

$$r = k_m * \frac{S}{K_s + S} * X_{ac} * I_{pH_{bac}} * I_{IN,lim} * I_{h2,είδος(i)}$$

Όπου ο δείκτης $h2,είδος(i)$ αναφέρεται στην συγκεκριμένη αντίδραση στην οποία παίζει ρόλο η παρεμπόδιση από το υδρογόνο ,για το είδος i.

4.7 Στοιχειομετρία και συντελεστές απόδοσης

Οι συντελεστές απόδοσης που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο έχουν υπολογιστεί με τη βοήθεια της βιοενεργητικής (Rittman and McCarty, 2001). Το κλάσμα γλυκόζης προς γαλακτικό ιόν σε αντιστοιχία με τα ηλεκτρόνια που χρειάζονται για παραγωγή ενέργειας f_e και αντίστοιχα για την κυτταρική σύνθεση f_s υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τη σχέση $f_s + f_e = 1$, θεωρώντας την γλυκόζη, για τις αντιδράσεις 1-3 και το γαλακτικό ιόν για την αντίδραση 4 ως ηλεκτρονιοδότες. Ακολούθως η μικροβιακή απόδοση σε κάθε αντίδραση υπολογίζεται από τη αντίδραση σύνθεσης της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας γλυκόζη για ενέργεια και πηγή άνθρακα, και την αμμωνία για πηγή αζώτου ενώ για τη μεμβράνη θεωρήθηκε ότι ισχύει ο εμπειρικός τύπος $C_5H_7O_2N$. Σύμφωνα με τους (Rittman and McCarty, 2001) οι στοιχειομετρικοί συντελεστές υπολογίζονται βάση της σχέσης $R = f_e * R_a + f_s * R_c - R_d$ όπου R_d αφορά την αντίδραση κατά την οποία προσδίδονται ηλεκτρόνια, R_a η αντίδραση κατά την οποία προσλαμβάνονται τα ηλεκτρόνια και R_c η αντίδραση σύνθεσης της κυτταρικής μεμβράνης. Για τους στοιχειομετρικούς συντελεστές των προϊόντων χρησιμοποιούνται οι τιμές που προτάθηκαν από τον Batstone και άλλους 2002 και όλα τα παραπάνω συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

	Ssu	Sla	Saa	Sbu	Sac	Spro	Sva	Shy	Xac
Αντίδραση 1	-1			$(1 - Y_{su_bu})f_{su_bu}$				$(1 - Y_{su_bu})f_{su_hy}$	Y_{su_bu}
Αντίδραση 2	-1				$(1 - Y_{su_ac})f_{su_ac}$				Y_{su_ac}
Αντίδραση 3	-1	$(1 - Y_{su_la})f_{su_la} - 1$							Y_{su_la}
Αντίδραση 4		-1			$(1 - Y_{su_la})f_{la_ac}$	$(1 - Y_{la})f_{la_pr}$			Y_{la}
Πρόσληψη αμινοξέων			-1	$(1 - Y_{aa})f_{aa_bu}$	$(1 - Y_{aa})f_{aa_ac}$	$(1 - Y_{aa})f_{aa_pr}$	$(1 - Y_{aa})f_{aa_va}$	$(1 - Y_{aa})f_{aa_hy}$	Y_{aa}

Πίνακας 8. Στοιχειομετρικοί συντελεστές του μοντέλου ADM1

4.8 Φυσικοχημικές διεργασίες

Δύο εξισώσεις υπάρχουν στο μοντέλο για την περιγραφή της ισορροπίας οργανικού οξέος βάσεως (λόγω του γαλακτικού οξέος και λόγω των λιπαρών οξέων μακράς αλύσου). Τόσο το νερό όσο και το ανόργανο άζωτο συμπεριλαμβάνονται με τη μορφή απλών αλγεβρικών εξισώσεων σύμφωνα με τους Batstone και άλλους. Για την περιγραφή της συγκέντρωσης του φωσφόρου λόγω του KH_2PO_4 χρησιμοποιούνται δύο επιπλέον διεργασίες ισορροπίας οξέος βάσεως



Σύμφωνα με τις εκφράσεις των ρυθμών και λαμβάνοντας υπόψη όλες τις διεργασίες, οι ροές τόσο του υδρογόνου όσο και του διοξειδίου του άνθρακα δίνονται από τις ακόλουθες εκφράσεις

$$H_2 (L * d^{-1}) = Q_{out} * \frac{S_{H_2}}{16} * 1000 * 22.4 * \frac{T}{298} \quad \text{για τη ροή από την έξοδο του αντιδραστήρα για το υδρογόνο και} \quad CO_2 (L * d^{-1}) = Q_{out} * S_{CO_2} * 1000 * 22.4 * \frac{T}{298}$$

για τη ροή από την έξοδο του αντιδραστήρα για το διοξείδιο του άνθρακα.

4.9 Είσοδος αντιδραστήρα-Οργανικά και ανόργανα συστατικά

Η τροφοδοσία του συστήματος (FORBI) αποτελείται από υδατάνθρακες, λιπίδια, πρωτεΐνες και ανόργανα στοιχεία. Μετρούμενα όλα σε COD η συγκέντρωση των ανόργανων είναι η διαφορά μεταξύ TSS και VSS της απορροής δηλαδή $inerts = TSS_{out} - VSS_{out}$. Όσο για τα διαλυτά ανόργανα στοιχεία η συγκέντρωσή τους υπολογίζεται ως η διαφορά tCOD και SCOD δηλαδή $soluble_{inerts} = total_{COD} - soluble_{COD}$. Το ανόργανο άζωτο και ο άνθρακας που εισέρχονται στο σύστημα προέρχονται από τη διάσπαση της ουρίας. Τα κατιόντα της εισόδου προέρχονται από τη διάσπαση αλάτων όπως NaOH και η συγκέντρωσή τους προσδιορίζεται από το

άθροισμα όλων των μεταλλικών ιόντων. Τέλος η συγκέντρωση των OH^- και των H^+ υπολογίζεται εύκολα από το μετρούμενο pH.

4.10 Υδραυλικός χρόνος παραμονής και διόρθωση υδραυλικού χρόνου παραμονής

Συστήματα αντιδραστήρων CSTR έχουν παρατηρηθεί και σύμφωνα με την Αντωνοπούλου και άλλους 2012,b αυτό που συμβαίνει είναι ότι ο χρόνος παραμονής των στερεών είναι μεγαλύτερος από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των αντιδραστήρων οδηγούν σε συσσώρευση βιομάζας και στερεών στο εσωτερικό τους με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις VSS, TSS στον αντιδραστήρα να είναι μεγαλύτερες από αυτές στην έξοδο και γι' αυτό το λόγο εισάγεται η παράμετρος $tres_x$ η οποία υπολογίζεται με προσαρμογή του μοντέλου. Σε αυτήν την περίπτωση ισχύει $tres_x + \frac{V}{Q_{out}} = SRT$ όπου $\frac{V}{Q_{out}} = HRT$.

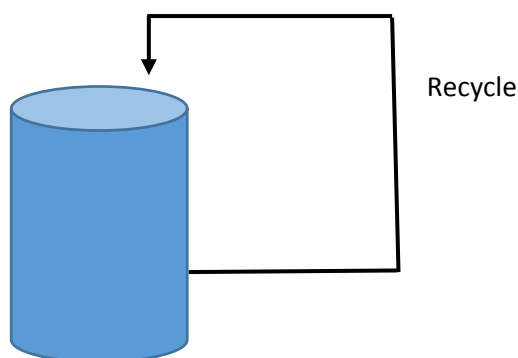
4.11 Παραμονή βιομάζας στον αντιδραστήρα

Η βιομάζα στο μοντέλο περιγράφεται από τις μεταβλητές $X_{ac}, X_c, X_{ch}, X_{h2}, X_{ij}, X_i, X_{prot}, X_{bu}, X_{pro}, X_{meth}$ για το σύστημα του οξεικογόνου αντιδραστήρα και από τις μεταβλητές $X_{ac}, X_c, X_{ch}, X_{h2}, X_{ij}, X_i, X_{prot}, X_{c4}, X_{pro}, X_{aa}, X_{su}, X_{fa}$ για το σύστημα του μεθανογόνου αντιδραστήρα και με τις ιδιότητες που αναφέρθηκαν στους πίνακες των μεταβλητών. Η βιομάζα (μικροοργανισμοί) δεν ξεπλένονται από τη ροή του ρεύματος που διέρχεται από τον κάθε αντιδραστήρα αλλά παραμένει σε αυτόν. Η παραμονή της βιομάζας για το κάθε είδος i λαμβάνεται υπόψη από την ακόλουθη έκφραση

$$X_i * \left(Q_{out} - \frac{V_{reactor,j}}{tres_{x,j} + \frac{V_{reactor,j}}{Q_{out}}} \right)$$

Όπου το σύνολο i περιλαμβάνει όλους τους δείκτες των μεταβλητών και το σύνολο j περιλαμβάνει τον κάθε αντιδραστήρα.

Η έκφραση αυτή αποτελεί την είσοδο από το ρεύμα της ανακυκλοφορίας πίσω στον αντιδραστήρα.



Εικόνα 18. Σχηματική αναπαράσταση της σχέσης παραμονής της βιομάζας

Σημείωση : *compartments effluent* και *outlet* έχουν δημιουργηθεί προκειμένου να «ξεγελάσει» ο χρήστης το πρόγραμμα και να επιτευχθεί η παραμονή των μικροοργανισμών στον αντιδραστήρα. Δηλαδή η βιομάζα εξέρχεται και στη συνέχεια από το ρεύμα εξόδου οδηγείται εξ ολοκλήρου πίσω στο δοχείο.

5. Υπολογιστική ανάλυση και μοντελοποίηση με το λογισμικό *Aquasim*

Η υπολογιστική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής βασίστηκε σε αρχείο το οποίο είχε κατασκευαστεί ήδη για μελέτη άλλου συστήματος και έγινε προσαρμογή των παραμέτρων για τις μεσόφιλες συνθήκες. Τα πειραματικά δεδομένα προέρχονται από μετρήσεις που έγιναν στο εργαστήριο οργανικής χημικής τεχνολογίας για το πρόγραμμα Waste 4 Think το οποίο εφαρμόζεται στο δήμο Χαλανδρίου.

5.1 Το λογισμικό *Aquasim*

Το λογισμικό *Aquasim* δημιουργήθηκε στο Ομοσπονδιακό Πολυτεχνείο της Ζυρίχης στην Ελβετία (Eidgenössische Technische Hochschule, ETH, Zürich) και ειδικότερα η δημιουργία του έγινε από το Ομοσπονδιακό Ινστιτούτο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Ελβετίας (EAWAG). Ο Reichert και οι συνεργάτες του δημιούργησαν αυτό το πρόγραμμα με σκοπό τη μοντελοποίηση βιολογικών συστημάτων όπως βιοαντιδραστήρες ή ακόμα και λίμνες. Στόχος του λογισμικού είναι η απλοποίηση της προσομοίωσης τέτοιων συστημάτων καθώς σε αρκετές περιπτώσεις τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή τους είναι αρκετά πολύπλοκα.

Η εισαγωγή και η προσομοίωση των διαφόρων διεργασιών ή/και συστημάτων γίνεται με τη χρήση ενός συστήματος συνήθων και μερικών διαφορικών εξισώσεων ως προς το χρόνο και το χώρο ενώ ταυτόχρονα χρησιμοποιούνται και αρκετές αλγεβρικές εξισώσεις. Η επίλυση του ολοκληρωμένου αυτού συστήματος γίνεται με τη χρήση του αλγορίθμου DASSL (Petzold 1983).

5.2 Οξικογόνος αντιδραστήρας (Μεσόφιλες συνθήκες)

Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι το σύστημα λειτούργησε για 107 μέρες (d). Ο όγκος του αντιδραστήρα είναι 4 λίτρα. Το σύστημα λειτουργεί στους 308 K (35°C) και σε ατμοσφαιρική πίεση. Ο χρόνος παραμονής για τις πρώτες 87 μέρες είναι 4 ώρες (hrs) ενώ για τις υπόλοιπες 19 μέρες είναι 6 ώρες. Η μοντελοποίηση ξεκίνησε με τη θεώρηση ότι το pH του συστήματος του οξικογόνου αντιδραστήρα είναι αυτό του pH το οποίο μετρήθηκε με πειράματα στο εργαστήριο, προκειμένου να γίνει μία «αρχικοποίηση» στις παραμέτρους του μοντέλου. Αυτό γίνεται προσθέτοντας στις διεργασίες του μοντέλου (processes) τη διεργασία *exrrh* κατά την οποία ισχύει η

ισότητα $0 = S_{h_{ion}} - 10^{-pH}$. Έπειτα από το παραπάνω βήμα η μεταβλητή pH παίρνει τιμή $pH = -\log_{10}(S_{h_{ion}})$ (όπου $S_{h_{ion}}$ είναι η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου).

Σκοπός στη συνέχεια ήταν να γίνει προσαρμογή του μοντέλου ώστε να προβλέπει το πειραματικό pH και αυτό επιτυγχάνεται με μεταβολή των δύο παρακάτω παραμέτρων. Οι παράμετροι αυτοί μετρώνται σε mol/lit (M).

1. Input_an : είναι τα ανιόντα τα οποία εισέρχονται στο σύστημα μέσω της τροφοδοσίας τα οποία μπορεί να προέρχονται είτε μέσω της υδρόλυσης του υποστρώματος είτε ακόμα και μέσω του αυτοϊοντισμού του νερού.
2. Input_cat : είναι τα κατιόντα τα οποία εισέρχονται στο σύστημα μέσω της τροφοδοσίας και αυτά επίσης οφείλονται είτε στην υδρόλυση του υποστρώματος είτε και στον αυτοϊοντισμό του νερού.

Το επόμενο βήμα κατά τη διαδικασία εύρεσης των παραμέτρων του μοντέλου είναι να γίνει προσαρμογή για το παραγόμενο βιοαέριο αλλά και για το υδρογόνο που παράγεται λόγω της οξικογένεσης.

Η προσαρμογή του βιοαερίου εξαρτάται αρκετά από τον ανόργανο άνθρακα που εισέρχεται στο σύστημα με τη μορφή ανθρακικών ανιόντων HCO_3^- αφού κατά τη διάσπαση αυτών δημιουργείται διοξείδιο του άνθρακα CO_2 . Η παράμετρος που υπάρχει στο μοντέλο προκειμένου να γίνει προσαρμογή αυτού στα πειραματικά δεδομένα του βιοαερίου είναι η **input_S_IC_in**, η οποία αναφέρεται στον ανόργανο άνθρακα και μονάδες της είναι mol/lit (M).

Ύστερα είναι σημαντικό να γίνει η προσαρμογή των οργανικών πτητικών οξέων (VFAs). Οι παράμετροι που εμπλέκονται στη συγκεκριμένη διαδικασία είναι οι εξής :

- Km_lacac, Ks_lacac : οι οποίες αναφέρονται στην πρόσληψη και μετατροπή του γαλακτικού οξέος σε οξικό και βουτυρικό ανιόν από τα οξικογόνα βακτήρια
- Km_su_ac, Ks_su_ac : οι οποίες αναφέρονται στην απευθείας μετατροπή των σακχάρων σε οξικό ιόν από τα οξικογόνα βακτήρια.

Ταυτόχρονα με την προσαρμογή των παραμέτρων που αφορούν το οξικό ιόν γίνονταν εύρεση παραμέτρων και για τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν το βουτυρικό, το προπιονικό και το βαλερικό οξύ. Τα τελευταία αποτελούν προϊόντα της οξεογένεσης και χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα από τα οξικογόνα βακτήρια. Οι σταθερές που επίσης επηρεάζονται είναι οι παρακάτω:

- km_bu, Ks_bu : η οποία αναφέρεται στην πρόσληψη του βουρικού από συγκεκριμένα βακτήρια
- km_aa, Ks_aa : που αφορούν την πρόσληψη και μετατροπή των αμινοξέων σε υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα, οξικό, βουτυρικό, προπιονικό, βαλερικό ιόν
- km_pro, Ks_pro : που συνδέονται με την πρόσληψη του προπιονικού οξέος και

- km_su_bu, Ks_su_bu : που συνδέονται με την απευθείας μετατροπή των σακχάρων σε βουτυρικό και υδρογόνο.
- km_su_lac, Ks_su_lac : που αφορούν την απευθείας μετατροπή των σακχάρων σε γαλακτικό ιόν

Πρωτεύουσας σημασίας βήμα στην όλη μικροβιακή διαδικασία είναι η αποδόμηση της βιομάζας στα δομικά συστατικά της. Άρα είναι η διεργασία της αποδόμησης, η οποία είναι και πρώτης τάξεως, είναι πρωταρχικής σημασίας και μαζί με αυτήν και η παράμετρος kdis που αντιπροσωπεύει τη σταθερά αποδόμησης της βιομάζας.

Τέλος, εξίσου σημαντικές παράμετροι που αφορούν το σύστημα του υδρογονοπαραγωγού είναι το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) που απαιτείται για την οξείδωση των διαφόρων ειδών, τόσο το ολικό όσο και το διαλυτό μέσα στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα, αλλά και τα ολικά στερεά στην έξοδο (TSS) και τα πτητικά στερεά στην έξοδο (VSS). Οι συγκεκριμένες παράμετροι επηρεάζονται πολύ από την υδρόλυση των προϊόντων της αποδόμησης που είναι οι πρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες και τα λιπίδια (λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας ή LCFAs). Επομένως οι μεταβλητές που προσαρμόστηκαν στα πειραματικά δεδομένα είναι οι khyd_li για την υδρόλυση των λιπαρών λιπιδίων, khyd_c για την υδρόλυση των υδατανθράκων και khyd_pr για την υδρόλυση των πρωτεϊνών.

Αμέσως μετά την προσαρμογή όλων των παραπάνω στα πειραματικά τους δεδομένα έγινε μία προσαρμογή όλου του μοντέλου με την προσθήκη των επιπλέον μεταβλητών tres_x που αφορά τη διόρθωση του χρόνου παραμονής.

Να τονιστεί ότι η προσαρμογή του μοντέλου για τα πειραματικά δεδομένα του υδρογόνου προκύπτει από την προσαρμογή των πτητικών λιπαρών οξέων αφού αυτά αποτελούν υποστρώματα ή ενδιάμεσα που θα χρησιμοποιηθούν από τα βακτήρια που θα δημιουργήσουν υδρογόνο. Στο προηγούμενο να προστεθεί και το ότι η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για το υδρογόνο, το οποίο είναι προϊόν της διεργασίας που καλείται dark fermentation, εξαρτάται αποκλειστικά από τα ενδιάμεσα που έχουν δημιουργηθεί και χρησιμοποιούνται από τους μικροοργανισμούς.

