



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ- ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»**

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΙΛΥΟΣ

Νικόλαος Ι. Παπαδόπουλος

Αθήνα, Οκτώβριος 2011

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»**

Επιβλέπων: Λέκτορας Κ. Νουτσόπουλος



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ- ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΙΛΥΟΣ

Νικόλαος Ι. Παπαδόπουλος

Αθήνα, Οκτώβριος 2011

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»

Επιβλέπων: Λέκτορας Κ. Νουτσόπουλος

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια των σπουδών μου στο Διατμηματικό – Διεπιστημονικό Πρόγραμμα Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων» του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου και αφορά στη μαθηματική προσομοίωση της αναερόβιας χώνευσης της λάσπης από Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) με βάση το μαθηματικό μοντέλο Anaerobic Digestion Model (ADM1).

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου ADM1 στις σταθερές των παραμέτρων των χρησιμοποιούμενων μαθηματικών εξισώσεων, η επέκταση του μοντέλου για την ενσωμάτωση του μηχανισμού της αναχαιτίσης λόγω λιπαρών οξέων και η συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου σε μονοβάθμια και διβάθμια συστήματα.

Ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κώστα Νουτσόπουλο, για την ανάθεση του θέματος, το συνεχές ενδιαφέρον του, την ειδική βιβλιογραφία που μου υπέδειξε και τις χρήσιμες παρατηρήσεις του.

Ν. Ι Παπαδόπουλος

I. ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

I. ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	i
II. ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iii
III. EXTENDED SUMMARY	v
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή	1
1.1 Γενικά.....	1
1.2 Σκοπός.....	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Αναερόβια χώνευση λάσπης.....	4
2.1 Διεργασίες.....	4
2.1.1 Στάδιο 1: Υδρόλυση	5
2.1.2 Στάδιο 2: Οξεογένεση- Οξικογένεση.....	6
2.1.3 Στάδιο 3: Μεθανογένεση	7
2.2 Λειτουργικές συνθήκες αναερόβιας χώνευσης λάσπης	8
2.2.1 Έναρξη της εγκατάστασης.....	8
2.2.2 Βελτιστοποίηση τροφοδοσία λάσπης	10
2.2.3 Χρόνος Παραμονής HRT και SRT	10
2.2.4 Αλκαλικότητα και PH.....	11
2.2.5 Θερμοκρασία	17
2.3 Βαρέα Μέταλλα, ιχνοστοιχεία, θρεπτικά συστατικά.....	20
2.3.1 Θρεπτικά συστατικά	20
2.3.2 Ιχνοστοιχεία και βαρέα μέταλλα	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μοντέλα αναερόβιας χώνευσης	26
3.1 Εισαγωγή	26
3.2 Βασικές Αρχές μοντελων αναερόβιας χώνευσης.....	26
3.3. Μοντέλα απλού χαρακτηρισμού υποστρώματος.....	28
3.3.1 Μοντέλα υδρόλυσης	28
3.3.2 Μοντέλο Eastman και Ferguson	28
3.3.2.1 Μεταβολικά μονοπάτια	28
3.3.2.2 Κινητικές παράμετροι.....	30
3.3.3 Μοντέλο Pavlostathis and Gosset.....	31
3.3.3.1 Μεταβολικά μονοπάτια	33
3.3.3.2 Κινητικές παράμετροι.....	35
3.4. Μοντέλα μέτριου χαρακτηρισμού υποστρώματος	37
3.4.1 Shimizu <i>et al.</i> Model.....	37
3.4.1.1 Μεταβολικά μονοπάτια	38
3.4.1.2 Κινητικές παράμετροι.....	39
3.5. Μοντέλα συνθετου χαρακτηρισμού υποστρώματος.....	42
3.5.1 Μοντέλο Angelidaki <i>et al.</i>	43
3.5.1.1 Μεταβολικά μονοπάτια	43
3.5.1.1 Κινητικές παράμετροι.....	45
3.5.2 Μοντέλο Siegrist <i>et al.</i>	49
3.5.2.1 Μεταβολικά μονοπάτια	49
3.5.2.1 Κινητικές παράμετροι.....	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Περιγραφή μοντέλου αναερόβιας χώνευσης ADM1	58
4.1 Μεταβολικά μονοπάτια	59

4.2 Κινητικές παράμετροι.....	61
4.3 Περιορισμοί του μοντέλου ADM1 και πεδίο βέλτιστης εφαρμογής του	72
4.4 Εφαρμογές μοντέλου ADM1	73
4.5 Τροποποιημένο μοντέλο ADM1.....	74
4.6 Εφαρμογή μοντέλου σε αντιδραστήρα CSTR	78
4.6.1 Υγρή φάση.....	78
4.6.2 Αέρια φάση.....	80
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Εφαρμογές	82
5.1 Ανάλυση Ευαισθησίας.....	82
5.1.1 Ανάλυση ευαισθησίας μοντέλου ADM1	85
5.1.1.1 Επίδραση σταθεράς διάσπασης σωματιδιακού κλάσματος kdis	85
5.1.1.2 Επίδραση σταθεράς υδρόλυσης υδρογονανθράκων khyd_ch	89
5.1.1.3 Επίδραση σταθεράς υδρόλυσης πρωτεϊνών khyd_pr	92
5.1.1.4 Επίδραση σταθεράς υδρόλυσης λιπιδίων khyd_li.....	95
5.1.1.5 Επίδραση του μέγιστου ειδικού ρυθμού κατανάλωσης των λιπαρών οξέων kmfa	97
5.1.1.6 Επίδραση του μέγιστου ειδικού ρυθμού κατανάλωσης του οξικού οξέους kmac.....	100
5.1.1.7 Επίδραση του μέγιστου ειδικού ρυθμού κατανάλωσης του υδρογόνου kmh2.....	102
5.1.1.8 Επίδραση των σταθεράς ημικορεσμού κατανάλωσης του οξικού οξέους ksac	106
5.1.1.8 Επίδραση του PH.....	109
5.1.2 Ανάλυση ευαισθησίας του κλάσματος των λιπιδίων στην σύνθεση της λάσπης fli,xc.	113
5.1.3 Ανάλυση ευαισθησίας τροποποιημένου μοντέλου ADM1.....	121
5.2 Εφαρμογές.....	127
5.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση του χωνευτή.....	127
5.2.2 Επίδραση της φόρτισης σε μεσοφιλικό χωνευτή 15 ημερών	128
5.2.3 Επίδραση της σύνθεσης για μεσοφιλικό χωνευτή 15 ημερών.....	129
5.2.4 Επίδραση του κλάσματος των λιπιδίων και της φόρτισης σε χωνευτή 15 ημερών.....	131
5.2.5 Επίδραση των διβάθμιων συστημάτων στην απόδοση του χωνευτή.....	137
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Συμπεράσματα	142
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Βιβλιογραφία	150
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Παράρτημα υπολογισμών.....	162

II. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αναερόβια επεξεργασία χρησιμοποιείται αποτελεσματικά για παραπάνω από ένα αιώνα για την σταθεροποίηση της λάσπης από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Κύριος σκοπός της αναερόβιας χώνευσης είναι η αποδόμηση και καταστροφή των οργανικών ενώσεων με ταυτόχρονη σταθεροποίηση της παραγόμενης λάσπης και η μείωση του μικροβιακού φορτίου. Οι διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης και παραγωγής μεθανίου γίνονται σε τρία βασικά στάδια. Αυτά τα στάδια είναι υδρόλυση, η οξεογένεση-Οξικογένεση και η μεθανογένεση. Στο κεφάλαιο 1, περιγράφονται συνοπτικά οι εφαρμογές και οι περιορισμοί της αναερόβιας χώνευσης, ενώ τα στάδια της αναερόβιας χώνευσης, καθώς και οι κυριότερες παράμετροι και περιορισμοί της χώνευσης περιγράφονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 2.

Προκειμένου να προσομοιωθούν οι παραπάνω διεργασίες, έχουν αναπτυχθεί πλήθος μαθηματικών μοντέλων. Στο κεφάλαιο 3 της παρούσας εργασίας κατηγοριοποιούνται τα κυριότερα μοντέλα που είναι διαθέσιμα στη διεθνή βιβλιογραφία ανάλογα με το βαθμό χαρακτηρισμού των υποστρωμάτων και την πολυπλοκότητα τους. Από τα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί έως σήμερα, το μοντέλο ADM1 προσομοιώνει αποτελεσματικά ένα μεγάλο εύρος των διεργασιών της αναερόβιας χώνευσης της λάσπης, ενώ ταυτόχρονα είναι ένα μοντέλο γενικό και απλό στη χρήση. Μάλιστα το ADM1 χρησιμοποιείται για την προσομοίωση της αναερόβιας χώνευσης και άλλων οργανικών αποβλήτων, εκτός της λάσπης, όπως βιομηχανικά απόβλητα και στερεά οργανικά απόβλητα. Σχετική βιβλιογραφία για τις εφαρμογές του μοντέλου παρατίθεται στο κεφάλαιο 7 της παρούσας εργασίας. Οι εξισώσεις του μοντέλου ADM1, καθώς και οι περιορισμοί των χρήσεων του δίνονται στο κεφάλαιο 4. Στο κεφάλαιο 4 περιγράφεται επίσης ο μηχανισμός αναχαίτισης λόγω αυξημένων LCFA που ενσωματώνεται στο μοντέλο ADM1, προκειμένου να μπορεί να περιγράψει αποτελεσματικότερα την αναχαίτιση της χώνευσης λόγω

LCFA. Στο κεφάλαιο 5 διερευνάται η επίδραση των κυριότερων σταθερών του μοντέλου στις τιμές των παραμέτρων και εξετάζεται πλήθος εφαρμογών. Στο κεφάλαιο 6 περιγράφονται τα συμπεράσματα της ανάλυσης ευαισθησίας και των εφαρμογών, ενώ στο κεφάλαιο 7 παρατίθεται η χρησιμοποιούμενη βιβλιογραφία.

Το μοντέλο ADM1 περιγράφει αποτελεσματικά τις διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης, όπως έχει επανειλημμένως επιβεβαιωθεί με αναλυτικές πειραματικές μετρήσεις. Εντούτοις, λόγω της γενικευμένης μορφής του, δεν συμπεριλαμβάνει σημαντικό αριθμό διεργασιών και μηχανισμών, που επηρεάζουν υπό συνθήκες καθοριστικά τις διεργασίες της χώνευσης. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επεκτάθηκε το μοντέλο ADM1 με χρήση του μηχανισμού αναχαίτισης των Angelidaki *et al.*, (1999), και διερευνήθηκε η τιμή της σταθεράς αναχαίτισης $k_i,_{LCFA}$. Με βάση τα αποτελέσματα των υπολογισμών φαίνεται πως η τιμή της σταθεράς η οποία προσομοιώνει αποτελεσματικότερα το μηχανισμό της αναχαίτισης για τη δεδομένη σύνθεση της λάσπης είναι τα $1,5\text{Kg}/\text{m}^3$. Από την ανάλυση ευαισθησίας προκύπτει το συμπέρασμα ότι η διεργασία της διάσπασης του σωματιδιακού κλάσματος είναι το βραδύτερο στάδιο της χώνευσης, η οποία και επηρεάζει καθοριστικά την απόδοση του χωνευτή, ενώ εξίσου σημαντική επίδραση έχει και η σύνθεση της λάσπης με την αύξηση του κλάσματος των πρωτεϊνών. Από τις εφαρμογές του μοντέλου, προκύπτει ότι με την αύξηση του χρόνου παραμονής και της θερμοκρασίας αυξάνεται η απόδοση του χωνευτή. Όσον αφορά στη φόρτιση, παρατηρείται μέγιστη απόδοση στα $5\text{kgTCOD}/\text{m}^3\text{d}$. Τέλος το διβάθμιο θερμοφιλικό/μεσοφιλικό σύστημα χώνευσης φαίνεται πως έχει καλύτερη απόδοση σε σχέση με το μεσοφιλικό διβάθμιο και το μεσοφιλικό μονοβάθμιο.

Αδυναμίες του μοντέλου στην προσομοίωση της αναερόβιας χώνευσης της λάσπης σε σχέση με τα πειραματικά αποτελέσματα του εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας εντοπίστηκαν κατά κύριο λόγο στην επίδραση του PH και στη συμπεριφορά των λιπιδίων.

III. EXTENDED SUMMARY

Anaerobic treatment is effectively used for over a century for sludge stabilization. The main purpose of anaerobic digestion is the degradation and destruction of organic compounds, the stabilization of the sludge and the reduction of the microbial load. The process of anaerobic digestion and methane production includes three basic steps. These steps are hydrolysis, acidogenesis- acetogenesis and methanogenesis. In Chapter 1, is described the applications and the limitations of anaerobic digestion.

The anaerobic processes and the main parameters of digestion and limitations is described in detail in Chapter 2. In the hydrolysis stage, the complex insoluble compounds such as particulate and colloidal wastes undergo hydrolysis. In the acid-forming stage, soluble compounds produced through hydrolysis or discharged to the digester are degraded by a large diversity of facultative anaerobes and anaerobes through many fermentative processes. The degradation of these compounds results in the production of carbon dioxide, hydrogen gas, alcohols, organic acids, some organic-nitrogen compounds, and some organic-sulfur compounds. The most important of the acids is acetate. In the methanogenic stage, methane is formed mostly from acetate and carbon dioxide and hydrogen gas. Methane is also formed from some organic compounds other than acetate. Therefore, all other fermentative products must be converted to compounds that can be used directly or indirectly by methane-forming bacteria. Acids, alcohols, and organic-nitrogen compounds that are not degraded by methane-forming bacteria accumulate in the digester supernatant.

Several mathematical models have been developed to simulate the above anaerobic processes. In Chapter 3 of this paper is described most of them.

Depending on the substrate characterization and its complexity, the models can be divided in three categories: Simple, Intermediate and Advanced substrate characterization models.

In the first category, three are the most known models:

- Hydrolysis Limiting Step Models
- Eastman and Ferguson Model
- Pavlostathis and Gosset Model

In the intermediate substrate characterization models, the most known model is Shimizu *et al.* Model and in the last category:

- Angelidaki *et al.* Model
- Siegrist *et al.* Model
- ADM1 Model

Since its development in 2002 and up to now, the model ADM1, which is characterized as advanced characterization model, is the most used model in the last decade, because of its efficiency in simulating the anaerobic processes, its general use and its simplicity. Indeed, the ADM1 has been used to simulate the anaerobic digestion of organic and other organic wastes, industrial wastes and solid organic wastes, apart from sludge of wastewater treatment systems.

In Chapter 4, are given the main equations of the model ADM1, and its limitation. It includes, as a first step, the disintegration of solid complexes (non biological step) into carbohydrates, lipids, proteins and inert material (soluble and particulate inert). The second step is the hydrolysis process of the disintegration products under an enzymatic action to produce sugars, amino acids and long chain fatty acids (LCFA), successively. Then, amino acids and sugars are fermented to produce VFA, hydrogen and carbon dioxide (acidogenesis). Then LCFA, propionic acid, butyric acid and valeric acid are anaerobically oxidized into acetate, carbon dioxide and hydrogen

(acetogenesis). Finally, methane can be produced through two paths: the first one is based on acetate whereas the second one is through the reduction of carbon dioxide by molecular hydrogen. The organic species and molecular hydrogen, in this model, are expressed as chemical oxygen demand (COD), whereas inorganic nitrogen and inorganic carbon species are expressed through their molecular concentrations. Extensions and modifications were brought to ADM1 to enlarge its prediction capabilities by, taking into account other factors such as, for instance, the sulfato-reductors or the degradation of certain substrates and the LCFA Inhibition

In Chapter 5 is investigated the sensitivity of ADM1 to the suggested variability of its constants according to D.J Batstone *et al.*, (2002). Chapter 6 is given the conclusions from the sensitivity analysis and some characteristic applications, while in Chapter 7 is presented the used references.

The ADM1 model effectively describes the processes of anaerobic digestion as repeatedly confirmed with detailed experimental measurements. However, due to its generalized form, it doesn't include a significant number of processes and mechanisms, such as LCFA Inhibition.

Main subject of this work was to extend ADM1 using the inhibition mechanism that is described in Angelidaki *et al.* model and showed in the following table and find out which value of the constant $k_{i,LCFA}$, fits better to experimental data, while the following figure illustrates the inhibition mechanism of LCFA to the methane production according to the constant $k_{i,LCFA}$.

Table-1: LCFA Inhibition terms of ADM1 according to Angelidaki *et al.*

Equation	Inhibitor	Inhibition type	Inhibition process
$I_{LCFA} = \left(\frac{K_{i,LCFA}}{K_{i,LCFA} + [LCFA]} \right)$	LCFA	Non competitive	Lipolytic step, acidogenesis, VFA acetogenic step,

			acetoclastic methanogenic step
$I^*_{LCFA} = \left(1 + \frac{K_{S,LCFA}}{[LCFA]} + \frac{[LCFA]}{K_{i,LCFA}} \right)^{-1}$	LCFA	Haldane	LCFA acetogenic step

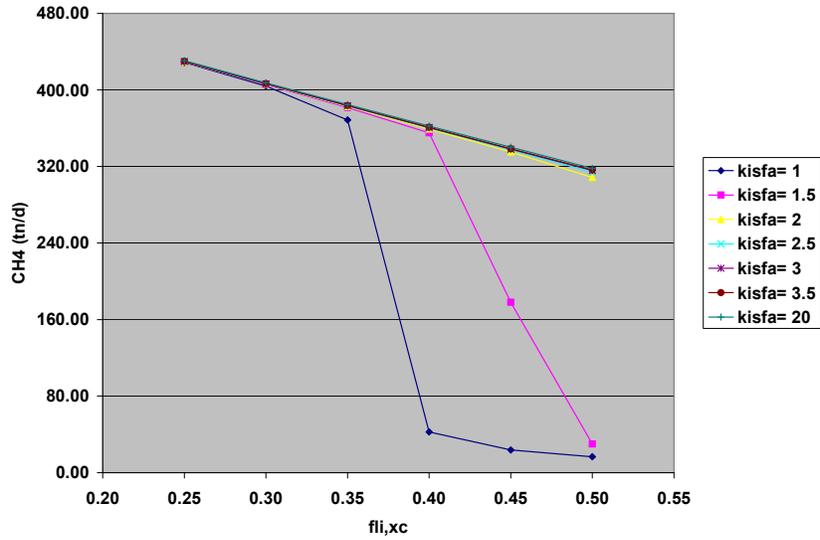


Figure-1: LCFA Inhibition to methane production in mesophilic conditions and HRT=15d

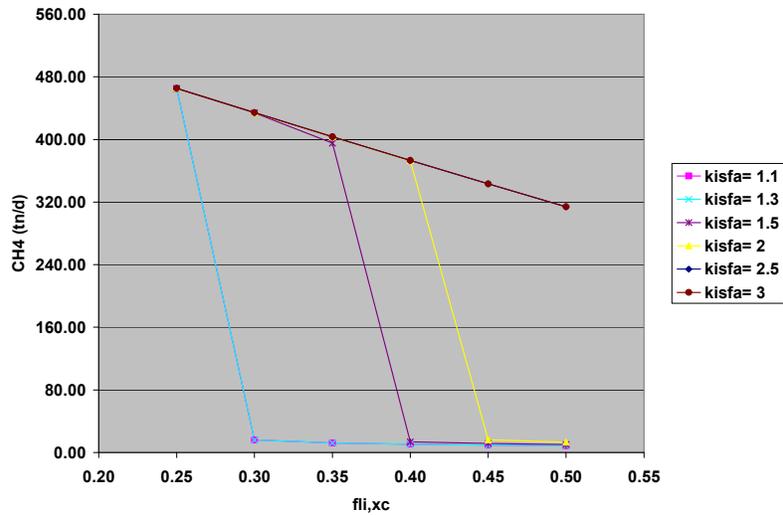


Figure-1: LCFA Inhibition to methane production in thermophilic conditions and HRT=15d

Based on the results of the calculations, it is apparent that the value of $k_{i,LCFA}$ that fits better to the experimental data the LCFA inhibition for typical composition of sludge is 1,5 Kg/m³. From the sensitivity analysis, it was concluded that the disintegration of solid complexes (non biological step) into carbohydrates, lipids, proteins and inert material (soluble and particulate inert) is the limiting step of anaerobic digestion, while of equally important is the fraction of proteins in the solid complex.

Moreover, according to the results of the model, it is obvious that the efficiency of the digester is strongly depended on the Hydraulic Residence Time (HRT) of the digester and the Temperature. Increasing the HRT or the Temperature of the digester from 35°C to 55°C, improves the methane production, as showing in figure 3.

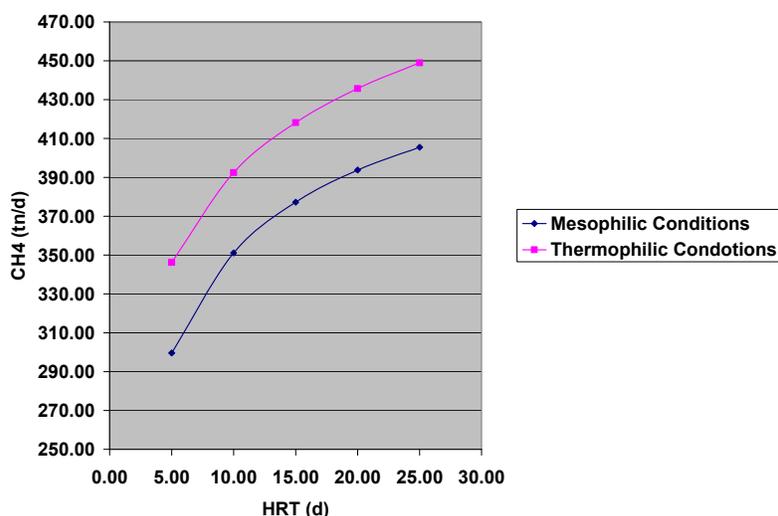


Figure-3: Methane production to HRT and Temperature

Regarding to the organic load in the input of the digester, it is observed that maximum methane production is observed at 5 kgTCOD/m³d, as showing in figure 4.

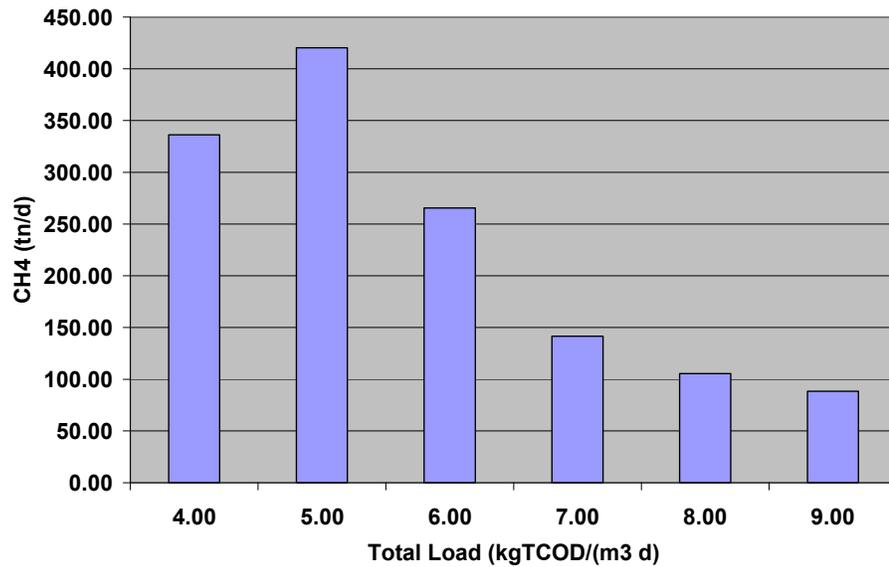


Figure 4: Methane production to total load input

Finally examining the efficiency of the digester between two reactors in series and one reactor, it seems that the thermophilic/mesophilic system is more efficient compared to the mesophilic system and the mesophilic/mesophilic system.

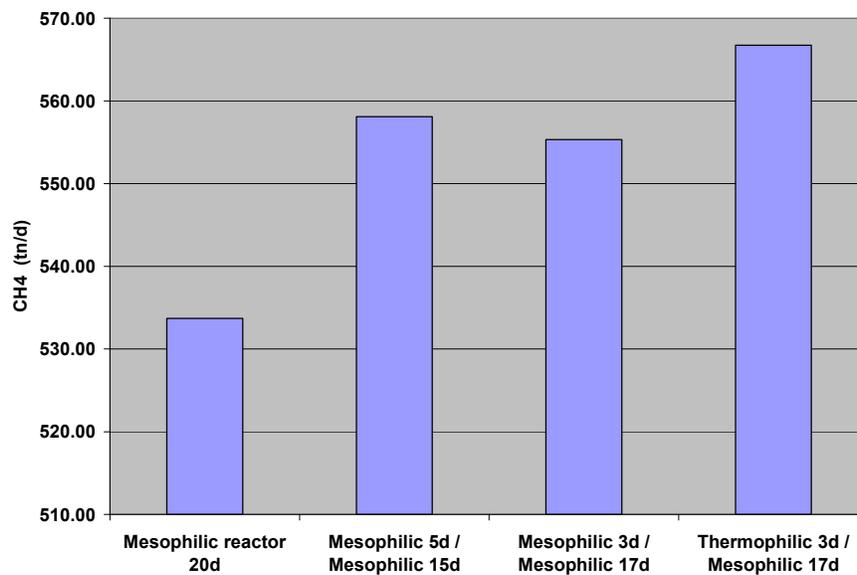


Figure 5: Methane production to type of reactor

The ADM1 showed acceptable simulating results, regarding to the number of parameters involved and processes considered. However, it is important to note that according to the findings of this study that the ADM1 model is relatively limited in simulating complex processes such as anaerobic digestion. In fact it cannot reproduce the intimate variations of the different parameters, but an average trend is exhibited. This can be explained, according to the literature, by the fact that all the kinetic parameters were not obtained via analyses but extracted from literature.

In conclusion ADM1 can, therefore, be used as a managing tool of anaerobic digestion, but it is limited in simulating the anaerobic digestion of sludge compared with the experimental data.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η αναερόβια επεξεργασία χρησιμοποιείται αποτελεσματικά για παραπάνω από ένα αιώνα για την σταθεροποίηση της λάσπης από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Ο κύριος σκοπός της αναερόβιας χώνευσης είναι η αποδόμηση και καταστροφή των οργανικών ενώσεων με ταυτόχρονη σταθεροποίηση της παραγόμενης λάσπης και η μείωση του μικροβιακού φορτίου. Η διαδικασία βασίζεται στον βιοχημικό μετασχηματισμό των βιολογικά αποδομήσιμων οργανικών συστατικών σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα απουσία οξυγόνου. Για τη διενέργεια αυτού του βιολογικού μετασχηματισμού λαμβάνει χώρα συνεργιστικά ένας μεγάλος αριθμός προαιρετικά αναερόβιων και αυστηρά αναερόβιων βακτηρίων. Οι χημικές και βιολογικές αναερόβιες διεργασίες είναι πιο πολύπλοκες από τις αερόβιες διεργασίες και η διεργασία είναι πιο ευαίσθητη σε τοξικές ενώσεις και άλλες λειτουργικές παραμέτρους. Σε αυτό οφείλεται και η περιορισμένη χρήση της αναερόβιας χώνευσης στη επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων, όπου η πιθανή παρουσία τοξικών ενώσεων, καθώς και η ελλιπής εκπαίδευση του προσωπικού που χρησιμοποιούν τα συστήματα αυτά, καθιστούν τα αναερόβια συστήματα αναποτελεσματικά και τελικά μη εφαρμόσιμα.

Στην περίπτωση της βιολογικής επεξεργασίας της λάσπης, η αναερόβια διεργασία έχει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με την αερόβια επεξεργασία. Το κύριο πλεονέκτημα της αναερόβιας διεργασίας είναι η παραγωγή βιοαερίου, μια πηγή ενέργειας, όπου υπό συνθήκες μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών του συστήματος επεξεργασίας. Επιπλέον, ανάλογα με τη βιοχημική διεργασία που ακολουθείται (αναερόβια και αερόβια επεξεργασία) μεταβάλλεται σημαντικά και το βιολογικό στερεό υπόλειμμα που παράγεται από το βιολογικά αποδομήσιμο κλάσμα: Στις αναερόβιες διεργασίες, μόλις το 5-15%

των βιοαποδομήσιμων στερεών μετατρέπεται σε βιομάζα, ενώ στις αερόβιες συνθήκες περισσότερο από το 50% του οργανικού φορτίου μετατρέπεται σε βιομάζα, οδηγώντας σε σημαντική αύξηση του κόστους διάθεσης της παραγόμενης χωνευμένης λάσπης.

Τέλος, στην αερόβια επεξεργασία, η ενεργή βιομάζα απαιτεί την παρουσία σημαντικών ποσοτήτων αζώτου και φωσφόρου για την σύνθεση νέων μ/ο, που δεν είναι πάντα διαθέσιμη στα υγρά απόβλητα και ακολούθως στη λάσπη. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω πλεονεκτήματα της αναερόβιας χώνευσης, η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται εκτενώς για την σταθεροποίηση της πρωτοβάθμιας, δευτεροβάθμιας και μικτής λάσπης που προέρχεται από τα συστήματα ενεργούς ιλύος, για βιοφίλτρα και για βιομηχανική λάσπη.

Εντούτοις, στη λειτουργία των αναερόβιων χωνευτών παρουσιάζονται σημαντικά προβλήματα που οφείλονται κατά κύριο λόγο στους πολύπλοκους βιολογικούς μετασχηματισμούς και στα λειτουργικά χαρακτηριστικά των υδρολυτικών, οξεογενών, οξικογενών και μεθανογενών βακτηρίων οδηγώντας πολλές φορές σε αστοχία των χωνευτών. (Tomei *et al.*,2009)

1.2 ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι:

- η προσομοίωση των αναερόβιων διεργασιών της χώνευσης της λάσπης από τους βιολογικούς καθαρισμούς με χρήση του μοντέλου ADM1 της IWA,
- η διερεύνηση των επιπτώσεων στις διεργασίες της χώνευσης από τη μεταβολή των κινητικών παραμέτρων της λάσπης σε μεσοφιλικό και θερμοφιλικό χωνευτή για διάφορους υδραυλικούς χρόνους παραμονής από 5 έως 25 ημέρες
- η επέκταση του μοντέλου ADM1, έτσι να ενσωματωθεί ο μηχανισμός της αναχαίτισης των διεργασιών λόγω υψηλών συγκεντρώσεων λιπαρών οξέων και η διερεύνηση της σταθεράς αναχαίτισης σε τυπική σύνθεση λάσπης και τέλος

- η διερεύνηση της απόδοσης του συστήματος χώνευσης για διάφορους τύπους διβάθμιων χωνευτών σε σχέση με τα μονοβάθμια συστήματα χώνευσης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ ΛΑΣΠΗΣ

2.1 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Οι διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης και παραγωγής μεθανίου γίνονται σε τρία βασικά στάδια, όπως αυτά περιγράφονται στο παρακάτω σχήμα 2.1-1. Αυτά τα στάδια είναι υδρόλυση, η οξεογένεση-Οξικογένεση και η μεθανογένεση.

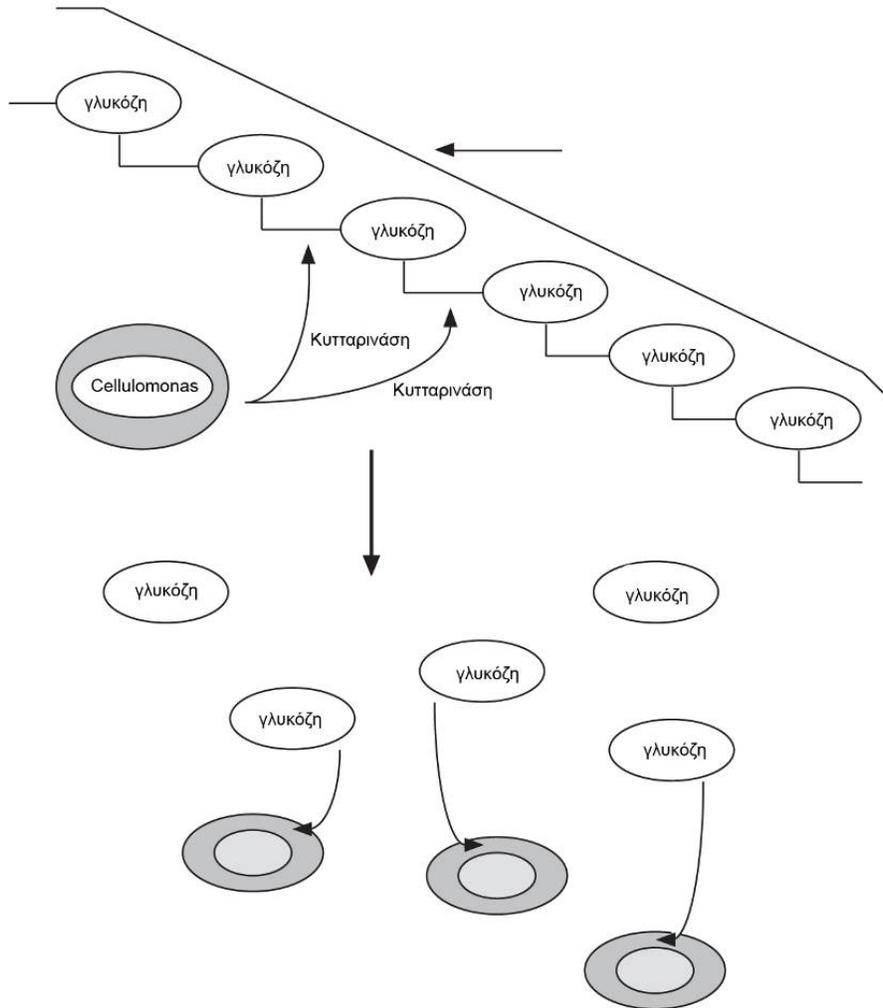
Κατά τη φάση της υδρόλυσης τα αδιάλυτα πολυμερή των υδρογονανθράκων (σάκχαρα) των λιπαρών οξέων (λιπίδια) και αμινοξέων (πρωτεΐνες) διασπώνται με υδρολυτικά βακτήρια στα απλά μονομερή τους. Τα μονομερή στην συνέχεια, τα οποία είναι διαλυτά και εύκολα βιοαποδομήσιμα από τα οξεογενή βακτήρια μετασχηματίζονται μέσω του σταδίου της οξεογένεσης σε οργανικά οξέα και αλκοόλες, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Στη συνέχεια τα οργανικά οξέα και οι αλκοόλες χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα από τα οξικογενή βακτήρια για το σχηματισμό του οξικού οξέος. Τέλος κατά τη φάση της μεθανογένεσης, τα οξικοτροφικά βακτήρια μετατρέπουν το οξικό οξύ σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα και τα υδρογονοτροφικά βακτήρια μετατρέπουν το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα σε μεθάνιο.

Η συνολική διεργασία της αναερόβιας χώνευσης γίνεται με αποτελεσματικότητα, εφόσον οι ρυθμοί βιοαποδόμησης των παραπάνω τριών σταδίων γίνονται με τον ίδιο ρυθμό. Εάν το πρώτο στάδιο της υδρόλυσης αναχαιτιστεί, τότε τα ενδιάμεσα προϊόντα της βιοαποδόμησης και η παραγωγή μεθανίου θα περιοριστεί. Εάν αναχαιτιστεί το τρίτο στάδιο, τότε θα συσσωρευτούν οξέα στο σύστημα, τα οποία δεν θα μετασχηματίζονται πλέον σε μεθάνιο.