Συγκεντρωτικά οι τιμές όλων των μεταβλητών απεικονίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Συστατικά	Τιμή
Ανόργανα συστατικά	Μονάδες, M (mol/l)
Ανιόντα (<i>input_{an}</i>)	9.9553878
Κατιόντα (<i>input_{cat}</i>)	0
Ανόργανο άζωτο (<i>input_S_IN_in</i>)	9.9690242
Ανόργανος άνθρακας (<i>input_S_IC_in</i>)	0.0043416365
Φωσφόρος (<i>input_S_P</i>)	0.050546
Οργανικά συστατικά	Μονάδες kgCOD m ⁻³

Αδρανή σωματίδια (<i>input_X_l_in</i>)	0
Σωματίδια υδατανθράκων (<i>input_X_ch_in</i>)	0
Σωματίδια πρωτεϊνών (<i>input_X_prot_in</i>)	0
Σωματίδια λιπιδίων (<i>input_X_li_in</i>)	0
Άλλες παράμετροι	<i>Μονάδες (d)</i>
Διόρθωση χρόνου παραμονής (<i>tres_x</i>)	0

Πίνακας 9. Είσοδοι του οξικογόνου αντιδραστήρα

Άρα σαν είσοδοι στο σύστημα θεωρείται πως δεν υπάρχουν κατιόντα, αδρανή σωματίδια, υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια, ενώ λόγω της τιμής μηδέν για τη διόρθωση του χρόνου παραμονής πρόκειται για τέλεια ανάδευση του συστήματος του οξικογόνου αντιδραστήρα. Τέλεια ανάδευση είναι αρκετά δύσκολο να επιτευχθεί στην πραγματικότητα αλλά για αυτό το σύνολο παραμέτρων με χρήση του μοντέλου, καλύτερη περιγραφή επιτυγχάνεται με την παραδοχή της τέλει ανάδευσης.

5.2.1 Κινητικές παράμετροι

Κινητική παράμετρος	Σύμβολο	Μονάδες	Τιμή	Όρια
Σταθερά αποδόμησης	k_{dis}	d^{-1}	4.3460125	0-1000
Σταθερά υδρόλυσης υδατανθράκων	k_{hyd_ch}	d^{-1}	0.1839374 4	0-100
Σταθερά υδρόλυσης πρωτεϊνών	k_{hyd_prot}	d^{-1}	4.8530347	0-10
Σταθερά υδρόλυσης λιπιδίων	k_{hyd_li}	d^{-1}	0.3778167 3	0-10
Μέγιστος ειδικός ρυθμός πρόσληψης αμινοξέων κινητικής Monod	k_{m_aa}	$kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$	2	0-800
Σταθερά ημίσειου κορεσμού αμινοξέων	K_{s_aa}	$kgCOD\ m^{-3}$	169.45813	0-1000
Μέγιστος ειδικός ρυθμός πρόσληψης σακχάρων προς βουτυρικό ιόν κινητικής Monod	$k_{m_su_bu}$	$kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$	77.254409	0-5000
Σταθερά ημίσειου κορεσμού για τα σάκχαρα προς βουτυρικό	$K_{s_su_bu}$	$kgCOD\ m^{-3}$	4.5213692	0-10
Μέγιστος ειδικός ρυθμός πρόσληψης σακχάρων προς οξικό ιόν κινητικής Monod	$k_{m_su_ac}$	$kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$	27.784134	0-5000
Σταθερά ημίσειου κορεσμού για τα σάκχαρα προς οξικό ιόν	$K_{s_su_ac}$	$kgCOD\ m^{-3}$	0.10	0-10
Μέγιστος ειδικός ρυθμός πρόσληψης σακχάρων προς γαλακτικό ιόν κινητικής Monod	$k_{m_su_la}$	$kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$	319.01293	0-5000

Σταθερά ημίσειου κορεσμού για τα σάκχαρα προς γαλακτικό ιόν	$K_{s_su_la}$	kgCOD m ⁻³	200	0-200
Μέγιστος ειδικός ρυθμός δέσμευσης του βουτυρικού ιόντος	k_{m_bu}	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	60.63	0-100
Σταθερά ημίσειου κορεσμού του βουτυρικού ιόντος	K_{s_bu}	kgCOD m ⁻³	10	0-10
Μέγιστος ρυθμός δέσμευσης του υδρογόνου από τα μεθανογόνα βακτήρια	k_{m_h2}	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	2606.0706	0-5000
Σταθερά ημίσειου κορεσμού που αφορά το ρυθμό δέσμευσης του υδρογόνου	K_{s_h2}	kgCOD m ⁻³	0.4887722 4	0-1
Μέγιστος ειδικός ρυθμός για την δέσμευση και απευθείας μετατροπή του γαλακτικού προς οξικό ιόν	k_{m_lacac}	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	1164.3792	0-5000
Σταθερά ημίσειου κορεσμού για την δέσμευση και απευθείας μετατροπή του γαλακτικού προς οξικό ιόν	K_{s_lacac}	kgCOD m ⁻³	100	0-100
Μέγιστος ειδικός ρυθμός για την δέσμευση και την απευθείας μετατροπή του γαλακτικού προς προπιονικό ιόν	k_{m_lacpr}	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	8475.1501	0-10000
Σταθερά ημίσειου κορεσμού για τη δέσμευση και την απευθείας μετατροπή του γαλακτικού προς προπιονικό ιόν	K_{s_lacpr}	kgCOD m ⁻³	0.001	0-20
Μέγιστος ειδικός ρυθμός δέσμευσης της μεθανόλης	k_{m_meth}	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	2800.4374	0-5000
Σταθερά ημίσειου κορεσμού για τη δέσμευση της μεθανόλης	K_{s_meth}	kgCOD m ⁻³	0.0090618 501	0-1
Μέγιστος ειδικός ρυθμός πρόσληψης του προπιονικού ιόντος	k_{m_pro}	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	61.528688	0-100
Σταθερά ημίσειου κορεσμού της πρόσληψης του προπιονικού ιόντος	K_{s_pro}	kgCOD m ⁻³	9.6	0-10
Μέγιστος ειδικός ρυθμός της απευθείας μετατροπής των σακχάρων προς αιθανόλη	$k_{m_su_et}$	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	0	0-5000
Σταθερά ημίσειου κορεσμού για την απευθείας μετατροπή των σακχάρων προς αιθανόλη	$K_{s_su_eth}$	kgCOD m ⁻³	0.0447066 9	0-20

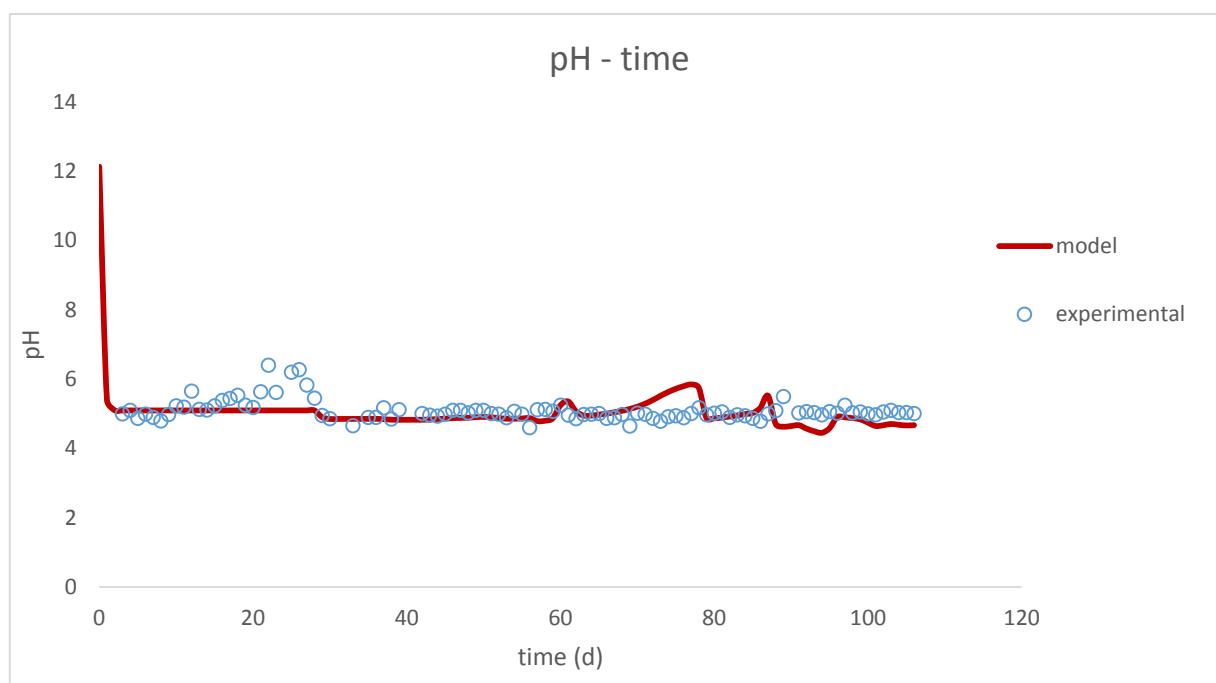
Πίνακας 10. Κινητικές σταθερές του οξικογόνου αντιδραστήρα

Παρατηρώντας τις τιμές του παραπάνω πίνακα μπορεί κανείς να καταλάβει ότι ορισμένα μεταβολικά μονοπάτια ή βιολογικές διεργασίες πραγματοποιούνται πολύ γρήγορα καθώς οι τιμές των ειδικών ρυθμών είναι αρκετά μεγαλύτερες συγκριτικά με τις υπόλοιπες. Για παράδειγμα η τιμή του ειδικού ρυθμού δέσμευσης του υδρογόνου από τα μεθανογόνα βακτήρια είναι αρκετά υψηλή αφού κατά τη δημιουργία του υδρογόνου οι συγκεκριμένοι οργανισμοί το χρησιμοποιούν ως τροφή για την κάλυψη των αναγκών τους και τη δημιουργία μεθανίου. Το ίδιο συμβαίνει και για την δέσμευση και μετατροπή του γαλακτικού προς οξικό και προπιονικό ιόν αντίστοιχα μέσω της οξικογένεσης (παραγωγή οξικών ανιόντων) αλλά και από τις ισορροπίες των οργανικών οξέων. Τέλος το μεταβολικό μονοπάτι της μετατροπής των σακχάρων προς αιθανόλη φαίνεται ότι είναι ανενεργό. Αυτό δεν σημαίνει ότι κάτι τέτοιο συμβαίνει στην πραγματικότητα, αλλά ότι για τη συγκεκριμένη προσαρμογή των παραμέτρων, αυτό το μεταβολικό μονοπάτι δεν υφίσταται.

Στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα των διαφόρων μετρούμενων μεγεθών για τον οξικογόνο αντιδραστήρα.

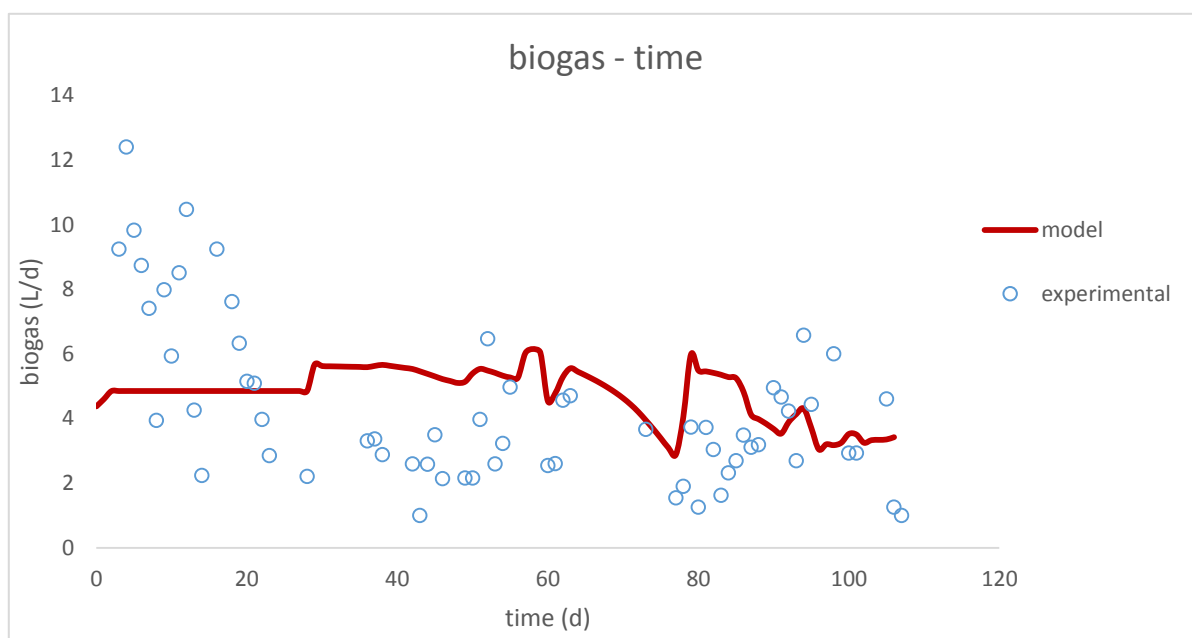
5.2.2 Διαγράμματα και προσαρμογή του μοντέλου (οξικογόνος αντιδραστήρας)

Σημαντική παράμετρος που αφορά την προσαρμογή των πειραματιών δεδομένων αποτελεί η αλλαγή του χρόνου παραμονής μετά το πέρας των 87 ημερών λειτουργίας. Ο χρόνος για τις υπόλοιπες 19 ημέρες λειτουργίας του συστήματος αυξάνεται από 4 ώρες σε 6 ώρες.



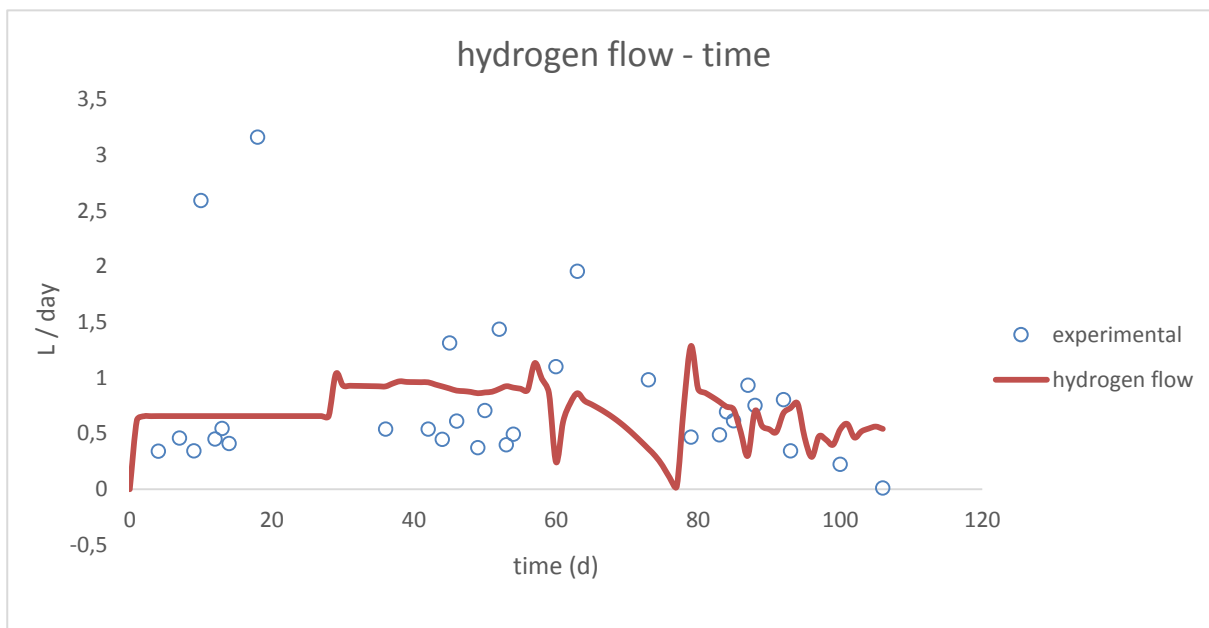
Εικόνα 19. Πρόβλεψη του pH του συστήματος για το χρονικό διάστημα 106 ημερών

Αυτό που πρέπει να σημειωθεί είναι ότι το pH του συστήματος του οξυγονόπου αντιδραστήρα διατηρεί μία σταθερή τιμή κοντά στο 5 με 5.5. Όπως έχει ήδη αναφερθεί για τη συγκεκριμένη διεργασία αυτή η τιμή του pH αποτελεί και βέλτιστη. Το μοντέλο είναι εμφανές ότι στην αρχή ξεκινά από την τιμή 12. Αυτό οφείλεται στις αρχικές συνθήκες που δίνονται για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων. Παρ' όλ' αυτά η προσαρμογή επιτυγχάνεται ακόμα και για την πρώτη μέρα καθώς η τιμή που προβλέπει το μοντέλο είναι αυτή της πειραματικής μέτρησης αμέσως μετά την αρχικοποίηση.

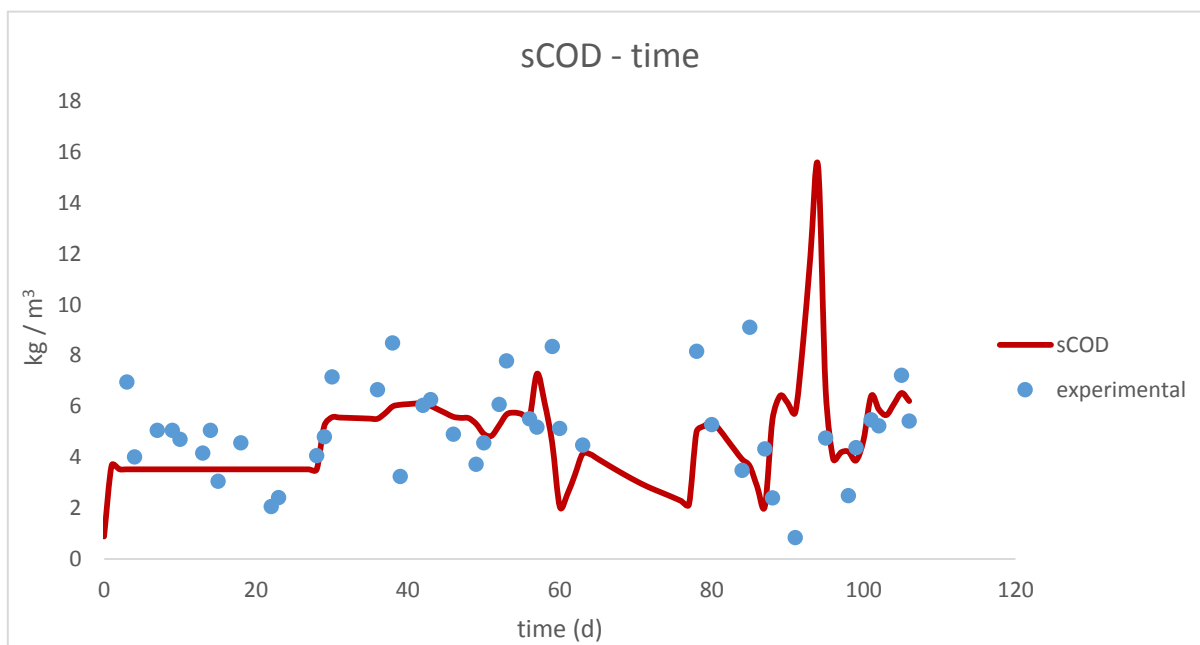


Εικόνα 20. Πρόβλεψη του βιοαερίου του συστήματος για το χρονικό διάστημα 106 ημερών

Το βιοαέριο, αν παρατηρήσει κανείς το γράφημα, έχει περίπου μία σταθερή τιμή και αυτό κοντά στα 5 λίτρα ανά ημέρα. Η αλλαγή του χρόνου παραμονής και σε αυτή την περίπτωση δεν επηρέασε την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Κοντά στις 105 ημέρες η παραγωγή του βιοαερίου έχει πέσει ελάχιστα σε σχέση με την αρχική λειτουργία του αντιδραστήρα με χρόνο παραμονής 4 ώρες. Στις 6 ώρες η ημερήσια παραγωγή βιοαερίου μειώνεται ελάχιστα.



Εικόνα 21. Πρόβλεψη του υδρογόνου του συστήματος για το χρονικό διάστημα 106 ημερών

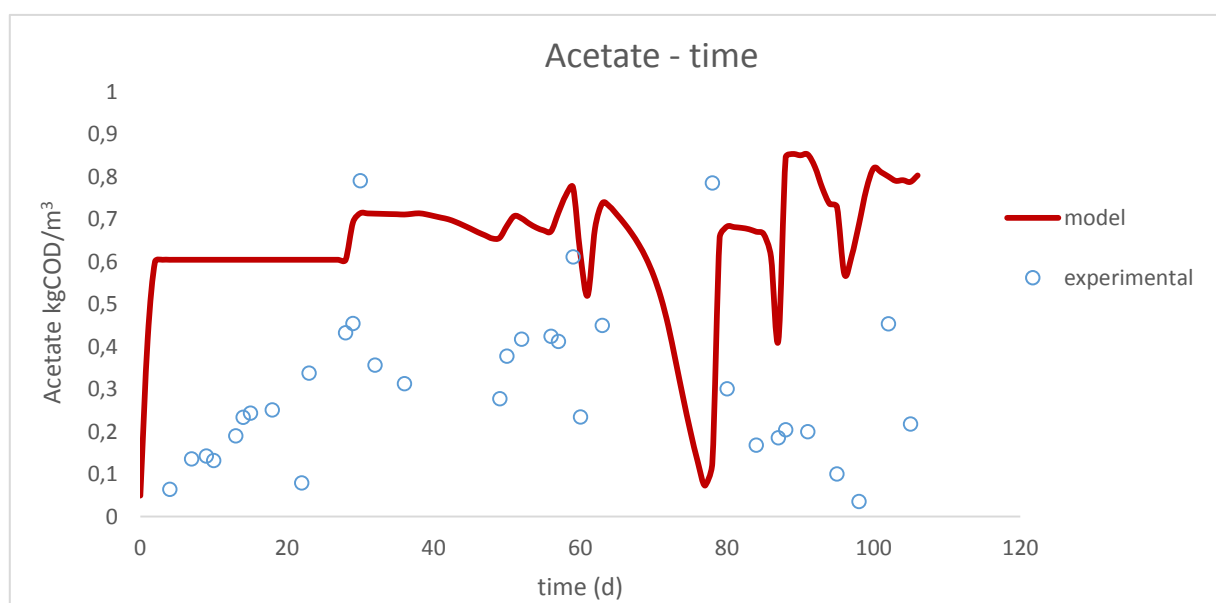


Εικόνα 22. Πρόβλεψη του διαλυτού COD του συστήματος για το χρονικό διάστημα 106 ημερών

Από το διάγραμμα για την παραγωγή υδρογόνου παρατηρείται μία κάμψη τιμών στην περιοχή μεταξύ 60 και 80 ημερών. Αυτό συμβαίνει διότι στο χρονικό διάστημα

αυτό δεν υπήρχαν επαρκή πειραματικά δεδομένα με αποτέλεσμα το μοντέλο να «καταλαβαίνει» ότι πρόκειται για μηδενικές τιμές, οι οποίες όμως παίζουν ρόλο στην προσαρμογή. Όπως και με το βιοαέριο η παραγωγή υδρογόνου μειώνεται τις τελευταίες ημέρες και μία μέση τιμή παραγωγής είναι τα 0.5 λίτρα ανά ημέρα.

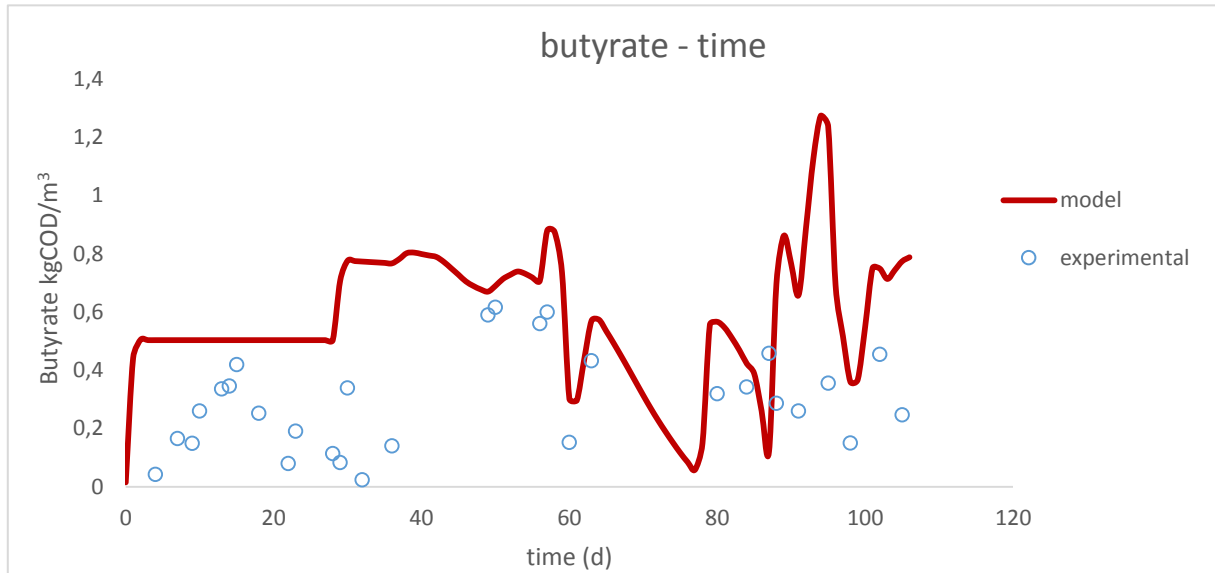
Το διαλυτό COD προβλέπεται ικανοποιητικά. Η κορυφή που εμφανίζεται κοντά στις 90 ημέρες είναι πολύ πιθανό να οφείλεται στην αλλαγή του χρόνου παραμονής. Τα στερεά με την αλλαγή του χρόνου παραμονής μένουν για περισσότερο χρόνο στο σύστημα άρα αυτή η αύξηση που παρατηρείται τις τελευταίες μέρες υποδηλώνει ότι απαιτείται περισσότερο οξυγόνο για την οξείδωση των διαφόρων ειδών. Όπως και με τις μετρήσεις του υδρογόνου, και στην περίπτωση του sCOD δεν λήφθηκαν μετρήσεις στο διάστημα μεταξύ 60^{ης} και 80^{ης} ημέρας, γι' αυτό παρατηρείται αυτή η καθοδική πορεία των τιμών. Να σημειωθεί το ότι η αύξηση του χρόνου παραμονής ευνοεί και τις αρχικές διεργασίες αποδόμησης και υδρόλυσης πράγμα που σημαίνει ότι θα διασπαστεί μεγαλύτερο ποσοστό της τροφοδοσίας και άρα θα υπάρξει αύξηση στο COD.



Εικόνα 23. Πρόβλεψη των οξικών ιόντων του συστήματος για το χρονικό διάστημα 106 ημερών

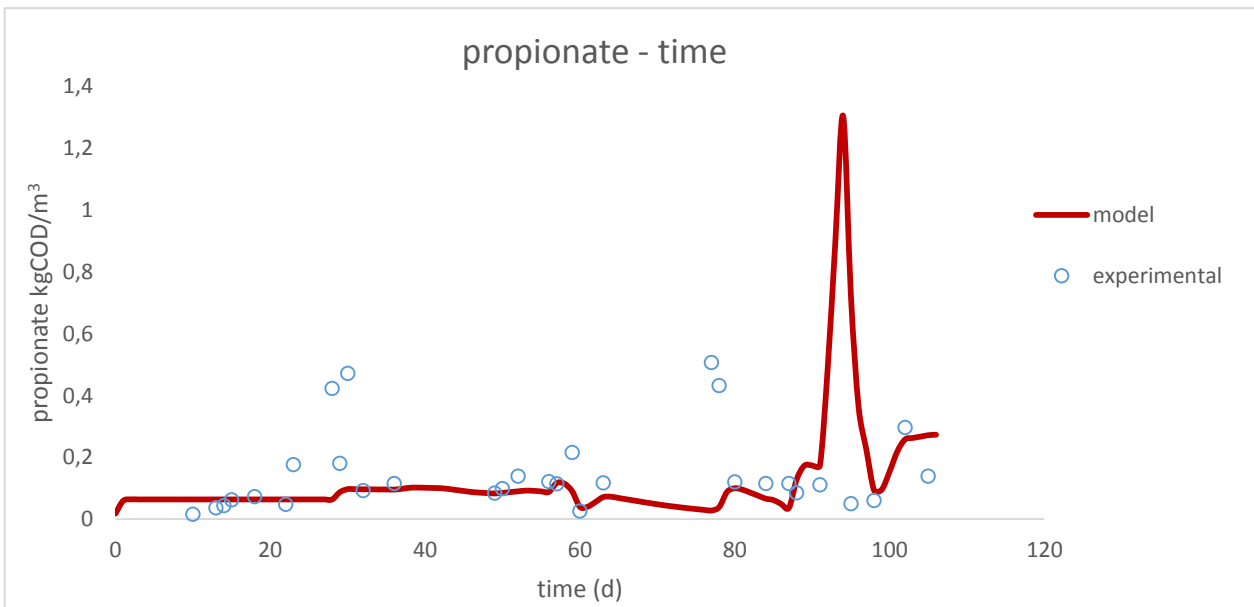
Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων του οξικού οξέος είναι ζωτικής σημασίας αφού λαμβάνουν χώρα διεργασίες που χρησιμοποιούν το οξικό οξύ ως υπόστρωμα. Στις πρώτες μέρες το μοντέλο προβλέπει υψηλή συγκέντρωση οξικού

οξέος λόγω της τιμής 0.8 kgCOD/m^3 . Η απότομη πτώση στο χρονικό διάστημα μεταξύ 60 και 80 ημερών οφείλεται σε αυτή την έλλειψη πειραματικών δεδομένων. Στις τελευταίες ημέρες η αύξηση του χρόνου παραμονής οδηγεί σε αύξηση της παραγωγής οξικού οξέος λόγω της μεγαλύτερης απόδοσης των σταδίων της αποδόμησης και της υδρόλυσης των μακροσυστατικών.



Εικόνα 24. Πρόβλεψη των βουτυρικών ιόντων του συστήματος για το χρονικό διάστημα 106 ημερών

Όπως και για το οξικό οξύ τα ίδια ισχύουν και για το βουτυρικό το οποίο είναι ένα από τα ενδιάμεσα προϊόντα. Στην 87^η μέρα υπάρχει μία απότομη αύξηση για την

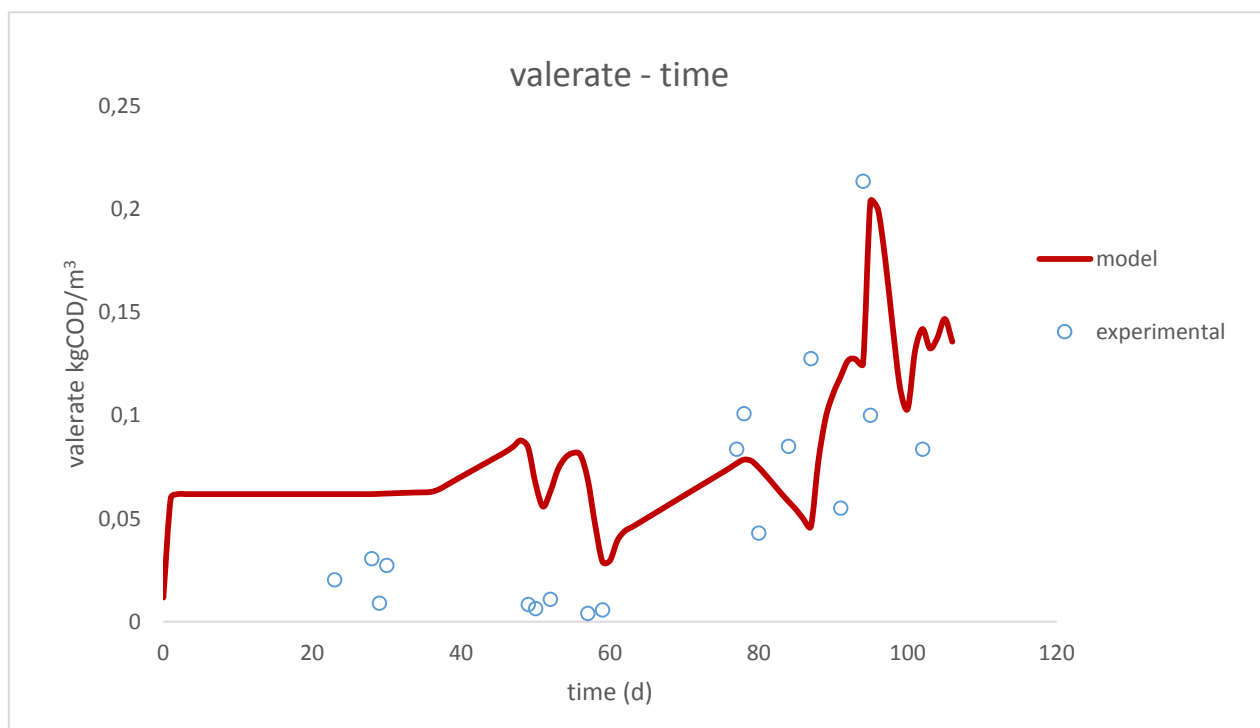


Εικόνα 25. Πρόβλεψη των προπιονικών ιόντων του συστήματος για το χρονικό διάστημα 106 ημερών

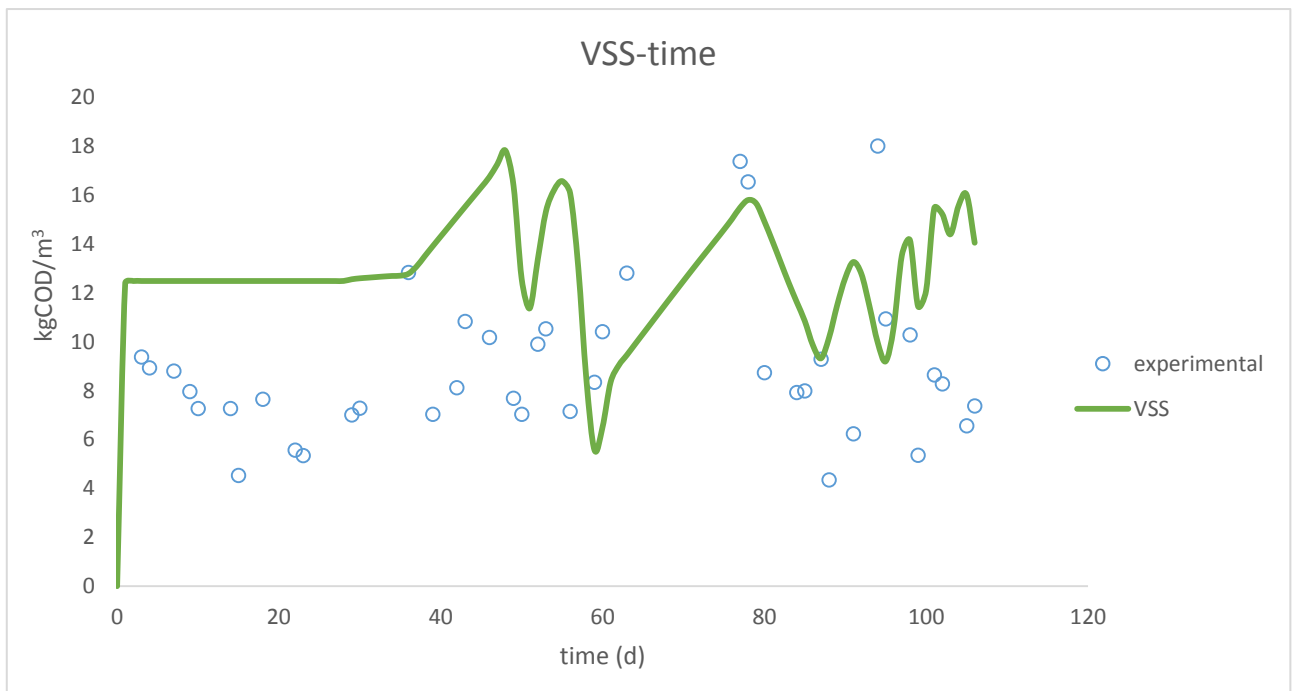
οποία δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα σε εκείνη την περιοχή. Η απότομη αυτή αύξηση οφείλεται στην αλλαγή του χρόνου παραμονής του συστήματος.

Το προπιονικό οξύ παράγεται σε μικρότερη ποσότητα από τα άλλα δύο. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα ευεργετικό καθώς το προπιονικό οξύ δεν είναι αποτελεί άμεσα μετατρέπόμενο υπόστρωμα προς μεθάνιο. Όπως έχει ήδη αναφερθεί αποφεύγεται η συσσώρευσή του διότι η αποδόμησή του απαιτεί πολύ χαμηλή συγκέντρωση υδρογόνου, πράγμα το οποίο έρχεται σε αντίθεση με τις συνθήκες λειτουργίας του πρώτου αντιδραστήρα στον οποίο επιδιώκεται η παραγωγή υδρογόνου. Το μοντέλο επίσης δεν προβλέπει ικανοποιητικά τη συγκέντρωση τη στιγμή αλλαγής του χρόνου παραμονής και γι' αυτό υπάρχει αυτή η απότομη κορυφή την 87^η ημέρα.

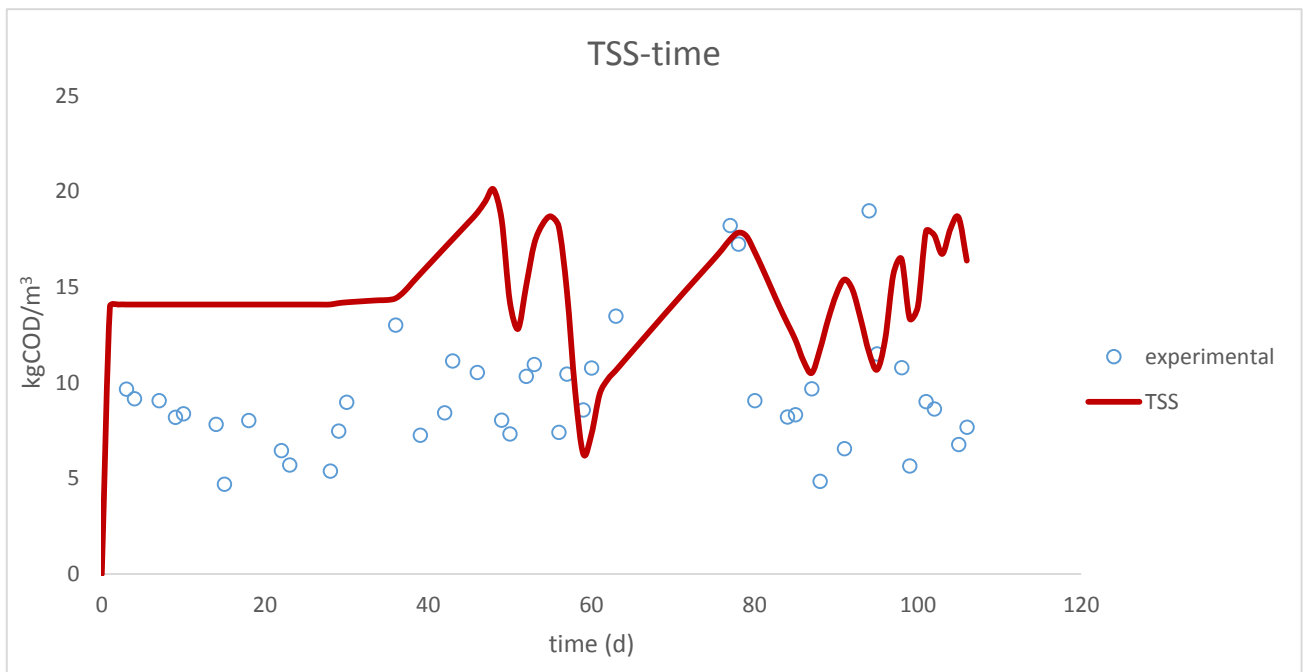
Ακόμα χαμηλότερη είναι και η συγκέντρωση του βαλερικού οξέος το οποίο αποτελεί ένα ακόμα ενδιάμεσο προϊόν. Το μοντέλο όμως σε αυτή την περίπτωση προβλέπει τη συγκέντρωση και για τη στιγμή αλλαγής του χρόνου παραμονής. Έπειτα στο τελευταίο διάστημα η συγκέντρωση αυξάνεται εξαιτίας της αύξησης του χρόνου παραμονής.