Οι διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης γίνονται με διαφορετικές κατηγορίες βακτηρίων. Αυτές οι κατηγορίες λειτουργούν εξαρτώμενα η μια με την άλλη, καθώς το προϊόν της μιας κατηγορίας είναι υπόστρωμα στην άλλη κατηγορία. (Gerardi, 2003)

2.1.1 Στάδιο 1: Υδρόλυση

Στο πρώτο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης, πολύπλοκες αδιάλυτες ενώσεις, όπως σωματιδιακά και κolloειδή απόβλητα, τα οποία αποτελούνται από υδρογονάνθρακες, λιπίδια και πρωτεΐνες, υφίστανται υδρόλυση. Οι ενώσεις αυτές είναι υπό μορφή πολυμερών, τα οποία μέσω της υδρόλυσης σπάνε οι χημικοί δεσμοί που τα ενώνουν και μετασχηματίζονται σε μικρές διαλυτές μονομερείς ενώσεις. Η διάσπαση των δεσμών αυτών γίνεται με υδρολυτικά βακτήρια ή προαιρετικά αναερόβια βακτήρια και νερό. Ένα παράδειγμα αδιάλυτης ένωσης που μέσω την διαδικασία αυτής σχηματίζει υδρογονάνθρακες είναι η κυτταρίνη. Η κυτταρίνη είναι μια αδιάλυτη ένωση που υπάρχει στην πρωτοβάθμια και τη δευτεροβάθμια βιολογική λάσπη και αποτελεί περίπου το 15% της λάσπης επί ξηρού βάρους. Η κυτταρίνη αποτελείται από πολλά μόρια γλυκόζης ενωμένα μεταξύ τους με χημικούς δεσμούς. Παρόλο που η ζάχαρη είναι διαλυτή στο νερό, το πολυμερές της γλυκόζης είναι αδιάλυτο. Το βακτήριο το οποίο υδρολύει την κυτταρίνη είναι το *Cellulomonas* με χρήση του ενζύμου κυτταρινάση. Στα βιομηχανικά απόβλητα, που συνήθως είναι διαλυτές οργανικές ενώσεις, δεν συμπεριλαμβάνεται το στάδιο αυτό της υδρόλυσης. (Gerardi, 2003)



Σχήμα 2.1.1 Υδρόλυση της κυτταρίνης σε γλυκόζη

(Πηγή: Gerardi, 2003)

2.1.2 Στάδιο 2: Οξεογένεση- Οξικογένεση

Στο στάδιο της οξεογένεσης, οι υδρολυμένες από το προηγούμενο στάδιο ενώσεις και οι άλλες διαλυμένες οργανικές ενώσεις βιοαποδομούνται από μια μεγάλη ποικιλία προαιρετικά αναερόβιων αλλά και αυστηρά αναερόβιων βακτηρίων σε διοξείδιο του άνθρακα, αέριο υδρογόνο, αλκοόλες, οργανικά οξέα, οργανικές αζωτούχες ενώσεις, και οργανικές θειούχες ενώσεις. Οι κυριότερες ενώσεις που σχηματίζονται κατά τη φάση της οξεογένεσης είναι το οξικό

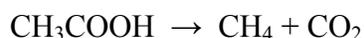
οξύ, η βουτανόλη, το βουτυρικό οξύ, το καπρονικό οξύ, το μυρμηκικό οξύ, η αιθανόλη, το γαλακτικό οξύ, η μεθανόλη, η προπανόλη, το προπιονικό οξύ και το ηλεκτρικό οξύ.

Στο τελευταίο στάδιο της οξειογένεσης γίνεται η παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα, του υδρογόνου, ενώ η παραγωγή του οξικού οξέος από τα υπόλοιπα οξέα γίνεται κατά τη φάση της Οξικογένεσης.

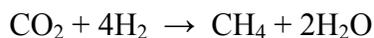
Από το σύνολο των οργανικών οξέων, το οξικό οξύ, το μυρμηκικό οξύ, η μεθανόλη και η μεθιλαμίνη είναι ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας από τα μεθανογένη βακτήρια, ενώ η αιθανόλη, το βουτυρικό και προπιονικό οξύ δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας και θα πρέπει να μετασχηματιστούν σε οξικό οξύ από τα οξικογενή βακτήρια. (Gerardi, 2003)

2.1.3 Στάδιο 3: Μεθανογένεση

Στο στάδιο της μεθανογένεσης τα οξικοτροφικά μεθανογενή βακτήρια χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα το οξικό οξύ που έχει παραχθεί κατά τη φάση της οξειογένεσης και της οξικογένεσης για το σχηματισμό του μεθανίου με βάση την εξίσωση

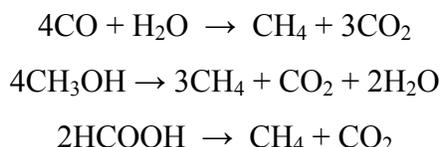


Τα υδρογονοτροφικά μεθανογενή βακτήρια χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα που έχει σχηματιστεί κατά τη φάση της οξειογένεσης για το σχηματισμό επίσης του μεθανίου με βάση την χημική εξίσωση



Ωστόσο υπάρχουν και άλλες ενώσεις, οι οποίες παράγονται κατά το προηγούμενο στάδιο και χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα από τα μεθανογενή βακτήρια για τη παραγωγή μεθανίου. Τέτοιες ενώσεις είναι το μονοξείδιο του άνθρακα, το μυρμηκικό οξύ, η μεθανόλη και η μεθιλαμίνη. Το μονοξείδιο του άνθρακα με νερό μετασχηματίζεται σε μεθάνιο και διοξείδιο του

άνθρακα, η μεθανόλη σε μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και νερό και το μυρμηκικό οξύ σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα με βάση τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις



Η βιοαποδόμηση πολύπλοκων οργανικών σε μεθάνιο γίνεται με τέτοιο ρυθμό όσο οι οργανικές ενώσεις μπορούν να μετασχηματιστούν σε υπόστρωμα το οποίο να είναι κατάλληλο για τα μεθανογόνη βακτήρια. Κατά τη φάση της αναερόβιας χώνευσης, η παραγωγή οξικού οξέους (οξικογένεση) είναι το στάδιο που καθορίζει κινητικά το σύνολο των διεργασιών, ενώ για οργανικές ενώσεις που είναι δύσκολα βιοαποδομήσιμες, το καθοριστικό στάδιο είναι η υδρόλυση των δύσκολα βιοαποδομήσιμων οργανικών ενώσεων σε ενώσεις διαλυτές. (Gerardi, 2003)

2.2 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ ΛΑΣΠΗΣ

2.2.1 Έναρξη της εγκατάστασης

Η πρωτοβάθμια και η δευτεροβάθμια λάσπη παρέχει τα συστατικά και τους μ/ο για την αναερόβια χώνευση. Για να λειτουργήσει ωστόσο με επιτυχία μια τέτοια εγκατάσταση και να διαθέτει επαρκή αριθμό βακτηρίων, συμπεριλαμβανομένων και των μεθανογενών βακτηρίων προτείνεται να χρησιμοποιείται λόγος πρωτοβάθμιας προς δευτεροβάθμια λάσπη 1:10. Παρόλο που η ποσότητα της 2^ο βάθμιας λάσπης είναι πολύ μικρότερη συγκριτικά με την 1^ο βάθμια λάσπη, η 2^ο βάθμια λάσπη έχει σε υψηλή συγκέντρωση προαιρετικά αναερόβιους μ/ο. Από την άλλη, η 1^ο βάθμια λάσπη διαθέτει όχι μόνο προαιρετικά αναερόβιους μ/ο αλλά και αρκετά μεθανογενή βακτήρια και πολλά οργανικά πτητικά στερεά. Επειδή τα μεθανογενή βακτήρια είναι αυστηρά αναερόβια και θανατώνονται πολύ γρήγορα στο σύστημα της αερόβιας επεξεργασίας της ενεργούς ιλύος, ένας αναερόβιος χωνευτής δεν μπορεί να λειτουργήσει με

επιτυχία με την τροφοδοσία μόνο δευτεροβάθμιας λάσπης. Ωστόσο, από την στιγμή που ο αναερόβιος χωνευτής ξεκινήσει τη λειτουργία του και λειτουργεί πλέον αποτελεσματικά, μπορεί στη συνέχεια να τροφοδοτείται μόνο με δευτεροβάθμια λάσπη.

Στη ξεκίνηση της εγκατάστασης ή όταν μειώνεται η απόδοση του χωνευτή και παρατηρείται μείωση του ΡΗ και συσσώρευση οξέων στην έξοδο, είναι χρήσιμο να προστίθεται κοπριά από αγελάδες, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης της σε αναερόβια μεθανογενή βακτήρια. Περίπου 18 lt φρέσκιας κοπριάς πρέπει να προστίθεται για κάθε 380m³ περίπου λάσπης, μέχρι το σύστημα να λειτουργήσει και πάλι αποτελεσματικά. Ωστόσο, λόγω της αυστηρά αναερόβιας συμπεριφοράς των μεθανογενών βακτηρίων, η προσθήκη της κοπριάς πρέπει να γίνεται με προσοχή, έτσι ώστε να μην έρθουν σε επαφή τα αναερόβια βακτήρια που βρίσκονται στο εσωτερικό της μάζας της κοπριάς με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο.

Επίσης δυσκολίες στην έναρξη της λειτουργίας του χωνευτή μπορούν να αντιμετωπιστούν με την προσθήκη χωνευμένης λάσπης από άλλο χωνευτή.

Τέλος, κατά το ξεκίνηση της εγκατάστασης, η τροφοδοσία της λάσπης στο χωνευτή πρέπει να γίνεται με αργό ρυθμό, ενώ ταυτόχρονα θα πρέπει να ελέγχεται συνεχώς το ΡΗ και η αλκαλικότητα. Σημειώνεται ότι το ΡΗ θα πρέπει να διατηρείται στο βέλτιστο εύρος του μεταξύ 6,8 και 7,2.

Όσον αφορά το συνολικό χρόνο για την σταθεροποίηση του συστήματος αναερόβιας χώνευσης, απαιτείται περίπου 1 μήνας για να έρθει το σύστημα σε δυναμική ισορροπία. Η ισορροπία σχετίζεται με την σταθεροποίηση της παραγωγής βιοαερίου και του λόγου πτητικών οξέων προς αλκαλικότητα. (Gerardi, 2003)

2.2.2 Βελτιστοποίηση τροφοδοσία λάσπης

Καθώς, η κυρίαρχη διεργασία της χώνευσης είναι η βιοαποδόμηση των σωματιδιακών οργανικών, η τροφοδοσία των χωνευτών εκφράζεται συνήθως με όρους πτητικών στερεών (VS). Συνιστάται η τροφοδοσία των χωνευτών να κυμαίνεται στα 3.2 με 7.2 kg VS/m³/day. Παρόλα αυτά τυπικές είναι και οι τιμές τροφοδοσίας με 0.5-0.6 kg VS/m³/day. Για υψηλότερες φορτίσεις είναι απαραίτητο να τροφοδοτείται ο χωνευτής με λάσπη υψηλότερης συγκέντρωσης. Για την επίτευξη των παραπάνω τιμών σε πτητικά στερεά γίνεται κατάλληλη ανάμειξη της 1^ο βάρθμιας λάσπης με την 2^ο βάρθμια λάσπη. (Gerardi, 2003)

2.2.3 Χρόνος Παραμονής HRT και SRT

Στους αναερόβιους χωνευτές υπάρχουν δυο σημαντικές παράμετροι που περιγράφουν το χρόνο παραμονής της λάσπης εντός του χωνευτή. Οι παράμετροι αυτοί είναι ο χρόνος παραμονής των στερεών (SRT) και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT). Για την περίπτωση που δεν υπάρχει ανακύκλωση της χωνευμένης λάσπης, τότε οι δυο παραπάνω παράμετροι είναι ισοδύναμοι. Στην αντίθετη περίπτωση ο χρόνος παραμονής των στερεών εκφράζει το συνολικό χρόνο που παραμένουν τα στερεά εντός του χωνευτή, λαμβάνοντας βέβαια υπόψη το ποσοστό που ανακυκλώνεται στην έξοδο του χωνευτή.

Τα αερόβια και τα προαιρετικά αναερόβια οργανοτροφικά βακτήρια διπλασιάζονται σε περίπου 15-30 λεπτά, ενώ οι νιτροποιητές απαιτούν 2-3 μέρες για τον διπλασιασμό τους. Όσον αφορά στα μεθανογενή βακτήρια, αυτά αναπαράγονται ανά 3-30 ημέρες, που σημαίνει ότι απαιτούν πολύ μεγαλύτερο χρόνο για την αναπαραγωγή τους σε σχέση με τα προαιρετικά αναερόβια βακτήρια που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στην φάση της υδρόλυσης και στη οξεογένεση-οξικογένεση.

Καθώς, λοιπόν οι ρυθμοί ανάπτυξης των μεθανογενών βακτηρίων είναι σημαντικά μικρότεροι από τα αερόβια και τα προαιρετικά αναερόβια βακτήρια, επιλέγονται χρόνοι παραμονής των στερεών SRT σε αναερόβιους χωνευτές πάνω από 12 ημέρες, καθώς, σε χρόνο παραμονής στερεών μικρότερο από 10 ημέρες είναι πολύ πιθανό να ξεπλυθούν αυτά από το σύστημα.

Από την άλλη ο μετασχηματισμός των πτητικών στερεών σε αέρια προϊόντα εξαρτάται από το HRT με τιμές συνήθως που αγγίζουν τις 12 ημέρες, πέρα από τις οποίες, η αύξηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής δεν επιδρά σημαντικά στη βιοαποδόμηση των πτητικών στερεών. Επίσης, ανάλογα με το τρόπο διάθεσης της χωνευμένης λάσπης, εάν η λάσπη χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό προτιμούνται υψηλές τιμές HRT, ενώ εάν η χωνευμένη λάσπη οδηγείται για καύση επιλέγονται χαμηλές τιμές HRT. (Gerardi, 2003)

2.2.4 Αλκαλικότητα και PH

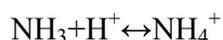
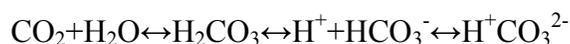
Για τη σωστή λειτουργία του συστήματος της αναερόβιας χώνευσης είναι απαραίτητο να υπάρχει επαρκής συγκέντρωση ιόντων που να προσδίδουν την κατάλληλη αλκαλικότητα στο σύστημα. Η αλκαλικότητα λειτουργεί ως ρυθμιστής εμποδίζοντας τις απότομες αλλαγές του PH, που κατ' επέκταση επηρεάζουν άμεσα την ενζυματική δραστηριότητα και την απόδοση του χωνευτή. Μάλιστα τα οξεογενή βακτήρια λειτουργούν σε PH μεγαλύτερο του 5, ενώ τα μεθανογενή βακτήρια λειτουργούν σε PH μεγαλύτερο του 6,2. Γενικώς, τα περισσότερα βακτήρια αναπτύσσονται σε συνθήκες όπου το PH είναι μεταξύ του 6,8 και 7,2. Το PH στην αναερόβια χώνευση αρχικά μειώνεται κατά την παραγωγή πτητικών οξέων. Στην συνέχεια τα μεθανογενή βακτήρια καταναλώνουν τα παραγόμενα πτητικά οξέα με αποτέλεσμα το PH στον χωνευτή να αυξάνεται και να σταθεροποιείται. Σε υδραυλικούς χρόνους παραμονής μικρότερους των 5 ημερών, τα μεθανογενή βακτήρια δεν προλαβαίνουν να αναπτυχθούν και να καταναλώσουν με γρήγορους ρυθμούς τα πτητικά οξέα, λόγω των μεγάλων χρόνων

διπλασιασμού τους (3-30 ημέρες), με αποτέλεσμα να παρατηρείται συσσώρευση των πτητικών οξέων με ταυτόχρονη μείωση του PH και τελικά αναστολή της παραγωγής μεθανίου.

Από την άλλη η σταθερότητα του συστήματος εξαρτάται από την υψηλή αλκαλικότητα. Μείωση της αλκαλικότητας κάτω από ένα ορισμένο σημείο σημαίνει αποτυχία του συστήματος. Η μείωση αυτή μπορεί να οφείλεται είτε στην συσσώρευση οργανικών οξέων λόγω της αποτυχίας μετατροπής τους σε μεθάνιο είτε λόγω της παρουσίας στη λάσπη ενώσεων που αναχαιτίζουν την λειτουργία των μεθανογενών βακτηρίων. Συνήθως μείωση της αλκαλικότητας προεξοφλεί την απότομη αλλαγή του PH.

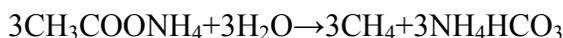
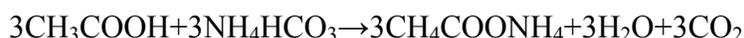
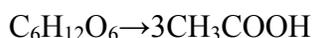
Η σύσταση και η συγκέντρωση της τροφοδούμενης λάσπης επηρεάζει άμεσα την αλκαλικότητα του συστήματος. Για παράδειγμα λάσπη με μεγάλες ποσότητες πρωτεϊνικών σχετίζεται με υψηλή αλκαλικότητα, αφού η αλκαλικότητα είναι το αποτέλεσμα της ελευθέρωσης στο διάλυμα αμινο-ομάδων και την παραγωγή αμμωνίας. Επίσης παχυμένη λάσπη έχει σχετικά υψηλές τιμές αλκαλικότητας, που οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών.

Η αλκαλικότητα οφείλεται αρχικά στα διττανθρακικά που βρίσκονται σε χημική ισορροπία με το διοξείδιο του άνθρακα. Όταν οι οργανικές ενώσεις βιοαποδομούνται, ελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα, ενώ όταν τα αμινοξέα και οι πρωτεΐνες βιοαποδομούνται ελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα και αμμωνία. Με την ελευθέρωση του διοξειδίου του άνθρακα παράγεται σε δυναμική ισορροπία το ανθρακικό οξύ, το ανιόν του ανθρακικού οξέους και το ανιόν του διττανθρακικού οξέους, ενώ με την ελευθέρωση της αμμωνίας παράγεται το κατιόν του αμμωνίου, όπως φαίνεται στις παρακάτω χημικές εξισώσεις. Η ισορροπία μεταξύ των ιόντων αυτών εξαρτάται από την τιμή του PH.



Έτσι, σημαντικές αλλαγές στην αλκαλικότητα ή στο PH οφείλονται είτε στην μεταβολή της συγκέντρωσης της λάσπης είτε στην παραγωγή οξέων ή βάσεων, οργανικών οξέων ή αμμωνίου, αντίστοιχα.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, αύξηση της αλκαλικότητας παρατηρείται κατά την βιοαποδόμηση του οργανικών αζωτούχων ενώσεων, όπως τα αμινοξέα, οι πρωτεΐνες και η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα από την βιοαποδόμηση των οργανικών ενώσεων. Από την άλλη η βιοαποδόμηση των οργανικών ενώσεων παράγει οργανικά οξέα τα οποία μειώνουν την αλκαλικότητα του συστήματος. Για παράδειγμα, κατά την βιοαποδόμηση της γλυκόζης, σχηματίζεται οξικό οξύ, το οποίο στην συνέχεια αντιδρά με το διττανθρακικό αμμώνιο που έχει παραχθεί από την αμμωνία, το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα. Κατά την μεθανογένεση ωστόσο το οξικό αμμώνιο αντιδρά με το νερό παρουσία οξικοτροφικών μεθανογενών βακτηρίων σχηματίζοντας μεθάνιο και ελευθερώνοντας όξινο ανθρακικό αμμώνιο, όπως φαίνεται στις παρακάτω χημικές εξισώσεις.



Παρόλο που η απόδοση των αναερόβιων χωνευτών είναι ικανοποιητική για PH μεταξύ του 6.8 και 7.2, η βέλτιστη τιμή του PH είναι μεταξύ του εύρους 7.0 με 7.2. Τιμές του PH κάτω του 6 και πάνω του 8 αναχαιτίζουν τη λειτουργία των μεθανογενών βακτηρίων.

Για να διατηρηθεί σταθερή τιμή του PH θα πρέπει το δ/μα να έχει υψηλή αλκαλικότητα. Εάν η λάσπη στην τροφοδοσία του χωνευτή δεν περιέχει ενώσεις με υψηλή αλκαλικότητα ή δεν έχει πρόδρομες ενώσεις που να οδηγούν σε υψηλή αλκαλικότητα, τότε θα πρέπει να προστεθούν

πρόσθετες χημικές ενώσεις. Η ποσότητα των πρόσθετων ενώσεων πρέπει να βασιστεί στην εκτιμώμενη ποσότητα των παραγόμενων οργανικών οξέων από την τροφοδοτούμενη λάσπη, που αντιστοιχεί περίπου σε 1g πτητικών οξέων ανά γραμμάριο πτητικών στερεών.

Ενώσεις που αυξάνουν την αλκαλικότητα θα πρέπει να προστίθενται και στην περίπτωση που ο ρυθμός παραγωγής των πτητικών οξέων είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό παραγωγής του μεθανίου. Συνήθως αυτό παρατηρείται στο ξεκίνημα της λειτουργίας του χωνευτή, κατά τη φάση της υπερφόρτισης, όταν το σύστημα είναι εκτός της επιθυμητής θερμοκρασίας ή τέλος όταν λαμβάνουν χώρα άλλοι αναχαιτιστικοί παράγοντες.

Μείωση ή ξέπλυμα της αλκαλικότητας μπορεί να παρατηρηθεί επίσης όταν αυξάνεται η θερμοκρασία των λυμάτων και οφείλεται στην αύξηση του μικροβιακού φορτίου και την ακόλουθη παραγωγή περισσότερης βιολογικής λάσπης, το οποίο με την σειρά του μειώνει τον υδραυλικό χρόνο παραμονής της λάσπης (HRT)

Αρκετές χημικές ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ρύθμιση της αλκαλικότητας και του PH του χωνευτή. Τα κυριότερα χημικά πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για την διόρθωση της αλκαλικότητας στους αναερόβιους χωνευτές είναι το διττανθρακικό νάτριο (NaHCO_3), το διττανθρακικό κάλιο (KHCO_3), το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3), το ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3), το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), το υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)_2), η άνυδρη αμμωνία (NH_3) και το νιτρικό νάτριο (NaNO_3).

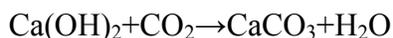
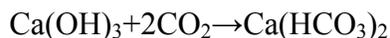
Καθώς, τα μεθανογενή βακτήρια χρειάζονται το διττανθρακικό ιόν, ενώσεις που ελευθερώνουν απευθείας διττανθρακικό ιόν προτιμούνται. Από τις ενώσεις αυτές διττανθρακικό νάτριο και διττανθρακικό κάλιο είναι τα προτιμότερα άλατα λόγω της διαλυτότητας τους, του καλύτερου χειρισμού τους και των ελάχιστων επιπτώσεων στο σύστημα του χωνευτή. Στην περίπτωση που προστεθεί μεγάλη ποσότητα από τα χημικά αυτά, δεν θα επηρεαστεί το PH του χωνευτή σε τιμή

υψηλότερη του βέλτιστου. Από την άλλη, τα κατιόντα των αλάτων αυτών, δηλαδή του νατρίου και καλίου είναι τα λιγότερα τοξικά για τα βακτήρια του χωνευτή.

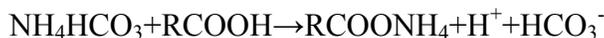
Χημικές ενώσεις που ελευθερώνουν ιόν του υδροξυλίου, όπως η καυστική σόδα, δεν είναι αποδοτικές στη διατήρηση κατάλληλης αλκαλικότητας στο σύστημα, αφού τα μεθανογενή βακτήρια απαιτούν την ύπαρξη της διτανθρακικής ομάδας.

Ο ασβέστης (CaCO_3) μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση του PH μέχρι το 6.4. Στην συνέχεια ωστόσο θα πρέπει να προστεθούν τα διτανθρακικά άλατα του καλίου ή του νατρίου για να επιτευχθεί η βέλτιστη τιμή του PH. Ο ασβέστης μπορεί να αυξήσει πολύ γρήγορα το PH, αλλά δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την αλκαλικότητα, έτσι μεγάλη δόση ασβέστη μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του PH σε τιμή υψηλότερη του βέλτιστου.

Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δίνεται όταν χρησιμοποιείται υδράσβεστος και ανθρακικό νάτριο για την αύξηση της αλκαλικότητας. Η υδράσβεστος και το ανθρακικό νάτριο αντιδρά με το διαλυτό διοξείδιο του άνθρακα που βρίσκεται στο διάλυμα. Εάν απομακρυνθεί πολύ γρήγορα η συγκέντρωση του διοξειδίου άνθρακα στην υγρή φάση, τότε το διοξείδιο του άνθρακα στην αέρια φάση που βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία με την υγρή φάση, θα εισέλθει στην υγρή φάση, με αποτέλεσμα να παρατηρηθεί απότομη μείωση της πίεσης στην αέρια φάση, που μπορεί να οδηγήσει στην καταστροφή της οροφής του χωνευτή. Επίσης όσο αυξάνεται η αλκαλικότητα του συστήματος η συνεχής προσθήκη της υδρασβέστου έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό ανθρακικού ασβεστίου το οποίο και καθιζάνει., όπως φαίνεται στις παρακάτω χημικές εξισώσεις.



Άνυδρη αμμωνία επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ρύθμιση της αλκαλικότητας και του ΡΗ. Η αμμωνία αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό, με αποτέλεσμα να παράγεται διττανθρακικό αμμώνιο, το οποίο αυξάνει την αλκαλικότητα και αντιδρά με τα πτητικά οξέα παράγοντας άλατα των πτητικών οξέων, όπως φαίνεται στις παρακάτω χημικές εξισώσεις.



Η άνυδρη αμμωνία μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την διάλυση του φαινόμενου του αφρισμού. Παρά τα παραπάνω σημαντικά πλεονεκτήματα της χρήσης άνυδρης αμμωνίας για τη ρύθμιση της αλκαλικότητας, η χρήση της μπορεί να οδηγήσει στην δημιουργία αρνητικής πίεσης στο χωνευτή, λόγω της χημικής αντίδρασης της με το διοξείδιο του άνθρακα. Επιπλέον, σε υψηλές τιμές ΡΗ η παραγόμενη αέρια αμμωνία μπορεί να είναι και τοξική για τους μ/ο.

Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δίνεται και κατά την προσθήκη του νιτρικού νατρίου, λόγω της έκλυσης νιτρικών ανιόντων, τα οποία αυξάνουν το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του χωνευτή. Σημειώνεται ότι το οξειδοαναγωγικό δυναμικό δεν πρέπει να υπερβαίνει τα -300mV, γιατί αναστέλλεται πέρα από την τιμή αυτή η λειτουργία των μεθανογενών βακτηρίων.

Σε γενικές γραμμές, οποιαδήποτε προσθήκη χημικών ουσιών στο χωνευτή θα πρέπει να γίνεται με μεγάλη προσοχή και με αργούς ρυθμούς για να αποφευχθεί οποιαδήποτε επίδραση στα βακτήρια που να οφείλεται στην αλκαλικότητα, στο ΡΗ, ή στο οξειδοαναγωγικό δυναμικό.

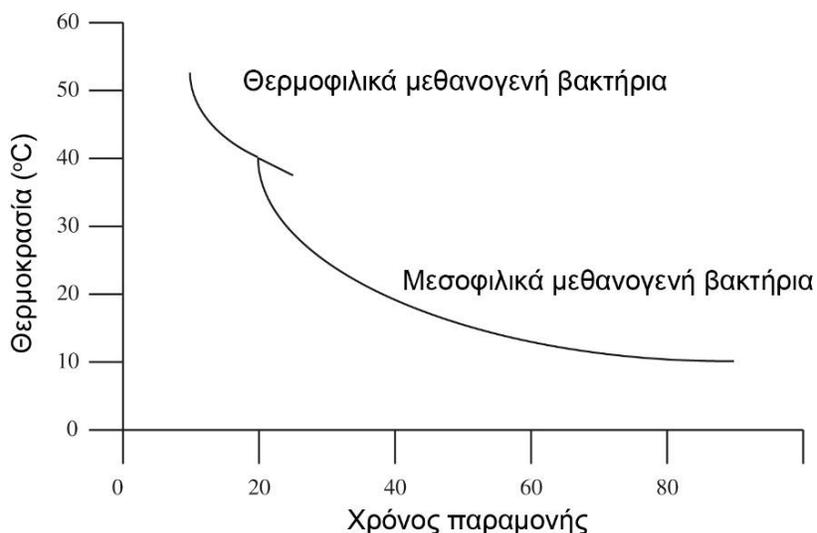
Για την αποφυγή τοξικότητας από την προσθήκη ενός κατιόντος κατά την ταυτόχρονη ρύθμιση του ΡΗ και της αλκαλικότητας, προτείνεται η χρήση μειγμάτων κατιόντων, όπως Ca^{2+} από $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na^+ από NaOH και K^+ από KOH .

Τέλος, για την αντιμετώπιση προβλημάτων υψηλής αλκαλικότητας, μπορεί να προστεθεί χλωριούχος σίδηρος ή κιτρικό άλας. (Gerardi, 2003)

2.2.5 Θερμοκρασία

Μεταβολές στη θερμοκρασία ακόμα και μερικών βαθμών °C επηρεάζουν το σύνολο της κοινότητας των μ/ο και αναστέλλουν τη λειτουργία των μεθανογενών βακτηρίων. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να γίνεται πολύ καλή ανάδευση, ώστε να μην υπάρχουν περιοχές με υψηλότερες ή χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Τα περισσότερα μεθανογενή βακτήρια είναι ενεργά σε δυο θερμοκρασιακά εύρη. Αυτά τα εύρη είναι το μεσοφιλικό που κυμαίνεται από 30 έως 35°C και το θερμοφιλικό που κυμαίνεται από 50 °C έως 60 °C, ενώ μεταξύ των 40 °C και 50 °C τα μεθανογενή βακτήρια αναστέλλουν τη λειτουργία τους. Παρόλο που η μεθανογένεση παρατηρείται σε ένα μεγάλο εύρος τιμών θερμοκρασίας, για την αναερόβια χώνευση της λάσπης και την παραγωγή μεθανίου επιλέγονται συνήθως οι μεσοφιλικές συνθήκες με βέλτιστη θερμοκρασία περίπου τους 35 °C. Όταν η θερμοκρασία του χωνευτή μειώνεται κάτω των 32 °C, τα πτητικά οξέα συνεχίζουν με τη λειτουργία τους, αλλά τα μεθανογενή βακτήρια αναπτύσσονται με σημαντικά μικρότερο ρυθμό. Για το λόγο αυτό ως ελάχιστη τιμή θερμοκρασίας που μπορεί να πάρει ο χωνευτής είναι 32 °C, ενώ ως βέλτιστη θερμοκρασία είναι οι 35 °C. (Gerardi, 2003)



Σχήμα 2.2.5-1: Λειτουργία μεθανογενών βακτηρίων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία
(Πηγή: Gerardi, 2003)

Παρόλο που τα μεθανογενή βακτήρια είναι ενεργά και αναπτύσσονται σε διάφορες θερμοκρασίες, τα περισσότερα είναι μεσοφιλικά, ενώ κάποια είναι θερμοφιλικά, ψυχροφιλικά και υπερθερμικά. Αναερόβια χώνευση σε ψυχροφιλικές συνθήκες συνήθως εφαρμόζεται σε εγκαταστάσεις μικρής κλίμακας όπως δεξαμενές Imhoff και σηπτικές δεξαμενές. Στην περίπτωση αυτές, ο χωνευτής δεν θερμαίνεται και η θερμοκρασία της λάσπης είναι περίπου ίση με την εξωτερική θερμοκρασία. Έτσι, οι ρυθμοί ανάπτυξης της βιομάζας στον χωνευτή μεταβάλλεται από εποχή σε εποχή. Λόγω της πολύ χαμηλής θερμοκρασίας της λάσπης επιλέγεται χρόνος παραμονής των στερεών που συχνά υπερβαίνει τις 12 εβδομάδες.

Οι θερμοφιλικές συνθήκες συνήθως επιλέγονται σε βιομηχανικά απόβλητα, καθώς οι εγκαταστάσεις αυτές έχουν ήδη τις απαραίτητες υποστηρικτικές υποδομές για την θέρμανση των υγρών αποβλήτων ή της λάσπης.

Οι διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης είναι ανάλογες της θερμοκρασίας του χωνευτή, έτσι σε υψηλότερες θερμοκρασίες επιτυγχάνεται υψηλότερη βιοαποδόμηση των πτητικών στερεών σε σχέση με χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Παρά την αύξηση του ρυθμού των διεργασιών κατά 25% με 50% στις θερμοφιλικές συνθήκες σε σχέση με τις μεσοφιλικές συνθήκες, υπάρχουν μικροβιολογικά χαρακτηριστικά, όπως ο ρυθμός ανάπτυξης των αναερόβιων βακτηρίων, ο ρυθμός φθοράς και η έλλειψη βιοποικιλότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία που επιδρούν τελικά αρνητικά στην απόδοση του χωνευτή. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι υπεύθυνα για τα σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις πτητικών οξέων >1000mg/l και την μείωση της απόδοσης του χωνευτή σε συνεχείς μεταβολές της θερμοκρασίας.

Για τους παραπάνω λόγους οι μεταβολές στη θερμοκρασία των χωνευτών πρέπει να είναι οι

ελάχιστες δυνατές. Για θερμοφιλικές συνθήκες η διακύμανση της θερμοκρασίας προτείνεται να είναι μικρότερη του 1 °C και για μεσοφιλικές συνθήκες 2-3 °C.

Τέλος, σε αντίθεση με τα οξικογενή και μεθανογενή βακτήρια, η θερμοκρασία δεν έχει τόσο σημαντική επίδραση στα υδρολυτικά βακτήρια που υδρολύουν τα σωματιδιακά οργανικά.

Στον πίνακα 2.2.5-1 δίνονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των μεσοφιλκών και θερμοφιλικών χωνευτών. (Gerardi, 2003)

Πίνακας 2.2.5-1 Πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των μεσοφιλικών και θερμοφιλικών χωνευτών.

	Μεσοφιλικές συνθήκες	Θερμοφιλικές συνθήκες
Παράμετρος	Χαμηλή	Υψηλή
Ρυθμοί φόρτισης	Χαμηλή	Υψηλή
Καταστροφή των παθογόνων	Χαμηλή	Υψηλή
Ευαισθησία σε τοξικές ενώσεις	Χαμηλή	Υψηλή
Λειτουργικά κόστη	Χαμηλή	Υψηλή
Θερμοκρασιακός έλεγχος	Λιγότερο δύσκολη	Πιο δύσκολη

2.3 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ, ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ, ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

2.3.1 Θρεπτικά συστατικά

Τα θρεπτικά συστατικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε μακροθρεπτικά συστατικά και μικροθρεπτικά συστατικά ή αλλιώς ιχνοστοιχεία.

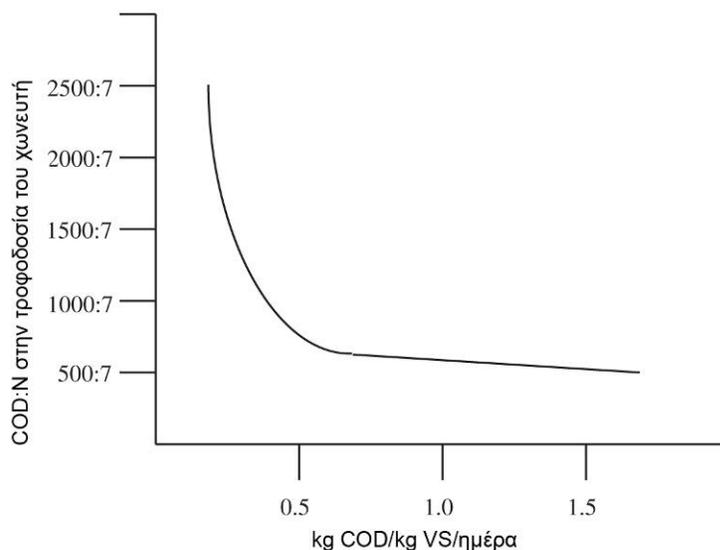
Τα κυριότερα μακροθρεπτικά συστατικά είναι το άζωτο και ο φώσφορος. Αυτά τα συστατικά θα πρέπει να είναι διαθέσιμα στα αναερόβια βακτήρια σε διαλυτή μορφή σε μορφή αμμωνιακού ιόντος και ορθοφωσφορικών ιόντων.