Εικόνα 26. Πρόβλεψη των βαλερικών ιόντων του συστήματος για το χρονικό διάστημα 106 ημερών



Εικόνα 27. Πρόβλεψη των VSS του συστήματος για το χρονικό διάστημα 106 ημερών



Εικόνα 28. Πρόβλεψη των TSS του συστήματος για το χρονικό διάστημα 106 ημερών

Τόσο για τα πτητικά, όσο και για τα ολικά στερεά από τα δύο γραφήματα προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις τους έχουν μία μέση τιμή κοντά στα 15 kgCOD/m³. Επιπρόσθετα λόγω του μικρού χρόνου παραμονής τα οξεογόνα βακτήρια δεν προλαβαίνουν να αναπτυχθούν σε τόσο μεγάλη ποσότητα και για αυτό η συγκέντρωσή τους είναι πολύ χαμηλή. Από τα τρία μακροσυστατικά, οι υδατάνθρακες έχουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση και αυτό δηλώνει ότι είναι δυσκολότερη η αποδόμησή τους σε σχέση με τις πρωτεΐνες και τα λιπίδια. Όσο για την αλλαγή του χρόνου παραμονής, δεν μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι επηρεάζει την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα.

5.2.3 Ανάλυση χρόνου παραμονής - Βελτιστοποίηση χρόνου παραμονής

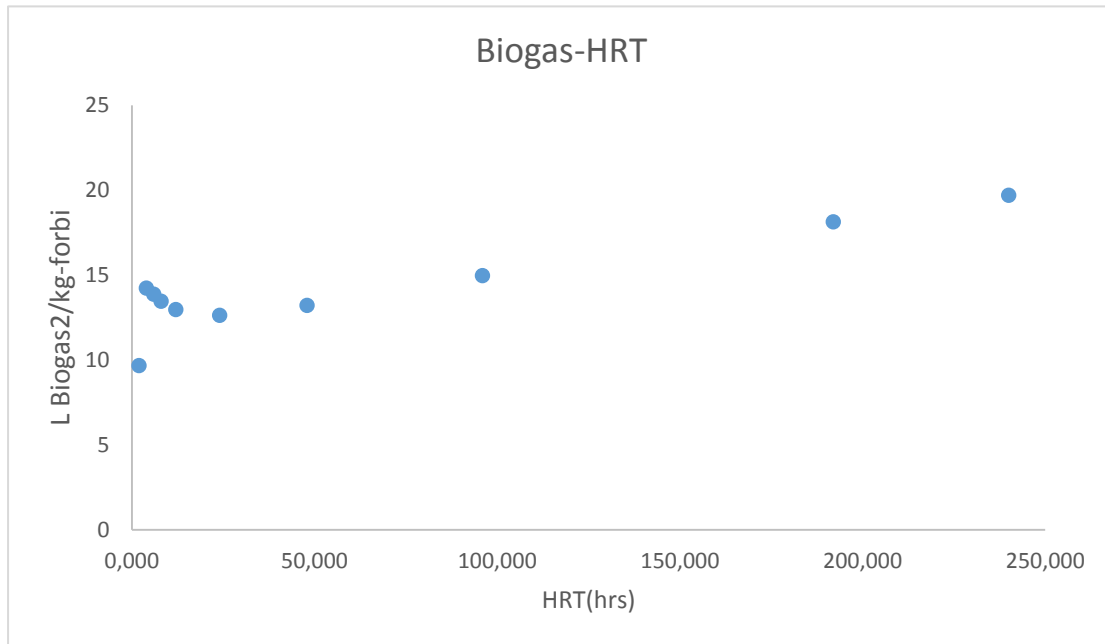
Μετά την εύρεση των διαφόρων παραμέτρων του μοντέλου ύστερα από την προσαρμογή των εκάστοτε μεταβλητών στα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα πραγματοποιήθηκε ανάλυση για την εύρεση του χρόνου παραμονής στον αντιδραστήρα παραγωγής υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα ορίστηκε μία μεταβλητή μέσω της οποίας λαμβάνεται η τιμή για τα παραχθέντα λίτρα βιοαερίου ανά κίλο τροφοδοτούμενου FORBI και αντίστοιχα ορίστηκε μία άλλη μέσω της οποίας παρακολουθείται η παραγωγή καθαρού υδρογόνου ανά κίλο τροφοδοτούμενου FORBI. Αναλυτικότερα για κάθε χρόνο παραμονής καταγράφονταν όλες οι τιμές που έδινε το μοντέλο τόσο για το βιοαέριο που παράγεται ανά κίλο FORBI όσο και για το υδρογόνο που παράγεται ανά κίλο FORBI. Στη συνέχεια για τις 106 μέρες λαμβάνεται ένας μέσος όρος και για τις δύο τιμές. Τελικά για τους διάφορους χρόνους παραμονής λαμβάνεται ένας επιπλέον μέσος όρος των μέσων όρων που αναφέρθηκαν πριν. Τα τελευταία φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Hrt (hrs)	Biogas (L Biogas/kg-FORBI fed)	h2 (L H2/kg – FORBI fed)
2,000000	9,663315	8,85E-05
4,000000	14,23615	2,114927
6,000000	13,86771	1,900555
8,000000	13,4658	1,709028
12,000000	12,97802	1,468096
24,000000	12,62249	1,145217
48,000000	13,21972	0,917022
96,000000	14,96266	0,742955
192,000000	18,13308	0,605414
240,000000	19,69392	0,564904

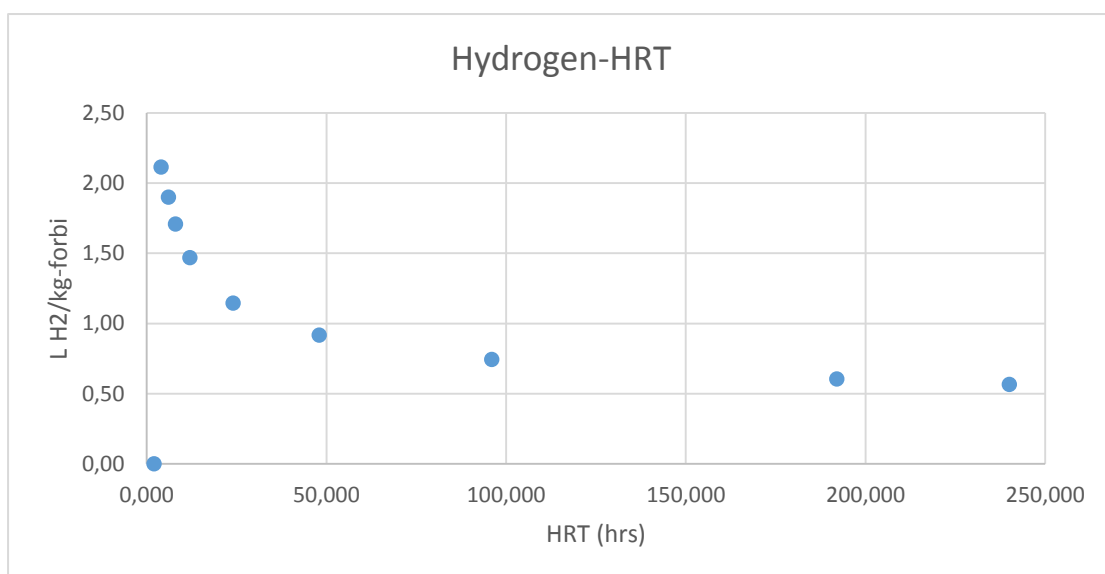
Πίνακας 14. Παραγόμενο βιοαέριο και υδρογόνο ανά κίλο τροφοδοτούμενου FORBI για διάφορους χρόνους παραμονής του οξικογόνου αντιδραστήρα

Για να γίνουν περισσότερο κατανοητά τα παραπάνω, παρατίθενται επιπρόσθετα, δύο διαγράμματα όπου στο πρώτο φαίνεται η παραγωγή βιοαερίου ανά κιλό τροφοδοτούμενου FORBI για τους διάφορους χρόνους παραμονής και στο δεύτερο φαίνεται η παραγωγή καθαρού υδρογόνου ανά κιλό τροφοδοτούμενου FORBI για τους διάφορους χρόνους παραμονής.

Σημείωση : στο μοντέλο οι χρόνοι παραμονής αναφέρονται σε μέρες d ενώ για την επεξεργασία των παραπάνω δεδομένων έχει γίνει μετατροπή των χρόνων παραμονής από μέρες σε ώρες



Εικόνα 29. Παραγώμενο βιοαέριο για μεταβολή του χρόνου παραμονής του οξικιγόνου αντιδραστήρα



Εικόνα 30. Παραγώμενο υδρογόνο για μεταβολή του χρόνου παραμονής του οξικιγόνου αντιδραστήρα

Αυτό που μπορεί εύκολα κανείς να παρατηρήσει είναι ότι το βιοαέριο συνεχώς αυξάνεται για αύξηση του χρόνου παραμονής ενώ το αντίθετο συμβαίνει με το καθαρό υδρογόνο το οποίο μειώνεται όσο ο χρόνος παραμονής αυξάνεται. Σε αυτό προστίθεται και το γεγονός ότι και η μερική πίεση του υδρογόνου αρχίζει να αυξάνει. Στη συνέχεια και λόγω του φαινομένου αυτού αναπτύσσονται τα μεθανογόνα βακτήρια τα οποία χρησιμοποιούν είτε το υδρογόνο είτε τα ενδιάμεσα προϊόντα, που συμβάλλουν στην παραγωγή αυτού. Η αύξηση του βιοαερίου οφείλεται στην αύξηση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα είτε μέσω των βιολογικών διαδικασιών είτε μέσω της δημιουργίας του από φυσικοχημικές διεργασίες (διάσπαση όξινων ανθρακικών).

Για την παραπάνω ανάλυση φαίνεται από τον πίνακα ότι η μέγιστη παραγωγή υδρογόνου εμφανίζεται στις τέσσερις ώρες. Από εκεί και έπειτα το ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα στο βιοαέριο αρχίζει να αυξάνεται.

5.3 Μεθανογόνος αντιδραστήρας (μεσόφιλες συνθήκες)

Όπως και ο υδρογονοπαραγωγός έτσι και ο μεθανοπαραγωγός λειτουργεί για 107 μέρες. Η είσοδος του δοχείου είναι η έξοδος του οξικογόνου και ο όγκος του είναι 40 λίτρα, η θερμοκρασία του είναι 308K (35°C) και η πίεση ατμοσφαιρική. Ο χρόνος παραμονής του συστήματος για τις πρώτες 77 μέρες είναι 20 μέρες ενώ για τις υπόλοιπες τριάντα μέρες είναι 15 μέρες. Στον συγκεκριμένο αντιδραστήρα οι βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:

- θάνατος των μικροοργανισμών που δεσμεύουν τα αμινοξέα, με ειδικό ρυθμό k_{dec_xaa}
- θάνατος των μικροοργανισμών που δεσμεύουν τα οξικά ανιόντα, με ειδικό ρυθμό k_{dec_xac}
- θάνατος των μικροοργανισμών που δεσμεύουν τα αμινοξέα, με ειδικό ρυθμό k_{dec_xaa}
- θάνατος των μικροοργανισμών που δεσμεύουν τα βουτυρικά και βαλερικά ανιόντα, με ειδικό ρυθμό k_{dec_xc4}
- θάνατος των μικροοργανισμών που δεσμεύουν τα λιπαρά οξέα, με ειδικό ρυθμό k_{dec_xfa}
- θάνατος των μικροοργανισμών που δεσμεύουν το υδρογόνο, με ειδικό ρυθμό k_{dec_xh2}
- θάνατος των μικροοργανισμών που δεσμεύουν τα προπιονικά ιόντα, με ειδικό ρυθμό k_{dec_xpro}
- θάνατος των μικροοργανισμών που καταναλώνουν τα σάκχαρα, με ειδικό ρυθμό k_{dec_xsu}
- διάσπαση του υποστρώματος στα μακρομόρια (πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, λιπαρά) με ειδικό ρυθμό k_{dis}
- διάσπαση βιομάζας με ειδικό ρυθμό k_{disb}

- ισορροπία του HCO_3^- με το CO_2 με σταθερά k_{AB_co2}
- ισορροπίες των οργανικών οξέων με τις αντίστοιχες συζυγείς τους βάσεις (οξικό, βουτυρικό, προπιονικό, βαλερικό)
- ισορροπία του νερού
- ισορροπία του ανόργανου αζώτου με το αντίστοιχο αμμωνιακό ιόν
- ισοζύγιο ολικού φορτίου στον κύριο όγκο του αντιδραστήρα
- ισορροπία του φωσφορικού οξέος
- υδρόλυση υδατανθράκων, πρωτεϊνών και λιπαρών οξέων με σταθερές k_{hyd_ch} , k_{hyd_pr} , k_{hyd_li} αντίστοιχα
- πρόσληψη των αμινοξέων από τους μικροοργανισμούς με σταθερές k_{m_aa} , K_{s_aa}
- πρόσληψη των οξικών ιόντων από τους μικροοργανισμούς με σταθερές k_{m_ac} , K_{s_ac}
- πρόσληψη των βουτυρικών και βαλερικών ιόντων από τους μικροοργανισμούς με σταθερές k_{m_c4} , K_{s_c4}
- πρόσληψη των λιπαρών οξέων από τους μικροοργανισμούς με σταθερές k_{m_fa} , K_{s_fa}
- πρόσληψη του υδρογόνου από τους μικροοργανισμούς με σταθερές k_{m_h2} , K_{s_h2}
- πρόσληψη των προπιονικών ιόντων από τους μικροοργανισμούς με σταθερές $k_{m_pro_aa}$, K_{s_pro}
- πρόσληψη των σακχάρων από τους μικροοργανισμούς με σταθερές k_{m_su} , K_{s_su}

Για την μοντελοποίηση του μεθανογόνου και σε αυτή την περίπτωση έγινε η θεώρηση ότι το pH του συστήματος είναι το προσδιοριζόμενο πειραματικά, pH. Αυτό γίνεται προσθέτοντας στις διεργασίες του μοντέλου (processes) τη διεργασία ex_{pH} κατά την οποία ισχύει η ισότητα $\theta = S_{h_{ion}} - 10^{-pH}$. Αφού προσδιορίστηκαν αρχικά κάποιες τιμές για τις σταθερές που συμμετέχουν στην περιγραφή των διεργασιών του μοντέλου, η διεργασία ex_{pH} απενεργοποιήθηκε και πλέον το pH προβλέπεται από το μοντέλο.

Όπως και στον οξικογόνο αντιδραστήρα, η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα για το pH του μεθανογόνου αντιδραστήρα οδήγησε στις παρακάτω τιμές για τις παραμέτρους που μεταβλήθηκαν, $input_{an} = 0.12109917 M$, $input_{cat} = 0.25119244 M$ (mol/l).

Η επόμενη εκτίμηση παραμέτρων αφορούσε τη σταθερά k_{dis} η οποία συνδέεται με το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο που απαιτείται για την οξείδωση των διαφόρων ειδών (COD) και με τα πτητικά στερεά στην έξοδο (VSS). Ακολούθησε η προσαρμογή των οξικών ανιόντων με μεταβολή των σταθερών k_{m_ac} , K_{s_ac} ενώ στη συνέχεια μεταβλήθηκαν οι σταθερές k_{m_c4} , K_{s_c4} , k_{m_pro} , K_{s_pro} έτσι ώστε να προβλέπει το μοντέλο τα βουτυρικά - βαλερικά και προπιονικά ανιόντα αντίστοιχα, σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα. Σε επόμενο στάδιο πραγματοποιήθηκε ξανά εκτίμηση παραμέτρων για τα πτητικά λιπαρά οξέα όλα μαζί αυτή τη φορά με την

προσθήκη των επιπλέον σταθερών k_{m_su} , K_{s_su} . Έπειτα η εκτίμηση βασίστηκε στην παράμετρο $input_S_IC_in$ έτσι ώστε να προβλέπεται το παραγόμενο βιοαέριο. Η παράμετρος έλαβε τιμή ίση με 2.7449318 M (mol/l). Τέλος πραγματοποιήθηκε εκτίμηση παραμέτρων για όλα τα πειραματικά δεδομένα μαζί, με την προσθήκη των σταθερών της υδρόλυσης και των σταθερών $input_S_I_in$ που αφορά την είσοδο των διαλυτών αδρανών και τιμή 0,9 kgCOD m^{-3} , $input_X_I_in$ που αφορά τα αδρανή σωματίδια της εισόδου και τιμή 0.02 kgCOD m^{-3} και $tres_x$.

Σημείωση : η προσαρμογή του μεθανογόνου συστήματος έγινε θεωρώντας πως το σύστημα δεν έπεται του οξικογόνου αντιδραστήρα. Οι τιμές των μεταβλητών που σχετίζονται με την είσοδο των διαφόρων ειδών στον αντιδραστήρα έχουν προσδιοριστεί πειραματικά και στο λογισμικό Aquasim έχουν εισαχθεί σαν input στο compartment του αντιδραστήρα (reactor).

Συγκεντρωτικά οι τιμές όλων των παραμέτρων που αφορούν την είσοδο του συστήματος, κατά την διαδικασία της προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα απεικονίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Συστατικά	Τιμή
Ανόργανα συστατικά	Μονάδες, M (mol/l)
Ανιόντα (<i>input_an</i>)	0.12109917
Κατιόντα (<i>input_cat</i>)	0.25119244
Ανόργανο άζωτο (<i>input_S_IN_in</i>)	2.6694302
Ανόργανος άνθρακας (<i>input_S_IC_in</i>)	2.7449318
Φωσφόρος (<i>input_S_P</i>)	0.009
Οργανικά συστατικά	Μονάδες kgCOD m^{-3}
Αδρανή σωματίδια (<i>input_X_I_in</i>)	0.02
Διαλυτά αδρανή (<i>input_S_I_in</i>)	0.9
Άλλες παράμετροι	Μονάδες (d)
Διόρθωση χρόνου παραμονής (<i>tres_x</i>)	31.776345

Πίνακας 15. Είσοδοι του μεθανογόνου αντιδραστήρα

5.3.1 Κινητικές παράμετροι μεθανογόνου συστήματος

Οι τιμές των σταθερών των βιολογικών διεργασιών επισυνάπτονται στον ακόλουθο πίνακα.

Κινητική παράμετρος	Σύμβολο	Μονάδες	Τιμή	Όρια
Σταθερά αποδόμησης	k_{dis}	d^{-1}	1.2575296	0-100
Σταθερά υδρόλυσης υδατανθράκων	k_{hyd_ch}	d^{-1}	1.1935309	0-1000
Σταθερά υδρόλυσης πρωτεϊνών	k_{hyd_prot}	d^{-1}	597.62349	0-1000
Σταθερά υδρόλυσης λιπιδίων	k_{hyd_li}	d^{-1}	421.9248	0-1000

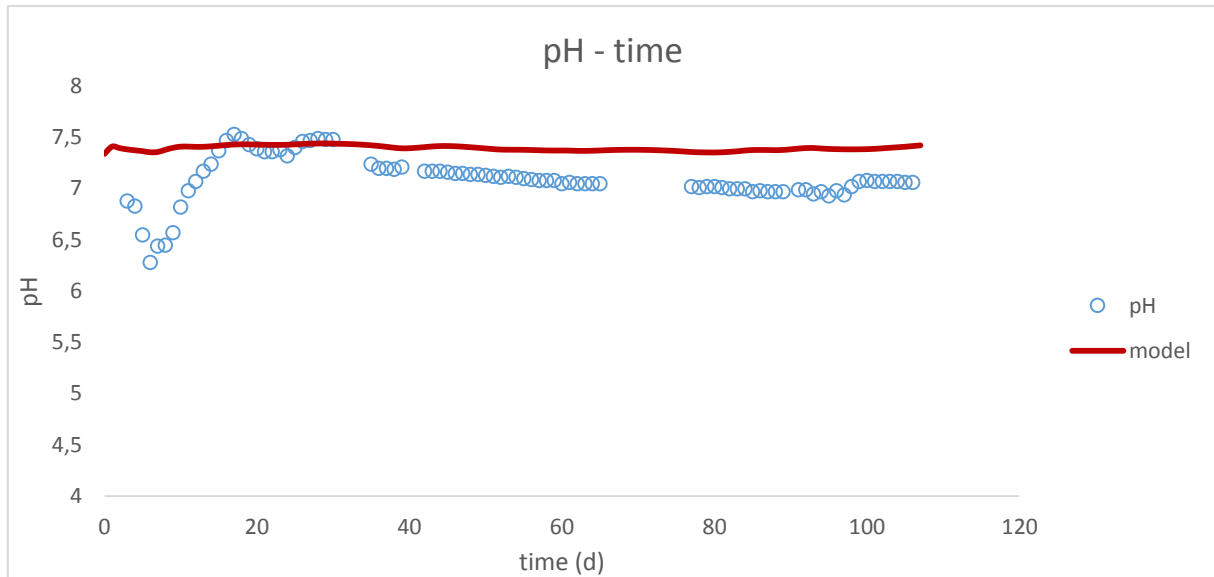
Μέγιστος ειδικός ρυθμός πρόσληψης αμινοξέων κινητικής Monod	k_{m_aa}	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	14.292387	0-100
Σταθερά ημίσειου κορεσμού αμινοξέων	K_{s_aa}	kgCOD m ⁻³	0.3265317 8	0-1
Μέγιστος ειδικός ρυθμός πρόσληψης οξικού ιόντος κινητικής Monod	k_{m_ac}	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	925.86245	0-1000
Σταθερά ημίσειου κορεσμού για την πρόσληψη των οξικών ανιόντων	K_{s_ac}	kgCOD m ⁻³	3.5006962	0-20
Μέγιστος ειδικός ρυθμός πρόσληψης βουτυρικών και βαλερικών ιόντων κινητικής Monod	k_{m_c4}	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	261.14683	0-300
Σταθερά ημίσειου κορεσμού πρόσληψης βουτυρικών – βαλερικών ανιόντων	K_{s_c4}	kgCOD m ⁻³	5.1468035	0-10
Μέγιστος ειδικός ρυθμός πρόσληψης λιπαρών οξέων κινητικής Monod	k_{m_fa}	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	81.597684	0-100
Σταθερά ημίσειου κορεσμού για την πρόσληψη των λιπαρών οξέων	K_{s_fa}	kgCOD m ⁻³	0.6254344 8	0-10
Μέγιστος ρυθμός δέσμευσης του υδρογόνου από τα μεθανογόνα βακτήρια	km_h2	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	242.30505	0-1000
Σταθερά ημίσειου κορεσμού που αφορά το ρυθμό δέσμευσης του υδρογόνου	Ks_h2	kgCOD m ⁻³	0.0052497 07	0-0.5
Μέγιστος ειδικός ρυθμός πρόσληψης του προπιονικού ιόντος	km_pro	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	978.18989	0-1000
Σταθερά ημίσειου κορεσμού της πρόσληψης του προπιονικού ιόντος	Ks_pro	kgCOD m ⁻³	4.491249	0-10
Μέγιστος ειδικός ρυθμός πρόσληψης σακχάρων	km_su	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	338.96141	0-1000
Σταθερά ημίσειου κορεσμού για την πρόσληψη σακχάρων	Ks_su	kgCOD m ⁻³	0.3425918 7	0-10

Πίνακας 16. Κινητικές παράμετροι του μεθανογόνου αντιδραστήρα

Όσο αφορά τις τιμές των σταθερών της υδρόλυσης αυτές παρατηρείται ότι είναι υψηλότερες απ' ότι στο σύστημα του οξικογόνου αντιδραστήρα. Και στις δύο περιπτώσεις όμως η υδρόλυση των υδατανθράκων είναι μία πιο αργή διαδικασία απ' ότι η υδρόλυση των πρωτεϊνών και των λιπιδίων. Ίσως κάτι τέτοιο να οφείλεται στο ότι το FORBI μιας και προέρχεται από την ξήρανση τροφικών οικιακών απορριμμάτων περιέχει μεγάλο ποσοστό κυτταρίνης και ημικυτταρίνης πράγμα που δυσκολεύει την υδρόλυσή τους. Η υδρόλυση των πρωτεϊνών και των λιπιδίων είναι πιο γρήγορες διαδικασίες στον μεθανογόνο από ότι στον οξικογόνο γιατί ο πρώτος,

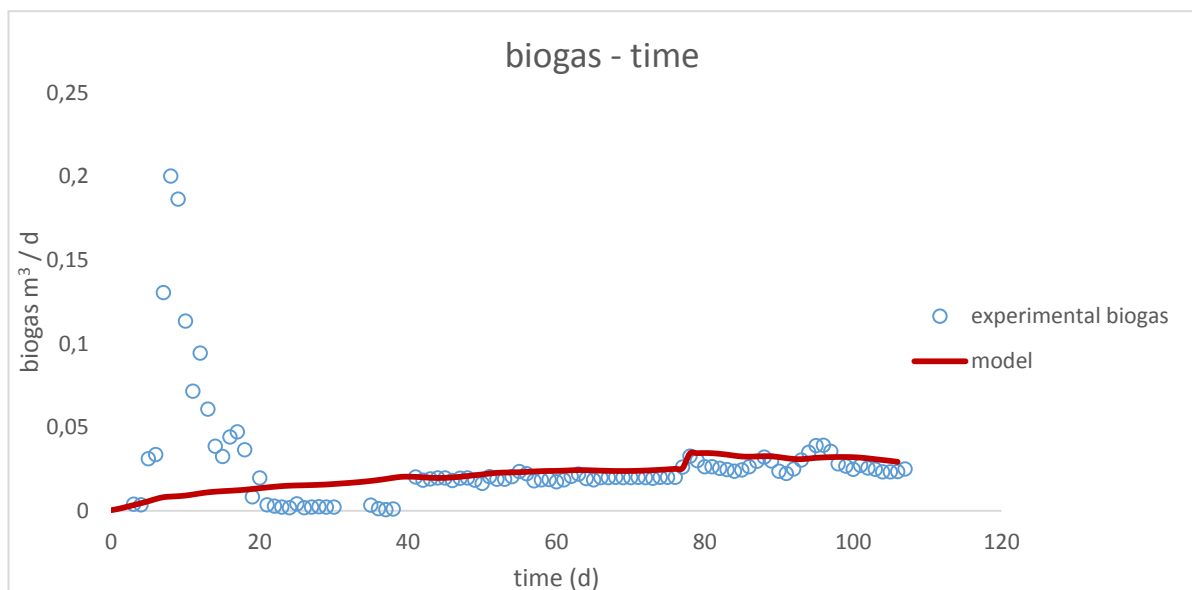
δέχεται ήδη κάποια υδρολυμένα στοιχεία. Οι ειδικοί ρυθμοί πρόσληψης των βουτυρικών, οξικών, προπιονικών, βαλερικών ιόντων είναι αρκετά υψηλοί μιας και οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν αυτά τα στοιχεία ως υπόστρωμα για την παραγωγή μεθανίου.

5.3.2 Διαγράμματα και προσαρμογή του μοντέλου (μεθανογόνος αντιδραστήρας)



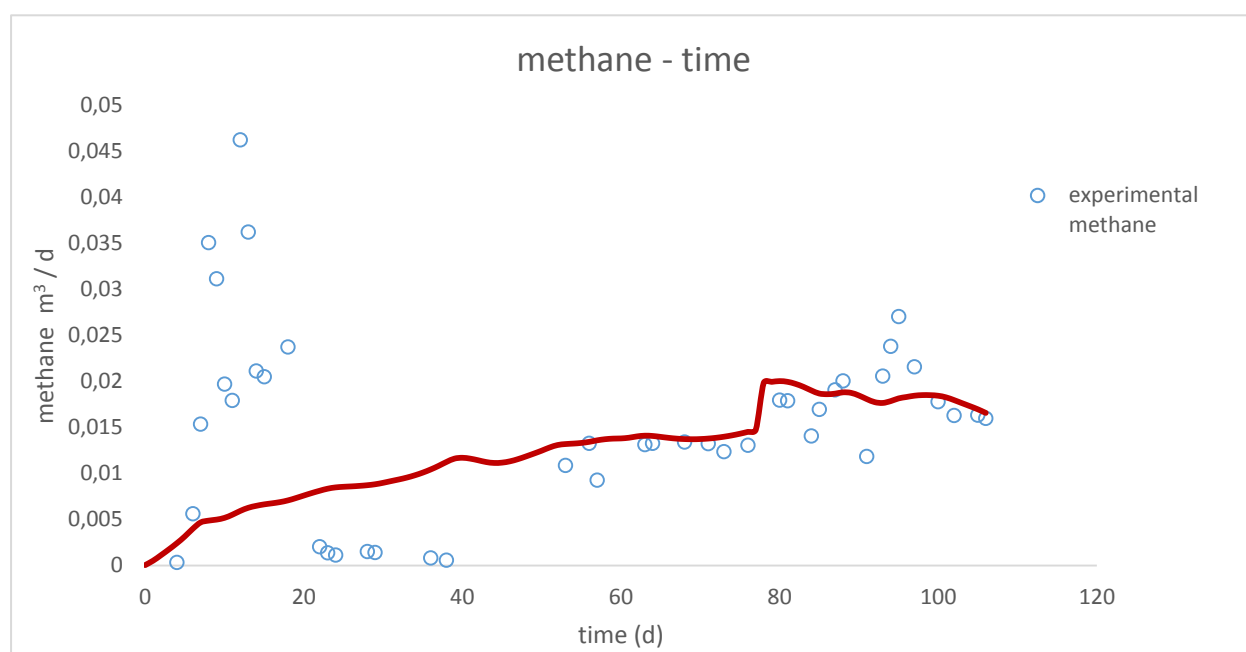
Εικόνα 31. Πρόβλεψη του pH του συστήματος για το χρονικό διάστημα 107 ημερών

Οι τιμές που προβλέπει το μοντέλο είναι λίγο υψηλότερες από αυτές που μετρήθηκαν πειραματικά, όμως, όπως ήδη έχει αναφερθεί, αυτές είναι πολύ κοντά με αυτές του πεχαμέτρου του αντιδραστήρα. Το pH έχει τιμή κοντά στο 7.4, τιμή στην οποία επιτυγχάνεται καλή απόδοση μεθανογένεσης.



Εικόνα 32. Πρόβλεψη του βιοαερίου του συστήματος για το χρονικό διάστημα 107 ημερών

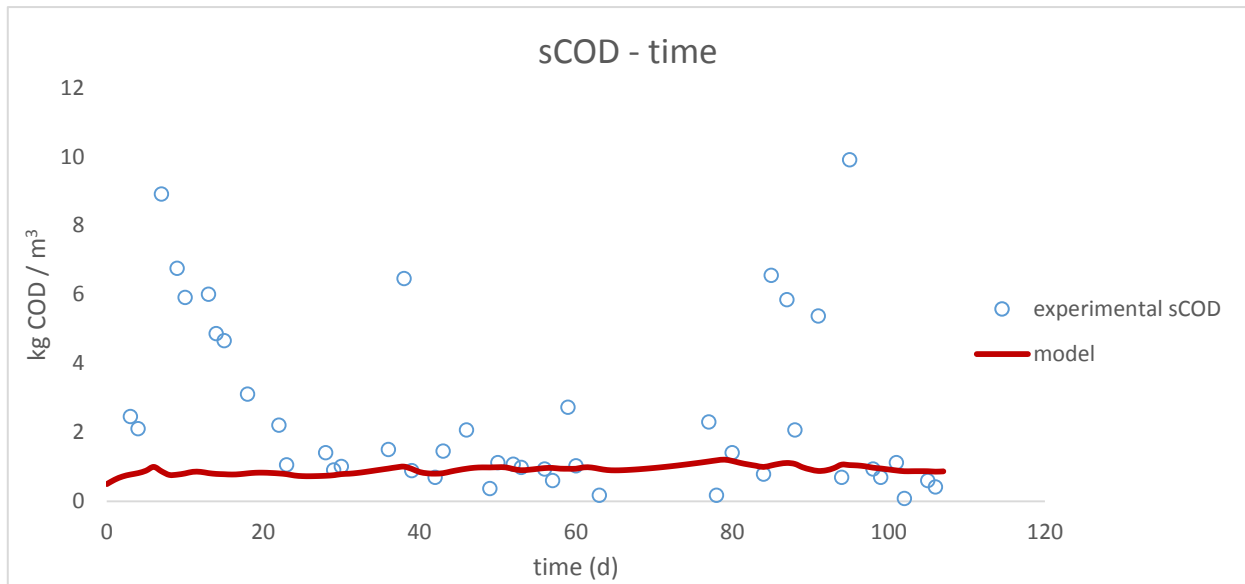
Η προσαρμογή του μοντέλου στα δεδομένα του παραγόμενου βιοαερίου είναι πολύ καλή μιας και γίνεται αρκετά εμφανής η αλλαγή του χρόνου παραμονής στην 77^η ημέρα. Τα πρώτα σημεία, δηλαδή αυτά μέχρι και την 10^η ημέρα είναι αρκετά δύσκολο να υπολογιστούν από το μοντέλο διότι αφορούν αρχικές συνθήκες. Το ίδιο συμβαίνει με όλες τις παραμέτρους που υπολογίζονται από το μοντέλο.



Εικόνα 33. Πρόβλεψη του παραγόμενου μεθανίου του συστήματος για το χρονικό διάστημα 107 ημερών

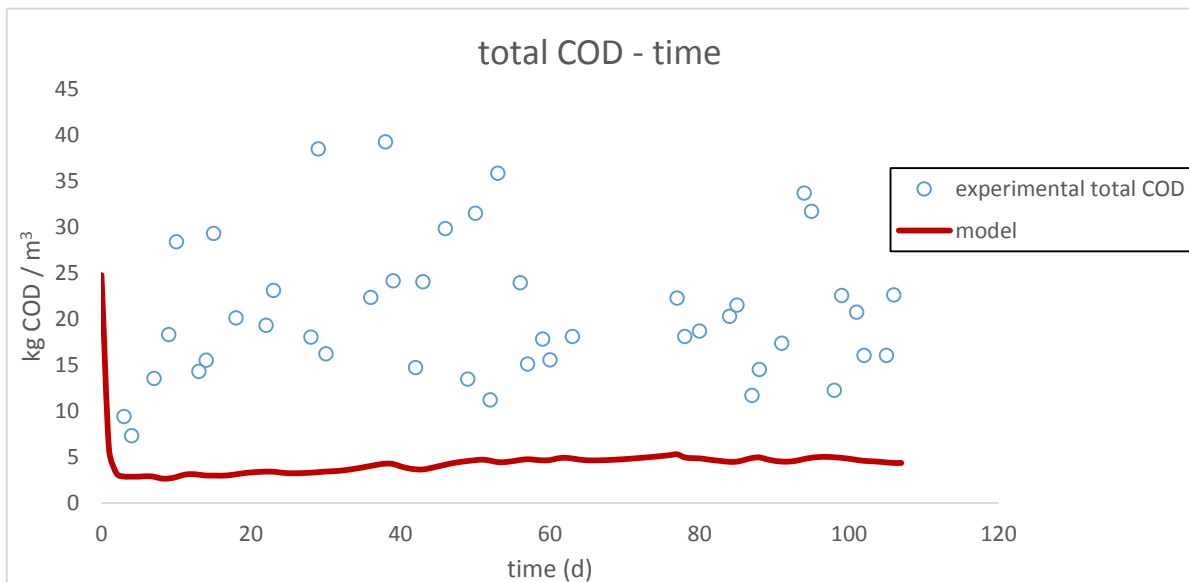
Όπως και για το βιοαέριο έτσι και η ροή του βιομεθανίου προβλέπεται αρκετά ικανοποιητικά. Τα αρχικά πειραματικά δεδομένα είναι και σε αυτή την περίπτωση δύσκολο να υπολογιστούν εξαιτίας της αρχικοποίησης του συστήματος. Σημαντικό και σε αυτή την περίπτωση είναι ότι η αλλαγή του χρόνου παραμονής δεν επηρεάζει τους υπολογισμούς. Όπως έχει ήδη αναφερθεί ο μικρότερος χρόνος παραμονής επηρεάζει θετικά την όλη διεργασία παραγωγής βιομεθανίου και το αυτό το γεγονός επιβεβαιώνεται εύκολα παρατηρώντας ότι τόσο για το βιοαέριο αλλά κυρίως για το βιομεθάνιο η ροή από τον αντιδραστήρα παρουσιάζει αύξηση τις τελευταίες ημέρες και συγκεκριμένα από την 77^η ημέρα και έπειτα.

Οι συγκεντρώσεις του διαλυτού COD είναι αρκετά χαμηλότερες (<2 kgCOD/m³) συγκριτικά με τον οξικογόνο αντιδραστήρα και αυτό οφείλεται στο ότι το σύστημα περιλαμβάνει πρώτα τον αντιδραστήρα παραγωγής υδρογόνου. Επιπρόσθετα η αλλαγή του χρόνου παραμονής δεν φαίνεται να επηρεάζει τη συγκέντρωση του διαλυτού COD.