Παρόλο που το ιόν αμμωνίου είναι το προτιμητέο συστατικό για μεθανογενή βακτήρια, μερικά μεθανογενή βακτήρια μπορούν να λάβουν το άζωτο και από άλλες πηγές. Μερικά μάλιστα είναι ικανά να παράγουν άζωτο (N_2) και μερικά είναι ικανά να χρησιμοποιήσουν ως πηγή αζώτου την αλανίνη.

Η ποσότητα του αζώτου και του φωσφόρου που είναι απαραίτητη για τις βιολογικές διεργασίες προσδιορίζεται με δυο μεθόδους. Στην 1^η μέθοδο υπολογίζεται η ποσότητα των θρεπτικών συστατικών που θα πρέπει να υπάρχει στην τροφοδοσία της λάσπης, προσθέτοντας, εφόσον είναι απαραίτητο, επιπλέον θρεπτικά συστατικά. Στην 2^η μέθοδο θα πρέπει να υπάρχει επαρκής ποσότητα διαλυτών θρεπτικών συστατικών στην έξοδο του χωνευτή. Εάν τα συστατικά είναι σε έλλειψη τότε θα πρέπει να γίνει προσθήκη των ανάλογων θρεπτικών.

Η ποσότητα του αζώτου και του φωσφόρου που θα πρέπει να είναι διαθέσιμη στο χωνευτή μπορεί να προσδιοριστεί από την ποσότητα της λάσπης ή του COD στην είσοδο του χωνευτή και εξαρτάται από την οργανική φόρτιση στην τροφοδοσία, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3.1-1.

Για απόβλητα υψηλής οργανικής φόρτισης χρησιμοποιείται συνήθως ο λόγος θρεπτικών COD:N:P 1000:7:1 και για απόβλητα χαμηλής φόρτισης ο λόγος 350:7:1 αντίστοιχα. (Gerardi, 2003)



Σχήμα 2.3.1-1 Λόγος θρεπτικών σε συνάρτηση με την ημερήσια οργανική φόρτιση (Πηγή: Gerardi, 2003)

Για βέλτιστη παραγωγή βιοαερίου προτείνεται λόγος C/N τουλάχιστον 25:1. Με αυτή την αναλογία και για τυπική τιμή εμπειρικού τύπου βιομάζας $C_2H_7O_2N$, ο άνθρακας είναι το 50% του ξηρού βάρους της βιομάζας, το οξυγόνο το 20%, άζωτο είναι περίπου το 12%, το υδρογόνο το 8%, ο φώσφορος περίπου το 2% του αντίστοιχου ξηρού βάρους το θείο το 1%, το κάλιο επίσης το 1% και τα υπόλοιπα συστατικά το 6% του ξηρού βάρους της βιομάζας.

Θεωρώντας ότι το 10 % του COD που εισέρχεται στον χωνευτή μετασχηματίζεται σε νέα βιομάζα ($C_2H_7O_2N$), που σημαίνει ανάπτυξη βιομάζας της τάξεως του 0.1 kg VSS/kg COD, τότε η απαιτούμενη ποσότητα του αζώτου και του φωσφόρου μπορεί να υπολογιστεί ως εξής.

Για παράδειγμα εάν το COD της λάσπης στην είσοδο του χωνευτή είναι 10.000 mg/l και το 80% του COD είναι βιοαποδομήσιμο, τότε η απαιτούμενη ποσότητα αζώτου και του φωσφόρου είναι με βάση την παραπάνω σχέση 96 mg/l και 16 mg/l, αντίστοιχα.

Με βάση την 2^η μέθοδο για τον προσδιορισμό των απαιτούμενων συστατικών της λάσπης στην είσοδο του χωνευτή, εξετάζεται εάν υπάρχει επαρκής ποσότητα υπολειμματικών θρεπτικών

συστατικών στην έξοδο του χωνευτή. Με βάση τη μέθοδο αυτή προτείνεται ποσότητα υπολειμματικού αζώτου και φωσφόρου τουλάχιστον 5mg/l και 1–2 mg/l αντίστοιχα. Για την εξασφάλιση επαρκούς ποσότητας θρεπτικών συστατικών στον αναερόβιο χωνευτή με τη μέθοδο αυτή, αρκεί η προσθήκη της ελάχιστης ποσότητας των θρεπτικών συστατικών ως ποσοστό του COD που εισέρχεται στον χωνευτή. Για το κοβάλτιο προτείνεται 0.01% του COD, για τον σίδηρο 0.2%, για το Νικέλιο 0.001%, για το άζωτο 3-4%, για τον Φώσφορο 0.5-1.0% του COD και για τον θείο 0.2% του COD.

Εάν είναι απαραίτητη η προσθήκη θρεπτικών συστατικών μπορεί να χρησιμοποιηθούν αρκετά χημικά πρόσθετα. Έτσι, για το άζωτο μπορεί να χρησιμοποιηθεί το χλωριούχο αμμώνιο, υγρή αμμωνία και η ουρία. Για τον φώσφορο μπορούν να χρησιμοποιηθούν φωσφορικά άλατα ή φωσφορικό οξύ. (Gerardi, 2003)

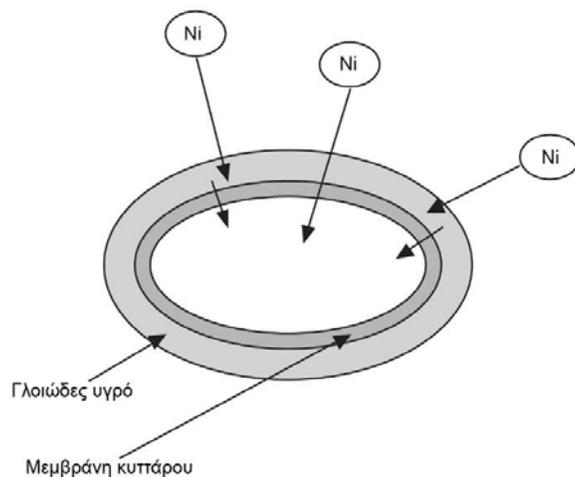
2.3.2 Ιχνοστοιχεία και βαρέα μέταλλα

Τα μεθανογενή βακτήρια λόγω της παραγωγής πολλών μοναδικών ενζυμικών συστημάτων, χρειάζονται ιχνοστοιχεία που διαφέρουν από άλλα βακτήρια. Τα κυριότερα ιχνοστοιχεία που είναι κρίσιμα για την ανάπτυξη της ομάδας αυτής των μεθανογενών βακτηρίων είναι το κοβάλτιο, ο σίδηρος, το νικέλιο και τα θειούχα. Επίσης για την παραγωγή ορισμένων ενζύμων από τα βακτήρια αυτά απαιτούνται σε ελάχιστες ποσότητες το σελήνιο και το βολφράμιο. Η ύπαρξη των παραπάνω στοιχείων στα ενζυμικά συστήματα, εξασφαλίζει όχι μόνο την παραγωγή των κατάλληλων ενζυμικών συστημάτων και την βιοαποδόμηση του υποστρώματος, αλλά και την αποτελεσματική λειτουργία του χωνευτή.

Το κοβάλτιο, ο σίδηρος, το νικέλιο και τα θειούχα, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω είναι απολύτως απαραίτητα για την ανάπτυξη των μεθανογενών βακτηρίων. Από την άλλη το μολυβδένιο, το βολφράμιο και σελήνιο είναι στοιχεία που μπορεί να είναι υποχρεωτικά για την

αποτελεσματική λειτουργία του συστήματος. Άλλα ιχνοστοιχεία τα οποία είναι σημαντικά για τη σωστή λειτουργία των αναερόβιων συστημάτων είναι το βάριο, το ασβέστιο το μαγνήσιο και το νάτριο.

Παρόλο που αυτά τα ιχνοστοιχεία υπάρχουν συνήθως σε σημαντικές ποσότητες στα αστικά απόβλητα, πρέπει να γίνεται ανάλυση των συστατικών αυτών στην έξοδο του αναερόβιου χωνευτή για υπολειμματικές ποσότητες των παραπάνω ιχνοστοιχείων. Η παρουσία επαρκούς ποσότητας θρεπτικών και ειδικά ιχνοστοιχείων ελαχιστοποιεί τα προβλήματα αστάθειας που μπορούν να προκληθούν από την συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων. Τα μεθανογενή βακτήρια είναι ικανά να λαμβάνουν τα ιχνοστοιχεία από το κύριο δ/μα στο κύτταρο τους. Η διαδικασία αυτή γίνεται με την παραγωγή και έκκριση γλοιώδους υλικού μέσω του οποίου μεταφέρονται τα ιχνοστοιχεία εντός του κυττάρου, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3.1-3. Μάλιστα με τον τρόπο αυτό συλλέγεται και αποθηκεύεται στο κύτταρο της βιομάζας των μεθανογενών βακτηρίων ποσότητα ιχνοστοιχείων που είναι πολύ μεγαλύτερη από την απαιτούμενη για την ανάπτυξη τους. (Gerardi, 2003)



Σχήμα 2.3.2-1 Μεταφορά ιχνοστοιχείων εντός του κυττάρου
(Πηγή: Gerardi, 2003)

Εάν είναι απαραίτητο να προστεθούν ιχνοστοιχεία σε έναν αναερόβιο χωνευτή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκχύλισμα μαγιάς, το οποίο περιέχει έναν μεγάλο αριθμό αμινοξέων, μεταλλικών στοιχείων και βιταμινών, συμπεριλαμβανομένων των βιταμινών Β βιοτίνη και φολικό οξύ. Η προσθήκη 1,5 kg/m³ εκχυλίσματος μαγιάς εξασφαλίζει τις απαραίτητες ποσότητες ιχνοστοιχείων για τις διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης στο χωνευτή.

Κοβάλτιο: Το κοβάλτιο είναι απαραίτητο για την ενεργοποίηση των ενζυμικών συστημάτων στα μεθανογενή βακτήρια. Η ύπαρξη κοβαλτίου στα ενζυμικά συστήματα αυξάνει την απόδοση μετασχηματισμού του οξικού οξέους σε μεθάνιο.

Σίδηρος: Παρόλο που τα μεθανογενή βακτήρια απαιτούν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου και συνήθως ο σίδηρος υπάρχει σε σημαντικές συγκεντρώσεις στη λάσπη, είναι δύσκολο για τα μεθανογενή βακτήρια να απορροφήσουν το σίδηρο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι για να απορροφηθεί πρέπει να είναι σε διαλυτή μορφή, συνθήκη μη συνήθης στο περιβάλλον της αναερόβιας χώνευσης.

Νικέλιο: Το νικέλιο είναι ένα ιχνοστοιχείο το οποίο χρειάζονται μόνο τα μεθανογενή βακτήρια. Έτσι για παράδειγμα το ένζυμο F430 στα μεθανογενή βακτήρια περιέχει το στοιχείο νικέλιο στο χημικό του τύπο. Με την προσθήκη νικελίου στο σύστημα μπορεί να επιταχυνθεί η αντίδραση μετασχηματισμού του οξικού οξέους σε μεθάνιο. Η απαίτηση για νικέλιο παλαιότερα είχε παραβλεφθεί εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων νικελίου στο διαλυτό μέσο της λάσπης. Ωστόσο, έλλειψη επαρκούς ποσότητας νικελίου στο δ/μα οδηγεί σε σημαντική μείωση του ρυθμού μετασχηματισμού του μεθανίου που οφείλεται στην μείωση της δυνατότητας των ενζύμων να μετασχηματίζουν το οξικό οξύ σε μεθάνιο.

Σουλφίδια: Τα σουλφίδια είναι βασική πηγή του στοιχείου θείου για την ανάπτυξη των μεθανογενών βακτηρίων. Για να εισχωρήσει το σουλφίδιο εντός του κυττάρου, θα πρέπει να

βρίσκεται σε μη ιονισμένη μορφή, H_2S . Το σουλφίδιο βρίσκεται σε αυτήν την μορφή σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις και σε ΡΗ μεταξύ 6.8 και 6.9, που είναι επίσης στο εύρος που συνήθως λειτουργούν οι χωνευτές. Άλλες πηγές σουλφιδίων για μεθανογενή βακτήρια είναι τα αμινοξέα, η κυστίνη και η μεθιονίνη. Αυτά τα αμινοξέα περιέχουν θείο ή θειική ρίζα, που ελευθερώνεται κατά την βιοαποδόμηση τους. Παρόλο που τα σουλφίδια θεωρούνται ως ιχνοστοιχεία για τα μεθανογενή βακτήρια, η ύπαρξη θείου στα βακτήρια αυτά είναι σχετικά μεγάλη. Επί ξηρούς βάσεως, περίπου 2,5% της βιομάζας είναι θείο. Αυτή η ποσότητα είναι επίσης περίπου 50% υψηλότερη από τη συγκέντρωση φωσφόρου στο κύτταρο των μεθανογενών βακτηρίων.

Παρόλο που τα σουλφίδια είναι απαραίτητα σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις και θεωρούνται υποχρεωτικά ιχνοστοιχεία για τη λειτουργία και ανάπτυξη των μεθανογενών βακτηρίων, δημιουργούνται δυο βασικά προβλήματα, όταν αυτά βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Από τη μια προκαλούν καθίζηση των ιχνοστοιχείων των μετάλλων και από την άλλη είναι τοξικά σε υψηλές συγκεντρώσεις. (Gerardi, 2003)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΟΝΤΕΛΑ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται συνοπτικά τα κυριότερα μοντέλα αναερόβιας χώνευσης που προτείνονται στη διεθνή βιβλιογραφία. Τα μοντέλα κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τον βαθμό χαρακτηρισμού των υποστρωμάτων και συνεπώς την πολυπλοκότητα τους και με τον αριθμό των εξισώσεων και κινητικών και στοιχειομετρικών παραμέτρων που χρησιμοποιούν.

Για να είναι καλύτερη η κατανόηση των μοντέλων, παρουσιάζονται επίσης οι εξισώσεις σε πινακοποιημένη μορφή (μήτρες). (Tomei *et al.*, 2009)

3.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

Η αναερόβια χώνευση της λάσπης είναι μια διεργασία πολλαπλών σταδίων που πραγματοποιείται από διαφορετικές κατηγορίες μ/ο, όπως αναλυτικά έχει περιγραφεί στον προηγούμενο κεφάλαιο. Η βέλτιστη θερμοκρασία για την αναερόβια επεξεργασία είναι είτε οι μεσοφιλικές συνθήκες με εύρος (30–37°C) ή οι θερμοφιλικές συνθήκες με εύρος (50–58°C). Παρόλα αυτά, τα περισσότερα συστήματα σχεδιάζονται για να λειτουργήσουν σε μεσοφιλικές συνθήκες. Η βιολογική λάσπη είναι ένα σύνθετο μίγμα διαφόρων συστατικών (κυρίως σε μορφή σωματιδίων) με διαφορετικά χαρακτηριστικά βιοαποδόμησης, τα οποία ακολουθούν διαφορετικά μεταβολικά μονοπάτια. Οι πολύπλοκες σωματιδιακές οργανικές ενώσεις, όπως οι υδρογονάνθρακες, τα λιπίδια και πρωτεΐνες δεν μπορούν να διεισδύσουν στα κύτταρα από την κυτταρική μεμβράνη με αποτέλεσμα να μην είναι απευθείας διαθέσιμα στους μ/ο. Έτσι, στο πρώτο στάδιο της υδρόλυσης, τα υδρολυτικά ένζυμα καταλύουν την διάσπαση των σωματιδιακών οργανικών ενώσεων σε διαλυτά μονομερείς ή ολιγομερείς ενώσεις. Έτσι οι υδρογονάνθρακες μετασχηματίζονται σε σάκχαρα, τα λιπίδια, σε λιπαρά οξέα και οι πρωτεΐνες

σε αμινοξέα. Οι διαλυτές ενώσεις στη συνέχεια μετατρέπονται μέσω της οξεογένεσης σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Κατά τη φάση της οξεογένεσης, τα λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες οξειδώνονται σε οξικό οξύ και υδρογόνο. Στο τελευταίο στάδιο, τα οξικοτροφικά μεθανογενή βακτήρια χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα τα οξικό οξύ για την ανάπτυξη τους και την παραγωγή μεθανίου. Μεθάνιο επίσης παράγεται και από τα υδρογονοτροφικά μεθανογενή βακτήρια που χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη τους το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα. Η συνολική διεργασία πραγματοποιείται από 4 κατηγορίες βακτηρίων: Τα οξεογενή, οξικογενή, τα οξικοτροφικά μεθανογενή και τα υδρογονοτροφικά μεθανογενή βακτήρια. Η κρίσιμη παράμετρος που επηρεάζει την απόδοση της αναερόβιας διεργασίας είναι η ανισορροπία στις κινητικές ανάπτυξης των παραπάνω βακτηρίων. Έτσι, η υδρόλυση, που είναι και το πρώτο στάδιο της αναερόβιας διεργασίας, είναι μια αργή διεργασία που εξαρτάται από την φύση των αιωρούμενων σωματιδίων της λάσπης, με αποτέλεσμα να καθιστά την αναερόβια χώνευση συνολικά μια αργή διεργασία, με σημαντικό χρόνο υστέρησης στην έναρξη των διεργασιών. Από την άλλη, η οξικογένεση είναι μια τάξη μεγέθους υψηλότερη από την μεθανογένεση, έτσι, οποιαδήποτε διαταραχή που θα μπορούσε να επηρεάσει την παραγωγή μεθανίου, μπορεί να έχει αρνητική επίπτωση και στην απόδοση της διεργασίας. Αυτό το πρόβλημα γίνεται ακόμα πιο έντονο λόγω της μεγάλης ευαισθησίας των μεθανογενών βακτηρίων στις περιβαλλοντικές συνθήκες. (Tomei *et al.*, 2009)

3.3. ΜΟΝΤΕΛΑ ΑΠΛΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

3.3.1 Μοντέλα υδρόλυσης

Στα μοντέλα αυτά γίνεται η θεώρηση ότι τα αιωρούμενα σωματίδια (υπόστρωμα) αποτελούν μια ενιαία μάζα χωρίς να διαχωρίζεται στα συστατικά της. Επιπλέον, οι κινητικές των διεργασιών καθορίζονται με βάση την αρχή του περιοριστικού ή ελεγχόμενου σταδίου (η διεργασία με το μικρότερο ρυθμό). Αυτό το στάδιο μπορεί να είναι η αιτία για την αποτυχία της διεργασίας, όταν επηρεάζονται οι κρίσιμες παράμετροι.

Παλαιότερες μελέτες στην αναερόβια χώνευση (Gossett & Belser, 1982; Pavlostathis, 1985) έχουν δείξει ότι η μεθανογένεση δεν είναι πάντα το στάδιο με το μικρότερο ρυθμό, όπως συνήθως θεωρείται στη προσομοίωση της αναερόβιας επεξεργασίας της λάσπης. Αντιθέτως, η αναερόβια χώνευση των πολύπλοκων αιωρούμενων σωματιδίων απαιτεί το βιοαποδομήσιμο κλάσμα της λάσπης να μετατραπεί πρώτα σε συστατικά που είναι κατάλληλα για αναερόβιους μ/ο, όπως η φθορά ή λύση των κυττάρων και/ή υδρόλυση. Αυτό το πρώτο στάδιο, που χαρακτηρίζεται από χαμηλούς ρυθμούς, αποτελεί τον περιοριστικό στάδιο στα μοντέλα αυτά. Επιπλέον, η υδρόλυση πολύπλοκων οργανικών ενώσεων, μέσω της οποίας παράγεται υπόστρωμα για τα οξεογενή βακτήρια, επίσης καθορίζουν την διαθεσιμότητα του υποστρώματος για μεθανογενή, καθώς οι κινητικές των οξεογενών βακτηρίων είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από τα μεθανογενή βακτήρια. (Tomei *et al.*, 2009)

3.3.2 Μοντέλο Eastman και Ferguson

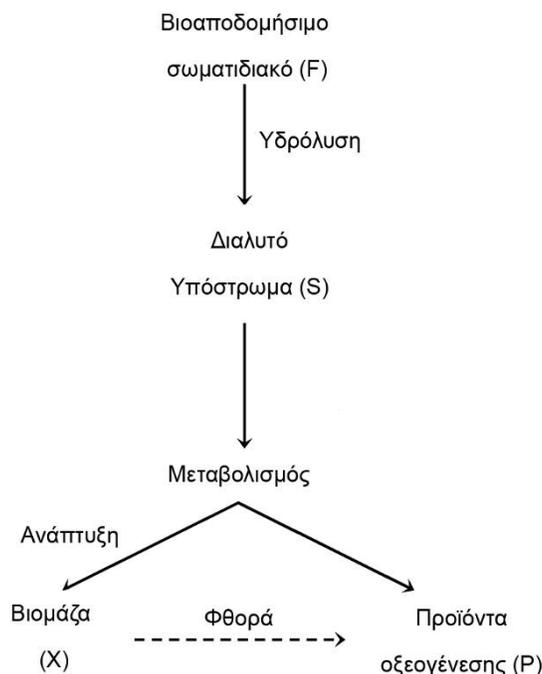
3.3.2.1 Μεταβολικά μονοπάτια

Στο μοντέλο αυτό, το σύστημα αναφοράς είναι ένας αντιδραστήρας συνεχούς ροής πλήρους μίξης CSTR που επεξεργάζεται πρωτοβάθμια λάσπη. Στο στάδιο της οξεογένεσης

συμπεριλαμβάνεται τόσο η υδρόλυση, όσο και η ζύμωση. Σε πρώτη φάση τα βιοαποδομήσιμα στερεά υδρολύονται σε μικρότερα διαλυτά συστατικά και στη συνέχεια τα διαλυτά ενδιάμεσα συστατικά μετασχηματίζονται σε ζυμώμενα προϊόντα με τα οξεογενή βακτήρια. Στο σχήμα 3.3.2-1 φαίνεται σχηματικά το μεταβολικό μονοπάτι της αναερόβιας χώνευσης με βάση το μοντέλο αυτό.

Οι κύριες υποθέσεις που έχουν γίνει στο μοντέλο αυτό είναι οι εξής:

- Η φθορά του κυττάρου συμβάλλει στο μίγμα των ζυμώσιμων προϊόντων
- Το οξυγόνο, τα νιτρικά και οι συγκεντρώσεις θεικών είναι αμελητέες
- Οι δέκτες ηλεκτρονίων είναι μόνο οι οργανικές ενώσεις και το διοξείδιο του άνθρακα
- Όλες οι ενώσεις στο μοντέλο εκφράζονται σε χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) προκειμένου να διευκολυνθούν οι υπολογισμοί των ισοζυγίων μάζας. (Tomei *et al.*, 2009)



Σχήμα 3.3.2-1 Σχηματική παράσταση του μοντέλου Eastman and Ferguson (1981)
(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

3.3.2.2 Κινητικές παράμετροι

Η υδρόλυση, υπό σταθερό ΡΗ και θερμοκρασία, θεωρείται ότι εκφράζεται με κινητική πρώτης τάξεως σε συνάρτηση με το σωματιδιακό βιοαποδομήσιμο κλάσμα COD (F). Η εξίσωση που προτείνεται για την υδρόλυση είναι η απλούστερη εμπειρική εξίσωση που μπορεί να εφαρμοστεί για προσομοίωση της συνολικής επίδρασης των βιοχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην αναερόβια χώνευση. Για το λόγο αυτό, αυτή η εξίσωση χρησιμοποιείται συχνά για να περιγραφτούν τα αναερόβια συστήματα τα οποία λειτουργούν με ετερογενή συστατικά, όπως για παράδειγμα η βιολογική λάσπη. Με F υποδηλώνεται το μη ζωντανό κλάσμα, ενώ με X υποδηλώνονται οι μ/ο που αναπτύσσονται από το διαλυτό υπόστρωμα που παράγεται κατά τη φάση της υδρόλυσης. Η κινητική ανάπτυξης της βιομάζας εκφράζεται με την εξίσωση Monod, ενώ η ενδογενής φάση προσομοιώνεται με εξίσωση πρώτης τάξεως σε συνάρτηση με την συγκέντρωση της ενεργής βιομάζας. Παράλληλα με την παραγωγή βιομάζας, στο μοντέλο περιλαμβάνεται η διεργασία της ζύμωσης με την παραγωγή προϊόντων P που περιλαμβάνουν τόσο διαλυτά όσο και αέρια συστατικά. Στον πίνακα 3.3.2-1 δίνονται συνοπτικά οι εξισώσεις του μοντέλου αυτού σε πινακοποιημένη μορφή, ενώ ο κατάλογος με τα σύμβολα και τις αντίστοιχες μονάδες τους δίνεται στον επόμενο πίνακα 3.3.2-2.

Πίνακας 3.3.2-2: Κινητικές εξισώσεις μοντέλου Eastman and Ferguson (1981)

Συστατικά i Διεργασία j	→	F	S	P	X	Ρυθμός ρi gCOD/(L x h)
Υδρόλυση σωματιδιακού COD	↓	-1	1			$k_h \cdot F$
Βιοαποδόμηση Υποστρώματος			-1	1-Y	Y	$\frac{1}{Y} \cdot \frac{\mu SX}{K_s + S}$
Φθορά μ/ο				1	-1	$K_d \cdot X$

Όπου,

- Kh είναι η σταθερά υδρόλυσης με τιμή 3 h^{-1}

- μ : μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης (h^{-1})
- K_s : σταθερά κορεσμού σε $gCODL^{-1}$
- Y : συντελεστής ανάπτυξης με τιμή $0.48 gCOD/gCOD$
- K_d : συντελεστής Φθοράς με τιμή $0.018h^{-1}$
- F : σωματιδιακό βιοαποδομήσιμο κλάσμα στην είσοδο του χωνευτή σε $gCODL^{-1}$
- S : διαλυτό βιοαποδομήσιμο κλάσμα στην έξοδο του χωνευτή σε $gCODL^{-1}$
- X : ενεργή βιομάζα στην έξοδο του χωνευτή σε $gCODL^{-1}$

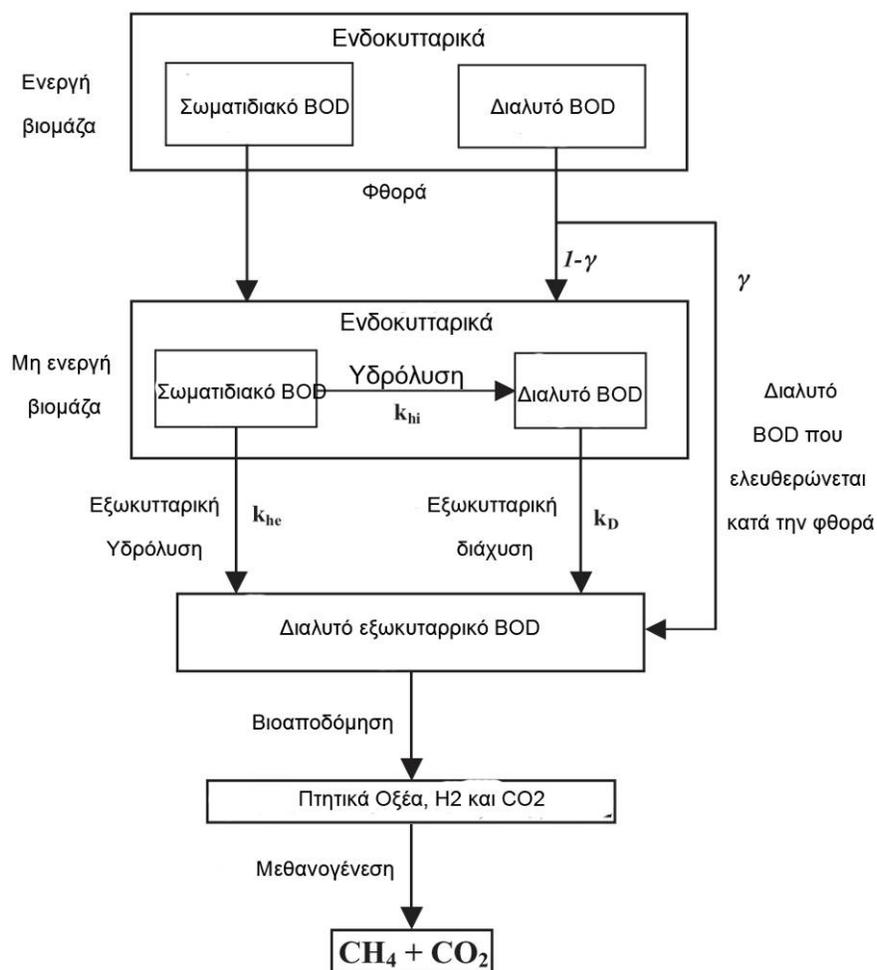
Οι τιμές των σταθερών αφορούν σε αντιδραστήρα CSTR θερμοκρασία $T 35^{\circ} C$ και $PH 5.15$

Άλλα μοντέλα έχουν επιβεβαιώσει την ισχύ της παραπάνω υπόθεσης (Gossett & Belser, 1982; Pavlostathis, 1985). Ένα ενδιαφέρον αποτέλεσμα σε επίπεδο εφαρμογής από τους Tong *et al.*, 1990, δείχνει ότι οι αντιδραστήρες μη συνεχούς ροής (Batch) ή ημισυνεχούς ροής που χρησιμοποιούν κυτταρινούχα συστατικά έχουν καλύτερη απόδοση σε σχέση με τους αντιδραστήρες CSTR. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με αυτό που ισχύει για δυναμικά συστήματα σε batch αντιδραστήρες, στους οποίους παράγονται μ/ο με ικανότητα να αναπτύξουν εναλλακτικά και πιο αποδοτικά μεταβολικά μονοπάτια για την αποδόμηση δύσκολα βιοαποδομήσιμων συστατικών. (Tomei *et al.*, 2009)

3.3.3 Μοντέλο Pavlostathis and Gosset

Το μοντέλο αυτό, το οποίο προτάθηκε από τους Pavlostathis και Gossett το 1986, βασίζεται σε πειραματικά αποτελέσματα που δείχνουν ότι για χρόνους παραμονής που συνήθως εφαρμόζονται στην αναερόβια βιολογική επεξεργασία της λάσπης, η συνολική κινητική της χώνευσης καθορίζεται από δυο περιοριστικά στάδια- διεργασίες: Τον θάνατο και τη λύση των κυττάρων και την υδρόλυση. Επιπλέον, με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα που πραγματοποίησαν σε αποστειρωμένη (με αυτόκαυστο) λάσπη με σκοπό την παράκαμψη του

σταδίου της λύσης του κυττάρου, έδειξαν ότι το βιοαποδομήσιμο κλάσμα COD στην έξοδο του χωνευτή αποτελείται κατά 80% από πρωτεΐνες που δεν έχουν υδρολυθεί. Επειδή, το αυτόκαυστο προκαλεί το θάνατο και τη λύση των κυττάρων, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η υδρόλυση και όχι η λύση των κυττάρων είναι το κρίσιμο στάδιο στην αλληλουχία των διεργασιών της αναερόβιας χώνευσης. (Tomei *et al.*, 2009)



Σχήμα 3.3.3-1 Σχηματική παράσταση του μοντέλου Pavlostathis και Gossett (1986)
(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

3.3.3.1 Μεταβολικά μονοπάτια

Σχηματική παράσταση των μεταβολικών μονοπατιών που προτείνεται από το μοντέλο αυτό δίνεται στο σχήμα 3.3.3-1 . Στο μοντέλο αυτό, η σύνθεση της λάσπης αναλύεται περισσότερο σε σχέση με το προηγούμενο μοντέλο. Σύμφωνα με τους Gossett and Belser (1982), θεωρείται ότι το βιοαποδομήσιμο κλάσμα της ενεργού ιλύος αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από βιοαποδομήσιμο κλάσμα ενεργής βιομάζας. Αυτό το κλάσμα χωρίζεται σε δυο κατηγορίες: στα αιωρούμενα σωματίδια και στο διαλυτό κλάσμα. Μετά το θάνατο της ενεργής βιομάζας, η λύση των κυττάρων οδηγεί στην άμεση ελευθέρωση του ενδοκυτταρικού διαλυτού BOD. Στη συνέχεια η ποσότητα του υπολειπόμενου ενδοκυτταρικού σωματιδιακού BOD των νεκρών μ/ο μετατρέπεται μέσω της υδρόλυσης και των ενδοκυτταρικών ενζύμων σε διαλυτό BOD. Ταυτόχρονα τα νεκρά κύτταρα που είναι σε μορφή σωματιδιακού BOD υδρολύονται από εξωκυτταρικά ένζυμα από την ενεργή βιομάζα του χωνευτή.

Το τελικό προϊόν των παραπάνω διεργασιών είναι το διαλυτό BOD που ελευθερώνεται στη κύρια φάση και χρησιμοποιείται από τα οξεογενή βακτήρια για την οξεογένεση τους.

Το μοντέλο λαμβάνει υπόψη τη θεώρηση των δυο σταδίων στο μεταβολικό μονοπάτι που αποτελείται από την οξεογένεση και τη μεθανογένεση.

Το μοντέλο είναι αρκετά πολύπλοκο εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των παραμέτρων που θα πρέπει να εκτιμηθούν και της έλλειψης σχετικών μεθόδων που μπορούν να εφαρμοστούν για την εκτίμηση των παραμέτρων αυτών.

Συνεπώς, απαιτείται κάποια απλοποίηση του μοντέλου, για να είναι πρακτικό στην εφαρμογή του. Έχει παρατηρηθεί ότι οι δυο διεργασίες της φθοράς και της λύσης των κυττάρων είναι θεωρητικά διαφορετικές, όσον αφορά τα τελικά προϊόντα. Ωστόσο είναι πολύ δύσκολο να εκτιμηθούν και να διαχωριστούν τα χαρακτηριστικά των παραμέτρων των διεργασιών αυτών.

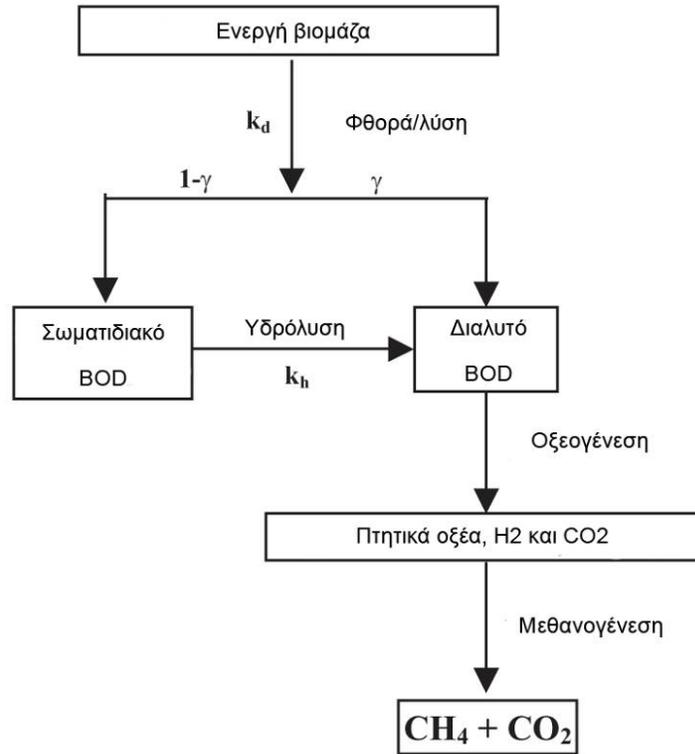
Στο σημείο αυτό οι Gossett and Belser ανέφεραν ανεπιτυχής προσπάθειες στη μέτρηση του

ρυθμού λύσης των κυττάρων, έτσι ο καλύτερος τρόπος προσέγγισης για την εφαρμογή της προσομοίωσης φαίνεται πως είναι ο συνδυασμός των δυο διεργασιών σε ένα ενιαίο μηχανισμό φθοράς και λύσης των κυττάρων.