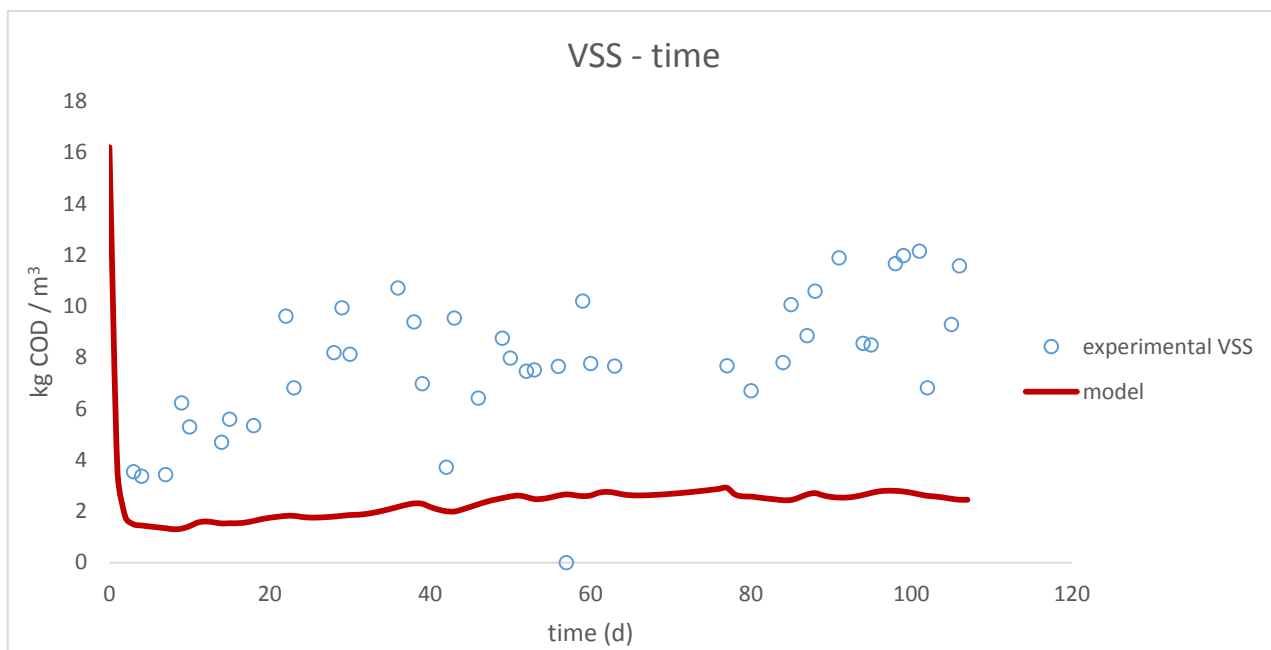


Εικόνα 34. Πρόβλεψη του διαλυτού COD του συστήματος για το χρονικό διάστημα 107 ημερών

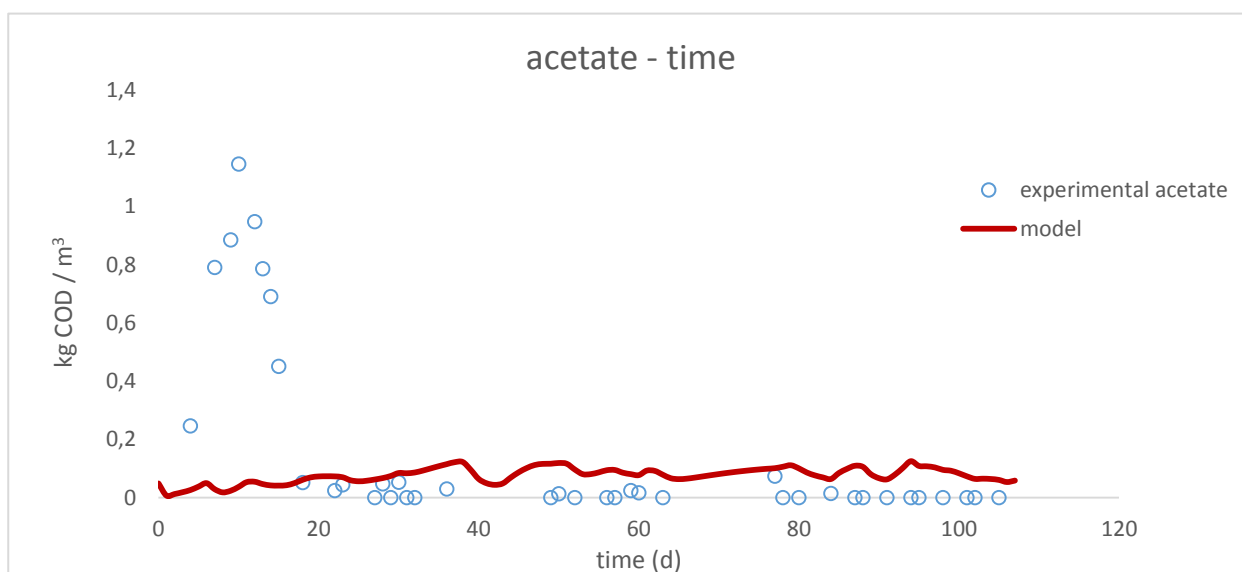
Το ολικό COD που προβλέπει το μοντέλο όσο και τα VSS, έχουν χαμηλότερη συγκέντρωση από αυτή που μετρήθηκε πειραματικά. Η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλυτού COD και γι' αυτό το μοντέλο προβλέπει χαμηλές τιμές σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα. Επίσης η μέτρηση του tCOD δεν είναι ιδιαίτερα ακριβής εργαστηριακά λόγω ευαισθησίας στη δειγματοληψία και έτσι δικαιολογείται αυτή η απόκλιση.



Εικόνα 35. Πρόβλεψη του ολικού COD του συστήματος για το χρονικό διάστημα 107 ημερών

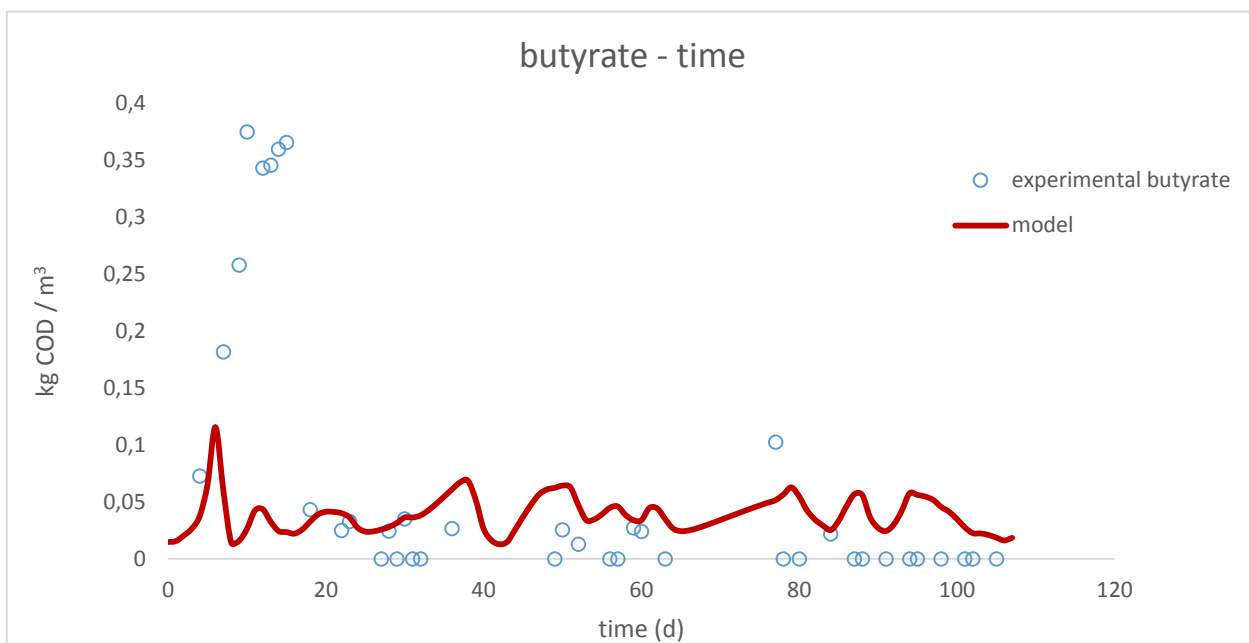


Εικόνα 36. Πρόβλεψη των πτητικών στερεών στην έξοδο του συστήματος για το χρονικό διάστημα 107 ημερών

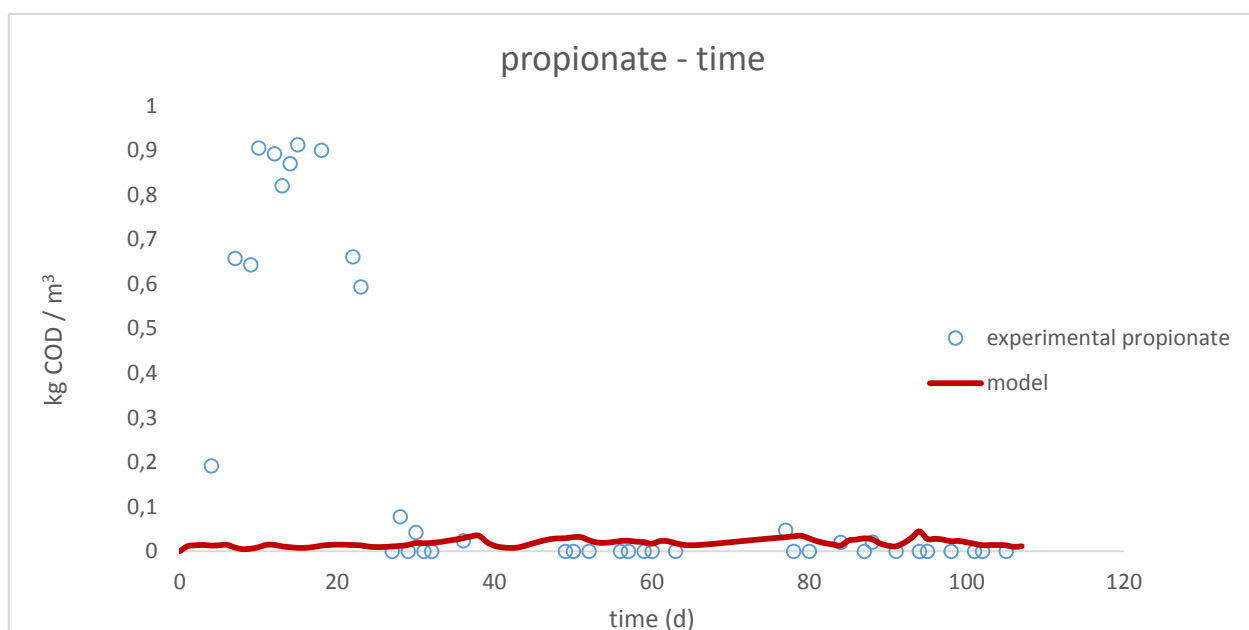


Εικόνα 37. Πρόβλεψη των οξικών ανιόντων του συστήματος για το χρονικό διάστημα 107 ημερών

Η συγκέντρωση του οξικού οξέος είναι χαμηλότερη από τη συγκέντρωση του ίδιου στον υδρογονοπαραγωγό. Τα οξικά ανιόντα έχουν καταναλωθεί σε μεγάλο μέρος τους στην πρώτη διεργασία. Το μοντέλο αν και δεν προβλέπει τα αρχικά σημεία μπορεί να προβλέψει τη χαμηλή συγκέντρωση, ενώ όσο αφορά το χρόνο παραμονής αυτός δεν παίζει ρόλο στη συγκέντρωση τόσο του οξικού αλλά και του βουτυρικού και του προπιονικού οξέος.



Εικόνα 38. Πρόβλεψη των βουτυρικών ανιόντων του συστήματος για το χρονικό διάστημα 107 ημερών



Εικόνα 39. Πρόβλεψη των προπιονικών ανιόντων του συστήματος για το χρονικό διάστημα 107 ημερών

Η πρόβλεψη που επιτυγχάνει το μοντέλο είναι αρκετά ικανοποιητική και για τα δύο αυτά οξέα (βουτυρικό και προπιονικό). Σημασία έχει το ότι το προπιονικό οξύ διατηρείται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις κάτι που ευνοεί το μικροβιακό πληθυσμό αφού είναι δύσκολα αποδομήσιμο. Τέλος στο σύστημα του μεθανογόνου

αντιδραστήρα δεν πραγματοποιήθηκε κάποια βελτιστοποίηση για το χρόνο παραμονής όπως έγινε για τον οξικογόνο αντιδραστήρα.

5.4 Hythane μοντέλο μεσόφυλων συνθηκών

Η διαδικασία δημιουργίας του hythane βασίζεται στη σύνδεση των δύο μοντέλων σε ένα αρχείο έτσι ώστε να υπάρχει πλέον ένα μοντέλο για την περιγραφή του συστήματος των δύο αντιδραστήρων συνδεδεμένων εν σειρά. Η δημιουργία του αρχείου hythane έγινε αντιγράφοντας τις σταθερές, τις διεργασίες και τα compartments του αρχείου του μεθανογόνου αντιδραστήρα στο αρχείο του οξικογόνου αντιδραστήρα. Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε ξανά εκτίμηση των κινητικών σταθερών και των διαφόρων παραμέτρων για το κομμάτι του αντιδραστήρα παραγωγής μεθανίου. Σαν βάση χρησιμοποιήθηκε το αρχείο στο οποίο έγινε η μοντελοποίηση του οξικογόνου ξεχωριστά.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι ακριβώς η ίδια με τη διαδικασία που περιεγράφηκε στις παραγράφους που αφορούν τον οξικογόνο και τον μεθανογόνο αντιδραστήρα. Για τη μοντελοποίηση εισήχθησαν στο σύστημα οι πειραματικές τιμές του pH με τη διεργασία exp_pH .

Στο πεδίο των διεργασιών (edit processes) εισήχθησαν όλες οι διεργασίες και στο πεδίο μεταβλητών (edit variables) όλες οι μεταβλητές που αφορούν το μεθανογόνο αντιδραστήρα.

Στη συνέχεια στο πεδίο compartments εισήχθησαν τα επιπλέον στοιχεία outlet για την έξοδο από το δεύτερο αντιδραστήρα, hydrogen_out για την έξοδο του βιοαερίου από τον πρώτο αντιδραστήρα και reactor_ch4 που είναι ο δεύτερος αντιδραστήρας.

Επιπλέον, δημιουργήθηκε μία probe μεταβλητή με όνομα $Q_{\text{out_hydrogen}}$ η οποία αφορά την έξοδο από το πρώτο δοχείο. Στη συνέχεια στο παράθυρο διαλόγου του aquasim που περιλαμβάνει τις διάφορες συνδέσεις (edit links) μεταξύ των στοιχείων του μοντέλου (compartments) εισήχθησαν δύο συνθήκες. Η πρώτη είναι αυτή που αφορά την έξοδο από τον μεθανογόνο αντιδραστήρα και η δεύτερη αυτή που αφορά τη σύνδεση των δύο αντιδραστήρων.

Η πρώτη συνθήκη (Effluent) έχει να κάνει με την έξοδο (outlet compartment) από το δεύτερο δοχείο. Μέσα στη συνθήκη αυτή έχει δημιουργηθεί μία ακόμη, που αφορά την παραμονή των μικροοργανισμών στο δοχείο (με τη συνθήκη της ενότητας «παραμονή βιομάζας») με τίτλο recirculation στο πεδίο bifurcations. Η δεύτερη συνθήκη αποτελεί τη σύνδεση των δύο δοχείων σε σειρά με τίτλο link. Στη συνθήκη αυτή υπάρχουν δύο ακόμη, εκ των οποίων η πρώτη με όνομα hydrogen περιγράφει την έξοδο του βιοαερίου (υδρογόνο και διοξείδιο) από τον πρώτο αντιδραστήρα με ροές $Q_{\text{out_hydrogen}} * S_{\text{CO}_2}$, $Q_{\text{out_hydrogen}} * S_{\text{H}_2}$ και η δεύτερη με ονομασία recirculation περιγράφει την παραμονή των μικροοργανισμών στο δοχείο («παραμονή βιομάζας»).

Η παροχή στον δεύτερο αντιδραστήρα ήταν το 1/12 της εξόδου του πρώτου επομένως σαν είσοδος (input) στο compartment reactor_ch4 δίνεται η έκφραση $Q_{out_{hydrogen}}/12$.

Ύστερα από τα παραπάνω οι αρχικές συνθήκες του μοντέλου και για τους δύο αντιδραστήρες είναι οι ίδιες. Βασικότερη συνθήκη από όλες είναι η αρχική συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου ($S_{h_{ion}}$). Επειδή τα υδρογονοκατιόντα εμπλέκονται και σε λογικές συνθήκες που περιγράφουν την παρεμπόδιση από το pH, απαιτείται η αρχική συνθήκη και για τα δύο δοχεία να είναι η ίδια. Οι αρχικές συνθήκες των υπολοίπων ειδών αν και δεν χρειάζεται να είναι ίδιες στους δύο αντιδραστήρες, επιλέχθηκαν να είναι ίδιες διότι το μοντέλο εκτελεί γρηγορότερα τους υπολογισμούς. Οι αρχικές συνθήκες και για τους δύο αντιδραστήρες παρατίθενται στον πίνακα.

Αρχική συνθήκη μεταβλητής	τιμή
S_{aa}	0.0056389
S_{ac}	0.0492285
S_{an}	0.0035714
S_{bu}	0.0148542
S_{cat}	0.04
S_{co2}	0.0078805
S_{fa}	0.109845
S_{h2}	$2.55 \cdot 10^{-7}$
$S_{hco3,ion}$	0.0671877
$S_{h,ion}$	$5.79 \cdot 10^{-8}$
S_I	0.41
S_{IN}	0.0324451
S_{pro}	0.0179604
S_{su}	0.0126099
S_{va}	0.0117245
$S_{oh,ion}$	$1 \cdot 10^{-8}$
X_c	1.046006
X_{ch}	0.0103452
X_{h2}	1
X_I	0.01
X_{ji}	0.0155177
X_{prot}	0.0103452
X_{ac}	1
X_{pro}	0.8
X_{bu}	0.2
X_{meth}	0.01

Πίνακας 16. Αρχικές συνθήκες στον οξικογόνο αντιδραστήρα

Ακολουθεί και ο πίνακας με τις αρχικές συνθήκες για το μεθανογόνο αντιδραστήρα στον οποίο αλλάζουν μόνο κάποιες μεταβλητές κατάστασης που αφορούν συγκεντρώσεις.

Αρχική συνθήκη μεταβλητής	τιμή
S_{aa}	0.0056389
S_{ac}	0.0492285
S_{an}	0.0035714
S_{bu}	0.0148542
S_{cat}	0.04
S_{co2}	0.0078805
S_{fa}	0.109845
S_{h2}	$2.55 \cdot 10^{-7}$
$S_{hco3,ion}$	0.0671877
$S_{h,ion}$	$5.79 \cdot 10^{-8}$
S_I	0.41
S_{IN}	0.0324451
S_{pro}	0
S_{su}	0.0126099
S_{va}	0.0117245
X_{aa}	0.001
X_c	1.046006
X_{ch}	0.0103452
X_{h2}	1
X_I	0
X_{ji}	0.0155177
X_{prot}	0.0103452
X_{ac}	1
X_{pro}	0.8
X_{c4}	0.2
X_{fa}	0.001974087
X_{su}	2.7

Πίνακας 18. Αρχικές συνθήκες στον μεθανογόνο αντιδραστήρα

Η διαδικασία εύρεσης των παραμέτρων είναι η ίδια με τη διαδικασία που περιεγράφηκε για τη μοντελοποίηση του συστήματος του μεθανογόνου αντιδραστήρα, έχοντας εισάγει στο μοντέλο τις πειραματικές τιμές του pH.

Αναλυτικότερα τα βήματα ήταν τα εξής:

1. προσαρμογή του μοντέλου για τα πειραματικά δεδομένα του οξικού οξέος με μεταβολή των παραμέτρων km_{ac} , K_{Sac}

2. προσαρμογή του μοντέλου για τα πειραματικά δεδομένα του βουτυρικού οξέος με μεταβολή των παραμέτρων km_{c4} , K_{Sc4}
3. προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα του προπιονικού οξέος με μεταβολή των παραμέτρων km_{pro} , km_{su} , K_{Spro} , K_{Ssu}

Για το βιοαέριο δεν πραγματοποιήθηκε εκτίμηση παραμέτρων καθώς το μοντέλο πλησιάζει αρκετά καλά την περιοχή των πειραματικών δεδομένων. Επίσης δεν μεταβλήθηκε ο χρόνος παραμονής το δεύτερο αντιδραστήρα μετά την εκτίμηση παραμέτρων. Να σημειωθεί και το ότι δεν μεταβλήθηκαν οι εισοδοί στο κομμάτι που αφορά των πρώτο αντιδραστήρα.

Συνολικά για το κομμάτι του μεθανογόνου αντιδραστήρα οι τιμές των κινητικών παραμέτρων παρουσιάζονται στον πίνακα.

5.4.1 Κινητικές παράμετροι

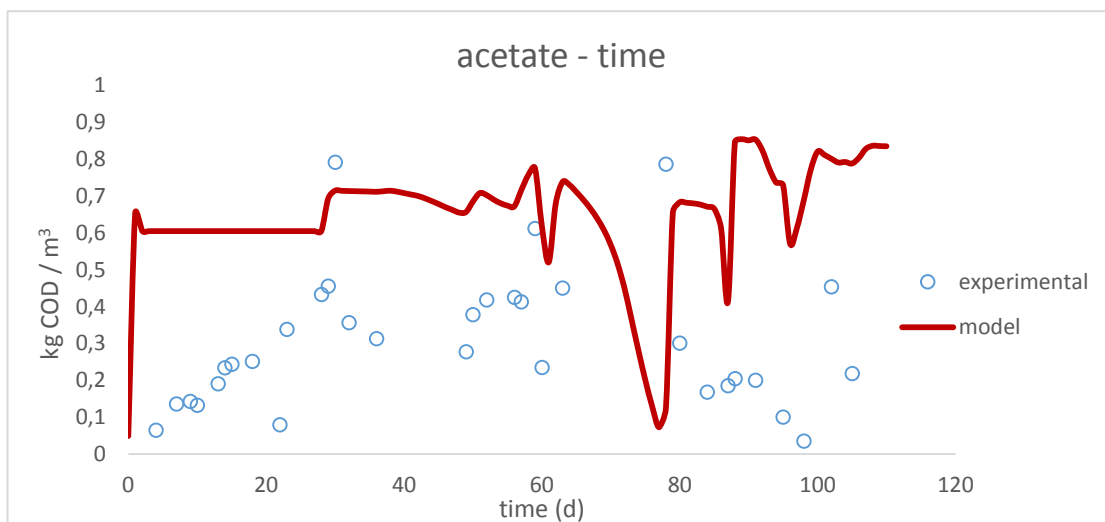
Κινητική παράμετρος	Σύμβολο	Μονάδες	Τιμή	Όρια
Σταθερά αποδόμησης	k_{dis}	d^{-1}	1.2575296	0-100
Σταθερά υδρόλυσης υδατανθράκων	k_{hyd_ch}	d^{-1}	1.1935309	0-1000
Σταθερά υδρόλυσης πρωτεϊνών	k_{hyd_prot}	d^{-1}	597.62349	0-1000
Σταθερά υδρόλυσης λιπιδίων	k_{hyd_li}	d^{-1}	421.9248	0-1000
Μέγιστος ειδικός ρυθμός πρόσληψης αμινοξέων κινητικής Monod	k_{m_aa}	$kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$	14.292387	0-100
Σταθερά ημίσειου κορεσμού αμινοξέων	K_{s_aa}	$kgCOD\ m^{-3}$	0.3265317 8	0-1
Μέγιστος ειδικός ρυθμός πρόσληψης οξικού ιόντος κινητικής Monod	k_{m_ac}	$kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$	999.59521	0-1000
Σταθερά ημίσειου κορεσμού για την πρόσληψη των οξικών ανιόντων	K_{s_ac}	$kgCOD\ m^{-3}$	0.0029111	0-20
Μέγιστος ειδικός ρυθμός πρόσληψης βουτυρικών και βαλερικών ιόντων κινητικής Monod	k_{m_c4}	$kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$	298.15939	0-300
Σταθερά ημίσειου κορεσμού πρόσληψης βουτυρικών – βαλερικών ανιόντων	K_{s_c4}	$kgCOD\ m^{-3}$	1.2412477	0-10
Μέγιστος ειδικός ρυθμός πρόσληψης λιπαρών οξέων κινητικής Monod	k_{m_fa}	$kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$	81.597684	0-100
Σταθερά ημίσειου κορεσμού για την πρόσληψη των λιπαρών οξέων	K_{s_fa}	$kgCOD\ m^{-3}$	0.6254344 8	0-10
Μέγιστος ρυθμός δέσμευσης του υδρογόνου από τα μεθανογόνα βακτήρια	km_{h2}	$kgCOD\ kgCOD^{-1}\ d^{-1}$	242.30505	0-1000

Σταθερά ημίσειου κορεσμού που αφορά το ρυθμό δέσμευσης του υδρογόνου	Ks_{h2}	kgCOD m ⁻³	0.005249707	0-0.5
Μέγιστος ειδικός ρυθμός πρόσληψης του προπιονικού ιόντος	km_{pro}	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	980.32684	0-1000
Σταθερά ημίσειου κορεσμού της πρόσληψης του προπιονικού ιόντος	Ks_{pro}	kgCOD m ⁻³	3.7350701	0-10
Μέγιστος ειδικός ρυθμός πρόσληψης σακχάρων	km_{su}	kgCOD kgCOD ⁻¹ d ⁻¹	474.05635	0-1000
Σταθερά ημίσειου κορεσμού για την πρόσληψη σακχάρων	Ks_{su}	kgCOD m ⁻³	0.2063550	0-10

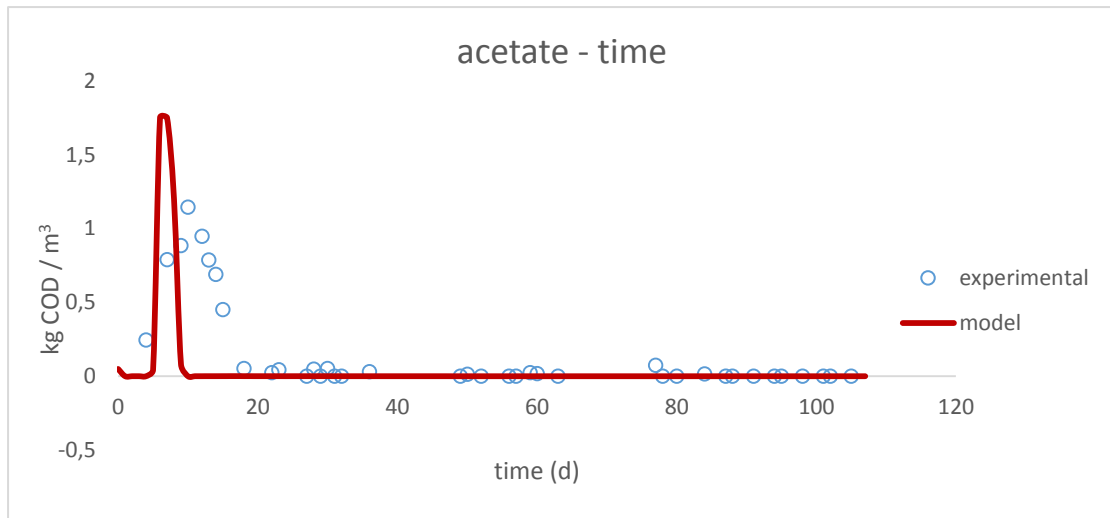
Πίνακας 19. Κινητικές παράμετροι του μεθανογόνου αντιδραστήρα στο μοντέλο hythane στον

Σε ότι αφορά τις τιμές των παραμέτρων που μεταβλήθηκαν, αυτές δεν έχουν αλλάξει πολύ. Κάτι ακόμα που πρέπει να τονιστεί είναι ότι τα km έχουν αυξηθεί ενώ τα Ks έχουν μειωθεί για τις αντίστοιχες παραμέτρους. Αυτό σημαίνει ότι και οι ρυθμοί των διεργασιών έχουν αυξηθεί. Τη μεγαλύτερη αύξηση παρουσίασε η μεταβλητή km_{su} που σχετίζεται με την δέσμευση των σακχάρων.

5.4.2 Διαγράμματα και προσαρμογή του μοντέλου hythane

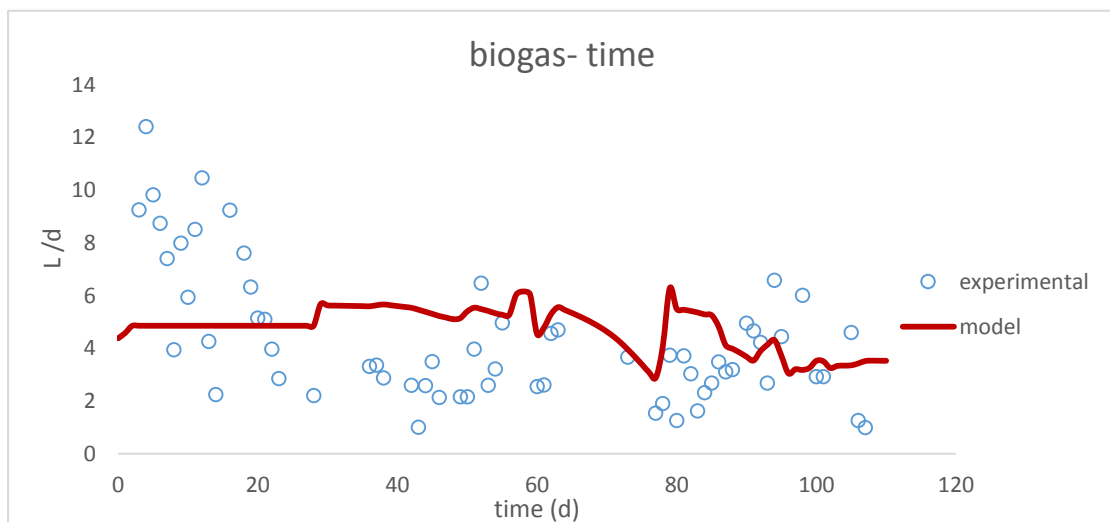


Εικόνα 40. Συγκέντρωση οξικού οξέος στον οξικογόνο αντιδραστήρα

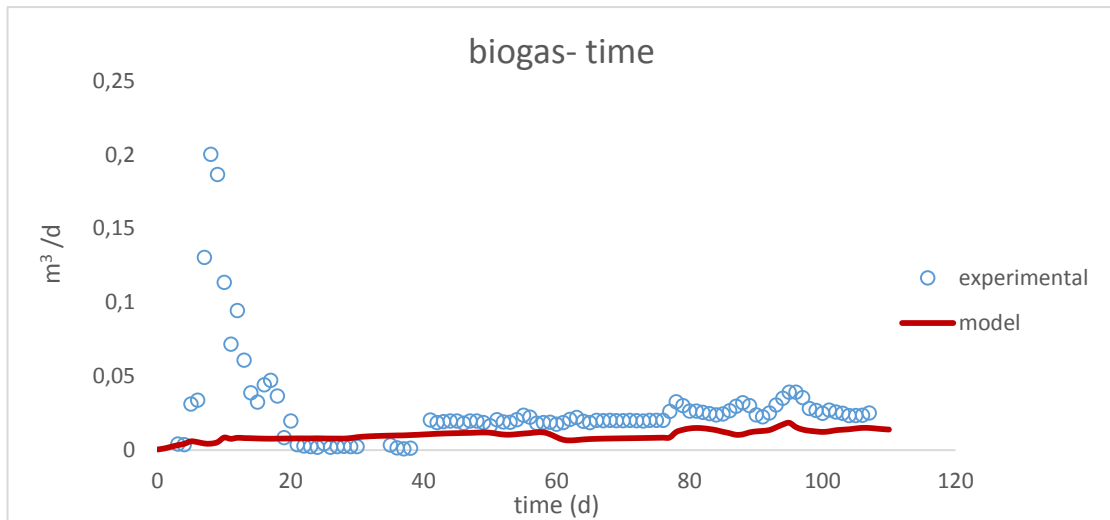


Εικόνα 41. Συγκέντρωση οξικού οξέος στον μεθανογόνο αντιδραστήρα

Το οξικό οξύ αλλάζει μόνο στον μεθανογόνο αντιδραστήρα καθώς το μοντέλο προβλέπει περίπου σταθερή συγκέντρωση μετά το πέρας των 15 ημερών. Σημαντικό είναι ότι σε αυτή την περίπτωση τα αρχικά σημεία προβλέπονται.

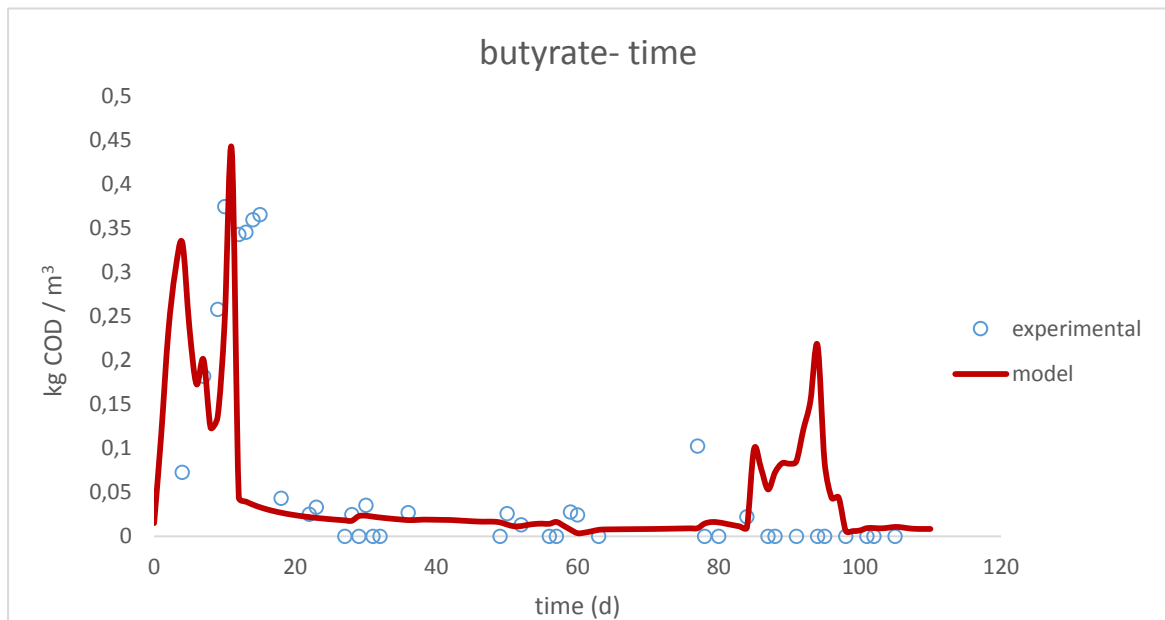


Εικόνα 42. βιοαέριο στον οξικογόνο αντιδραστήρα

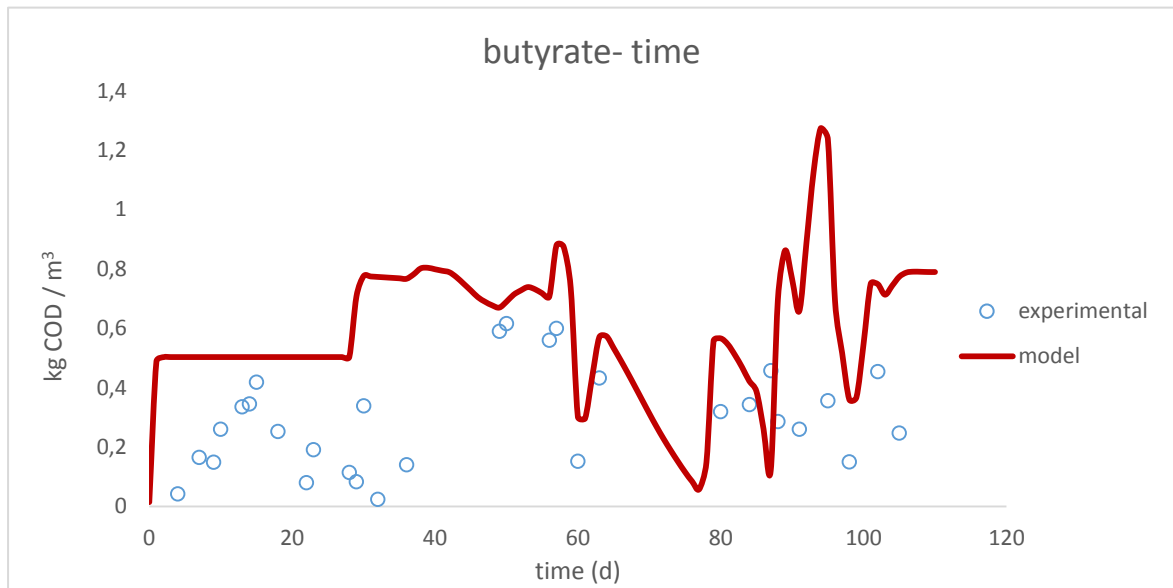


Εικόνα 43. βιαέριο στον μεθανογόνο αντιδραστήρα

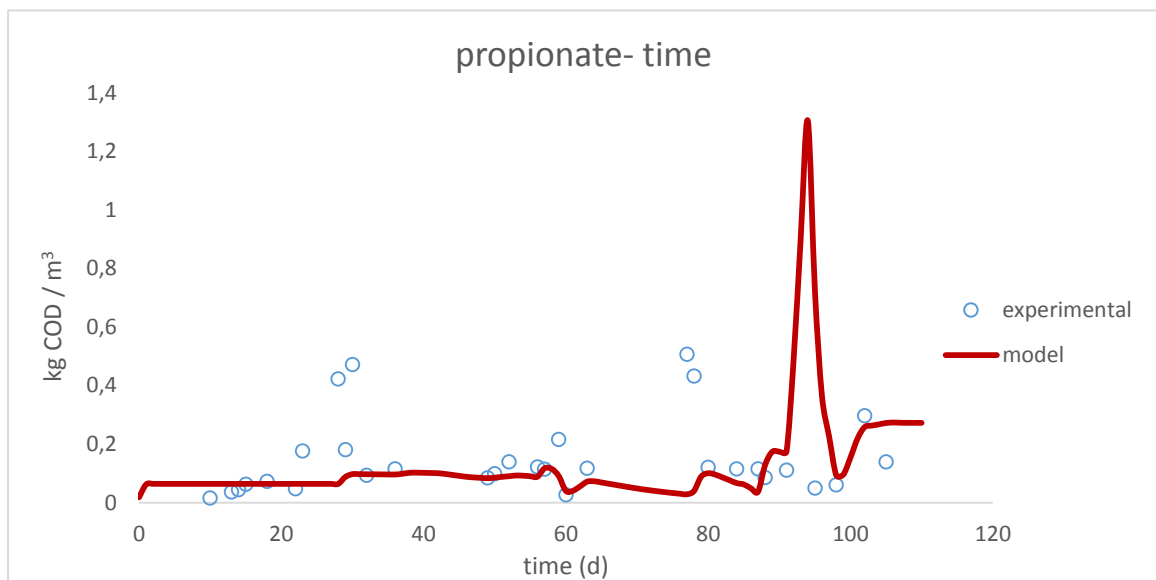
Για το βιοαέριο στον μεθανογόνο αντιδραστήρα, ενώ η γραμμή του μοντέλου δεν βρίσκεται ακριβώς πάνω στα δεδομένα όπως συνέβαινε, το μοντέλο εξακολουθεί να προβλέπει την αλλαγή του χρόνου παραμονής την 87^η ημέρα. Τα αρχικά σημεία εξακολουθούν να μην υπολογίζονται.