Με τον τρόπο αυτό, δεν υπάρχει χρονική καθυστέρηση μεταξύ της φθοράς και της λύσης του κυττάρου. Έτσι, μετά τη διάρρηξη της κυτταρικής μεμβράνης το διαλυτό υπόστρωμα ελευθερώνεται αμέσως στην κύρια φάση του χωνευτή. (Brock, 1979).

Στο μοντέλο αυτό, η ενδοκυτταρική και εξωκυτταρική υδρόλυση δεν διαφοροποιείται και η αντίσταση στη διάχυση του διαλυτού BOD από την κυτταρική μεμβράνη θεωρείται αμελητέα.

Στο σχήμα 3.3.3-2 δίνονται τα μεταβολικά μονοπάτια που θεωρούνται σε αυτό το απλοποιημένο μοντέλο. Σε αυτήν την απλοποιημένη μορφή θεωρείται ότι με τη φθορά και λύση των κυττάρων ελευθερώνεται ολόκληρο το ενδοκυτταρικό υλικό (γ), το οποίο στη συνέχεια διαλύεται μέσω της διαδικασίας της υδρόλυσης. Επίσης θεωρείται ότι το βιοαποδομήσιμο κλάσμα (f_d) είναι το ίδιο τόσο στην ενεργό ιλύ, όσο και στην αναερόβια βιομάζα. (Tomei *et al.*, 2009)



Σχήμα 3.3.3-2 Σχηματική παράσταση απλοποιημένου μοντέλου Pavlostathis και Gossett (1986)

(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

3.3.3.2 Κινητικές παράμετροι

Στην απλοποιημένη μορφή του, για την περιγραφή των κινητικών φθοράς και λύσης του κυττάρου, χρησιμοποιείται μια πρώτης τάξεως εμπειρική εξίσωση ως προς το υπόστρωμα X_{as} (Ενεργή βιομάζα της ενεργού ύλης). Επίσης πρώτης τάξεως εξίσωση χρησιμοποιείται για την υδρόλυση του βιοαποδομήσιμου σωματιδιακού BOD (F). Θεωρείται ότι η αντίσταση στη διάχυση του διαλυτού κλάσματος είναι αμελητέα, έτσι ώστε ο συντελεστής k_h είναι το άθροισμα των δυο ρυθμών για την εξωκυτταρική και ενδοκυτταρική υδρόλυση, ενώ η ανάπτυξη των βακτηρίων εκφράζεται με κινητικές εξισώσεις τύπου Monod. (Tomei *et al.*, 2009)

Οι εξισώσεις σε πινακοποιημένη μορφή δίνονται στον πίνακα 3.3.3-1, ενώ στον πίνακα 3.3.3-2 δίνονται οι προτεινόμενες τιμές των στοιχειομετρικών και κινητικών παραμέτρων του μοντέλου.

Πίνακας 3.3.3-1: Κινητικές εξισώσεις μοντέλου Pavlostathis και Gossett (1981)

Συστατικά i Διεργασία j	F	S ^A	S ^B	X _a ^{AS}	X _a ^A	X _a ^B	CH ₄	(g COD L ⁻¹ h ⁻¹)
Λύση/ φθορά των κυττάρων	(1 - γ)f _d	γf _d		-1				$\frac{k_d X_a^{AS}}{k_h F}$
Υδρόλυση σωματιδιακών	-1	1						$\frac{k^A S^A X_a^A}{K_S^A + S^A}$
Διαλυτό υπόστρωμα στην οξεογένεση		-1	1-Y ^A		Y ^A			$\frac{k^B S^B X_a^B}{K_C^B + S^B}$
Διαλυτό υπόστρωμα στη μεθανογένεση			-1			Y ^B	1-Y ^B	$b^A X_a^A$
Φθορά της οξεογενής ενεργής βιομάζας					-1			$b^B X_a^B$
Φθορά της μεθανογενής ενεργής βιομάζας						-1		

Όπου,

- F: Συγκέντρωση βιοαποδομήσιμου σωματιδιακού COD
- S^A Διαλυτό υπόστρωμα που βιοαποδομείται στη φάση της οξεογένεσης
- S^B Συγκέντρωση πτητικών οξέων
- X_a^{AS} Ενεργή βιομάζα ενεργούς ιλύος
- X_a^A Ενεργή οξεογενή βιομάζα
- X_a^B Ενεργή μεθανογενή βιομάζα

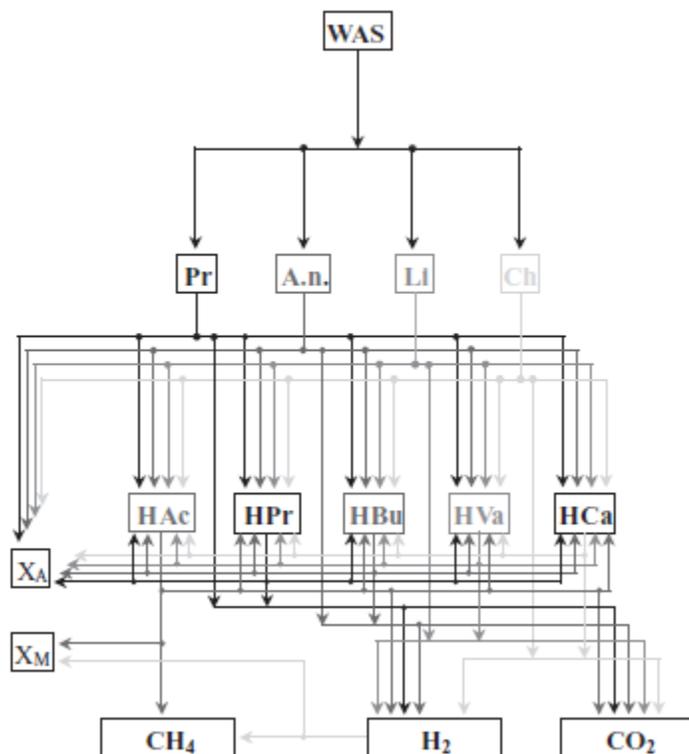
Πίνακας 3.3.3-2: Στοιχειομετρικές σταθερές μοντέλου Pavlostathis και Gossett (1981)

Σταθερά	Περιγραφή	Τιμή	Μονάδες
f_d	Βιοαποδομήσιμο κλάσμα ενεργής βιομάζας	0.73	gCOD gCOD ⁻¹
γ	Διαλυτό κλάσμα COD κατά τη φθορά/λύση των κυττάρων	0.3	gCOD gCOD ⁻¹
k_d	Σταθερά φθοράς	2	d ⁻¹
k_h	Σταθερά υδρόλυσης	0.15	d ⁻¹
b^A	Βιοαποδομήσιμο κλάσμα ενεργής βιομάζας	0.1	d ⁻¹
Y^A	Συντελεστής φθοράς για οξεογενή βακτήρια	0.2	g COD _{biomass} g COD _{utilized} ⁻¹
k^A	Μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος από τα οξεογενή βακτήρια	8	g COD _{utilized} g COD _{biomass} ⁻¹ d ⁻¹
K_s^A	Σταθερά ημι-κορεσμού για τα την οξεογένεση	0.045	g CODL ⁻¹
b^B	Συντελεστής φθοράς για τα μεθανογενή βακτήρια	0.015	d ⁻¹
Y^B	Συντελεστής ανάπτυξης για μεθανογενή βακτήρια	0.057	g COD _{biomass} g COD _{utilized} ⁻¹
k^B	Μέγιστος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος από τα μεθανογενή βακτήρια	6.2	g COD _{utilized} g COD _{biomass} ⁻¹ d ⁻¹
K_c^B	Βιοαποδομήσιμο κλάσμα ενεργής βιομάζας	0.045	g CODL ⁻¹

3.4. ΜΟΝΤΕΛΑ ΜΕΤΡΙΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

3.4.1 Shimizu *et al.* Model

Με βάση τα προηγούμενα μοντέλα, (Eastman & Ferguson, 1981; Gujer & Zehnder, 1983; Li & Noike, 1987), οι Shimizu *et al.*, πρότειναν το 1993 ένα πιο σύνθετο μοντέλο. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, θεωρείται επίσης ότι η υδρόλυση των ενδοκυτταρικών βιοπολυμερών είναι το στάδιο που καθορίζει το συνολικό ρυθμό της διεργασίας. Ωστόσο, στο μοντέλο αυτό, το υπόστρωμα δεν χαρακτηρίζεται ως ένα ενιαίο μίγμα COD με γενικές κινητικές και στοιχειομετρικές παραμέτρους, αλλά χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες ενώσεων πολυμερών συστατικών (Πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα, λιπίδια και υδρογονάνθρακες). Στην συνέχεια το μεταβολικό μονοπάτι κάθε κατηγορίας ενώσεων ερευνήθηκε με τη χρήση υπερήχων. (Tomei *et al.*, 2009)



Σχήμα 3.4.1-1: Μεταβολικά μονοπάτια μοντέλου Shimizu *et al.*, 1993
(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

3.4.1.1 Μεταβολικά μονοπάτια

Στο σχήμα 3.4.1-1 περιγράφεται το μεταβολικό μονοπάτι του μοντέλου αυτού. Με βάση το μοντέλο αυτό, θεωρείται ότι μετά την υδρόλυση του κυτταρικού τοιχώματος και τη διάσπαση της μεμβράνης, ενδοκυτταρικά βιοπολυμερή ελευθερώνονται στην διαλυτή φάση. Οι ενώσεις αυτές στη συνέχεια υδρολύονται από εξοκυτταρικά ένζυμα σε πτητικά οργανικά οξέα (κυρίως οξικό οξύ, προπιονικό, βουτυρικό, πεντανοικό οξύ και καπρονικά οξέα). Τα λιπαρά οξέα μεγάλου μοριακού βάρους LCFA μετασχηματίζονται σε οξικό οξύ μέσω της β-οξειδωσης. Ωστόσο, ο μεταβολισμός των οργανικών οξέων επηρεάζεται έντονα από την μερική πίεση του υδρογόνου, όπου ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης, μπορεί να οδηγήσει στην αντίστροφη αντίδραση, δηλαδή το μετασχηματισμό του οξικού οξέους σε μεγαλομοριακά

πητικά οξέα. Στο τελευταίο στάδιο της χώνευσης, το οξικό οξύ, το υδρογόνο και το CO₂ μετασχηματίζεται σε μεθάνιο. (Tomei *et al.*, 2009)

3.4.1.2 Κινητικές παράμετροι

Για τη μείωση της πολυπλοκότητας του μοντέλου οι Shimizu *et al.*, θεωρήσαν ότι όλες οι εξισώσεις είναι πρώτης τάξεως: διάλυση της λάσπης, υδρόλυση των ενδοκυτταρικών πολυμερών, μετασχηματισμός των λιπαρών οξέων σε οξικό οξύ και υδρογόνο και η μεθανογένεση. Το μικροβιακό φορτίο που συμμετέχει στην κατάλυση των διεργασιών της χώνευσης αποτελείται από οξεογενή, οξικογενή και μεθανογενή βακτήρια. Επιπλέον, στο μοντέλο αυτό γίνεται η θεώρηση ότι η σταθερά ανάπτυξης και η σταθερά φθοράς έχουν την ίδια τιμή για τα οξεογενή και οξικογενή βακτήρια.

Στους πίνακα 3.4.1-1 έως 3.4.1-3 δίνονται συνοπτικά οι κινητικές εξισώσεις και οι στοιχειομετρικές παράμετροι του μοντέλου αυτού, οι προτεινόμενες τιμές των χρησιμοποιούμενων σταθερών και οι συμβολισμοί του μοντέλου.

(Tomei *et al.*, 2009)

Σχήμα 3.4.1-1: Κινητικές εξισώσεις μοντέλου Shimizu *et al.*, (1993) (Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

Συστατικά i Διεργασία j ↓	→	L_0	L_1	L_2	L_3	L_4	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	X_A	X_M	G_1	G_2	G_3	ρ_i	
WAS		-0.65	0.64	0.12	0.094	0.11												$K_{L_0}L_0$
Βιοαποδόμηση Πρωτεϊνών			-0.95				0.25	0.13	0.06	0.06	0.01	0.15		0.40	0.27			$K_{L_1}L_1$
Βιοαποδόμηση νουκλεϊκών οξέων				-0.95			0.36	0.29	0.05	0	0	0.15		0	0.10			$K_{L_2}L_2$
Βιοαποδόμηση Λιπιδίων					-0.88		0.4	0.4	0.16	0.12	0.05	0.15		1.80	0.40			$K_{L_3}L_3$
Βιοαποδόμηση Υδρογονανθράκων						-0.9	0.31	0.13	0.13	0.05	0.05	0.15		0.18	0.16			$K_{L_4}L_4$
Βιοαποδόμηση Οξικού οξέους							-1	—	—	—	—		0.03	—	0.40	0.40		$K_{S_1}S_1$
Βιοαποδόμηση Προπιονικού οξέους							0.81	-1	—	—	—	0.15		0.40	0.32	—		$K_{S_2}S_2$
Βιοαποδόμηση Βουτυρικού οξέους							1.36	—	-1	—	—	0.15		0.55	—	—		$K_{S_3}S_3$
Βιοαποδόμηση Πεντανοϊκού οξέους							0.59	0.72	—	-1	—	0.15		0.47	—	—		$K_{S_4}S_4$
Βιοαποδόμηση Καπρoϊνικού οξέους							0.52	—	0.76	—	-1	0.15		0.41	—	—		$K_{S_5}S_5$
Φθορά οξεγενών και οξικογενών βακτηρίων												-1						$k_A X_A$
Φθορά μεθανογενών βακτηρίων													-1					$k_M X_M$
Μετατροπή H ₂													0.03	-1		F_{G_3/G_1}		R_{G_1}
Μετατροπή CO ₂															-1			R_{G_2}
		WAS	Pr	A.n.	Li	Ch	HAc	HPr	HBu	HVa	HCa	X_A	X_M	H ₂	CO ₂	CH ₄		

Πίνακας 3.4.1-2: Στοιχειομετρικές σταθερές μοντέλου Shimizu *et al.*, (1993) (Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

Παράμετρος	WAS (i = 0)	Pr (i = 1)	A.n. (i = 2)	Li (i = 3)	Ch (i = 4)	HAc (j = 1)	HPr (j = 2)	HBu (j = 3)	HVa (j = 4)	Hca (j = 5)	Οξεογενή βακτήρια
K_{Li}	0.16	1.30	1.80	0.76	1.20						
K_{Sj}						4.62	1.11	4.78	1.85	0.77	
Y_A											0.15
Y_M											
k_A											0.10
k_M											

Όπου,

- K_{Li} ο ρυθμός βιοαποδόμησης του οργανικού υποστρώματος (d^{-1})
- K_{Sj} : ο ρυθμός βιοαποδόμησης των πτητικών οξέων (d^{-1})
- Y_A Συντελεστής ανάπτυξης οξεογενών και οξικογενών βακτηρίων (gCOD/gCOD)
- Y_M Συντελεστής ανάπτυξης μεθανογενών βακτηρίων (gCOD/gCOD)
- K_A Σταθερά φθοράς οξεογενών και οξικογενών βακτηρίων
- K_M : Σταθερά φθοράς μεθανογενών βακτηρίων
- WAS Συγκέντρωση ενεργούς ιλύος
- Pr: Συγκέντρωση πρωτεϊνών
- A.n. Συγκέντρωση αμινοξέων
- Li: Συγκέντρωση Λιπιδίων
- Ch: Συγκέντρωση υδρογονανθράκων
- HAc: Συγκέντρωση οξικού οξέος
- HPr: Συγκέντρωση Προπιονικού οξέος
- HBu: Συγκέντρωση Βουτυρικού οξέος
- HVa: Συγκέντρωση πεντανοϊκού οξέος
- HCa: Συγκέντρωση καπρονικού οξέος

- L_i : Συγκέντρωση οργανικής ένωσης i
- S_j : Συγκέντρωση πτητικού οργανικού οξέος j
- G_k : Συγκέντρωση αερίου
- X_A : Συγκέντρωση οξειογενών και οξικογενών βακτηρίων
- X_M : Συγκέντρωση μεθανογενών βακτηρίων

Πίνακας 3.4.1-3: Μεταβλητές μοντέλου Shimizu *et al.*, 1993

i,j,k	L_i	S_j	G_k
0	WAS		
1	Pr	Hac	H_2
2	A.n.	HPr	CO_2
3	L_i	Hbu	CH_4
4	Ch	HVa	
5		HCa	

3.5. ΜΟΝΤΕΛΑ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Το δυναμικό μοντέλο που αναπτύχθηκε από την ομάδα Angelidaki *et al.*, 1999 είναι το αποτέλεσμα εκτενούς πειραματικής έρευνας (Angelidaki & Ahring, 1992, 1993, 1994; Angelidaki *et al.*, 1990) και εφαρμόζεται για την προσομοίωση των διεργασιών συ-χώνευσης διαφορετικών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένης και της λυματολάσπης, καθώς το υπόστρωμα κατηγοριοποιείται σε ομάδες χημικών ενώσεων που συνήθως χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των οργανικών αποβλήτων. Η σύνθεση του υποστρώματος χωρίζεται στις βασικές κατηγορίες οργανικών ενώσεων (Υδρογονάνθρακες, λιπίδια και πρωτεΐνες), στα ανόργανα συστατικά (αμμωνία, φωσφορικά, ανιόντα και κατιόντα) και στα ενδιάμεσα προϊόντα του μεταβολικού μονοπατιού, όπως τα πτητικά λιπαρά οξέα. (Tomei *et al.*, 2009)

3.5.1 Μοντέλο Angelidaki *et al.*

3.5.1.1 Μεταβολικά μονοπάτια

Στο σχήμα 3.5.1-1 δίνεται το μεταβολικό μονοπάτι του μοντέλου αυτού. Οι διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης αποτελούνται από δυο κύριες κατηγορίες:

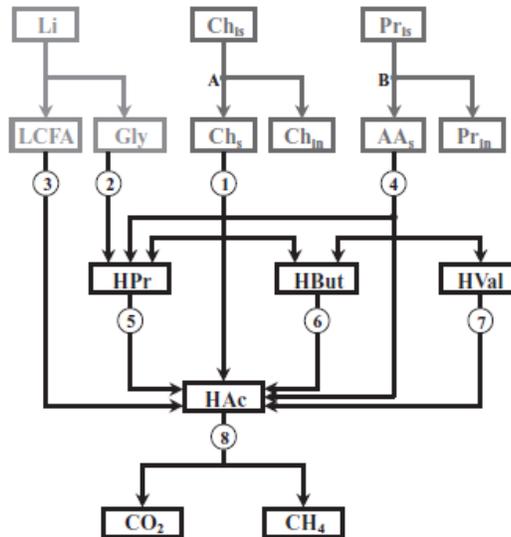
- την υδρόλυση των υδρογονανθράκων και των μη διαλυμένων πρωτεϊνών (Βήμα Α και Β) και
- 8 βιοχημικές αντιδράσεις που καταλύονται από διαφορετικές κατηγορίες μ/ο:
 - Σακχαροτροφικά οξεογενή, (1)
 - Λιπολυτικά βακτήρια, (2)
 - Λιπαροτροφικά οξεογενή βακτήρια, (3)
 - Αμινο-οξεοτροφικά οξεογενή βακτήρια, (4)
 - προπιονικοτροφικά, (5)
 - βουτυρο-τροφικά (6)
 - πεντανοικοτροφικά οξεογενή βακτήρια (7) και
 - οξικοτροφικά μεθανογενή βακτήρια. (8)

Οι υδρογονάνθρακες χωρίζονται στο μοντέλο ως διαλυτά, σωματιδιακά και αδρανή συστατικά.

Το σωματιδιακό κλάσμα των υδρογονανθράκων υδρολύεται με ένζυμα σε διαλυτό κλάσμα, που στην συνέχεια μετασχηματίζεται σε πτητικά λιπαρά οξέα από τα οξεογενή βακτήρια. Τα λιπίδια που αντιπροσωπεύονται από την τριελαϊκή γλυκερόλη μετασχηματίζονται σε γλυκερόλη και μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα LCFA.

Τα μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα LCFA αναχαιτίζουν όλες τις φάσεις της διεργασίας της χώνευσης (Hanaki *et al.*, 1981; Koster & Cramer, 1986; Rinzema *et al.*, 1989) και αποδομούνται σε οξικό οξύ και υδρογόνο από οξεογενή βακτήρια. Σε οξικό οξύ μετασχηματίζεται και το προπιονικό οξύ με τα προπιονοτροφικά βακτήρια.

Οι πρωτεΐνες χωρίζονται στο μοντέλο αυτό σε διαλυτά, σωματιδιακά και αδρανή συστατικά. Το σωματιδιακά πρωτεϊνικά συστατικά υδρολύονται σε αμινοξέα που στη συνέχεια βιοαποδομούνται σε οξικό οξύ, προπιονικό οξύ, βουτυρικό οξύ και πεντανοϊκό οξύ με αμινοοξειτροφικά οξεογενή βακτήρια. (Tomei *et al.*, 2009)



Σχήμα 3.5.1-1: Μεταβολικά μονοπάτια μοντέλου Angelidaki *et al.*, 1999
(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

Όπου,

Li: Λιπίδια

Ch: Υδρογονάνθρακες

Pr: Πρωτεΐνες

LCFA: Μακρομοριακά λιπαρά οξέα

Gly: Γλυκερόλη

AA: Αμινοξέα

HAc: Οξικό οξύ

HPr: Προπιονικό οξύ

HBut: Βουτυρικό οξύ

HVal: Πεντανοϊκό οξύ

is: μη διαλυτό συστατικό

s: διαλυτό συστατικό

in: Αδρανή συστατικά

3.5.1.1 Κινητικές παράμετροι

Και σε αυτό το μοντέλο το στάδιο της υδρόλυσης προσομοιώνεται με πρώτης τάξεως κινητική με βάση τις μελέτες των Noike *et al.*, 1985; Pavlostathis *et al.*, 1988), αποδεικνύοντας ότι ο καλύτερος τρόπος για την περιγραφή των πολύπλοκων χημικών και βιολογικών αντιδράσεων στο σύστημα των χώνευσης είναι η χρήση εξίσωσης 1^{ης} τάξης.

Εξίσωση 1^{ης} τάξεως επίσης χρησιμοποιείται για την προσομοίωση της φθοράς της βιομάζας και των προϊόντων της (υδρογονάνθρακες και πρωτεΐνες), τα οποία στη συνέχεια χρησιμοποιούνται από τα οξεογενή βακτήρια ως υπόστρωμα.

Όλες οι βιολογικές διεργασίες προσομοιώνονται με την κινητική Monod, και συμπεριλαμβάνουν έναν αναχαιτιστικό παράγοντα για την αμμωνία ως απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για ανάπτυξη της βιομάζας.

Αναχαιτιστικός παράγοντας χρησιμοποιείται και για τα μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα για όλα τα βιολογικά μονοπάτια εκτός από το μονοπάτι της οξικογένεσης, το οποίο προσομοιώνεται με αναχαιτιστικό παράγοντα τύπου Haldane. Η ζύμωση των μεγαλομοριακών λιπαρών οξέων LCFA εμποδίζεται από το οξικό οξύ, ενώ το στάδιο της υδρόλυσης αναχαιτίζεται από τα πτητικά λιπαρά. Αναχαιτίση τύπου Haldane χρησιμοποιείται επίσης και από την ελεύθερη αμμωνία στο στάδιο της οξικογένεσης. Στον **πίνακα 3.5.1-1** δίνονται συνοπτικά οι αναχαιτιστικοί παράγοντες.

Τέλος, στο μοντέλο αυτό λαμβάνεται επιπλέον υπόψη στις κινητικές εξισώσεις το PH και η θερμοκρασία.

Στους πίνακες 3.5.1-2 έως 3.5.1-4 δίνεται η μήτρα των εξισώσεων και οι προτεινόμενες για το μοντέλο αυτό κινητικές και στοιχειομετρικές σταθερές, ενώ στον πίνακα 3.5.1-5 δίνεται ο κατάλογος των χρησιμοποιούμενων στο μοντέλο παραμέτρων και μεταβλητών με τις αντίστοιχες μονάδες τους (Tomei *et al.*, 2009)

Πίνακας 3.5.1-2: Αναχαιτιστικοί παράγοντες στο μοντέλο Angelidaki *et al.*, (1999)
(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

Αναχαιτιστικός παράγοντας	Αναχαιτιστής	Τύπος αναχαιίτησης	Διεργασία
$I_{VFA-T} = \left(\frac{K_{i,VFA}}{K_{i,VFA} + \sum VFA} \right)$	VFA	Μη ανταγωνιστική	Υδρόλυση
$I_{NH3-T} = \left(\frac{[T - NH3]}{[T - NH3] + K_{S,NH3}} \right)$	TN	Συν-υπόστρωμα	Όλα τα στάδια
$I_{LCFA} = \left(\frac{K_{i,LCFA}}{K_{i,LCFA} + [LCFA]} \right)$	LCFA	Μη ανταγωνιστική	Στάδιο υδρόλυσης λιπιδίων, οξεογένεση, Στάδιο VFA οξεογένεσης, Οξικοτροφική μεθανογένεση
$I_{NH3} = \left(\frac{K_{i,NH3}}{K_{i,NH3} + [NH3]} \right)$	Ελεύθερη Αμμωνία	Μη ανταγωνιστική	Οξικοτροφική μεθανογένεση
$I_{pH} = \frac{1 + 2 \cdot 10^{0.5(pki - pkh)}}{1 + 10^{(pH - pkh)} + 10^{(pki - pH)}}$	PH	-	Όλες οι διεργασίες εκτός της υδρόλυσης και της οξεογένεσης
$I_{LCFA}^* = \left(1 + \frac{K_{S,LCFA}}{[LCFA]} + \frac{[LCFA]}{K_{i,LCFA}} \right)^{-1}$	LCFA	Haldane	LCFA οξικογένεση
$I_{HAc} = \left(\frac{K_{i,HAc}}{K_{i,HAc} + [HAc]} \right)$	Οξικό Οξύ	Μη ανταγωνιστική	VFA οξικογένεση

Πίνακας 3.5.1-3: Στοιχειομετρικοί συντελεστές και ειδικοί ρυθμοί στο μοντέλο Angelidaki *et al.*, (1999)
(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

	Ch _{is}	Ch _{in}	Ch _s	Li	LCFA	Pr _{is}	Pr _{in}	AA	NH ₃ -N	Ac	Pr	Bu	Va	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	X	Ρυθμός ρ _j
A. Ενζυματική υδρόλυση H/C	-1	0.5	0.5															$k_0 I_{VFA-T} Ch_{is}$
B. Ενζυματική υδρόλυση πρωτεϊνών																		$k_0 I_{VFA-T} Pr_{is}$
1. Οξεογένεση H/C			-12.86						-0.124	3.543	2.937	3.079			2.413			$1 \mu_{max} (T) \left(\frac{[(C_6H_{10}O_5)_s]}{[(C_6H_{10}O_5)_s] + K_S} \right) I_{NH_3-T} I_{LCFA} I_{pH}$
2. Υδρόλυση λιπιδίων				-192.16	183.90				-0.124		15.151				-0.278			$1 \mu_{max} (T) \left(\frac{[GTO]}{[GTO] + K_S} \right) I_{NH_3-T} I_{LCFA} I_{pH}$
3. Οξεογένεση LCFA					-9.837				-0.124	18.208				1.905	-6.267			$1 \mu_{max} (T) I_{LCFA}^* I_{NH_3-T} I_{pH}$
4. Οξεογένεση αμινοξέων								-14.493	2.061	9.282	1.178	1.045	0.705		1.723	0.018		$1 \mu_{max} (T) \left(\frac{[AA]}{[AA] + K_S} \right) I_{NH_3-T} I_{LCFA} I_{pH}$
5. Οξεογένεση προπιονικού οξέους									-0.124	8.006	-10.57			1.509	1.01			$1 \mu_{max} (T) \left(\frac{[HPr]}{[HPr] + K_S} \right) I_{NH_3-T} I_{LCFA} I_{HAc} I_{pH}$
6. Οξεογένεση βουτυρικού οξέους									-0.124	15.366		-11.92		0.965	-3.303			$1 \mu_{max} (T) \left(\frac{[HBu]}{[HBu] + K_S} \right) I_{NH_3-T} I_{LCFA} I_{HAc} I_{pH}$
7. Οξεογένεση Πεντανοϊκού οξέους									-0.124	7.247	10.029		-13.82	0.966	-3.305			$1 \mu_{max} (T) \left(\frac{[HVa]}{[HVa] + K_S} \right) I_{NH_3-T} I_{LCFA} I_{HAc} I_{pH}$
8. Οξικοτροφική μεθανογένεση									-0.124	-24.135				6.082	16.726			$1 \mu_{max} (T) \left(\frac{[HAc]}{[HAc] + K_S} \right) I_{NH_3-T} I_{NH_3} I_{LCFA} I_{pH}$
9. Λύση κυττάρων								0.82										-1 $k_{dec} X$

Πίνακας 3.5.1-4: Κινητικές παράμετροι στο μοντέλο Angelidaki *et al.*, (1999)
(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

Παράμετρος Διεργασία	$j \rightarrow$	k_0 (d^{-1})	μ_{max} (d^{-1})	K_S ($g L^{-1}$)	K_{S,NH_3} ($g L^{-1}$)	$K_{I,VFA}$ ($g L^{-1}$)	$K_{I,HAc}$ ($g L^{-1}$)	K_{I,NH_3} ($g L^{-1}$)	$K_{I,LCFA}$ ($g L^{-1}$)	pH ₁ (—)	pK _h (—)	k_{dec} (d^{-1})
A			1	—		0.33 [†]				—	—	—
B			1	—		0.33 [†]				—	—	—
1			5.1	0.5	0.05				5.0	—	—	—
2			0.53	0.01	0.05				5.0			
3			0.55	0.02	0.05				5.0			
4			6.38		—				—			
5			0.49	0.259	0.05		0.96		5.0	6.0	8.5	
6			0.67	0.176	0.05		0.72		5.0	6.0	8.5	
7			0.69	0.175	0.05		0.4		5.0			
8			0.60	0.120	0.05			0.26	5.0	6.0	8.5	
9												0.24

Πίνακας 3.5.1-5: Κινητικές παράμετροι και μεταβλητές στο μοντέλο Angelidaki *et al.*, (1999)
(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

Σύμβολο	Περιγραφή	Μονάδες
Κινητικές παράμετροι		
k_0	Ρυθμός μη αναχαιτιστικής υδρόλυσης	d^{-1}
K	Ρυθμός αναχαιτιστικής υδρόλυσης	d^{-1}
k_{dec}	Ρυθμός λύσης κυττάρων	d^{-1}
μ_{max} (T)	Μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης	d^{-1}
K_s	Σταθερά ημικορεσμού	gL^{-1}
K_{s,NH_3}	Σταθερά ημικορεσμού για την ολική αμμωνία	gL^{-1}
$K_{I,i}$	Σταθερά αναχαιτίσεως για το υπόστρωμα	gL^{-1}
I_i	Εξίσωση αναχαιτίσεως υποστρώματος	-
Μεταβλητές		
$Ch_{is/in/s}$	Υδρογονάνθρακας αδιάλυτος, διαλυτός και αδρανής	gL^{-1}
$Pr_{is/in}$	Πρωτεΐνη αδιάλυτη και αδρανής	gL^{-1}
Li	Λιπίδια	gL^{-1}
AA_σ	Αμινοξέα διαλυτά	gL^{-1}
Gly	Γλυκερόλη	gL^{-1}
X	Βιομάζα	gL^{-1}
[VFA]	Ολικά πτητικά λιπαρά οξέα	gL^{-1}
[GTO]	Τριελαϊκή γλυκερόλη	gL^{-1}
[C ₆ H ₁₀ O ₆]	Γλυκόζη	gL^{-1}
[AA]	Αμινοξέα	gL^{-1}
[LCFA]	Μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα	gL^{-1}
[HAc]	Οξικό οξύ	gL^{-1}
[HPr]	Προπιονικό οξύ	gL^{-1}
[HBu]	Βουτυρικό οξύ	gL^{-1}
[Hva]	Πεντανοϊκό οξύ	gL^{-1}
[T-NH ₃]	Ολική αμμωνία	gL^{-1}

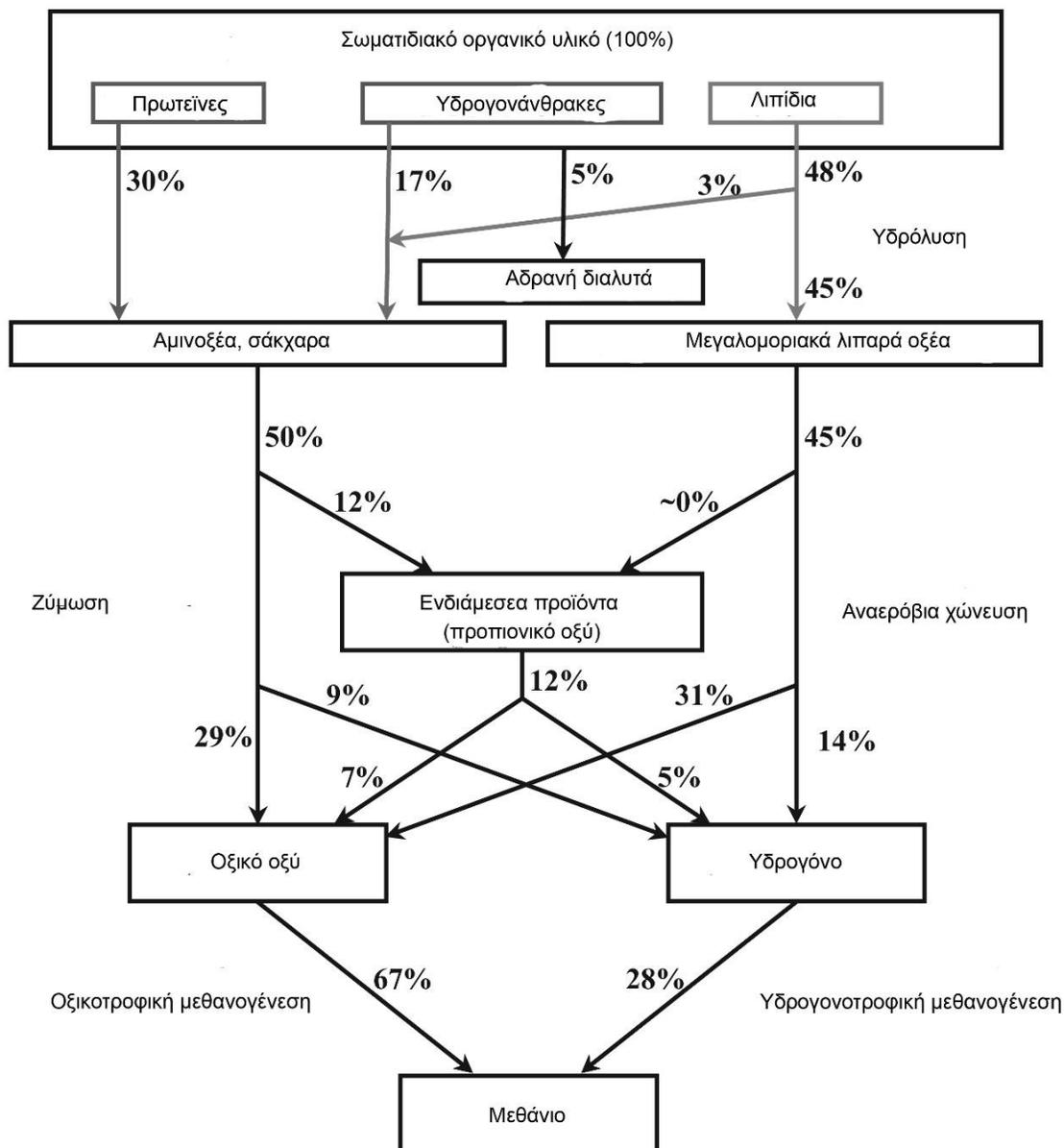
[NH ₃]	Ελεύθερη αμμωνία	gL ⁻¹
pK _l	Κάτω όριο του PH που αντιστοιχεί σε αναχαιτίση κατά 50% των μ/ο	
pK _h	Άνω όριο του PH που αντιστοιχεί σε αναχαιτίση κατά 50% των μ/ο	

3.5.2 Μοντέλο Siegrist *et al.*

Το μοντέλο αυτό αφορά σε μεσοφιλική και θερμοφιλική χώνευση λυματολάσπης και βασίζεται στις κινητικές εξισώσεις που είχαν προταθεί από τους Gujer and Zehnder (1983). Το μοντέλο επιτρέπει την προσομοίωση της δυναμικής συμπεριφοράς ενός αντιδραστήρα CSTR λαμβάνοντας υπόψη τη μεταβολή στη σύνθεση της λυματολάσπης και του παραγόμενου βιοαερίου, τη μεταβολή του παραγόμενου βιοαερίου σε συνάρτηση με τη φόρτιση και τη θερμοκρασία και την μεταβολή στη σύνθεση του υποστρώματος. (Tomei *et al.*, 2009)

3.5.2.1 Μεταβολικά μονοπάτια

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, στην αναερόβια χώνευση, θεωρείται ότι εκτός της παραγωγής βιοαερίου και της υδρόλυσης του σωματιδιακού COD, λαμβάνουν χώρα έξι επιπλέον διεργασίες: Ζύμωση των αμινοξέων, των σακχάρων, αναερόβια οξείδωση των μεγαλομοριακών λιπαρών οξέων, αναερόβια οξείδωση των ενδιάμεσων συστατικών, όπως για παράδειγμα το προπιονικό, οξικοτροφική και υδρογονοτροφική μεθανογένεση. Στο **σχήμα 3.5.2-1** δίνονται σχηματικά τα θεωρούμενα μεταβολικά μονοπάτια της αναερόβιας χώνευσης με βάση το μοντέλο αυτό. Το μοντέλο επίσης συμπεριλαμβάνει 6 διεργασίες που περιγράφουν τη φθορά των βακτηρίων που καταλύουν τις παραπάνω βιοχημικές αντιδράσεις. Το προπιονικό οξύ λαμβάνεται ως συστατικό αναφοράς για τα ενδιάμεσα προϊόντα. Επιπλέον, η χημική ισορροπία για αποδόμηση των δικαρβονικών, του αμμωνίου και των οξικών και προπιονικών οξέων εξαρτάται από το PH. (Tomei *et al.*, 2009)



Σχήμα 3.5.2-1: Κινητικές παράμετροι και μεταβλητές στο μοντέλο Siegrist *et al.*, (1999)

(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

3.5.2.1 Κινητικές παράμετροι

Σε σύγκριση με προηγούμενα μοντέλα, στο μοντέλο αυτό γίνεται η θεώρηση ότι η υδρόλυση των σωματιδιακών οργανικών και η φθορά της βιομάζας είναι κινητική 1^{ης} τάξεως, ενώ οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής κινητική 2^{ης} τάξεως. Οι υπόλοιπες κινητικές εξισώσεις

εκφράζονται με εξισώσεις Monod τροποποιημένες, έτσι ώστε να λαμβάνουν υπόψη και την αναχαιτίση.

Με βάση την παραπάνω θεώρηση όλα τα μεταβολικά μονοπάτια επηρεάζονται από το ΡΗ, ο καταβολισμός του οξικού οξέους εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις αμμωνίας, ο μετασχηματισμός των λιπαρών οξέων εμποδίζεται από το αέριο υδρογόνο και το οξικό οξύ και ο μεταβολισμός του προπιονικού οξέους εξαρτάται και από τους τρεις παραπάνω παράγοντες (ΡΗ, Αμμωνία, Υδρογόνο και οξικό οξύ). Οι αναχαιτιστικοί παράγοντες φαίνονται στον **πίνακα 3.5.2-1**. Τέλος, η κινητικές εξισώσεις που περιγράφουν την απομάκρυνση του διαλυτού μεθανίου, του διοξειδίου του άνθρακα και του υδρογόνου από την υγρή φάση εξαρτώνται γραμμικά από τη συγκέντρωση τους στην αέρια φάση. Επίσης θεωρείται, ότι οι φυσσαλίδες των αερίων είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία με την συγκέντρωση των αερίων. (Tomei *et al.*, 2009)

Πίνακας 3.5.2-1: Αναχαιτιστικοί παράγοντες στο μοντέλο Siegrist *et al.*, (2002)

Εξίσωση	Αναχαιτιστής	Διεργασία
$I_{ac,j} = \frac{K_{i,ac,j}}{K_{i,ac,j} + S_{ac}}$	Οξικό οξύ	Κατανάλωση LCFA και προπιονικού οξέους
$I_{H2,j} = \frac{K_{i,H2,j}}{K_{i,H2,j} + S_{H2}}$	Υδρογόνο	Κατανάλωση LCFA και προπιονικού οξέους
$I_{NH3,j} = \frac{K_{i,NH3,j}^2}{K_{i,NH3,j}^2 + S_{NH3}^2}$	Ελεύθερη αμμωνία	Καταβολισμός του προπιονικού οξέους και οξικοτροφική μεθανογένεση
$I_{pH,j} = \frac{K_{i,pH,j}^2}{K_{i,pH,j}^2 + S_{pH}^2}$	ΡΗ	Ζύμωση, αερόβια οξείδωση και μεθανογένεση

Στον **πίνακα 3.5.2-2** και **3.5.2-3** δίνονται σε πινακοποιημένη μορφή οι κινητικές εξισώσεις που περιγράφουν το μοντέλο και οι στοιχειομετρικές σταθερές, ενώ στο **πίνακα 3.5.2-4** δίνονται οι χημικές εξισώσεις ισορροπίας για τα αέρια.

Στον **πίνακα 3.5.2-5** δίνονται οι προτεινόμενες για το μοντέλο αυτό κινητικές σταθερές για μίγμα πρωτοβάθμιας, δευτεροβάθμιας και τριτοβάθμιας λάσπης. Για την επίδραση της θερμοκρασίας στις κινητικές εξισώσεις της ανάπτυξης της βιομάζας και της αναχαίτισης προτείνεται για το μοντέλο αυτό η χρήση της εξίσωσης

$$F(T) = e^{9(T-35)}$$

Έτσι, με την παραπάνω εξίσωση μπορούν να υπολογιστούν οι κινητικές σταθερές για τις θερμοφιλικές συνθήκες με βάση τις σταθερές για μεσοφιλικές συνθήκες. Οι τιμές των συντελεστών θ για όλες τις κινητικές και χημικές σταθερές δίνονται στον **πίνακα 3.5.2-6**.

Τέλος, στους **πίνακες 3.5.2.7** και **3.5.2-8** δίνονται οι κατάλογος με τους συμβολισμούς του παραπάνω μοντέλου.

Πίνακας 3.5.2-2: Στοιχειομετρικές παράμετροι και ειδικοί ρυθμοί αναερόβιας χώνευσης διαλυτών συστατικών στο μοντέλο Siegrist *et al.*, (2002)
(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

Συστατικό Διεργασία	$i \rightarrow$ $j \downarrow$	S_{H_2} mol m^{-3}	S_{CH_4} mg COD m^{-3}	S_{CO_2} g m^{-3}	S_{HCO_3} mol m^{-3}	S_{NH_4} g N m^{-3}	S_{NH_3} g N m^{-3}	S_{ac} g COD m^{-3}	S_{hac} g COD m^{-3}	S_{pro} g COD m^{-3}	S_{hpro} g COD m^{-3}	S_{aa} g COD m^{-3}	S_{su} g COD m^{-3}	S_{fa} g COD m^{-3}	S_{in} g COD m^{-3}	Ρυθμός ρ_j (gCOD ο $\text{mol m}^{-3} \text{d}^{-1}$)
1. Απομάκρυνση CH4			-1													$k_{1,aCH_4} (S_{CH_4} - S_{s,CH_4})^1$
1. Απομάκρυνση H2		-1														$k_{1,aH_2} (S_{H_2} - S_{s,H_2})^1$
1. Απομάκρυνση CO2				-1												$k_{1,aCO_2} (S_{CO_2} - S_{s,CO_2})^1$
2. Υδρόλυση				0.0004	$-5 \cdot 10^{-4}$								0.20	0.45	0.05	$K_H X_s$
3. Ζύμωση αμινοξέων		0.96		0.043	-0.022	0.587		3.29		1.42		-6.67				$\mu_{max,3} \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} I_{pH,3} X_{aa}$
4. Ζύμωση σακχάρων		0.96		0.091	-0.070	-0.08	3.29	3.29		1.42			-6.67			$\mu_{max,4} \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} I_{pH,4} X_{su}$
5. Αναερόβια οξείδωση λιπαρών οξέων		6.70		0.199	-0.202	-0.08	14.3	14.3						-22		$\mu_{max,5} \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} I_{ac,5} I_{H_2,5} I_{pH,5} X_{fa}$
6. Αναερόβια οξείδωση προπιονικού οξέους		8.20		0.162	0.004	-0.08	10.8	10.8		-20						$\mu_{max,6} \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} I_{ac,6} I_{H_2,6} I_{pH,6} I_{NH_3,6} X_{pro}$
7. Οξικοτροφική μεθανογένεση			39.0	-0.006	0.618	-0.08	-40.0	-40.0								$\mu_{max,7} \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} I_{pH,7} I_{NH_3,7} X_{ac}$
8. Υδρογονοτροφική μεθανογένεση		-22.0	21.0	-0.353	-0.006	-0.08										$\mu_{max,8} \frac{S_{H_2}}{K_{S,H_2} + S_{H_2}} I_{pH,8} X_{H_2}$
Φθορά οξεογενής βιομάζας χρησιμοποιώντας:																
9. Αμινοξέα					0.003	0.045										$k_{d,9} X_{aa}$
10. Σάκχαρα					0.003	0.045										$k_{d,10} X_{su}$
11. Λιπαρά οξέα					0.003	0.045										$k_{d,11} X_{fa}$
12. Προπιονικό οξύ					0.003	0.045										$k_{d,12} X_{pro}$
Φθορά μεθανογενής βιομάζας χρησιμοποιώντας:																
13. Οξικό οξύ					0.003	0.045										$k_{d,13} X_{ac}$
14. Υδρογόνο					0.003	0.045										$k_{d,14} X_{H_2}$

Οι συγκεντρώσεις των συστατικών στην διεπιφάνεια υγρή- αέριας υπολογίζεται από τη σχέση $S_{s,i} = p_i M G_i (H_i RT_{abs})^{-1}$

Πίνακας 3.5.2-3: Στοιχειομετρικές παράμετροι και ειδικοί ρυθμοί αναερόβιας χώνευσης σωματιδιακών συστατικών και ενεργής βιομάζας στο μοντέλο Siegrist *et al.*, (2002)
(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

Συστατικό $i \rightarrow$ Διεργασία $j \downarrow$	X_S $g_{COD} m^{-3}$	X_{aa} $g_{COD} m^{-3}$	X_{su} $g_{COD} m^{-3}$	X_{fa} $g_{COD} m^{-3}$	X_{pro} $g_{COD} m^{-3}$	X_{ac} $g_{COD} m^{-3}$	X_{H_2} $g_{COD} m^{-3}$	X_{in} $g_{COD} m^{-3}$	Ρυθμός ρ_j ($g_{COD} \text{ o mol}^{-1} m^{-3} d^{-1}$)
1. Απομάκρυνση CH ₄									$k_{L,a_{CH_4}} (S_{CH_4} - S_{S,CH_4})^1$
1. Απομάκρυνση H ₂									$k_{L,a_{H_2}} (S_{H_2} - S_{S,H_2})^1$
1. Απομάκρυνση CO ₂									$k_{L,a_{CO_2}} (S_{CO_2} - S_{S,CO_2})^1$
2. Υδρόλυση	-1.00								$K_H X_S$
3. Ζύμωση αμινοξέων		1.00							$\mu_{max,3} \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} I_{pH,3} X_{aa}$
4. Ζύμωση σακχάρων			1.00						$\mu_{max,4} \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} I_{pH,4} X_{su}$
5. Αναερόβια οξειδωση λιπαρών οξέων				1.00					$\mu_{max,5} \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} I_{ac,5} I_{H_2,5} I_{pH,5} X_{fa}$
6. Αναερόβια οξειδωση προπιονικού οξέους					1.00				$\mu_{max,6} \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} I_{ac,6} I_{H_2,6} I_{pH,6} I_{NH_3,6} X_{pro}$
7. Οξικοτροφική μεθανογένεση						1.00			$\mu_{max,7} \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} I_{pH,7} I_{NH_3,7} X_{ac}$
8. Υδρογονοτροφική μεθανογένεση							1.00		$\mu_{max,8} \frac{S_{H_2}}{K_{S,H_2} + S_{H_2}} I_{pH,8} X_{H_2}$
Φθορά οξεογενής βιομάζας χρησιμοποιώντας:	0.80	-1.00						0.20	$k_{d,9} X_{aa}$
9. Αμινοξέα	0.80		-1.00					0.20	$k_{d,10} X_{su}$
10. Σάκχαρα	0.80			-1.00				0.20	$k_{d,11} X_{fa}$
11. Λιπαρά οξέα	0.80				-1.00			0.20	$k_{d,12} X_{pro}$
12. Προπιονικό οξύ	0.80					-1.00		0.20	$k_{d,13} X_{ac}$
Φθορά μεθανογενής βιομάζας χρησιμοποιώντας:	0.80						-1.00	0.20	$k_{d,14} X_{H_2}$
13. Οξικό οξύ	0.80							0.20	
14. Υδρογόνο	0.80							0.20	

Οι συγκεντρώσεις των συστατικών στην διεπιφάνεια υγρής- αέριας φάσης υπολογίζεται από τη σχέση $S_{S,i} = p_i M G_i (H_i RT_{abs})^{-1}$

Πίνακας 3.5.2-4: Στοιχειομετρικές παράμετροι και ειδικοί ρυθμοί χημικών διεργασιών στο μοντέλο Siegrist *et al.*, (2002)
(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

Συστατικό $i \rightarrow$ Διεργασία $j \downarrow$	S_H mol m ⁻³	S_{H_2} mg _{COD} m ⁻³	S_{CH_4} g m ⁻³	S_{CO_2} mol m ⁻³	S_{HCO_3} mol m ⁻³	S_{NH_4} g _N m ⁻³	S_{NH_3} g _N m ⁻³	S_{ac} g _{COD} m ⁻³	S_{hac} g _{COD} m ⁻³	S_{pro} g _{COD} m ⁻³	S_{hpro} g _{COD} m ⁻³	Ρυθμός ρ_j (gCOD ο mol m ⁻³ d ⁻¹)
15. Ισορροπία CO2/HCO3	-1			1	-1							$k_{eq,CO_2/HCO_3} (S_{HCO_3}S_H - S_{CO_2}K_{CO_2/HCO_3})$
16. Ισορροπία NH4/NH3				-1	1	14	-14					$k_{eq,NH_4/NH_3} (S_{NH_3}S_{CO_2} - S_{NH_4}S_{HCO_3}K_{NH_4/NH_3}/K_{CO_2/HCO_3})$
17. Ισορροπία HAc/Ac				-1	1			-64	64			$k_{eq,hac/ac} (S_{ac}S_{CO_2} - S_{hac}S_{HCO_3}K_{hac/ac}/K_{CO_2/HCO_3})$
18. Ισορροπία HPro/Pro				-1	1					-112	112	$k_{eq,hpro/pro} (S_{pro}S_{CO_2} - S_{hpro}S_{HCO_3}K_{hpro/pro}/K_{CO_2/HCO_3})$

Πίνακας 3.5.2-5: Κινητικές παράμετροι για μίγμα πρωτοβάθμιας, δευτεροβάθμιας και τριτοβάθμιας λάσπης στο μοντέλο Siegrist *et al.*, (2002)

(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

Παράμετρος \rightarrow Διεργασία $j \downarrow$	Συστατικό i	k_H (d ⁻¹)	$\mu_{max,j}$ (d ⁻¹)	$K_{S,i}$ (g _{COD} m ⁻³)	Y_i (g _{COD} g _{COD} ⁻¹)	$k_{d,j}$ (d ⁻¹)	$K_{I,ac,j}$ (g _{COD} m ⁻³)	$K_{I,H_2,j}$ (g _{COD} m ⁻³)	$K_{I,H,j}$ (mol m ⁻³)	$K_{I,NH_3,j}$ (g _N m ⁻³)	$k_{eq,A/B}$ (m ³ mol ⁻¹ d ⁻¹)	$K_{A/B}$ (mol m ⁻³)
2		0.25										
3	aa		4.0	50	0.15				0.01			
4	su		4.0	50	0.15				0.01			
5	fa		0.6	1000	0.045		1500	0.003	$5 \cdot 10^{-4}$			
6	pro		0.6	20	0.05		1500	0.001	$5 \cdot 10^{-4}$	25		
7	ac		0.37	40	0.025				$5 \cdot 10^{-4}$	17		
8	H ₂		2.0	0.001	0.045				$5 \cdot 10^{-4}$			
9						3.2						
10						3.2						
11						0.18						
12						0.18						
13						0.2						
14						1.2						
15											10.0	$7.1 \cdot 10^{-4}$
16											10.0	$1.0 \cdot 10^{-6}$
17											10.0	0.025
18											10.0	0.019

Πίνακας 3.5.2-6: Θερμοκρασιακοί συντελεστές στο μοντέλο Siegrist *et al.*, (2002)
(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

Παράμετρος →											
Διεργασία j ↓	Συστατικό i ↓	k_H	$\mu_{max,j}$	$K_{S,i}$	$k_{d,j}$	$K_{I,ac,j}$	$K_{I,H_2,j}$	$K_{I,NH_3,j}$	$k_{eq,A/B}$	$K_{A/B}$	
2		0.024									
3	aa		0.069	0.069							
4	su		0.069	0.069							
5	fa		0.055	0.035		0	0.08				
6	pro		0.055	0.1		0	0.08	0.061			
7	ac		0.069	0.1				0.086			
8	H ₂		0.069	0.08							
9					0.069						
10					0.069						
11					0.055						
12					0.055						
13					0.069						
14					0.069						
15									0.004		
16									0.063		
17									-0.004		
18									-0.004		

Πίνακας 3.5.2-7: Κατάλογος συμβόλων και αντίστοιχων μονάδων στο μοντέλο Siegrist *et al.*, (2002)

(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

Σύμβολο	Περιγραφή	Μονάδες
Μεταβλητές		
S_i	Συγκέντρωση διαλυτού υποστρώματος	gCOD(o mol) m ⁻³
$S_{s,i}$	Συγκέντρωση αερίου i στην διεπιφάνεια αέριας- υγρής φάσης	gCODm ⁻³
X_s	Συγκέντρωση σωματιδιακών πολυμερών	gCODm ⁻³
X_i	Συγκέντρωση της βιομάζας	gCODm ⁻³
Κινητικές παράμετροι		
Y_i	Συντελεστής ανάπτυξης για την βιομάζα i που αναπτύσσεται από το υπόστρωμα i	gCODgCOD ⁻¹
$K_{d,i}$	Συντελεστής φθοράς	d ⁻¹
k_H	Σταθερά υδρόλυσης	d ⁻¹
K_{La}	Συντελεστής μεταφοράς μάζας υγρής αέριας φάσης	d ⁻¹
$K_{s,i}$	Σταθερά ημικορεσμού για το υπόστρωμα i	gCODm ⁻³
$I_{i,j}$	Εξίσωση αναχίτισης υποστρώματος I στην j διεργασία	-
$K_{L,I,j}$	Σταθερά αναχίτισης που αναφέρεται στο υπόστρωμα i στη διεργασία j	gCODm ⁻³
θ	Συντελεστής θερμοκρασίας	°C ⁻¹
$K_{A/B}$	Σταθερά ισορροπίας στο οξύ A και στην βάση B	molm ⁻³
$K_{eq,A/B}$	Κινητική σταθερά στο οξύ A και στην βάση B	m ³ mol ⁻¹ d ⁻¹

Πίνακας 3.5.2-8: Κατάλογος συμβόλων και αντίστοιχων μονάδων στο μοντέλο Siegrist *et al.*, (2002)

(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

i	Σωματιδιακό συστατικό	Διαλυτό συστατικό	Αέριο συστατικό
S	Βιοπολυμερή		
In	Αδρανή σωματιδιακό		
BM	Βομάζα		
aa	Βιομάζα που μεταβολίζει αμινοξέα	Αμινοξέα	
Su	Βιομάζα που μεταβολίζει σάκχαρα	Μονοσακχαρίτες	
Fa	Βιομάζα που μεταβολίζει λιπαρά οξέα	Μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα	
Ac	Βιομάζα που μεταβολίζει οξικό οξύ		
Hac		Οξικό οξύ	
Pro		Ιόν Προπιονικού οξέους	
Hpro		Προπιονικό οξύ	
H ₂	Βιομάζα που μεταβολίζει υδρογόνο	Υδρογόνο	Υδρογόνο
CH ₄		Μεθάνιο	Μεθάνιο
CO ₂			Διοξείδιο του άνθρακα
HCO ₃		Δικαρβονικό οξύ	
NH ₄		Αμμώνιο	
NH ₃		Αμμωνία	
in		Αδρανή	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑΣ ΧΩΝΕΥΣΗΣ

ADM1

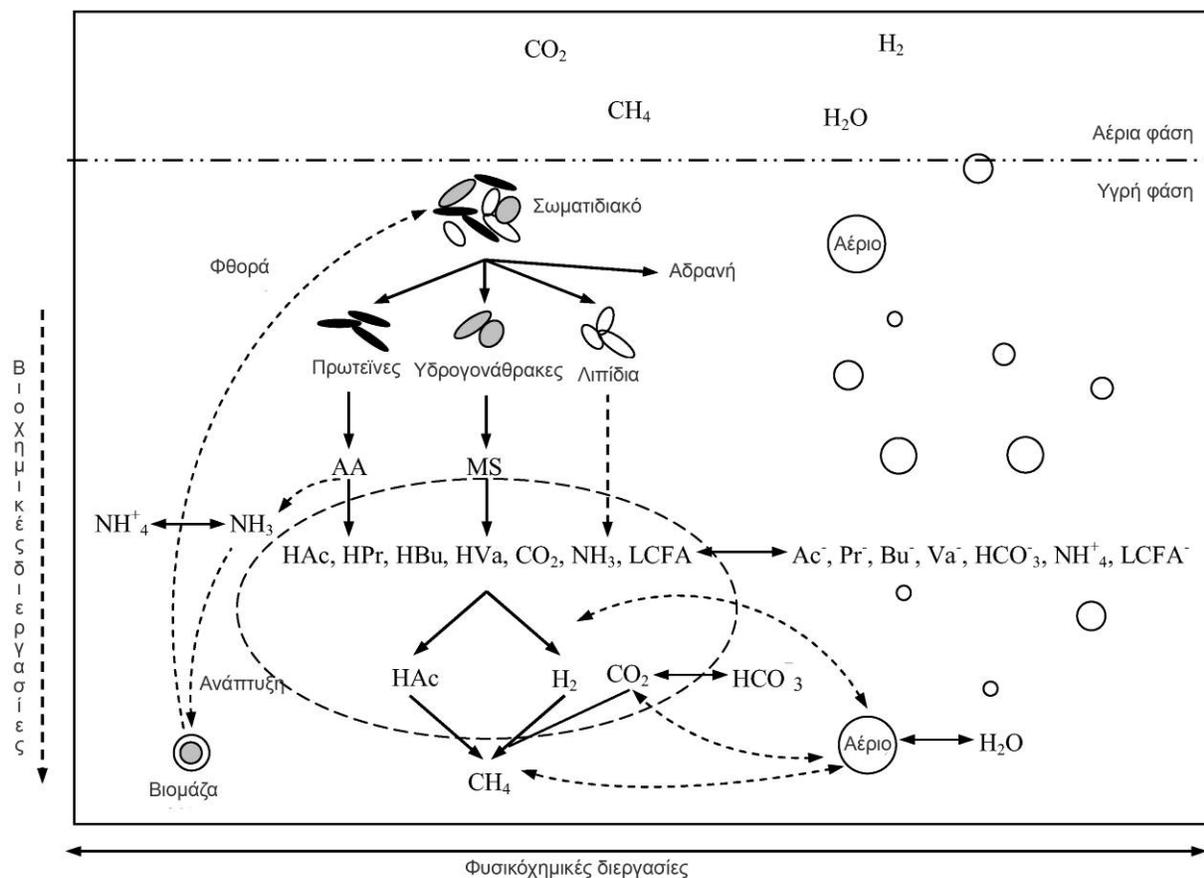
Κατά την διάρκεια του 8^{ου} διεθνούς Συνδέσμου Ποιότητας Υδάτων (IAWQ) για την Αναερόβια χώνευση στην πόλη Σαντάι της Ιαπωνίας το 1997, μια ομάδα εργασίας πρότεινε την ανάπτυξη ενός γενικού μοντέλου που θα προσομοιώνει τις διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης της λάσπης. Το 1998 η ομάδα εργασίας για το εν λόγω έργο συστάθηκε και επικυρώθηκε. Κύριος στόχος της εργασίας αυτής ήταν η δημιουργία ενός εργαλείου, το οποίο θα μπορούσε να ξεπεράσει τους περιορισμούς των υπολοίπων μοντέλων που είχαν αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες, περιορισμοί που ήταν απαραίτητοι εξαιτίας της εξειδίκευσης τους. Επειδή ο κύριος στόχος του έργου ήταν η δημιουργία ενός μοντέλου που να μπορεί να προσομοιώνει ένα μεγάλο εύρος διεργασιών, ορισμένες ειδικές παράμετροι και περιορισμοί δεν ελήφθησαν υπόψη, με στόχο την δημιουργία ενός εργαλείου αποδοτικού και ταυτόχρονα απλού στη χρήση. Το μοντέλο σχεδιάστηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορεί να εξειδικεύεται ανάλογα και την εφαρμογή. (Yasui *et al.*, 2006).

Με βάση το μοντέλο αυτό το σύστημα της αναερόβιας χώνευσης χωρίζεται σε δυο βασικές κατηγορίες.

1. Βιοχημικές αντιδράσεις που καταλύονται από ενδοκυτταρικά και εξωκυτταρικά ένζυμα που δρουν στα βιοαποδομήσιμα συστατικά του υποστρώματος. Η διάσπαση των σωματιδιακών ενώσεων και η ακόλουθη υδρόλυση, μέσω της οποίας παράγονται διαλυτά μονομερή αποτελούν εξωκυτταρικές αντιδράσεις. Αντιθέτως, η διάσπαση των διαλυτών συστατικών είναι διεργασίες, που αναπτύσσονται εντός των κυτταρικών τοιχωμάτων και έχουν σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη βιομάζας.

2. Φυσικοχημικές αντιδράσεις που δεν καταλύονται με ένζυμα και περιλαμβάνουν τις διεργασίες ιοντοεναλλαγής, φαινόμενα μεταφοράς μάζας υγρής-αέριας φάσης. Οι αντιδράσεις καθίζησης συμπεριλαμβάνονται στο μοντέλο αυτό (Tomei *et al.*, 2009)

Οι βιοχημικές αντιδράσεις θεωρούνται μη αντιστρεπτές διεργασίες, ενώ η φυσικοχημικές αντιδράσεις θεωρούνται αντιστρεπτές, όπως σχηματικά φαίνεται στο σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1- Βιοχημικές και φυσικοχημικές διεργασίες στο μοντέλο ADM1

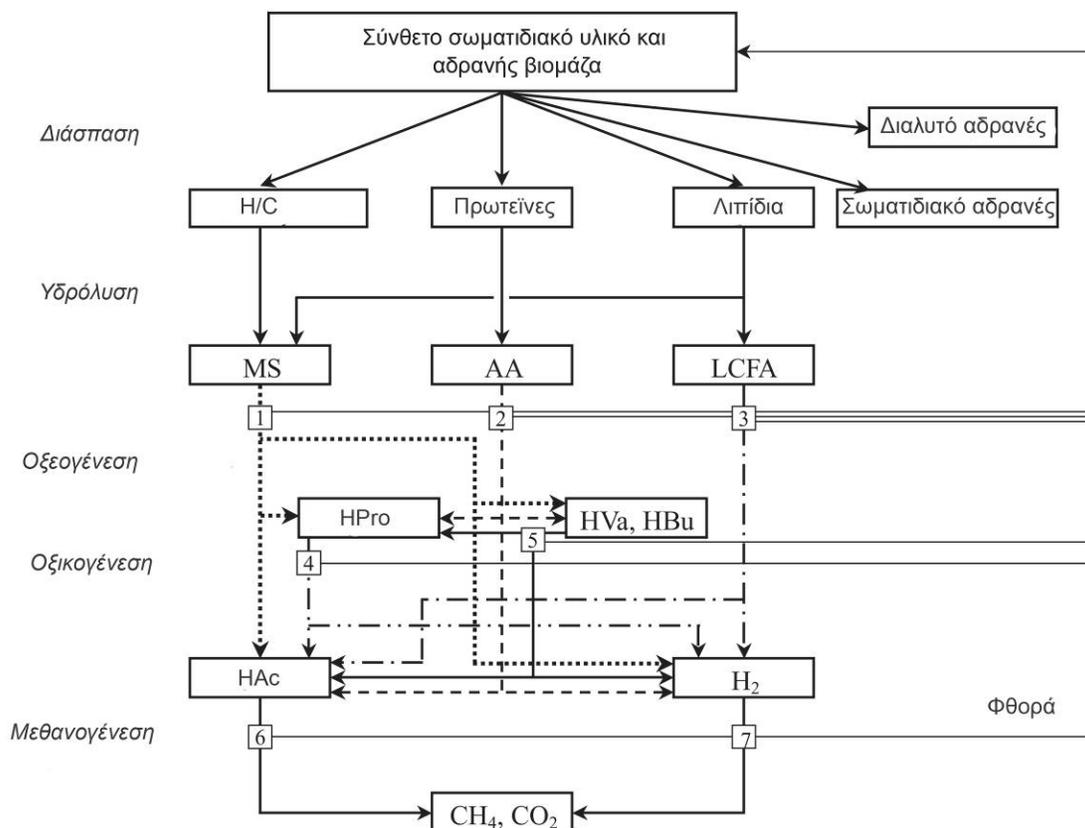
(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

4.1 Μεταβολικά μονοπάτια

Οι βιοχημικές αντιδράσεις αποτελούν το κύριο τμήμα του μοντέλου και περιγράφουν στο σύνολο τους το βιολογικό σύστημα της αναερόβιας χώνευσης. Επιπλέον στο μοντέλο

συμπεριλαμβάνονται και οι φυσικοχημικές αντιδράσεις με βάση τις οποίες προσομοιώνεται η επίδραση των συνθηκών του συστήματος, όπως το pH και η συγκέντρωση των παραγόμενων αερίων CO₂ και CH₄ στις αναερόβιες διεργασίες. Για το λόγο αυτό, το μοντέλο συμπεριλαμβάνει εκτός από τις τρεις βασικές βιολογικές διεργασίες, την εξωκυτταρική διάσπαση και υδρόλυση. Αυτό επιτρέπει την μεγιστοποίηση του πεδίου εφαρμογής του μοντέλου, χωρίς ωστόσο να γίνεται πολύπλοκο στη χρήση. Με βάση το ADM1, τα πολύπλοκα σωματιδιακά, διασπώνται αρχικά σε υδρογονάνθρακες, λιπίδια και σωματιδιακές πρωτεΐνες, με την ταυτόχρονη ελευθέρωση αδρανών συστατικών, τόσο σε διαλυτή, όσο και σε σωματιδιακή μορφή. Στη συνέχεια, η μη ενεργή βιομάζα που προέρχεται από τις διεργασίες της φθοράς των κυττάρων αυξάνει το κλάσμα των σωματιδιακών συστατικών. Έτσι, το στάδιο της διάλυσης αντιστοιχεί σε μια πολύπλοκη κατηγορία διεργασιών, που περιλαμβάνει την λύση των κυττάρων, την μη ενζυματική φθορά τους, τον διαχωρισμό φάσεων και τη φυσική διάσπαση. Στη συνέχεια κατά τη φάση της υδρόλυσης, οι μακρομοριακές οργανικές ενώσεις μετασχηματίζονται στα αντίστοιχα μονομερή τους. Δυο κατηγορίες μ/ο αποδομούν τους μονοσακχαρίτες (MS) και τα αμινοξέα (AA) για να παράγουν υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και οργανικό οξύ. Τα οργανικά οξέα στη συνέχεια μεταβολίζονται από τα οξεογενή βακτήρια σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Το υδρογόνο που παράγεται καταναλώνεται από τα υδρογονοτροφικά μεθανογενή βακτήρια για την παραγωγή μεθανίου, ενώ τα οξικοτροφικά μεθανογενή βακτήρια καταλύουν την αντίδραση μετασχηματισμού του οξικού οξέους σε μεθάνιο. (Tomei *et al.*, 2009).

Το μεταβολικά μονοπάτια φαίνονται σχηματικά στο σχήμα 4.2



Σχήμα 4.2- Μεταβολικά μονοπάτια στο μοντέλο ADM1. (1) Οξεογένεση από σάκχαρα, (2) οξεογένεση από πρωτεΐνες, (3) Οξεογένεση από λιπαρά οξέα (4) Οξικογένεση από προπιονικό οξύ (5) Οξικογένεση από Πεντανοϊκό οξύ και βουτυρικό οξύ, (6) Μεθανογένεση από οξικό οξύ, (7) Μεθανογένεση από υδρογόνο
(Πηγή: Tomei *et al.*, 2009)

4.2 Κινητικές παράμετροι

Με βάση το μοντέλο ADM1, θεωρείται ότι όλες οι εξωκυτταρικές διεργασίες είναι 1^{ης} τάξεως, θεωρήση η οποία βασίζεται σε πειραματικά δεδομένα, καθώς αυτός ο τύπος της εμπειρικής εξίσωσης μπορεί να προσομοιάσει αποτελεσματικά τις συσσωρευτικές δράσεις αυτού του πολύπλοκου συστήματος. Αντίστοιχα, η διεργασία της φθοράς επίσης περιγράφεται μέσω ενός συστήματος γραμμικών εξισώσεων που εξαρτώνται από την συγκέντρωση των μ/ο. Οι κινητικές εξισώσεις των βιοχημικών αντιδράσεων εκφράζονται με εξισώσεις τύπου Monod σε συνάρτηση

με τη συγκέντρωση του υποστρώματος και όχι σε σχέση με την ανάπτυξη των μ/ο με κύριο στόχο την απλοποίηση της εφαρμογής των συναρτήσεων αναχαίτισης.

Εκτός από τον αναχαιτιστικό παράγοντα του PH που εφαρμόζεται σε όλες τις κατηγορίες των βακτηρίων, στα οξικογενή βακτήρια επιδρούν ανασταλτικά το υδρογόνο και στα οξικοτροφικά μεθανογενή βακτήρια η ελεύθερη αμμωνία. Ο αναχαιτιστικός παράγοντας του PH εκφράζεται από μια εμπειρική εξίσωση, ενώ οι αναχαιτιστικοί παράγοντες των βακτηρίων περιγράφονται από μη- ανταγωνιστικές εξισώσεις αναχαίτισης. (Tomei *et al.*, 2009).

Οι εξισώσεις των αναχαιτιστικών παραγόντων που εφαρμόζονται στο μοντέλο αυτό φαίνονται στον πίνακα 4.1. Στον πίνακα 4.1 δίνονται επιπλέον 2 εξισώσεις για την προσομοίωση των ανταγωνιστικών μηχανισμών που παρατηρούνται από τη χρήση διαφορετικών συστατικών από την ίδια κατηγορία μ/ο και την μείωση του ρυθμού ανάπτυξης της βιομάζας όταν το ανόργανο άζωτο είναι σε έλλειψη.

Πίνακας 4.1: Αναχαιτιστικοί παράγοντες στο μοντέλο ADM1
(Πηγή: Batstone *et al.*, 2002)

Περιγραφή	Εξίσωση	Αναχαιτιστής	Διεργασίες
Μη ανταγωνιστική αναχαίτιση	$I_{h2/NH3, Xac} = \frac{1}{1 + \frac{Si}{Ki}}$	Αναχαίτιση ελεύθερης αμμωνίας και υδρογόνου	7-12
Εμπειρική αναχαίτιση πάνω και κάτω ορίου PH	$I_{pH} = \frac{1 + 2 \cdot 10^{0.5(pH_{LL} - pH_{UL})}}{1 + 10^{(pH - pH_{UL})} + 10^{(pH_{LL} - pH)}}$	Αναχαίτιση λόγω υψηλού και χαμηλού pH	5-12
Εμπειρική αναχαίτιση κάτω ορίου PH	$i_{pH} = \exp \left[-3 \left(\frac{pH - pH_{UL}}{pH_{UL} - pH_{LL}} \right)^2 \right]$ <p>Για $pH < pH_{UL}$</p> $I = 1 \text{ for } pH > pH_{UL}$	Αναχαίτιση μόνο λόγω χαμηλού pH	5-12
Ανταγωνιστική πρόσληψη τροφής	$I = \frac{1}{1 + \frac{Si}{S}}$	Ανταγωνισμός βουτυρικού-Πεντανοϊκού οξέους για το C4	8-9

Δευτερεύουσα τροφή	$I_{IN, Lim} = \frac{1}{1 + \frac{Ki}{Si}}$	Αναχαίτιση πρόσληψης τροφής όταν $S_{IN} \sim 0$	5-12
--------------------	---	--	------

Οι φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην αναερόβια χώνευση είναι οι εξής:

- Αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής στην υγρή φάση
- Μεταφορά μάζας από την υγρή στην αέρια φάση και αντίστροφα
- Καθίζηση
- Ιοντική διαλυτοποίηση

Στο μοντέλο ADM1, όπως και επίσης και στο σύνολο των άλλων μοντέλων αναερόβιας χώνευσης που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία, λαμβάνεται υπόψη μόνο οι δυο πρώτες φυσικοχημικές διεργασίες, κυρίως για λόγους απλότητας αλλά και για λόγω δυσκολίας στη μοντελοποίηση των υπόλοιπων δυο διεργασιών. Οι διεργασίες αυτές είναι απολύτως απαραίτητες για την προσομοίωση των αναερόβιων συστημάτων για την περιγραφή των ανασταλτικών παραγόντων για τις βιολογικές αντιδράσεις και για την ποσοτικοποίηση ορισμένων μεταβλητών όπως είναι ο ρυθμός παραγωγής αερίου, η αλκαλικότητα και το PH. Το πιο σημαντικά ζεύγη οξέους/βάσεως στην αναερόβια χώνευση είναι NH_4^+ / NH_3 , CO_2 / HCO_3^- , VFA / VFA^- , και το $H_2O / OH^- / H^+$. Θεωρείται ότι το σύστημα οξέους βάσεως είναι σε συνθήκες ισορροπίας και ότι τα ισοζύγια μάζας μπορεί να περιγραφτούν ως αλγεβρικές εξισώσεις, καθώς οι αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής είναι πολύ γρήγορες διεργασίες σε σύγκριση με τις βιολογικές διεργασίες. Αυτή η προσέγγιση υιοθετείται στην απλοποιημένη μορφή των διαφορικών αλγεβρικών εξισώσεων (DAE). Η ολοκληρωμένη προσέγγιση, στην οποία λαμβάνονται υπόψη οι κινητικές των αντιδράσεων οξέους/βάσης και συμπεριλαμβάνει τόσο τη μη διαλυμένη φάση, όσο και τα αντίστοιχα ιόντα σε δυναμικές μεταβλητές, παρουσιάζεται επίσης στο μοντέλο ADM1. Αυτή η προσέγγιση ορίζεται ως μορφή διαφορικών εξισώσεων (DE)

γιατί σε αυτήν την μορφή λαμβάνεται υπόψη μια επιπλέον σειρά διαφορικών εξισώσεων που προσομοιώνουν τις φυσικοχημικές διεργασίες.

Επιπλέον, στο μοντέλο αυτό γίνεται η θεώρηση ότι στην αέρια φάση, το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο και το υδρογόνο χαρακτηρίζονται από χαμηλή έως μέτρια διαλυτότητα στο νερό, ενώ για την αμμωνία δεν θεωρείται ότι υπάρχει αλλαγή υγρής σε αέρια φάση και αντίστροφα λόγω της σχετικά υψηλής διαλυτότητας της στο νερό. (Tomei *et al.*, 2009).

Οι κινητικές εξισώσεις και οι στοιχειομετρικές σταθερές δίνονται σε πινακοποιημένη μορφή στους **πίνακες 4.2** και **4-3**, ενώ στον **πίνακα 4.4** δίνονται επίσης σε πινακοποιημένη μορφή οι κινητικές εξισώσεις της υγρής/ αέριας φάσης με βάση το νόμο του Henry.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι αντιδράσεις οξέους/βάσεως μπορούν να περιγραφτούν σε μορφή τόσο αλγεβρικών όσο και διαφορικών εξισώσεων. Και στις δυο περιπτώσεις είναι απαραίτητο να εκφραστεί το ισοζύγιο φορτίου με βάση την παρακάτω εξίσωση:

$$SCat^+ + SNH_4^+ + SH^+ - SHCO_3^- - \frac{SAc^-}{64} - \frac{SPr^-}{112} - \frac{SBu^-}{160} - \frac{SVa^-}{208} - SOH^- - SAn^- = 0$$

Όπου $SCat^+$ και SAn^- είναι το σύνολο των μεταλλικών ιόντων που συμπεριφέρονται ως βάσεις και οξέα αντίστοιχα.

Αυτά τα συστατικά θεωρούνται στο μοντέλο ως αδρανή συστατικά και συνεπώς η συγκέντρωσή τους θεωρείται ότι παραμένει σταθερή. Εάν οι αντιδράσεις οξέους/βάσεως εφαρμοστούν υπό μορφή αλγεβρικών εξισώσεων, τότε τα ελεύθερα ιόντα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν και οι συγκεντρώσεις τους μπορούν να εκφραστούν με τη χρήση μιας μόνο μεταβλητής που βρίσκεται σε μια από τις δυο καταστάσεις (υπό μορφή ιόντος ή σε αδιάλυτη μορφή). Στο μοντέλο ADM1, μόνο το διοξείδιο του άνθρακα και η αμμωνία θεωρούνται ως οξέα και βάσεις που βρίσκονται σε ελεύθερη μορφή. (Tomei *et al.*, 2009).

Το σύστημα των αλγεβρικών εξισώσεων που περιγράφει το ισοζύγιο φορτίου δίνεται στον **πίνακα 4.5**, ενώ στον **πίνακα 4.6** δίνονται οι εξισώσεις οξέους/βάσεως, οι στοιχειομετρικές και κινητικές παράμετροι.

Τέλος, στο **πίνακα 4.7** δίνονται οι προτεινόμενες τιμές των κινητικών παραμέτρων για αναερόβια χώνευση λάσπης, και στους **πίνακες 4.8** και **4.9** δίνονται οι συμβολισμοί του μοντέλου, οι συντομογραφίες και οι μονάδες στις οποίες είναι εκφρασμένοι οι παράμετροι.

Πίνακας 4-2-: Στοιχειομετρικές παράμετροι και ειδικοί ρυθμοί αναερόβιας χώνευσης διαλυτών συστατικών στο μοντέλο ADM1 (Πηγή: Batstone *et al.*, 2002)

Συστατικό i → Διεργασία j ↓	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ρυθμός ρ_j (kg COD m ⁻³ d ⁻¹)
	S _{su}	S _{aa}	S _{fa}	S _{va}	S _{bu}	S _{pro}	S _{ac}	S _{h2}	S _{ch4}	S _{ic}	S _{in}	S _i	
1. Διάσπαση												f _{sl,xc}	k _{dis} X _c
2. Υδρόλυση Υδρογονανθράκων	1												k _{hyd,ch} X _{ch}
3. Υδρόλυση πρωτεϊνών			1										k _{hyd,pr} X _{pro}
4. Υδρόλυση λιπιδίων	1-f _{fa,li}		f _{fa,li}										k _{hyd,li} X _{li}
5. Κατανάλωση σακχάρων	-1				(1-Y _{su})f _{bu,su}	(1-Y _{su})f _{pro,su}	(1-Y _{su})f _{ac,su}	(1-Y _{su})f _{h2,su}		-∑ _{i=1-9,11-24} C _i v _{i,5}	-Y _{su} N _{bac}		k _{m,su} $\frac{S_{su}}{K_S + S_{su}}$ X _{su} I _{pH} I _{IN,lim}
6. Κατανάλωση πρωτεϊνών		-1		(1-Y _{aa})f _{va,aa}	(1-Y _{aa})f _{bu,aa}	(1-Y _{aa})f _{pro,aa}	(1-Y _{aa})f _{ac,aa}	(1-Y _{aa})f _{h2,aa}		-∑ _{i=1-9,11-24} C _i v _{i,6}	N _{aa} -Y _{aa} N _{bac}		k _{m,aa} $\frac{S_{aa}}{K_S + S_{aa}}$ X _{aa} I _{pH} I _{IN,lim}
7. Κατανάλωση LCFA			-1				(1-Y _{fa})0.7	(1-Y _{fa})0.3			-Y _{fa} N _{bac}		k _{m,fa} $\frac{S_{fa}}{K_S + S_{fa}}$ X _{fa} I _{pH} I _{IN,lim} I _{h2}
8. Κατανάλωση πεντανοϊκού οξέους				-1		(1-Y _{c4})0.54	(1-Y _{c4})0.31	(1-Y _{c4})0.15			-Y _{c4} N _{bac}		k _{m,c4} $\frac{S_{va}}{K_S + S_{va}}$ X _{c4} $\frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}}$ I _{pH} I _{IN,lim} I _{h2}
9. Κατανάλωση βουτυρικού οξέους					-1		(1-Y _{c4})0.8	(1-Y _{c4})0.2			-Y _{c4} N _{bac}		k _{m,c4} $\frac{S_{bu}}{K_S + S_{bu}}$ X _{c4} $\frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}}$ I _{pH} I _{IN,lim} I _{h2}
10. Κατανάλωση προπιονικού οξέους						-1	(1-Y _{pro})0.57	(1-Y _{pro})0.43		-∑ _{i=1-9,11-24} C _i v _{i,10}	-Y _{pro} N _{bac}		k _{m,pr} $\frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}}$ X _{pro} I _{pH} I _{IN,lim} I _{h2}
11. Κατανάλωση οξικού οξέους							-1		(1-Y _{ac})	-∑ _{i=1-9,11-24} C _i v _{i,11}	-Y _{ac} N _{bac}		k _{m,ac} $\frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}}$ X _{ac} I _{pH} I _{IN,lim} I _{NH3,Xac}
12. Κατανάλωση υδρογόνου								-1	(1-Y _{h2})	-∑ _{i=1-9,11-24} C _i v _{i,12}	-Y _{h2} N _{bac}		k _{m,h2} $\frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}}$ X _{h2} I _{pH} I _{IN,lim}
13. Φθορά βιομάζας X _{su}													k _{dec,Xsu} X _{su}
14. Φθορά βιομάζας X _{aa}													k _{dec,Xaa} X _{aa}
15. Φθορά βιομάζας X _{fa}													k _{dec,Xfa} X _{fa}
16. Φθορά βιομάζας X _{c4}													k _{dec,Xc4} X _{c4}
17. Φθορά βιομάζας X _{pro}													k _{dec,Xpro} X _{pro}
18. Φθορά οξικοτροφικής βιομάζας X _{ac}													k _{dec,Xac} X _{ac}
19. Φθορά υδρογονοτροφικής βιομάζας X _{h2}													k _{dec,Xh2} X _{h2}

Πίνακας 4-3: Στοιχειομετρικές παράμετροι και ειδικοί ρυθμοί αναερόβιας χώνευσης σωματιδιακών συστατικών και ενεργής βιομάζας στο ADM1 (Πηγή: Batstone *et al.*, 2002)

Συστατικό i → Διεργασία j ↓	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Ρυθμός ρ_i (kg COD m ⁻³ d ⁻¹)	
	X_c	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{c4}	X_{pro}	X_{ac}	X_{h2}	X_i		
1. Διάσπαση	-1	f_{chXc}	f_{prXc}	f_{liXc}								$f_{Xi,Xc}$	$k_{dis} X_c$	
2. Υδρόλυση Υδρογονανθράκων		-1											$k_{hyd,ch} X_{ch}$	
3. Υδρόλυση πρωτεϊνών			-1										$k_{hyd,pr} X_{pro}$	
4. Υδρόλυση λιπιδίων				-1									$k_{hyd,li} X_{li}$	
5. Κατανάλωση σακχάρων					Y_{su}								$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_S + S_{su}} X_{su} I_{pH} I_{IN,lim}$	
6. Κατανάλωση πρωτεϊνών						Y_{aa}							$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_S + S_{aa}} X_{aa} I_{pH} I_{IN,lim}$	
7. Κατανάλωση LCFA							Y_{fa}						$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_S + S_{fa}} X_{fa} I_{pH} I_{IN,lim} I_{h2}$	
8. Κατανάλωση πεντανοϊκού οξέους								Y_{c4}					$k_{m,c4} \frac{S_{c4}}{K_S + S_{c4}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}} I_{pH} I_{IN,lim} I_{h2}$	
9. Κατανάλωση βουτυρικού οξέους									Y_{c4}				$k_{m,c4} \frac{S_{c4}}{K_S + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} I_{pH} I_{IN,lim} I_{h2}$	
10. Κατανάλωση προπιονικού οξέους									Y_{pro}				$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} I_{pH} I_{IN,lim} I_{h2}$	
11. Κατανάλωση οξικού οξέους										Y_{ac}			$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} I_{pH} I_{IN,lim} I_{NH3,Xac}$	
12. Κατανάλωση υδρογόνου											Y_{h2}		$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} I_{pH} I_{IN,lim}$	
13. Φθορά βιομάζας X_{su}							-1						$k_{dec,Xsu} X_{su}$	
14. Φθορά βιομάζας X_{aa}								-1					$k_{dec,Xaa} X_{aa}$	
15. Φθορά βιομάζας X_{fa}									-1				$k_{dec,Xfa} X_{fa}$	
16. Φθορά βιομάζας X_{C4}										-1			$k_{dec,Xc4} X_{c4}$	
17. Φθορά βιομάζας X_{pro}											-1		$k_{dec,Xpro} X_{pro}$	
18. Φθορά οξικοτροφικής βιομάζας X_{ac}												-1	$k_{dec,Xac} X_{ac}$	
19. Φθορά υδρογονοτροφικής βιομάζας X_{h2}													-1	$k_{dec,Xh2} X_{h2}$

Πίνακας 4-4: Κινητικές εξισώσεις υγρής/ αέριας φάσης με βάση το νόμο του Henry στο ADM1 (Πηγή: Batstone *et al.*, 2002)

Συστατικό i → Διεργασία j ↓	8 S _{H2}	9 S _{CH4}	10 S _{IC}	Ρυθμός ρ _{T,j} (gCOD m ⁻³ d ⁻¹)
T8. Ισοζύγιο μεταφοράς H2	-1			$k_L a (S_{liq,H_2} - 16K_{H,H_2} P_{gas,H_2})$
T9. Ισοζύγιο μεταφοράς CH4		-1		$k_L a (S_{liq,CH_4} - 64K_{H,CH_4} P_{gas,CH_4})$
T10. Ισοζύγιο μεταφοράς CO2			-1	$k_L a (S_{liq,CO_2} - K_{H,CO_2} P_{gas,CO_2})$

Πίνακας 4-5: Σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων (ισοζύγιο φορτίου) στο ADM1 (Πηγή: Batstone *et al.*, 2002)

Εξίσωση	Μεταβλητή
$S_{OH^-} - \frac{K_W}{S_{H^+}} = 0$	S _{OH⁻}
$S_{Va^-} - \frac{K_{a,Va} S_{Va,tot}}{K_{a,Va} + S_{H^+}} = 0$	S _{Va⁻}
$S_{Bu^-} - \frac{K_{a,Bu} S_{Bu,tot}}{K_{a,Bu} + S_{H^+}} = 0$	S _{Bu⁻}
$S_{Pro^-} - \frac{K_{a,Pro} S_{Pro,tot}}{K_{a,Pro} + S_{H^+}} = 0$	S _{Pro⁻}
$S_{Ac^-} - \frac{K_{a,Ac} S_{Ac,tot}}{K_{a,Ac} + S_{H^+}} = 0$	S _{Ac⁻}
$S_{HCO_3^-} - \frac{K_{a,CO_2} S_{IC}}{K_{a,CO_2} + S_{H^+}} = 0$	S _{HCO₃⁻}
$S_{NH_4^+} - \frac{S_{H^+} S_{IN}}{K_{a,NH_4} + S_{H^+}} = 0$	S _{NH₄⁺}
$S_{IC} - S_{CO_2} - S_{HCO_3^-} = 0$	S _{CO₂}
$S_{IN} - S_{NH_3} - S_{NH_4^+} = 0$	S _{NH₃}

Πίνακας 4-6: Κινητικές εξισώσεις και στοιχειομετρικοί συντελεστές στην διεπιφάνεια υγρής/ αέριας φάσης στο ADM1 (Πηγή: Batstone *et al.*, 2002)

Συστατικό i → Διεργασία j ↓	4a S _{Hva}	4b S _{Va-}	5a S _{Hbu}	5b S _{Bu}	6a S _{Hpro}	6b S _{pro}	7a S _{Hac}	7b S _{ac}	10a S _{co2}	10b S _{Hco3-}	11a S _{NH4+}	11b S _{NH3}	Ρυθμός ρ _i (kg COD m ⁻³ d ⁻¹)
A4. Πεντανοϊκό οξύ	1	-1											$k_A/Bva (S_{va^-} S_{H^+} - K_{a,va} S_{Hva})$
A5. Βουτυρικό οξύ			1	-1									$k_A/Bbu (S_{bu^-} S_{H^+} - K_{a,bu} S_{Hbu})$
A6. Προπιονικό οξύ					1	-1							$k_A/Bpro (S_{pro^-} S_{H^+} - K_{a,pro} S_{Hpro})$
A7. Οξικό οξύ							1	-1					$k_A/Bac (S_{ac^-} S_{H^+} - K_{a,ac} S_{Hac})$
A10. Ανόργανος άνθρακας									1	-1			$k_A/BCO_2 (S_{HCO_3^-} S_{H^+} - K_{a,CO_2} S_{CO_2})$
A11. Ανόργανο άζωτο											1	-1	$k_A/BIN (S_{NH_3} S_{H^+} - K_{a,IN} S_{NH_4^+})$

Πίνακας 4-7: Προτεινόμενες τιμές κινητικών παραμέτρων αναερόβιας χώνευσης (Πηγή: Batstone

et al., 2002)

A/A	Μεσοφιλικές συνθήκες υψηλής φόρτισης (Βιοφίλμ) (35°C)	Μεσοφιλικέ ς συνθήκες (35°C)	Θερμοφιλικέ ς συνθήκες (55°C)
kdis	0.4	0.5	1
khydch	0.25	10	10
khydpr	0.2	10	10
khyd,li	0.1	10	10
tresx	40	0	0
kdecall	0.02	0.02	0.04
ksnh3all	1.00E-03	1.00E-04	1.00E-04
pHul acet	5.5	5.5	5.5
PHll acet	4	4	4
kmsu	30	30	70
kssu	0.5	0.5	1
Ysu	0.1	0.1	0.1
kmaa	50	50	70
ksaa	0.3	0.3	0.3
Yaa	0.08	0.08	0.08
kmfa	6	6	10
ksfa	0.4	0.4	0.4
Yfa	0.06	0.06	0.06
Kih2fa	5.00E-06	5.00E-06	5.00E-06
kmc4	20	20	30
ksc4	0.3	0.2	0.4
yc4	0.06	0.06	0.06
kih2c4	1.00E-05	1.00E-05	3.00E-05
kmpro	13	13	20
kspro	0.3	0.1	0.3
Ypro	0.04	0.04	0.05
kih2pro	3.50E-06	3.50E-06	1.00E-05
kmac	8	8	16
ksac	0.15	0.15	0.3
Yac	0.05	0.05	0.05
pHulac	7	7	7
pHllac	6	6	6
kinh3	0.0018	0.0018	0.011
kmh2	35	35	35
ksh2	2.50E-05	7.00E-06	5.00E-05
Yh2	0.06	0.06	0.06
pHulh2	6	6	6
pHllh2	5	5	5

Πίνακας 4-8: Περιγραφή παραμέτρων στο μοντέλο ADM1 (Πηγή: Batstone *et al.*, 2002)

Συμβολισμός	Περιγραφή	Μονάδες
Μεταβλητές		
S_i	Συγκέντρωση διαλυτού συστατικού i	kgCODm^{-3}
X_i	Συγκέντρωση σωματιδιακού συστατικού i	kgCODm^{-3}
$S_{\text{liq},i}$	Συγκέντρωση διαλυτού συστατικού i στην έξοδο του χωνευτή	kgCODm^{-3}
$S_{\text{in},i}$	Συγκέντρωση διαλυτού συστατικού i στην έξοδο του χωνευτή	kgCODm^{-3}
$S_{\text{gas},i}$	Συγκέντρωση αερίου συστατικού i στην έξοδο του χωνευτή	kgCODm^{-3}
$P_{\text{gas},i}$	Μερική Πίεση του συστατικού i στην έξοδο του χωνευτή	bar
P_{gas}	Ολική πίεση αερίου	bar
Στοιχειομετρικές συντελεστές		
C_i	Περιεκτικότητα άνθρακα στο συστατικό i	kmolC KgCOD^{-1}
N_i	Περιεκτικότητα αζώτου στο συστατικό i	kmolN KgCOD^{-1}
N_{bac}	Περιεκτικότητα αζώτου στη βιομάζα	kmolN KgCOD^{-1}
Κινητικές παράμετροι και σταθερές ισορροπίας		
ρ_i	Ρυθμός της διεργασίας j	$\text{kgCOD}_S \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$
$\rho_{T,i}$	Ρυθμός μεταφοράς υγρής αέριας φάσης αερίου συστατικού i	$\text{kgCOD}_S \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$
Y_i	Συντελεστής παραγωγής βιομάζας από το συστατικό i	$\text{kgCOD}_X \text{kgCOD}_S^{-1}$
μ_{max}	Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης	d^{-1}
k_{dec}	Συντελεστής φθοράς	d^{-1}
$K_{\text{hyd},i}$	Σταθερά υδρόλυσης συστατικού i	d^{-1}
$K_{\text{m},i}$	Μέγιστη ειδική κατανάλωση συστατικού i	$\text{kgCOD}_S \text{kgCOD}_X^{-1} \text{d}^{-1}$
$K_{\text{L},a}$	Συντελεστής μεταφοράς υγρής αέριας φάσης	d^{-1}
K_s	Σταθερά ημικορεσμού	$\text{kgCOD}_S \text{m}^{-3}$
I_i	Συνάρτηση αναχίτισης του αναστολέα i	Εξαρτάται από i
$K_{\text{L},i}$	Συνάρτηση αναχίτισης του συστατικού i	kgCOD m^{-3}
$K_{\text{A/Bi}}$	Κινητική παράμετρος της αντίδρασης οξέους-βάσεως για το συστατικό i	$\text{M}^{-1} \text{d}^{-1}$
$K_{\text{a,acid}}$	Σταθερά ισορροπίας για την ισορροπία οξέους – βάσεως του συστατικού i	M

Πίνακας 4-9: Συντομογραφίες στο μοντέλο ADM1 (Πηγή: Batstone *et al.*, 2002)

i	Σωματιδιακό συστατικό X_i	Διαλυτό συστατικό S_i	Αέριο συστατικό
c	Σωματιδιακό υλικό		
ch	Υδρογονάνθρακας		
pr	Πρωτεΐνες		
li	Λιπίδια		
I	Αδρανές υλικό		
su	Βιομάζα που μεταβολίζει υδρογονάνθρακες	Μονοσακχαρίτες	
aa	Βιομάζα που μεταβολίζει αμινοξέα	Αμινοξέα	
fa	Βιομάζα που μεταβολίζει λιπαρά οξέα	LCFA	
pro	Βιομάζα που μεταβολίζει προπιονικό οξύ	Ολικό Προπιονικό	
pro ⁻ /hpro		Προπιονικό ιόν/ προπιονικό οξύ	
va		Ολικό πεντανοϊκό	
va ⁻ /hva		Ιόν πεντανοϊκό/ πεντανοϊκό οξύ	
bu		Ολικό βουτυρικό	
bu ⁻ /hbu		Ιόν βουτυρικό/ βουτυρικό οξύ	
c4	Βιομάζα που μεταβολίζει το πεντανοϊκό και βουτυρικό		
ac	Βιομάζα που μεταβολίζει το οξικό	Ολικό οξικό ανιόν	
ac ⁻ /hac		Ανιόν οξικό/ οξικό οξύ	
h2	Βιομάζα που μεταβολίζει το υδρογόνο	Υδρογόνο	
ch4		Μεθάνιο	
IC		Ανόργανος άνθρακας	
hco3 ⁻		Δικαρβανικό ανιόν	
IN		Ανόργανο άζωτο	
nh4 ⁺ /nh3		Αμμώνιο/ αμμωνία	
I		Αδρανές	
H ₂			Υδρογόνο
CH ₄			Μεθάνιο
CO ₂			Διοξείδιο του άνθρακα

4.3 Περιορισμοί του μοντέλου ADM1 και πεδίο βέλτιστης εφαρμογής του

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το μοντέλο ADM1 για λόγους απλότητας στη χρήση του, δεν περιγράφει το σύνολο των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα στην αναερόβια χώνευση της λάσπης, ενώ γίνεται μια σειρά απλοϊκών υποθέσεων έτσι ώστε να έχει ευρεία εφαρμογή.

Οι κυριότερες υποθέσεις που γίνονται είναι οι εξής:

- Το μίγμα είναι ομογενές
- Η κατανάλωση και η παραγωγή άνθρακα για τις διεργασίες $j=1-4,7,8,9,13-19$ είναι ήσσονος σημασίας και δεν λαμβάνονται υπόψη.
- Δεν λαμβάνεται υπόψη στο μοντέλο ο μηχανισμός που περιγράφει την διεργασία παραγωγής λακτόζης και αιθανόλης καθώς:
 - Η λακτόζη (lactate) διασπάται ταχύτατα
 - Το φαινόμενο παραγωγής της λακτόζης παρατηρείται κυρίως σε υψηλές συγκεντρώσεις ή υδραυλικές φορτίσεις
 - Η αιθανόλη παράγεται εναλλακτικά του οξικού οξέους σε $\text{pH} < 5$
 - Στην περίπτωση χαμηλών pH , υψηλών υδραυλικών φορτίσεων ή συγκεντρώσεων υδατανθράκων
- Δεν λαμβάνεται υπόψη ο μηχανισμός αναχαίτισης της οξικογένεσης από υψηλές συγκεντρώσεις H_2 και CO_2 . Για το λόγο αυτό θα πρέπει να διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα οι συγκεντρώσεις του H_2 και CO_2
- Στο μοντέλο δεν λαμβάνονται υπόψη τα σουλφίδια λόγω ανταγωνισμού οξειδωσης των SO_4^{2-} σε H_2S από τα βακτήρια. Το μοντέλο δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα σε συγκεντρώσεις σουλφιδίων $< 0,002 \text{ M}$ στην είσοδο του αντιδραστήρα

- Στο μοντέλο δεν έχει ληφθεί υπόψη η παραγωγή οξικού οξέους από H_2 που παρατηρείται σε $T < 20^\circ C$ και σε $T > 65^\circ C$. Σε μεσοφιλικές συνθήκες θα πρέπει η συγκέντρωση του H_2 να είναι μεταξύ 520-950ppm
- Η είσοδος NO_3 στον αντιδραστήρα μειώνει την παραγωγή CH_4 και αυξάνει το N_2 , NH_4 , CO_2 και οξικού οξέους
- Δεν λαμβάνεται υπόψη στο μοντέλο ο μηχανισμός αναχαίτισης από τις υψηλές συγκεντρώσεις λιπιδίων στην υγρή φάση. Με βάση τη βιβλιογραφία, οι υψηλές συγκεντρώσεις λιπιδίων φράζουν την επιφάνεια των μ/ο και εμποδίζουν κυρίως την μεθανογένεση του οξικού οξέους. Παρ' όλα αυτά έχει παρατηρηθεί πειραματικά η δυνατότητα προσαρμογής των μ/ο (adaptation) σε αυξημένες συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων
- Δεν έχουν ληφθεί στο μοντέλο οι αναχαιτίσεις που παρατηρούνται στην υδρόλυση των σωματιδιακών υλικών σε περιοχές του PH εκτός 6,5-7,5
- Επιλέγεται στο μοντέλο ο υπολογισμός των σταθερών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία σε διακριτές τιμές και όχι σε συνεχείς τιμές. Στην περίπτωση που υπάρχουν μεταβολές της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα απαιτείται κατάλληλη τροποποίηση του μοντέλου
- Δεν λαμβάνεται στο μοντέλο το φαινόμενο της κατακρήμνισης. Στην περίπτωση έντονου φαινομένου κατακρήμνισης αλάτων απαιτείται κατάλληλη τροποποίηση του μοντέλου
- Δεν λαμβάνεται υπόψη η μη ιδανική συμπεριφορά των αερίων και των ιόντων (υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων) (Batstone *et al.*,2002)

4.4 Εφαρμογές μοντέλου ADM1

Το μοντέλο έχει τύχει σημαντικής εκτίμησης από την διεθνή κοινότητα, ενώ έχει χρησιμοποιηθεί και σε περιπτώσεις εκτός την αναερόβιας χώνευσης της λάσπης με κατάλληλη διερεύνηση και τροποποίηση των τιμών των σταθερών και των παραμέτρων του.

Οι κυριότερες χρήσεις του μοντέλου είναι για:

- Παραγωγή βιοαερίου από φυτά
- Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων (απόβλητα γαλακτοβιομηχανιών)
- Black water
- Επεξεργασία υγρών και στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων
- Παραγωγή υδρογόνου από ελαιοτριβεία
- Αναερόβια χώνευση οργανικού κλάσματος στερεών αποβλήτων

4.5 Τροποποιημένο μοντέλο ADM1

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το ADM1 είναι ένα μοντέλο απλό στη χρήση του, με σημαντικούς ωστόσο περιορισμούς, λόγω εξάλειψης μιας σειράς πολύπλοκων μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα στην αναερόβια χώνευση. Ένας από τους μηχανισμούς που δεν ενσωματώνεται στο αρχικό μοντέλο ADM1 και αναφέρθηκε παραπάνω είναι η αναχαίτιση που παρατηρείται σε υψηλές συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων. Έτσι, για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας και προκειμένου να συμπεριληφθεί αυτή η παράμετρος της αναχαίτισης, έγινε επέκταση του αρχικού μοντέλου, έτσι ώστε να μπορεί να περιγράψει με αξιοπιστία την αναχαίτιση που παρατηρείται στις περιπτώσεις αυτές. Για την επέκταση του μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν οι αναχαιτιστικοί παράγοντες που δίνονται στο μοντέλο της Angelidaki *et al.*, (1999) για τα λιπαρά οξέα, όπως αυτό περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.5 της παρούσας εργασίας. Έτσι, σε όλες τις διεργασίες j 4 έως 12 του αρχικού μοντέλου ADM1 που περιγράφουν την υδρόλυση των λιπιδίων, την οξεογένεση, την οξικογένεση και την μεθανογένεση έχουν προστεθεί και οι συναρτήσεις αναχαίτισης I_{LCFA} και I^*_{LCFA} . Προτεινόμενη τιμή από τους Angelidaki *et al.*, 1999 για την σταθερά αναχαίτισης $K_{i,LCFA}$ είναι τα 5 g/l.

Πίνακας 4-10: Αναχαιτιστικοί παράγοντες στο τροποποιημένο μοντέλο ADM1 με βάση το μοντέλο Angelidaki *et al.*, (1999)

Αναχαιτιστικός παράγοντας	Αναχαιτιστής	Τύπος αναχαιτίτησης	Διεργασία
$I_{LCFA} = \left(\frac{K_{i,LCFA}}{K_{i,LCFA} + [LCFA]} \right)$	LCFA	Μη ανταγωνιστική	Στάδιο υδρόλυσης λιπιδίων, οξεογένεση, Στάδιο VFA οξεογένεσης, Οξικοτροφική μεθανογένεση
$I^*_{LCFA} = \left(1 + \frac{K_{S,LCFA}}{[LCFA]} + \frac{[LCFA]}{K_{i,LCFA}} \right)^{-1}$	LCFA	Haldane	LCFA οξικογένεση

Πίνακας 4-11: Στοιχειομετρικοί συντελεστές και ειδικοί ρυθμοί για τα διαλυτά συστατικά *i* στο τροποποιημένο μοντέλο ADM1 με βάση το μοντέλο Angelidaki *et al.*, (1999)

Συστατικό <i>i</i> → Διεργασία <i>j</i> ↓	1 S_{su}	2 S_{aa}	3 S_{fa}	4 S_{va}	5 S_{bu}	6 S_{pro}	7 S_{ac}	8 S_{h2}	9 S_{ch4}	10 S_{ic}	11 S_{in}	12 S_i	Ρυθμός β_i (kg COD m ⁻³ d ⁻¹)
1. Διάσπαση													$k_{dis} X_c$
2. Υδρόλυση Υδρογονανθράκων	1												$k_{hyd, ch} X_{ch}$
3. Υδρόλυση πρωτεϊνών			1										$k_{hyd, pr} X_{pro}$
4. Υδρόλυση λιπιδίων	$1 - f_{fa, li}$		$f_{fa, li}$										$k_{hyd, li} X_{li} I_{LCFA}$
5. Κατανάλωση σακχάρων	-1				$(1 - Y_{su}) f_{bu, su}$	$(1 - Y_{su}) f_{pro, su}$	$(1 - Y_{su}) f_{ac, su}$	$(1 - Y_{su}) f_{h2, su}$		$-\sum_{i=1-9, 11-24} C_i \nu_{i, 5}$			$k_{m, su} \frac{S_{su}}{K_S + S_{su}} X_{su} I_{pH} I_{in, lim} I_{LCFA}$
6. Κατανάλωση πρωτεϊνών		-1		$(1 - Y_{aa}) f_{va, aa}$	$(1 - Y_{aa}) f_{bu, aa}$	$(1 - Y_{aa}) f_{pro, aa}$	$(1 - Y_{aa}) f_{ac, aa}$	$(1 - Y_{aa}) f_{h2, aa}$		$-\sum_{i=1-9, 11-24} C_i \nu_{i, 6}$			$k_{m, aa} \frac{S_{aa}}{K_S + S_{aa}} X_{aa} I_{pH} I_{in, lim} I_{LCFA}$
7. Κατανάλωση LCFA			-1				$(1 - Y_{fa}) 0.7$	$(1 - Y_{fa}) 0.3$					$k_{m, fa} X_{fa} I_{pH} I_{in, lim} I_{h2} I_{LCFA}$
8. Κατανάλωση πεντανοϊκού οξέους				-1		$(1 - Y_{c4}) 0.54$	$(1 - Y_{c4}) 0.31$	$(1 - Y_{c4}) 0.15$					$k_{m, c4} \frac{S_{va}}{K_S + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}} I_{pH} I_{in, lim} I_{h2} I_{LCFA}$
9. Κατανάλωση βουτυρικού οξέους					-1		$(1 - Y_{c4}) 0.8$	$(1 - Y_{c4}) 0.2$					$k_{m, c4} \frac{S_{bu}}{K_S + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} I_{pH} I_{in, lim} I_{h2} I_{LCFA}$
10. Κατανάλωση προπιονικού οξέους						-1	$(1 - Y_{pro}) 0.57$	$(1 - Y_{pro}) 0.43$		$-\sum_{i=1-9, 11-24} C_i \nu_{i, 10}$			$k_{m, pr} \frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} I_{pH} I_{in, lim} I_{h2} I_{LCFA}$
11. Κατανάλωση οξικού οξέους							-1		$(1 - Y_{ac})$	$-\sum_{i=1-9, 11-24} C_i \nu_{i, 11}$			$k_{m, ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} I_{pH} I_{in, lim} I_{NH3, Xac} I_{LCFA}$
12. Κατανάλωση υδρογόνου								-1	$(1 - Y_{h2})$	$-\sum_{i=1-9, 11-24} C_i \nu_{i, 12}$			$k_{m, h2} \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} I_{pH} I_{in, lim} I_{LCFA}$
13. Φθορά βιομάζας X_{su}													$k_{dec, Xsu} X_{su}$
14. Φθορά βιομάζας X_{aa}													$k_{dec, Xaa} X_{aa}$
15. Φθορά βιομάζας X_{fa}													$k_{dec, Xfa} X_{fa}$
16. Φθορά βιομάζας X_{C4}													$k_{dec, Xc4} X_{c4}$
17. Φθορά βιομάζας X_{pro}													$k_{dec, Xpro} X_{pro}$
18. Φθορά οξικοτροφικής βιομάζας X_{ac}													$k_{dec, Xac} X_{ac}$
19. Φθορά υδρογονοτροφικής βιομάζας X_{h2}													$k_{dec, Xh2} X_{h2}$

Πίνακας 4-12: Στοιχειομετρικοί συντελεστές και ειδικοί ρυθμοί για τα σωματιδιακά συστατικά *i* στο τροποποιημένο μοντέλο ADM1 με βάση το μοντέλο Angelidaki *et al.*, (1999)

Συστατικό <i>i</i> → Διεργασία <i>j</i> ↓	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Ρυθμός ρ_i (kg COD m ⁻³ d ⁻¹)
	X_c	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{c4}	X_{pro}	X_{ac}	X_{h2}	X_i	
1. Διάσπαση	-1	f_{chXc}	f_{prXc}	$f_{li,Xc}$								$f_{Xl,Xc}$	$k_{dis}X_c$
2. Υδρόλυση Υδρογονανθράκων		-1											$k_{hyd,ch}X_{ch}$
3. Υδρόλυση πρωτεϊνών			-1										$k_{hyd,pr}X_{pro}$
4. Υδρόλυση λιπιδίων				-1									$k_{hyd,li}X_{li} \text{ LCFA}$
5. Κατανάλωση σακχάρων					Y_{su}								$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_S + S_{su}} X_{su} I_{pH} I_{IN,lim} \text{ LCFA}$
6. Κατανάλωση πρωτεϊνών						Y_{aa}							$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_S + S_{aa}} X_{aa} I_{pH} I_{IN,lim} \text{ LCFA}$
7. Κατανάλωση LCFA							Y_{fa}						$k_{m,fa} X_{fa} I_{pH} I_{IN,lim} I_{h2} \text{ LCFA}$
8. Κατανάλωση πεντανοϊκού οξέους								Y_{c4}					$k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_S + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}} I_{pH} I_{IN,lim} I_{h2} \text{ LCFA}$
9. Κατανάλωση βουτυρικού οξέους									Y_{c4}				$k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_S + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} I_{pH} I_{IN,lim} I_{h2} \text{ LCFA}$
10. Κατανάλωση προπιονικού οξέους									Y_{pro}				$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} I_{pH} I_{IN,lim} I_{h2} \text{ LCFA}$
11. Κατανάλωση οξικού οξέους										Y_{ac}			$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} I_{pH} I_{IN,lim} I_{NH3,Xac} \text{ LCFA}$
12. Κατανάλωση υδρογόνου											Y_{h2}		$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} I_{pH} I_{IN,lim} \text{ LCFA}$
13. Φθορά βιομάζας X_{su}					-1								$k_{dec,Xsu} X_{su}$
14. Φθορά βιομάζας X_{aa}						-1							$k_{dec,Xaa} X_{aa}$
15. Φθορά βιομάζας X_{fa}							-1						$k_{dec,Xfa} X_{fa}$
16. Φθορά βιομάζας X_{C4}								-1					$k_{dec,Xc4} X_{c4}$
17. Φθορά βιομάζας X_{pro}									-1				$k_{dec,Xpro} X_{pro}$
18. Φθορά οξικιτροφικής βιομάζας X_{ac}										-1			$k_{dec,Xac} X_{ac}$
19. Φθορά υδρογονοτροφικής βιομάζας X_{h2}											-1		$k_{dec,Xh2} X_{h2}$

4.6 Εφαρμογή μοντέλου σε αντιδραστήρα CSTR

Οι εξισώσεις που δίνονται σε πινακοποιημένη μορφή στους πίνακες 4-2 & 4-3 και 4-11 & 4-12 τόσο για το αρχικό, όσο και το τροποποιημένο μοντέλο ADM1 περιγράφουν το σύνολο των βιοχημικών διεργασιών j που γίνονται για κάθε συστατικό i . Για το συνολικό υπολογισμό του ρυθμού μεταβολής κάθε συστατικού i από το σύνολο των διεργασιών j αρκεί να αθροιστεί το γινόμενο των συντελεστών της κάθε διεργασίας για το συγκεκριμένο συστατικό i με τον ειδικό ρυθμό κάθε διεργασίας ρ_i .

Στην συνέχεια εφαρμόζεται το ισοζύγιο μάζας για κάθε συστατικό για την υγρή και την αέρια φάση, όπως δίνεται ακολούθως: (Rosen *et al.*, 2006)

4.6.1 Υγρή φάση

Διαλυτά συστατικά i

$$\frac{dS_{su}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{su,in} - S_{su}) + r_2 + (1 - f_{fa,li}) \cdot r_4 - r_5$$

$$\frac{dS_{aa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{aa,in} - S_{aa}) + r_3 - r_6$$

$$\frac{dS_{fa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{fa,in} - S_{fa}) + f_{fa,li} r_4 - r_7$$

$$\frac{dS_{va}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{va,in} - S_{va}) + (1 - Y_{aa}) \cdot f_{va,aa} r_6 - r_8$$

$$\frac{dS_{bu}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{bu,in} - S_{bu}) + (1 + Y_{su}) f_{bu,su} r_5 + (1 - Y_{aa}) f_{bu,aa} r_6 - r_9$$

$$\frac{dS_{pro}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{pro,in} - S_{pro}) + (1 - Y_{su}) f_{pro,su} r_5 + (1 + Y_{aa}) f_{pro,aa} r_6 + (1 - Y_{c4}) 0.54 r_8 - r_{10}$$

$$\frac{dS_{ac}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{ac,in} - S_{ac}) + (1 - Y_{su}) f_{ac,su} r5 + (1 - Y_{aa}) f_{ac,aa} r6 + (1 - Y_{fa}) 0.7r7 + (1 - Y_{c4}) 0.31r8 + (1 - Y_{c4}) 0.8r9 + (1 - Y_{pro}) 0.57r10 - r11$$

$$\frac{dS_{ch4}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{ch4,in} - S_{ch4}) + (1 - Y_{ac}) r11 + (1 - Y_{h2}) r12 - r_{T,9}$$

$$\frac{dS_{ic}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{IC,in} - S_{IC}) - \sum_{j=1}^{19} \left(\sum_{I=1-9,11-24} C_I v_{i,j} r_j \right) - r_{T,10}$$

$$\frac{dS_{IN}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{IN,in} - S_{IN}) + Y_{su} N_{bac} r5 + (N_{aa} - Y_{aa} N_{bac}) r6 - Y_{fa} N_{bac} r7 - Y_{c4} N_{bac} r8 - Y_{c4} N_{bac} r9 - Y_{pro} N_{bac} r10 - Y_{ac} N_{bac} r11 - Y_{h2} N_{bac} r12 + (N_{bac-N_{xc}}) \sum_{i=13}^{19} r_i + (N_{xc} - F_{xl,xc} N_l - f_{pr,xc} N_{aa}) r1$$

$$\frac{dS_I}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (S_{I,in} - S_I) + f_{sl,xc} r1$$

Σωματιδιακά συστατικά i

$$\frac{dX_c}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{c,in} - X_c) - r1 + \sum_{i=13}^{19} r_i$$

$$\frac{dX_{ch}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{ch,in} - X_{ch}) + f_{ch,xc} r1 - r2$$

$$\frac{dX_{pr}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{pr,in} - X_{pr}) + f_{pr,xc} r1 - r3$$

$$\frac{dX_{li}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{li,in} - X_{li}) + f_{li,xc} r1 - r4$$

$$\frac{dX_{su}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{su,in} - X_{su}) + Y_{su} r5 - r13$$

$$\frac{dX_{aa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}} (X_{aa,in} - X_{aa}) + Y_{aa} r6 - r14$$

$$\frac{dX_{fa}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}}(X_{fa,in} - X_{fa}) + Y_{fa}r7 - r15$$

$$\frac{dX_{c4}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}}(X_{c4,in} - X_{c4}) + Y_{c4}r8 + Y_{c4}9 - r16$$

$$\frac{dX_{pro}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}}(X_{pro,in} - X_{pro}) + Y_{pro}r10 - r17$$

$$\frac{dX_{ac}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}}(X_{ac,in} - X_{ac}) + Y_{ac}r11 - r18$$

$$\frac{dX_{h2}}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}}(X_{h2,in} - X_{h2}) + Y_{h2}r12 - r19$$

$$\frac{dX_I}{dt} = \frac{q_{in}}{V_{liq}}(X_{I,in} - X_I) + f_{xl,xc}r1$$

4.6.2 Αέρια φάση

Για την περιγραφή της αέριας φάσης εφαρμόζεται επίσης το ισοζύγιο μάζας για το υδρογόνο, το μεθάνιο και το CO₂ κατά αντιστοιχία με την υγρή φάση, όπως δίνεται ακολούθως:

$$\frac{dS_{gas,h2}}{dt} = -\frac{S_{gas,h2}q_{gas}}{V_{gas}} + r_{T,8} \cdot \frac{V_{liq}}{V_{gas}}$$

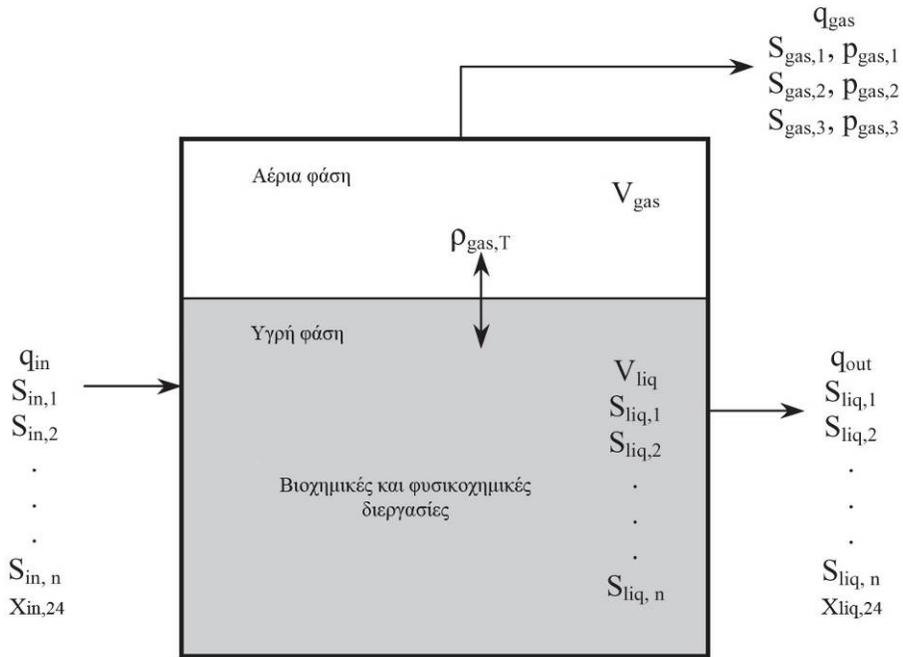
$$\frac{dS_{gas,ch4}}{dt} = -\frac{S_{gas,ch4}q_{gas}}{V_{gas}} + r_{T,9} \cdot \frac{V_{liq}}{V_{gas}}$$

$$\frac{dS_{gas,CO_2}}{dt} = -\frac{S_{gas,co2}q_{gas}}{V_{gas}} + r_{T,10} \cdot \frac{V_{liq}}{V_{gas}}$$

Όπου, q_{gas} και P_{gas} είναι η παροχή της βιοαερίου και η πίεση του βιοαερίου που υπολογίζονται από τις εξισώσεις:

$$q_{gas} = k_p (P_{gas} - P_{atm})$$

$$P_{gas} = P_{gas,h2} + P_{gas,ch4} + P_{gas,CO2} + P_{gas,h2O}$$



Σχήμα 4-3: Σχηματική παράσταση τυπικού μονοβάθμιου αντιδραστήρα CSTR

(Πηγή: Rosen *et al.*, ,2006)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

5.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ

Στο μοντέλο ADM1 (Batstone *et al.*, 2002) δίνονται σε πινακοποιημένη μορφή οι προτεινόμενες τιμές των σταθερών με ποιοτικές αναφορές στο βαθμό ευαισθησίας τους S και στο εύρος τιμών τους Var .

Η ποιοτική ανάλυση ευαισθησίας των σταθερών αυτών δίνεται με το δείκτη S που μπορεί να λαμβάνει τιμές από 1 έως 3 βαθμούς. Η τιμή του δείκτη $S=1$, συνεπάγεται χαμηλή ή καμμία μεταβολή στα αποτελέσματα του μοντέλου σε συνάρτηση με την τιμή της σταθεράς. Η τιμή του δείκτη $S=2$, συνεπάγεται μερική μεταβολή σε σταθερές συνθήκες και μεγάλη μεταβολή στα αποτελέσματα του μοντέλου υπό δυναμικές συνθήκες. Η τιμή του δείκτη $S=3$, συνεπάγεται σημαντική μεταβολή υπό σταθερές συνθήκες και κρίσιμη μεταβολή υπό δυναμικές συνθήκες.

Το εύρος της τιμής κάθε σταθεράς δίνεται στο μοντέλο με το δείκτη Var , που επίσης λαμβάνει τιμές από 1 έως 3 βαθμούς. Η τιμή του δείκτη $Var=1$, συνεπάγεται ότι μπορεί να λαμβάνει τιμές $\pm 30\%$. Η τιμή του δείκτη $Var=2$, συνεπάγεται ότι μπορεί να λαμβάνει τιμές $\pm 100\%$. Η τιμή του δείκτη $Var=3$, συνεπάγεται ότι μπορεί να λαμβάνει τιμές $\pm 300\%$.

Στον πίνακα 5.1-1 δίνονται οι τιμές των δεικτών για κάθε σταθερά του μοντέλου ADM1. Με βάση τον πίνακα αυτό προκύπτει καταρχήν το συμπέρασμα ότι οι σταθερές με την μεγαλύτερη επίδραση στο μοντέλο είναι με βάση τους Batstone *et al.*, (2002):

- η σταθερά διάσπασης k_{dis} ,
- οι σταθερές υδρόλυσης k_{hyd_ch} , k_{hyd_pr} και $k_{hyd,li}$,
- οι σταθερές φθοράς της βιομάζας $k_{dec,all}$,

- οι μέγιστες ειδικές καταναλώσεις και σταθερές ημικορεσμού του προπιονικού και οξικού οξέους,
- οι σταθερές αναχίτισης του υδρογόνου k_{i,H_2} και της αμμωνίας k_{i,NH_3} ,
- οι δείκτες αναχίτισης του PH στη οξικοτροφική μεθανογένεση PHul,ac και PHll,ac,
- η σταθερά ημικορεσμού του υδρογόνου k_{s,H_2} και
- η σταθερά αναχίτισης του PH στην υδρογονοτροφική μεθανογένεση PHul_h2.

Πίνακας 5.1-1: Δείκτες ευαισθησίας και εύρους τιμών των σταθερών του μοντέλου ADM1 με

βάση τους (Batstone *et al.*, 2002)

A/A	S	Var
kdis	3	3
khydch	3	2
khydpr	3	2
khyd,li	2	3
tresx	3	2
kdecall	2	2
ksth3all	1	1
pHul acet	1	2
PHll acet	1	2
kmsu	1	2
kssu	1	2
Ysu	1	1
kmaa	1	2
k saa	1	1
Yaa	1	1
kmfa	1	3
ksfa	1	3
Yfa	1	1
Kih2fa	1	1
kmc4	1	2
ksc4	1	3
yc4	1	1
kih2c4	1	1
kmpro	2	2
kspro	2	2
Ypro	1	1
kih2pro	2	1
kmac	3	2
ksac	3	2
Yac	1	1

pHulac	3	1
pHllac	2	1
kinh3	2	1
kmh2	1	2
ksh2	2	2
Yh2	1	1
pHulh2	2	2
pHllh2	1	1

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έγινε ανάλυση ευαισθησίας των κυριότερων σταθερών του μοντέλου ADM1 και υπολογίστηκαν οι μεταβολές στις τιμές των παραμέτρων του μοντέλου για:

- μεσοφιλικές και θερμοφιλικές συνθήκες
- διαφορετικούς χρόνους HRT
- μεταβλητές τιμές των σταθερών με βάση το προτεινόμενο από το μοντέλο εύρος

Ως δεδομένα εισόδου των τιμών των παραμέτρων χρησιμοποιήθηκαν αυτά του πίνακα 5.1.2 για σταθερό PH=6.3.

Πίνακας 5.1-2: Δεδομένα εισόδου παραμέτρων μοντέλου ADM1

Παράμετρος	Τιμή	Μονάδες
TCOD	67,290.00	mg/l
SCOD	4,037.00	mg/l
PCOD	63,253.00	mg/l
Vfa	3,278.04	mg/l
Αδρανές SCOD Si (10% SCOD)	403.70	mg/l
Αδρανές PCOD Xi (6% SCOD)	3,795.18	mg/l
TKN	900.00	mgN/l
NH3-N	140.00	mgN/l
Βιομάζα(13% TCOD) ¹	8,750.00	mgCOD/l
Xsu,Xaa,Xfa,Xc4,Xpro (18% βιομάζας)	1,575.00	mgCOD/l
Μεθανογενή βακτήρια (10% βιομάζας) ³	875.00	mgCOD/l
Xac,Xh2 (5% βιομάζας)	437.50	mgCOD/l
Βουτυρικό Οξύ	120.00	mgCOD/l
Προπιονικό οξύ	95.00	mgCOD/l
Οξικό Οξύ	60.00	mgCOD/l
Ssu,Saa,Sfa,Sva (SCOD-VFA-S _i)/4	88.81	mgCOD/l
Xch,Xpr,Xli	0.00	mgCOD/l

¹ Πειραματικά αποτελέσματα των Munch *at al*

Σύνθετα σωματιδιακά Χc (PCOD-Χ_i-βιομάζα)	50,707.8 2	mgCOD/l
--	---------------	---------

Στους παρακάτω πίνακες δίνονται σε συνοπτική και κατηγοριοποιημένη μορφή τα αποτελέσματα των υπολογισμών με τιμές του δείκτη S που λαμβάνει τιμές από 0 έως 3.

5.1.1 Ανάλυση ευαισθησίας μοντέλου ADM1

5.1.1.1 Επίδραση σταθεράς διάσπασης σωματιδιακού κλάσματος k_{dis}

Για διερεύνηση της σταθεράς k_{dis} στις τιμές των παραμέτρων του μοντέλου ADM1 επιλέχθηκαν τιμές της σταθεράς από $0,25$ έως $1,5d^{-1}$ για μεσοφιλικές συνθήκες και $0,5$ έως $3 d^{-1}$ για θερμοφιλικές συνθήκες σε υδραυλικούς χρόνους παραμονής του χωνευτή HRT 5,10,15,20 και 25.

Με βάση τα αποτελέσματα των υπολογισμών προκύπτει το συμπέρασμα ότι η μεταβολή στη σταθερά διάσπασης επιδρά κατά κύριο λόγο στη συγκέντρωση του σωματιδιακού κλάσματος και δευτερεύοντος στις υπόλοιπες παραμέτρους του μοντέλου. Το συμπέρασμα αυτό είναι λογικό γιατί όταν αυξάνει ο ρυθμός διάσπασης του σωματιδιακού κλάσματος μειώνεται αναπόφευκτα η συγκέντρωση του στην υγρή φάση του χωνευτή και αυξάνεται η συγκέντρωση των υπολοίπων παραμέτρων του μοντέλου. Επιπλέον, παρατηρείται ότι με την αύξηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής, η επίδραση της τιμής της σταθεράς βαίνει συνεχώς μειούμενη, καθώς εξασφαλίζεται ο απαιτούμενος χρόνος παραμονής για την διάσπαση του σωματιδιακού κλάσματος εντός του χωνευτή. Στις θερμοφιλικές συνθήκες, η επίδραση της σταθεράς στη συγκέντρωση των μονοσακχαριτών, των αμινοξέων, του μεθανίου και των προϊόντων της διάσπασης του σωματιδιακού κλάσματος είναι ανάλογη με τις μεσοφιλικές συνθήκες για τους ίδιους παραπάνω λόγους. Επιπλέον, παρατηρείται ότι για υδραυλικούς χρόνους μικρότερους των 10 ημερών η μεταβολή στη σταθερά k_{dis} έχει μικρή επίδραση στη συγκέντρωση των μονοσακχαριτών και των αμινοξέων και μέτρια επίδραση στα λιπαρά οξέα. Όσον αφορά στην

παραγωγή μεθανίου, η μεταβολή στην σταθερά διάσπασης επιδρά με ανάλογο τρόπο και στην παραγωγή μεθανίου τόσο για μεσοφιλικές, όσο και για θερμοφιλικές συνθήκες. Στους πίνακες 5.1.1-1 και 5.1.1-2 δίνεται η επίδραση της σταθεράς στις παραμέτρους του μοντέλου για μεσοφιλικές και θερμοφιλικές συνθήκες, ενώ στα σχήματα 5.1.1-1 έως 5.1.1-4 δίνεται σχηματικά η επίδραση της κυριότερης παραμέτρου και της παραγωγής μεθανίου για κάθε τιμή της σταθεράς σε συνάρτηση με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής για μεσοφιλικές και θερμοφιλικές συνθήκες.

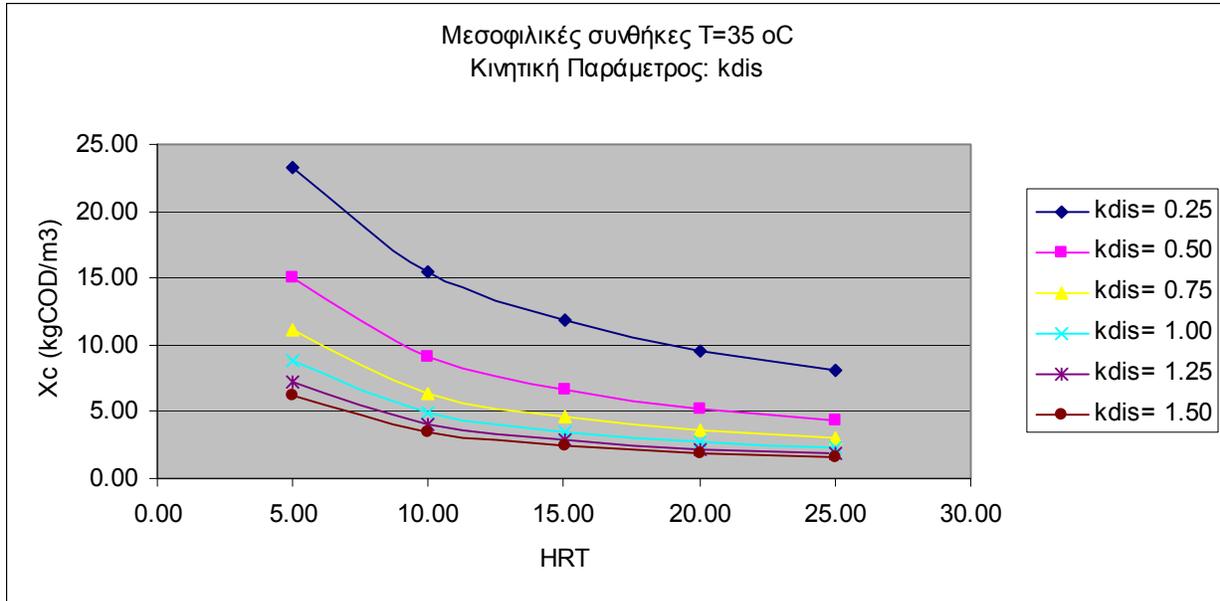
Πίνακας 5.1.1-1: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του k_{dis} από 0,25 έως $1,5d^{-1}$ σε μεσοφιλικές συνθήκες

S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	Xc
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	SSu, Saa, Sfa, Sva, Sbu, Spro, Sac, SCH4, Si, Xch, Xpr, Xli, Xh2, Xi
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	Sh2, Sic, Sin, XSu, Xaa, Xfa, Xc4, Xpro, Xac

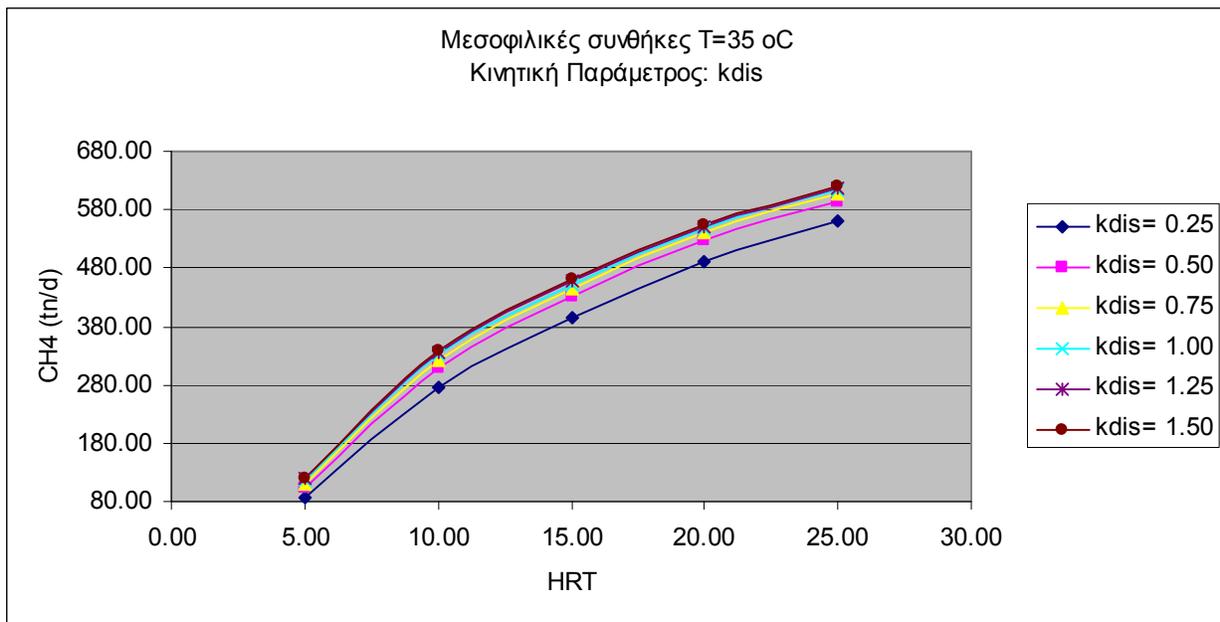
Πίνακας 5.1.1-2: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του k_{dis} από 0,5 έως $3,0 d^{-1}$ σε θερμοφιλικές συνθήκες

S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	Xc
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	Sfa, Sva, Sbu, Spro, Sac, Sh2,
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	SSu, Saa, SCH4, Sic, Sin, Si, Xch, Xpr, Xli, XSu, Xaa, Xfa, Xc4, Xpro, Xac, Xh2, Xi

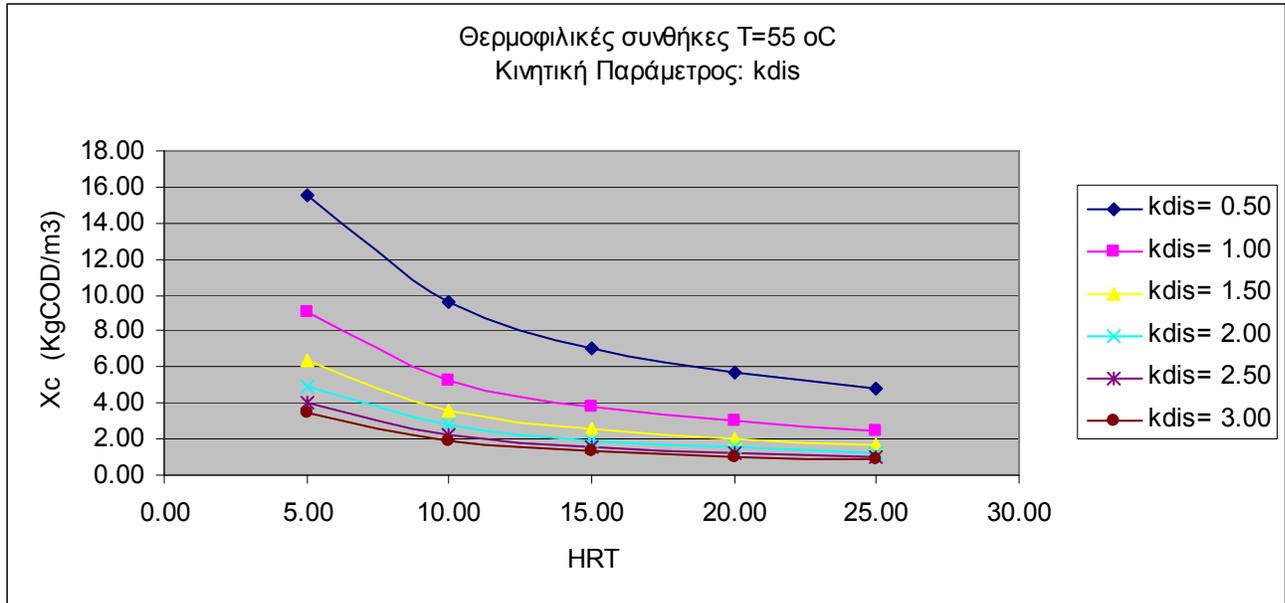
*Για HRT<10 μικρή επίδραση στο SSu και Saa και μέτρια επίδραση στο Sfa



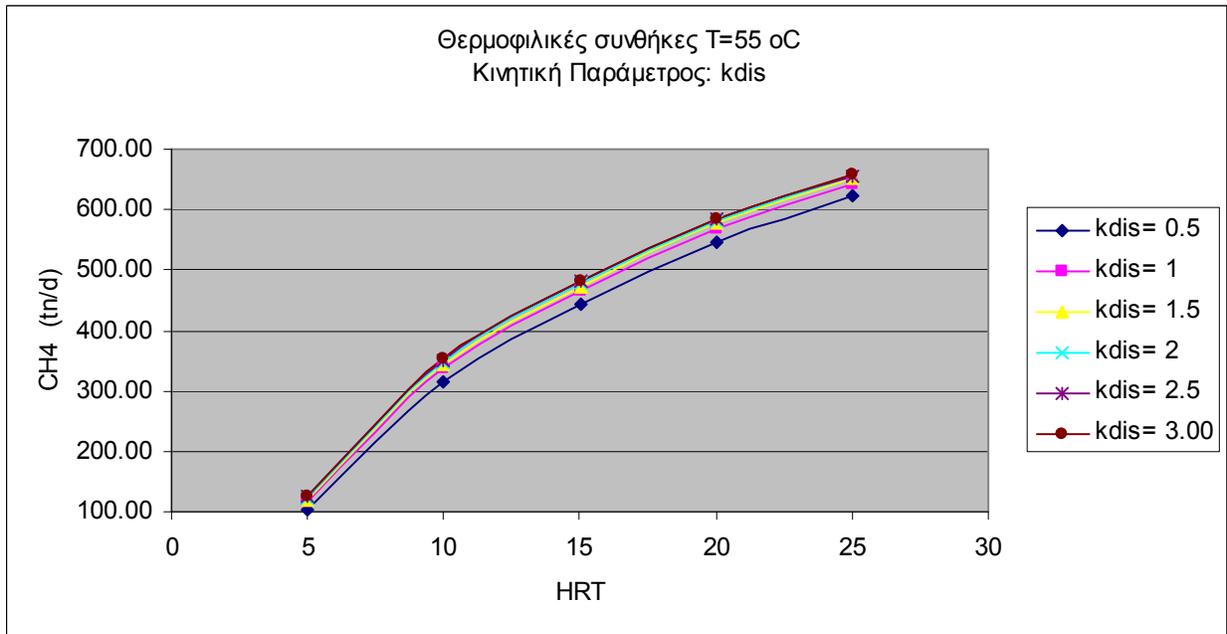
Σχήμα 5.1.1-1: Συγκεντρώσεις Σύνθετων Σωματιδιακών X_c (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού διάσπασης των σωματιδιακών (kdis) από 0.25 έως 1.5d⁻¹ σε μεσοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.1-2: Παραγωγή μεθανίου CH₄ (tn/d) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού διάσπασης των σωματιδιακών (kdis) από 0.25 έως 1.5d⁻¹ σε μεσοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.1-3: Συγκεντρώσεις Σύνθετων Σωματιδιακών X_c (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού διάσπασης των σωματιδιακών (kdis) από 0.5 έως 3.0 d⁻¹ σε θερμοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.1-4: Παραγωγή μεθανίου CH₄ (tn/d) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού διάσπασης των σωματιδιακών (kdis) από 0.5 έως 3.0 d⁻¹ σε θερμοφιλικές συνθήκες

5.1.1.2 Επίδραση σταθεράς υδρόλυσης υδρογονανθράκων k_{hyd_ch}

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της σταθεράς υδρόλυσης των υδρογονανθράκων στις τιμές των παραμέτρων του μοντέλου επιλέχθηκαν τιμές της σταθεράς αυτής 2.5 έως 20 d^{-1} για τους παραπάνω υδραυλικούς χρόνους παραμονής τόσο για τις μεσοφιλικές, όσο και για τις θερμοφιλικές συνθήκες.

Με βάση τα αποτελέσματα των υπολογισμών, η μεταβολή της σταθεράς υδρόλυσης έχει σαν αντίκτυπο τη μεταβολή της συγκέντρωσης των υδρογονανθράκων στην υγρή φάση του χωνευτή, ενώ δεν παρατηρείται καμμία πρακτικά μεταβολή στις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων παραμέτρων του μοντέλου στα επόμενα στάδια της χώνευσης, σε σχέση με την σταθερά διάσπασης που θεωρείται το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας της χώνευσης.

Αντίστοιχα συμπεράσματα προκύπτουν τόσο για τη μεσοφιλική, όσο και την θερμοφιλική χώνευση, με εξαίρεση ότι για χαμηλές τιμές της σταθεράς αυξάνεται η μεταβολή της X_{ch} , ενώ για μεγάλες τιμές της σταθεράς μειώνεται η επίδραση στην X_{ch} . Στους πίνακες 5.1.1-3 και 5.1.1-4 δίνεται η επίδραση της σταθεράς στις παραμέτρους του μοντέλου για μεσοφιλικές και θερμοφιλικές συνθήκες, ενώ στα σχήματα 5.1.1-5 έως 5.1.1-8 δίνεται σχηματικά η επίδραση της κυριότερης παραμέτρου για κάθε τιμή της σταθεράς σε συνάρτηση με τον υδραυλικό χρόνο παραμονής.

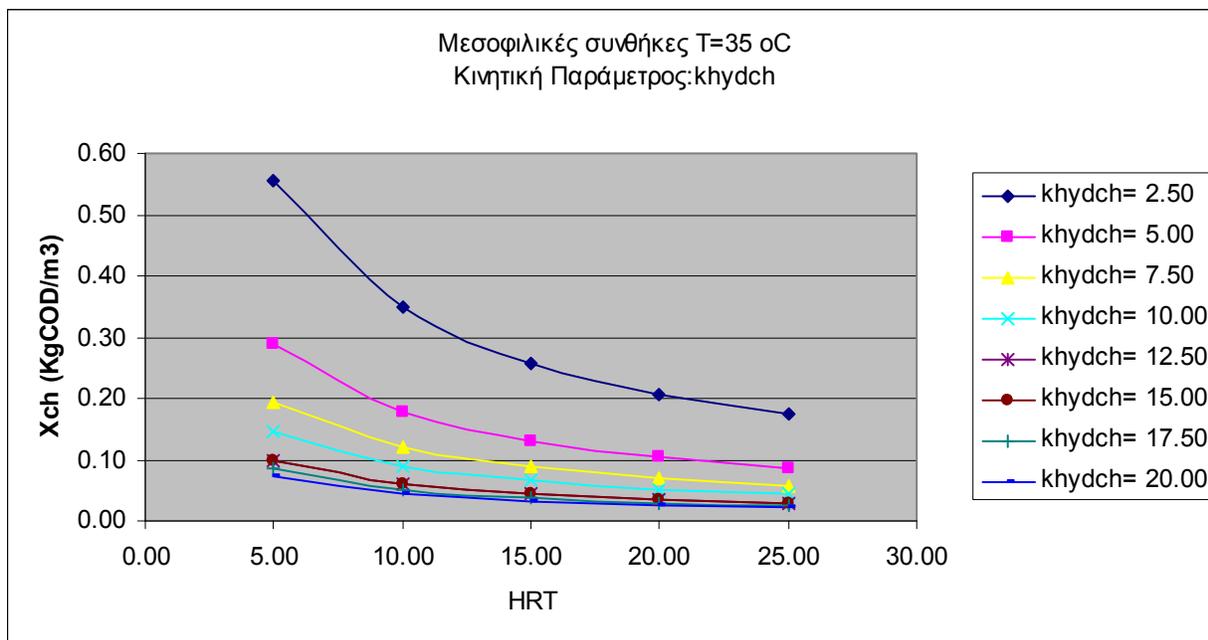
Πίνακας 5.1.1-3: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του k_{hyd_ch} από 2,5 έως 20,0 d^{-1}
σε μεσοφιλικές συνθήκες

S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	Xch
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	SSu, Saa, Sfa, Sva, Sbu, Spro, Sac, Sh2, SCH4,Sic,Sin, Si, Xc, Xpr, Xli, XSu, Xaa, Xfa, Xc4, Xpro, Xac, Xh2, Xi

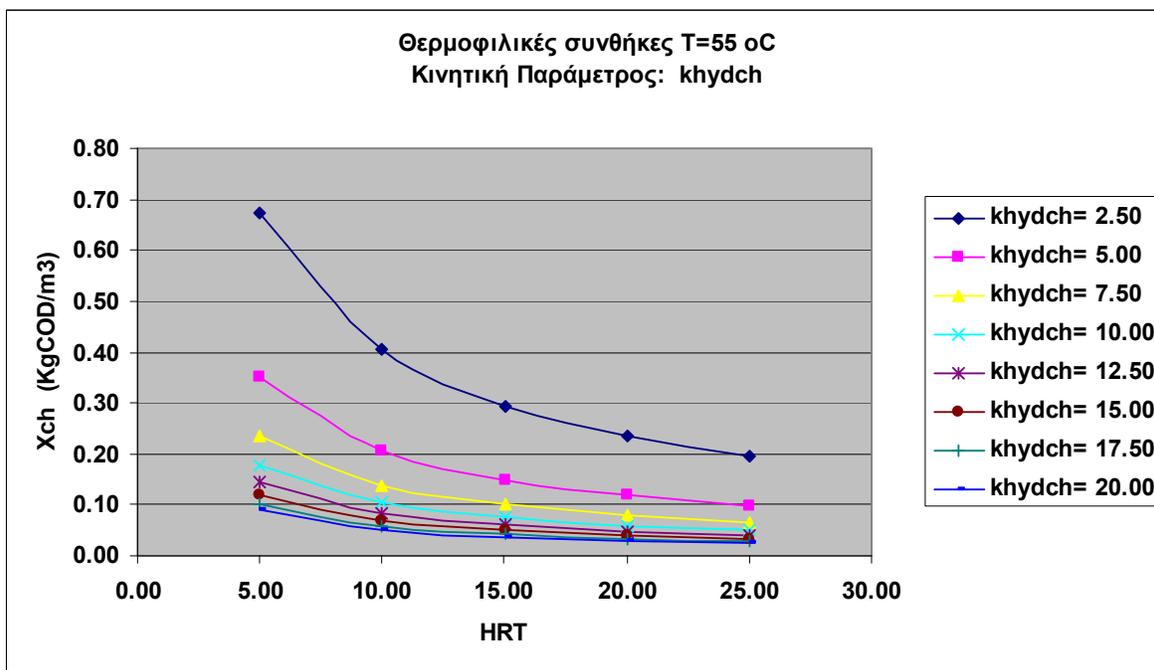
Πίνακας 5.1.1-4: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του k_{hyd_ch} από 2,5 έως 20,0 d^{-1}
σε θερμοφιλικές συνθήκες

S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	Xch
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	SSu, Saa, Sfa, Sva, Sbu, Spro, Sac, Sh2, SCH4,Sic,Sin, Si, Xc, Xpr, Xli, XSu, Xaa, Xfa, Xc4, Xpro, Xac, Xh2, Xi

*Για $k_{hydch}=2.5$ μεγάλη επίδραση στο Xch και για $k_{hydch}=12,5$ μικρή επίδραση στο Xch



Σχήμα 5.1.1-5: Συγκεντρώσεις Υδρογονανθράκων X_{ch} (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού υδρόλυσης των υδρογονανθράκων (k_{hydch}) από 2.5 έως 20 d⁻¹ σε μεσοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.1-6: Συγκεντρώσεις Υδρογονανθράκων X_{ch} (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού υδρόλυσης των υδρογονανθράκων (k_{hydch}) από 2.5 έως 20.0 d⁻¹ σε θερμοφιλικές συνθήκες

5.1.1.3 Επίδραση σταθεράς υδρόλυσης πρωτεϊνών k_{hyd_pr}

Για την διερεύνηση της επίδρασης της σταθεράς στις τιμές των παραμέτρων, ελήφθησαν τιμές της σταθεράς επίσης από 2.5 έως 20 d^{-1} για μεσοφιλικές και θερμοφιλικές συνθήκες και για αντίστοιχους υδραυλικούς χρόνους παραμονής του χωνευτή. Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών, προκύπτει το συμπέρασμα ότι αύξηση ή μείωση του ρυθμού υδρόλυσης των πρωτεϊνών μειώνει ή αυξάνει, αντίστοιχα τις συγκεντρώσεις των πρωτεϊνών. Από την άλλη, παρατηρείται ουσιαστική μεταβολή στις συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων της χώνευσης, κατά αντιστοιχία με την σταθερά k_{hyd_ch} , εν αντιθέσει με την σταθερά διάσπασης. Έτσι σε μεσοφιλικές συνθήκες, παρατηρείται μέτρια μεταβολή στις συγκεντρώσεις των πρωτεϊνών X_{pr} , λόγω μεταβολής του ρυθμού υδρόλυσης του και μικρή μεταβολή του S_{pro} από την οξεογένεση των αμινοξέων που είναι προϊόν της υδρόλυσης. Σε θερμοφιλικές συνθήκες παρατηρείται μέτρια επίδραση του X_{pr} και S_{pro} , αυξάνεται η επίδραση στο υδρογόνο λόγω οξεογένεσης των αμινοξέων και επηρεάζεται και πιο έντονα η συγκέντρωση των λιπαρών οξέων λόγω αναχαιτίσης από το παραγόμενο υδρογόνο. Όσον αφορά τις υπόλοιπες παραμέτρους, δεν υπάρχει ουσιαστική επίδραση από την μεταβολή της σταθεράς υδρόλυσης των πρωτεϊνών, περά από την μικρή αύξηση των ενδιάμεσων προϊόντων και την αύξηση της παραγωγής μεθανίου.

Πίνακας 5.1.1-5: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του k_{hyd_pr} από 2,5 έως 20,0 d^{-1}
σε μεσοφιλικές συνθήκες

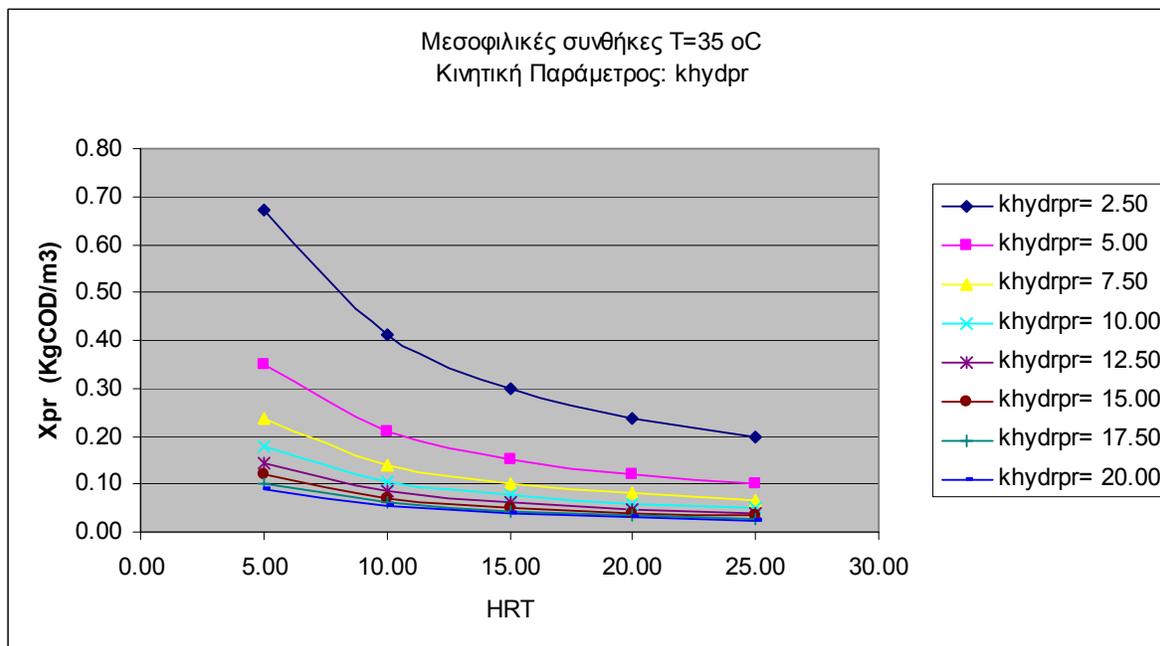
S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	Xpr
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	Spro
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	SSu, Saa, Sfa, Sva, Sbu, Sac, Sh2, SCH4,Sic,Sin, Si, Xc, Xch, Xli, XSu, Xaa, Xfa, Xc4, Xpro, Xac, Xh2, Xi

*Για $k_{hydrpro}=2.5 d^{-1}$ μεγάλη επίδραση στο Xpr

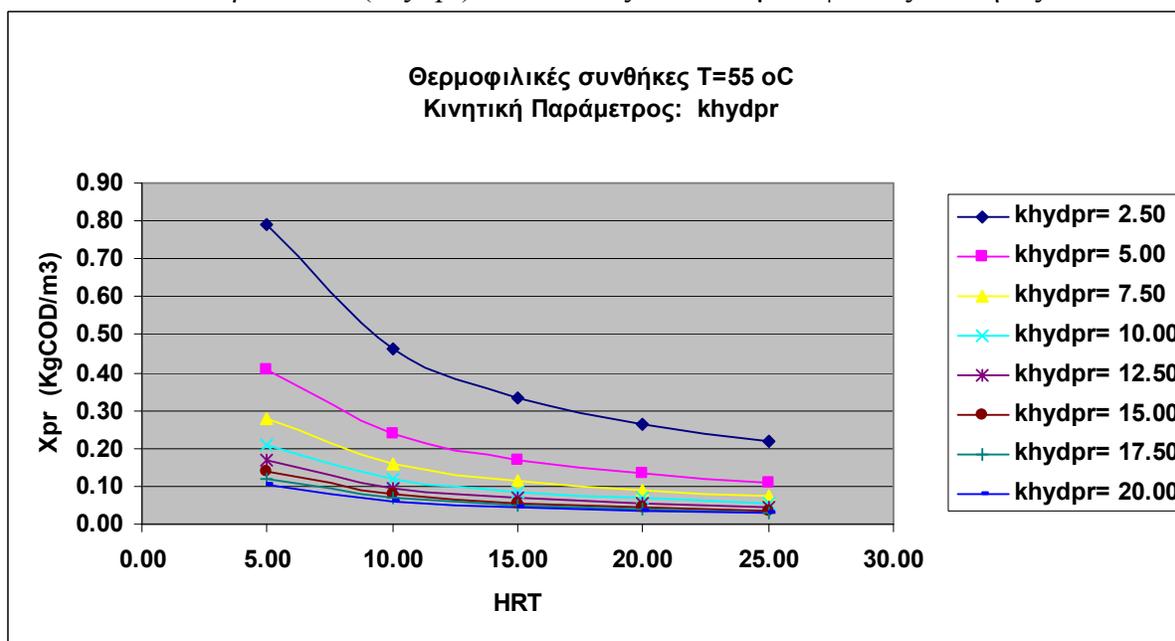
Πίνακας 5.1.1-6: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του k_{hyd_pr} από 2,5 έως 20,0 d^{-1}
σε θερμοφιλικές συνθήκες

S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	Spro Xpr
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	Sfa, Sh2
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	SSu, Saa, Sva, Sbu, Sac, SCH4,Sic,Sin, Si, Xc, Xch, Xli, XSu, Xaa, Xfa, Xc4, Xpro, Xac, Xh2, Xi

*Για $k_{hydrpro}=7.5$ και $12.5d^{-1}$ καμμία επίδραση στο Sfa,Sh2, Sin. Για $k_{hydrpro}=2.5d^{-1}$ μεγάλη επίδραση στο Xpr και για $k_{hydrpro}=12.5d^{-1}$ μικρή επίδραση στο Xpr



Σχήμα 5.1.1-7: Συγκεντρώσεις Πρωτεϊνών Xpr (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού υδρόλυσης των πρωτεϊνών (khydr) από 2.5 έως 20 d⁻¹ σε μεσοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.1-8: Συγκεντρώσεις Πρωτεϊνών Xpr (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού υδρόλυσης των πρωτεϊνών (khydr) από 2.5 έως 20.0 d⁻¹ σε θερμοφιλικές συνθήκες

5.1.1.4 Επίδραση σταθεράς υδρόλυσης λιπιδίων k_{hyd_li}

Για την διερεύνηση της επίδρασης της σταθεράς υδρόλυσης των λιπιδίων στις τιμές των παραμέτρων του μοντέλου έγινε ανάλυση ευαισθησίας της σταθεράς από 2,5 έως $20,0d^{-1}$ για μεσοφιλικές και θερμοφιλικές συνθήκες. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης είναι αντίστοιχα με τις προηγούμενες, μόνο που ισχύουν για την περίπτωση των λιπιδίων και των λιπαρών οξέων, που είναι προϊόν της υδρόλυσης. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης δίνονται ποιότικά για τις δυο συνθήκες στους πίνακες 5.1.1-7 και 5.1.1-8, ενώ στα σχήματα 5.1.1-13 έως 5.1.1-16 παριστάνονται σχηματικά σε συνάρτηση με την τιμή της σταθεράς και τον υδραυλικό χρόνο η συγκέντρωση των λιπιδίων στην υγρή φάση.

Πίνακας 5.1.1-7: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του k_{hyd_li} από 2,5 έως $20,0 d^{-1}$ σε μεσοφιλικές συνθήκες

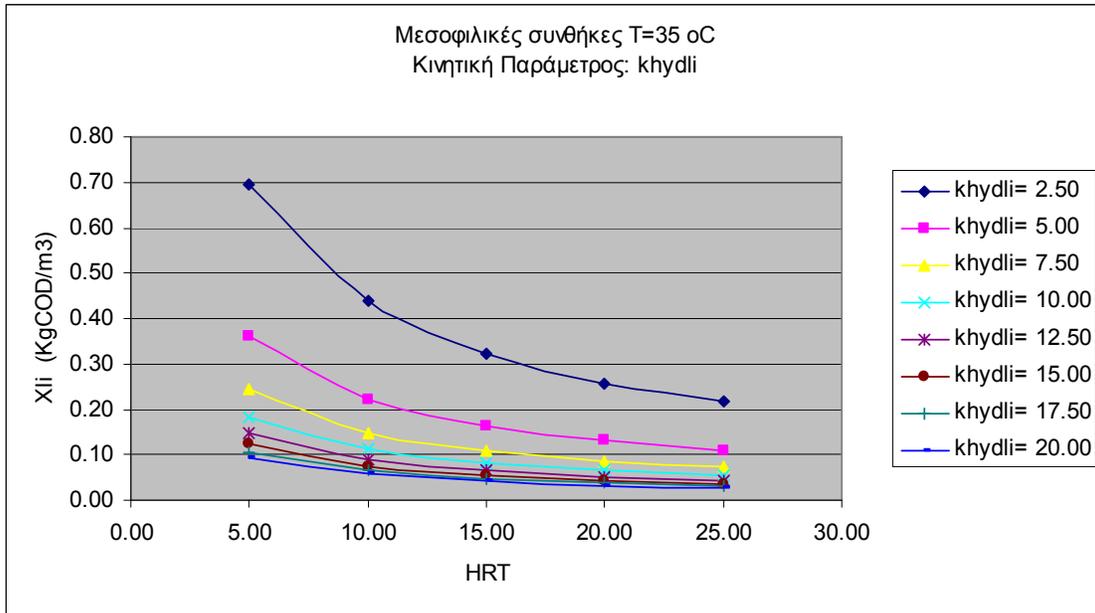
S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	Xli
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	SSu, Saa, Sfa, Sva, Sbu, Spro, Sac, Sh2, SCH4,Sic,Sin, Si, Xc, Xch, Xpr, XSu, Xaa, Xfa, Xc4, Xpro, Xac, Xh2, Xi

*Για $k_{hydrpro}=2.5 d^{-1}$ μεγάλη επίδραση στο Xli και για $k_{hydrpro}=12.5 d^{-1}$ μικρή επίδραση στο Xli

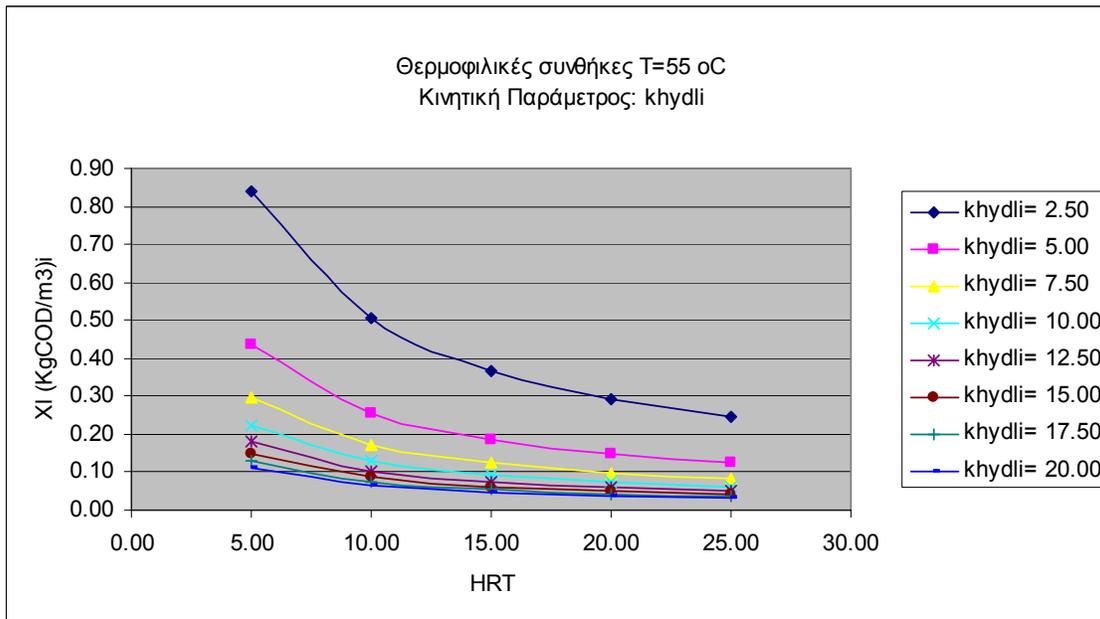
Πίνακας 5.1.1-8: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του k_{hyd_li} από 2,5 έως $20,0 d^{-1}$ σε θερμοφιλικές συνθήκες

S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	Xli
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	SSu, Saa, Sfa, Sva, Sbu, Spro, Sac, Sh2, SCH4,Sic,Sin, Si, Xc, Xch, Xpr, XSu, Xaa, Xfa, Xc4, Xpro, Xac, Xh2, Xi

*Για $k_{hydrpro}=2.5 d^{-1}$ μεγάλη επίδραση στο Xli και για $k_{hydrpro}=12.5 d^{-1}$ μικρή επίδραση στο Xli



Σχήμα 5.1.1-9: Συγκεντρώσεις λιπιδίων X_{li} (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού υδρόλυσης των λιπιδίων (k_{hydli}) από 2.5 έως 20 d⁻¹ σε μεσοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.1-10: Συγκεντρώσεις λιπιδίων X_{li} (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού υδρόλυσης των λιπιδίων (k_{hydli}) από 2.5 έως 20 d⁻¹ σε θερμοφιλικές συνθήκες

5.1.1.5 Επίδραση του μέγιστου ειδικού ρυθμού κατανάλωσης των λιπαρών οξέων kmfa

Από αντίστοιχη ανάλυση στην σταθερά αυτή, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η μεταβολή του ειδικού ρυθμού κατανάλωσης των λιπαρών οξέων, θα έχει σαν αποτέλεσμα την μεταβολή στην συγκέντρωση των λιπαρών οξέων στην υγρή φάση και την επίδραση του σταδίου της οξεογένεσης των λιπαρών οξέων. Συνεπώς, μείωση ή αντίστοιχα αύξηση της σταθεράς, θα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση ή μείωση της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων και την μείωση ή την αύξηση των συγκεντρώσεων των προϊόντων της οξεογένεσης (οξικό οξύ και υδρογόνο). Λόγω των διαφορετικών συντελεστών παραγωγής του οξικού οξέους από το υδρογόνο, η επίδραση είναι πιο έντονη στο οξικό οξύ από ότι στο υδρογόνο. Από την άλλη, η μεταβολή στη συγκέντρωση του υδρογόνου επιδρά σε μικρότερο όμως βαθμό στην οξεογένεση των λιπαρών οξέων, του πεντανοϊκού οξέους, του βουτυρικού οξέους και του προπιονικού οξέους, λόγω του φαινομένου της αναχαίτισης. Όσον αφορά την παραγωγή μεθανίου, δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή των συγκεντρώσεων σε σχέση με τον ειδικό ρυθμό κατανάλωσης των λιπαρών οξέων.

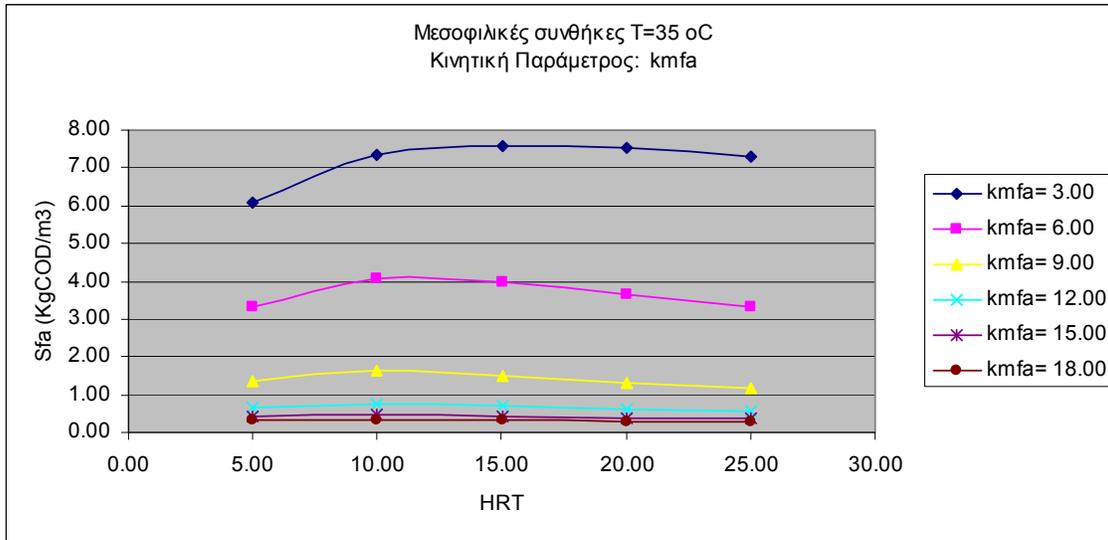
Πίνακας 5.1.1-9: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του $kmfa$ από 3,0 έως 18,0 d^{-1} σε μεσοφιλικές συνθήκες

S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	Sfa
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	Sva, Sbu, Sac, Sh2, Xfa
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	SSu, Saa, Spro, , SCH4,Sic,Sin, Si, Xc, Xch, Xpr, Xli, XSu, Xaa, Xc4, Xpro, Xac, Xh2, Xi

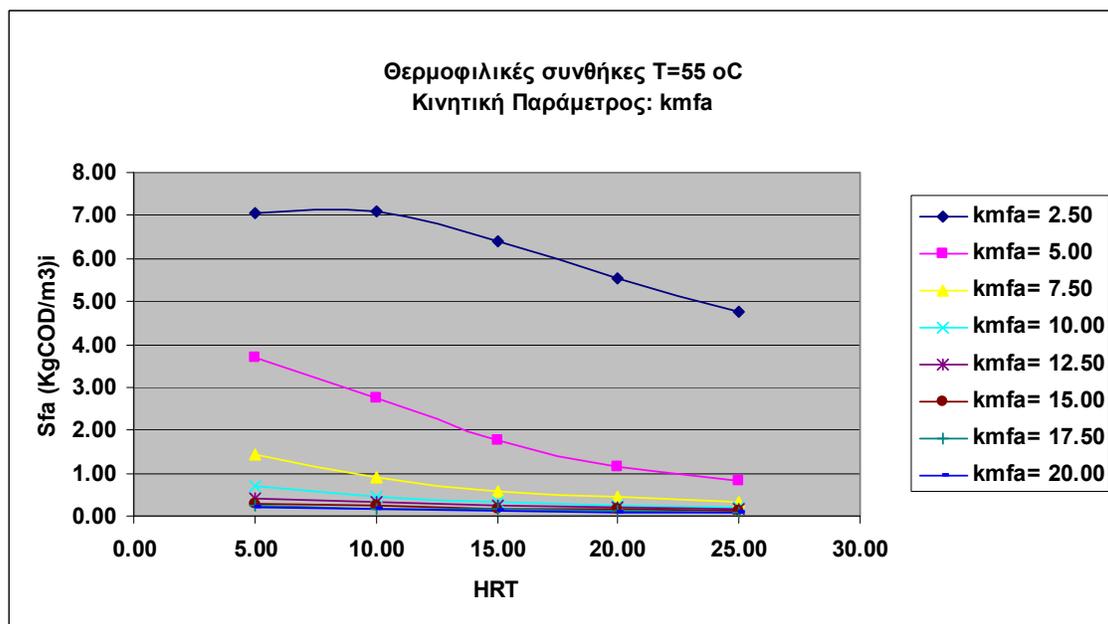
Πίνακας 5.1.1-10: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του $kmfa$ από 2,5 έως 20,0 d^{-1} σε θερμοφιλικές συνθήκες

S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	Sfa
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	SSu, Saa, Sva, Sbu, Spro, Sac, Sh2, SCH4,Sic,Sin, Si, Xc, Xch, Xpr, Xli, XSu, Xaa, Xfa,Xc4, Xpro, Xac, Xh2, Xi

*Για $kmfa=3 d^{-1}$ μικρή επίδραση στο SSu, Saa, Sin,Sva,Sbu,Spro,Sac,Sh2,Sin,Xfa και Xac. Για $kmfa<7.5$ μεγάλη επίδραση στο Sfa σε όλα τα HRT



Σχήμα 5.1.1-11: Συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού οξικογένεσης των λιπαρών οξέων (kmfa) από 3 έως 18 d⁻¹ σε μεσοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.1-12: Συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού οξικογένεσης των λιπαρών οξέων (kmfa) από 2.5 έως 20 d⁻¹ σε θερμοφιλικές συνθήκες

5.1.1.6 Επίδραση του μέγιστου ειδικού ρυθμού κατανάλωσης του οξικού οξέους k_{mac}

Η μεταβολή του ειδικού ρυθμού κατανάλωσης του οξικού οξέους έχει επίδραση στην διεργασία της οξικοτροφικής μεθανογένεσης. Έτσι, αύξηση του ειδικού ρυθμού κατανάλωσης μειώνει την συγκέντρωση του οξικού οξέους και αυξάνει τη συγκέντρωση της οξικοτροφικής βιομάζας. Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνεται η μείωση του οξικού οξέους λόγω αύξησης του ειδικού ρυθμού κατανάλωσης k_{mac} . Σε θερμοφιλικές συνθήκες η επίδραση φαίνεται πως είναι πιο έντονη, ενώ επιπλέον αυξάνεται και η επίδραση με την αύξηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής του χωνευτή. Για υδραυλικούς χρόνους μεγαλύτερους από 20 ημέρες, ελαχιστοποιείται τελείως η συγκέντρωση του οξικού οξέους για τιμές του $k_{mac} > 28 \text{ COD} \cdot \text{COD}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. Όσον αφορά στη παραγωγή μεθανίου παρατηρούνται μικρές διαφοροποιήσεις σε μεγάλους χρόνους παραμονής.

Πίνακας 5.1.1-11: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του k_{mac} από 2 έως $16,0 \text{ d}^{-1}$ σε μεσοφιλικές συνθήκες

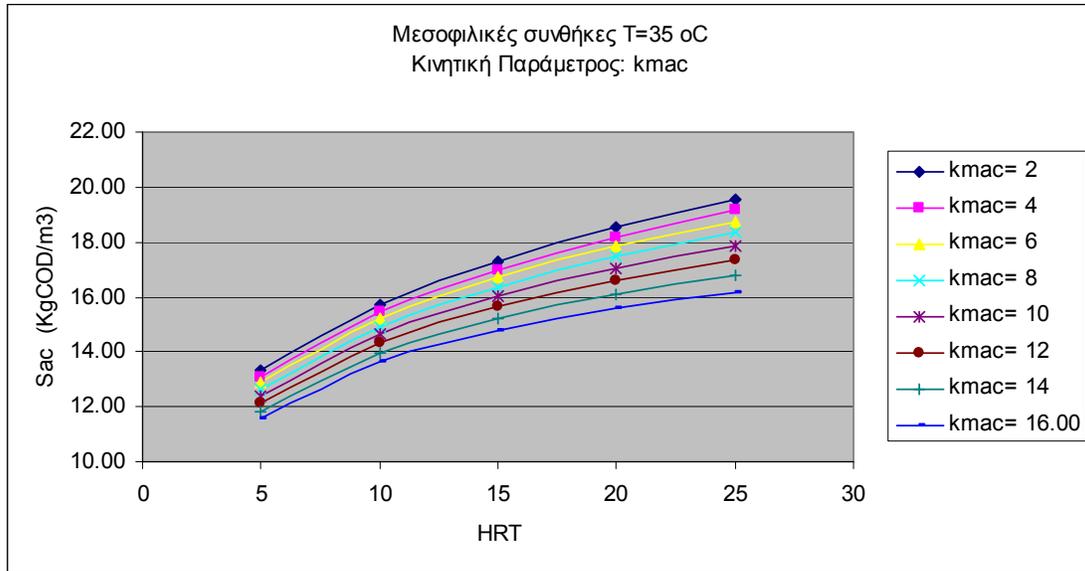
S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	Xac
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	SSu, Saa, Sfa, Sva, Sbu, Spro, Sac, Sh2, SCH4, Sic, Sin, Si, Xc, Xch, Xpr, Xli, XSu, Xaa, Xfa, Xc4, Xpro, Xh2, Xi

*Για $k_{mac}=2, 14$ και 16 d^{-1} μικρή επίδραση στο Sac

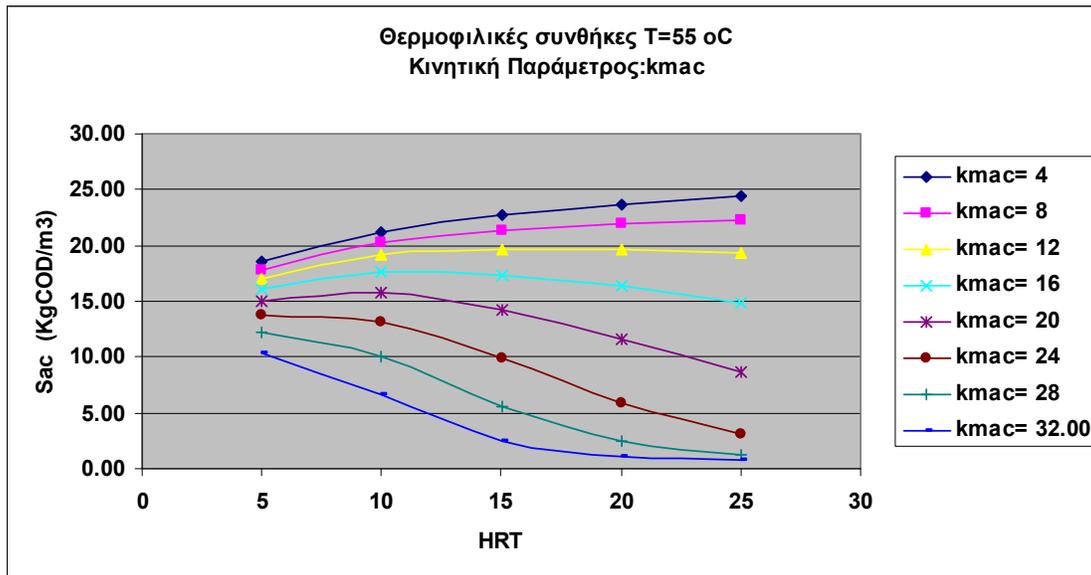
Πίνακας 5.1.1-12: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του k_{mac} από 4 έως $32,0 \text{ d}^{-1}$ σε θερμοφιλικές συνθήκες

S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	Sac, Xac
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	Sic,
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	SSu, Saa, Sfa, Sva, Sbu, Spro, Sh2, SCH4, Sin, Si, Xc, Xch, Xpr, Xli, XSu, Xaa, Xfa, Xc4, Xpro, Xh2, Xi

*Για $k_{mac}=8$ έως 20 d^{-1} μικρή επίδραση στο