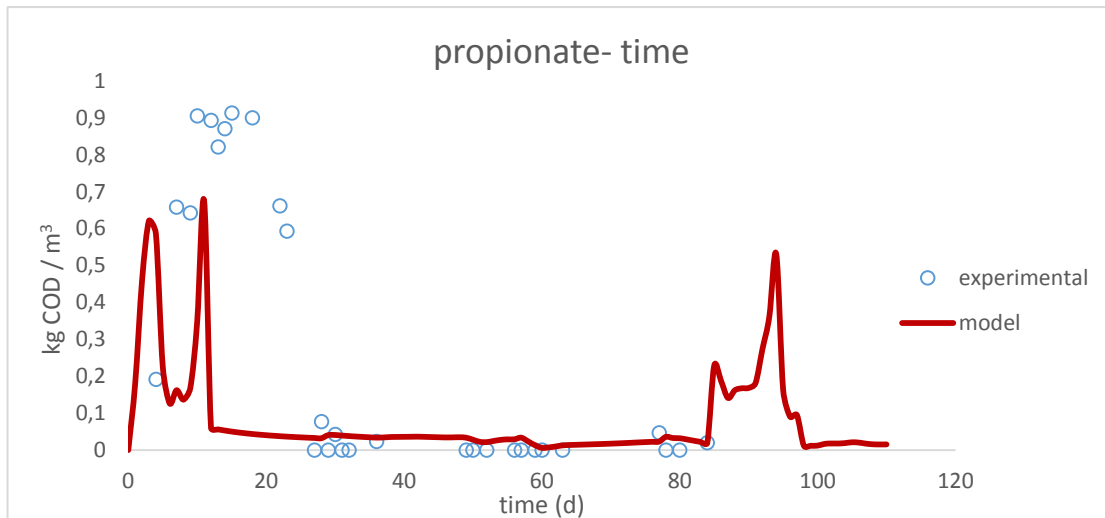
Εικόνα 44. Συγκέντρωση βουτυρικού οξέος στον μεθανογόνο αντιδραστήρα



Εικόνα 45. Συγκέντρωση βουτυρικού οξέος στον οξικογόνο αντιδραστήρα



Εικόνα 46. Συγκέντρωση προπιονικού οξέος στον οξικογόνο αντιδραστήρα



Εικόνα 47. Συγκέντρωση προπιονικού οξέος στον μεθανογόνο αντιδραστήρα

Γενικά οι πειραματικές τιμές του pH οδηγούν σε πολύ καλή προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα για τα VFAs. Το προπιονικό καθώς και το βουτυρικό οξύ στον μεθανογόνο την 87^η ημέρα παρουσιάζουν μία κορυφή που σημαίνει ότι συγκριτικά με πριν, η αλλαγή του χρόνου παραμονής επηρεάζει την προσαρμογή.

Σημείωση: όλες οι άλλες μεταβλητές δεν έχουν αλλάξει, το ίδιο και τα διαγράμματα τα οποία φαίνονται για κάθε σύστημα στις προηγούμενες παραγράφους.

6. Συμπεράσματα και προτάσεις

Σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η μοντελοποίηση του διβάθμιου συστήματος των αντιδραστήρων αναερόβιας επεξεργασίας του εργαστηρίου οργανικής και χημικής τεχνολογίας του Ε.Μ.Π.

Το σύστημα τροφοδοτείται με FORBI το οποίο έχει τεμαχιστεί και προξηρανθεί. Η μοντελοποίηση βασίστηκε στο μοντέλο ADM1 το οποίο χρησιμοποιήθηκε με κάποιες τροποποιήσεις για το σύστημα του οξικογόνου αντιδραστήρα. Αρχικά η μοντελοποίηση των δύο αντιδραστήρων έγινε ξεχωριστά για τον κάθε έναν. Πρώτα μοντελοποιήθηκε ο οξικογόνος, που λειτουργούσε σε μεσόφιλες συνθήκες. Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης που στην προκειμένη περίπτωση καλείται και dark fermentation έχει στόχο την παραγωγή υδρογόνου. Στον συγκεκριμένο αντιδραστήρα μετά τις 87 ημέρες πραγματοποιήθηκε αλλαγή του χρόνου παραμονής και συγκεκριμένα αύξηση, κάτι που επενέργησε θετικά στο σύστημα. Από την πλευρά της μοντελοποίησης οι κρίσιμες παράμετροι (pH, βιοαέριο, υδρογόνο, sCOD, VFAs) φαίνεται ότι υπολογίζονται σωστά εκτός από το σημείο αλλαγής του χρόνου παραμονής το οποίο δεν επηρεάζει όλες αυτές τις παραμέτρους. Βασικές παράμετροι επίσης ήταν οι είσοδοι όπως για παράδειγμα ο ανόργανος άνθρακας (input_S_IC_in,

input_an, input_S_IN_in) καθώς αργότερα στη σύνδεση των δύο αντιδραστήρων, θα επηδρούν και στο δεύτερο αντιδραστήρα.

Μετά ακολούθησε η μοντελοποίηση του μεθανογόνου συστήματος σαν να λειτουργεί μόνο του. Για τον συγκεκριμένο αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε το ADM1 χωρίς τροποποιήσεις με αλλαγή κάποιων μεταβλητών που αφορούν συγκεντρώσεις ειδών. Οι είσοδοι και εδώ επηρεάζουν τις τιμές στις κινητικές παραμέτρους. Συγκριτικά με τον οξικογόνο η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα είναι καλύτερη. Αυτό είναι πολύ πιθανό να οφείλεται είτε στις πειραματικές μετρήσεις είτε στις είδη υπάρχουσες τιμές των διαφόρων παραμέτρων που οδηγούν σε καλύτερη σύγκλιση.

Τέλος έγινε σύνδεση των δύο υπολογιστικών μοντέλων τα οποία αποτελούν το h₂ system σύστημα. Η μοντελοποίηση που πραγματοποιήθηκε στην περίπτωση αυτή αφορούσε μόνο το κομμάτι του μεθανογόνου αντιδραστήρα διότι πλέον ως είσοδοί του, είναι η έξοδος του οξικογόνου. Επομένως χωρίς να αλλάξει ο χρόνος παραμονής μεταβλήθηκαν οι κινητικές παράμετροι που αφορούν τη δέσμευση του οξικού, του βουτυρικού, του προπιονικού οξέος και των σακχάρων, οι τιμές των οποίων δεν είχαν μεγάλη απόκλιση από την προηγούμενη κατάσταση.

Σε μελλοντικές εργασίες επί του συγκεκριμένου θέματος θα μπορούσε να επιχειρηθεί μοντελοποίηση για θερμοφίλες συνθήκες. Επίσης αρκετοί είναι αυτοί που χρησιμοποιούν το λογισμικό matlab προκειμένου να χρησιμοποιήσουν μοντέλα όπως το ADM1 σε ένα βιολογικό σύστημα. Θα μπορούσε να γίνει μελλοντικά μετατροπή του ADM1 από την πλατφόρμα του Aquasim στην πλατφόρμα του matlab. Τέλος μια άλλη μελέτη για το σύστημα θα μπορούσε να αφορά την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα για διαφορετικές τροφοδοσίες.

7. Βιβλιογραφία

- [1] *Waste Management* Volume 56, October 2016, Pages 477-490
- [2] K. Stoeva, S. Alriksson **Influence of recycling programmes on waste separation behavior** *Waste Manag.*, 68 (2017), pp. 732-741
- [3] A. D'Amato, S. Mancinelli, M. Zoli **Complementarity vs substitutability in waste management behaviors** *Ecol. Econ.*, 123 (2016), pp. 84-94
- [4] G. Feo, C. Ferrara, V. Iannone, P. Parente **Improving the efficacy of municipal solid waste collection with a communicative approach based on easily understandable indicators** *Sci. Total Environ.*, 651 (2019), pp. 2380-2390
- [5] World Bank **Global Waste on Pace to Triple by 2100**. October 30, 2013 <http://www.worldbank.org/en/news/feature/2013/10/30/global-waste-on-pace-to-triple> (2013) Google Scholar
- [6] K. Stoeva, S. Alriksson **Influence of recycling programmes on waste separation behavior** *Waste Manag.*, 68 (2017), pp. 732-741
- [7] J. Ma, K.W. Hipel, M.L. Hanson, X. Cai, Y. Liu **An analysis of influencing factors on municipal solid waste source-separated collection behavior in Guilin, China by using the theory of planned behavior** *Sustain. Cities Soc.*, 37 (2018), pp. 336-343
- [8] J. Malinauskaitė, H. Jouhara, D. Czajczynska, P. Stanchev, E. Katsou, P. Rostkowski, R.J. Thorne, J. Colón, S. Ponsá, S. AlMansour, L. Anguilano, R. Krzyżynska, I.C. López, A. Vlasopoulos, N. Spencer **Municipal solid waste management and waste-to-energy in the context of a circular economy and energy recycling in Europe** *Energy*, 141 (2017), pp. 2013-2044
- [9] N. Pietzsch, J.D.L. Ribeiro, J.F. Medeiros **Benefits, challenges and critical factors of success for zero waste: a systematic literature review** *Waste Manag.*, 67 (2017), pp. 324-353
- [10] European Commission **Attitudes of Europeans towards waste management and resource efficiency** Report. Flash Eurobarometer, 388 (2014), p. 153
- [11] Ανδρεαδάκης Α., Πανταζίδου Μ., Σταθόπουλος Α., (2008) **Περιβαλλοντική Τεχνολογία**. Εκδόσεις Συμμετρία
- [12] <https://eclass.gunet.gr/modules/document/file.php/LABGU125/%CE%9A%CE%95%CE%A6%CE%91%CE%9B%CE%91%CE%99%CE%9F%206%20-%20%CE%92%CE%99%CE%9F%CE%9C%CE%97%CE%A7%CE%91%CE%9D%CE%99%CE%9A%CE%91%20%CE%91%CE%A0%CE%9F%CE%92%CE%9B%CE%97%CE%A4%CE%91.pdf>
- [13] **FAO Food Wastage Footprint Impacts on Natural Resources** Food and Agriculture Organisation of the United Nations - FAO (2013)
- [14] **UN Resolution Adopted by the General Assembly on 25 September 2015. Transforming Our World: the 2030 Agenda for Sustainable Development** (2015)

- [15] J. Gustavsson, C. Cederberg, U. Sonesson, R. Van Otterdijk, A. Meybeck **Global Food Losses and Food Waste** The Food and Agriculture Organization of the United Nations (2011)
- [16] EPA **Sustainable Management of Food** United States Environmental Protection Agency (2017)
- [17] A.s. Stenmarck, C. Jensen, T. Quested, G. Moates, M. Buksti, B. Cseh, S. Juul, A. Parry, A. Politano, B. Redlingshofer **Estimates of European Food Waste Levels** FUSIONS - European Commission (2016)
- [18] <https://waste4think.eu/about-waste4think>
- [19] R.C.M. Michael von Massow, **Preliminary Findings Residential Food Waste Numbers**, University of Guelph, 2011, pp. 4.
- [20] K. Venkat, **The Climate Change and Economic Impacts of Food Waste in the United States**, *International journal of food system dynamics*, 2 (2011) 431-446.
- [21] Preparation study on food waste across EU 27, European Commission, 2010, pp. 210. Thi Ngoc Bao Dung et al. / *Energy Procedia* 61 (2014) 307 – 312 311
- [22] *Waste to Energy: A case study from Thailand*, Alice Sharp, 2010.
- [23] Amanda D. Cuéllar, M.E. Webber, **Wasted Food, Wasted Energy: The Embedded Energy in Food Waste in the United States**, *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010) 6464-6469.
- [24] Xian Fang Lou, Jaya Nair, G. Ho., **Potential for energy generation from anaerobic digestion of food waste in Australia**, *Waste Management & Research*, 31 (2013) 283-294.
- [25] W. Pfeiffer, **State of the art of the disposal of the organic waste fraction and the anaerobic digestion in Germany**, *International Workshop on Kitchen Waste - Based Bioenergy*, Taichung - Taiwan, 2013.
- [26] J. Koizumi, **Japan's experience in promotion of the 3Rs**, April 2005, pp. 16.
- [27] Mairead Creedon, Dermot Cunningham, James Hogan, E. O'Leary, **Less Food Waste More Profit**, CIT press, Clean technology centre, Cork institute of technology, Bishopstown, Cork, 2010
- [28] C-Y. Lin, B. Sen, **Kitchen waste-based bioenergy: a report of the International Workshop on Kitchen Waste-Based Bioenergy**, *Biofuels*, 4(2) (2013), 155-157
- [29] F.B. De la Cruz, M.A. Barlaz **Estimation of waste component-specific landfill decay rates using laboratory-scale decomposition data** *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010), pp. 4722-4728
- [30] National Non-Food Crops Centre. **"NNFCC Renewable Fuels and Energy Factsheet: Anaerobic**
- [31] Lettinga, G. (1995), **Anaerobic digestion and wastewater treatment systems**, *Antonie van Leeuwenhoek* 67, 3-28
- [32] Lettinga G. and Hulshoff P. L. W. (1991). **UASB-process design for various types of wastewaters**. *Water Science and Technology*, 24, 87-107

- [33] Soubes, M. (1994). **Microbiologia de la digestion anaerobia**. In *Anais III Taller y Seminario Latinoamericano: tratamiento anaerobio de aguas residuales*. Montevideo, Uruguay, pp. 15-28.
- [34] H. Bouallagui, R. Ben Cheikh, L. Marouani, M. Hamdi **Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester** *Bioresource Technology*, 86 (2003), pp. 85-89
- [35] K.J. Chae, A. Jang, S.K. Yim, I.S. Kim **The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure** *Bioresource Technology*, 99 (2008), pp. 1-6
- [36] F.E. Mosey, X.A. Fernandes **Patterns of hydrogen in biogas from the anaerobic-digestion of milk-sugars** *Water Science and Technology*, 21 (1989), pp. 187-196
- [37] M. Sandberg, B.K. Ahring **Anaerobic treatment of fish-meal process waste-water in a UASB reactor at high pH** *Applied Microbiology and Biotechnology*, 36 (1992), pp. 800-804
- [38] I. Siegert, C. Banks **The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors** *Process Biochemistry*, 40 (2005), pp. 3412-3418
- [39] B.K. Ahring, M. Sandberg, I. Angelidaki **Volatile fatty-acids as indicators of process imbalance in anaerobic digesters** *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43 (1995), pp. 559-565
- [40] Moniruzzaman M. Akhand, M. Blancas Abraham **Optimization of NMMO pre-treatment of straw for enhanced biogas production** *Antonie Van Leeuwenhoek*, 102 (4) (2012), pp. 719-734
- [41] C. Rodriguez, A. Alaswad, Z. El-Hassan, A.G. Olabi **Improvement of methane production from *P. canaliculata* through mechanical pretreatment** *Renew Energ*, 119 (2018), pp. 73-78
- [42] K. Izumi, Y.K. Okishio, N. Nagao, C. Niwa, S. Yamamoto, T. Toda **Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste** *Int Biodeter Biodegr*, 64 (7) (2010), pp. 601-608
- [43] Metcalf and Eddy (1991) **Wastewater Engineering: Treatment Disposal and Reuse, 3rd edition**, Metcalf and Eddy Inc. 1334 p.
- [44] Van Lier, J.B., Rebac, S. and Lettinga G. (1997) **High rate anaerobic wastewater treatment under psychrophilic and thermophilic conditions**. *Water Sci. Technol.*, 35, 199-206.
- [45] Van Lier, J.B., Rebac, S. and Huibers, F. (2002) **Anaerobic (pre-) treatment for the decentralized reclamation of domestic wastewater, stimulating agricultural reuse**. In *Proceedings VII Latin American Workshop and Symposium of Anaerobic Digestion*, Merida, Yucatan, Mexico pp. 534-541
- [46] Stronach S.M., Rudd, T. and Lester J.N. (1986) **Anaerobic Digestion Processes in Industrial Wastewater Treatment**, Springer-Verlag, Berlin
- [47] A. Bachmann, V.L. Beard, P.L. McCarty **Comparison of fixed-film reactors with a modified sludge blanket reactor** *Proceedings of the First International Conference on Fixed-Film Biological Processes, II* (1982), pp. 1192-1211
- [48] I.V. Skiadas, G. Lyberatos **The periodic anaerobic baffled reactor** *Wat. Sci. Technol.*, 38 (89) (1998), pp. 401-408

- [49] Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W., Siegrist, H., Vavilin, V., 2002. **Anaerobic Digestion Model No.1. (ADM1)**. IWA Publishing, London. IWA Scientific and Technical Report No. 1.
- [50] Maria Alexandropoulou, Georgia Antonopoulou, Gerasimos Lyberatos **A novel approach of modeling continuous dark hydrogen fermentation**, 13 October 2017
- [51] M. Eddy **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse** (third ed.), Mc-Graw-Hill, Singapore (1991)
- [52] Q. Yuan, R. Sparling, J.A. Oleszkiewicz **VFA generation from waste activated sludge: effect of temperature and mixing** *Chemosphere*, 82 (4) (2011), pp. 603-607
- [53] W. Jie, Y. Peng, N. Ren, B. Li **Volatile fatty acids (VFAs) accumulation and microbial community structure of excess sludge (ES) at different pHs** *Bioresour. Technol.*, 152 (2014), pp. 124-129
- [54] S. Bengtsson, J. Hallquist, A. Werker, T. Welander **Acidogenic fermentation of industrial wastewaters: effects of chemostat retention time and pH on volatile fatty acids production** *Biochem. Eng. J.*, 40 (3) (2008), pp. 492-499
- [55] S.J. Lim, B.J. Kim, C.M. Jeong, J.D. Choi, Y.H. Ahn, H.N. Chang **Anaerobic organic acid production of food waste in once-a-day feeding and drawing-off bioreactor** *Bioresour. Technol.*, 99 (16) (2008), pp. 7866-
- [56] G. Kumar, P. Bakonyi, S. Periyasamy, S.H. Kim, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó **Lignocellulose biohydrogen: practical challenges and recent progress** *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 44 (2015), pp. 728-737
- [57] J. Zhong, D.K. Stevens, C.L. Hansen **Optimization of anaerobic hydrogen and methane production from dairy processing waste using a two-stage digestion in induced bed reactors (IBR)** *Int. J. Hydrogen Energy*, 40 (45) (2015), pp. 15470-15476
- [58] J. Wang, W. Wan **Combined effects of temperature and pH on biohydrogen production by anaerobic digested sludge** *Biomass Bioenergy*, 35 (9) (2011), pp. 3896-3901
- [59] M.A. Romero Aguilar, L.A. Fdez-Güelfo, C.J. Álvarez-Gallego, L.I. Romero García **Effect of HRT on hydrogen production and organic matter solubilization in acidogenic anaerobic digestion of OFMSW** *Chem. Eng. J.*, 219 (2013), pp. 443-449
- [60] S. Zhang, Y. Lee, T.H. Kim, S.J. Hwang **Effects of OLRs and HRTs on hydrogen production from high salinity substrate by halophilic hydrogen producing bacterium (HHPB)** *Bioresour. Technol.*, 141 (2013), pp. 227-232
- [61] Rittman, B.E. and McCarty, P.L., 2001. **Environmental Biotechnology: Principles and Applications**. McGraw-Hill.

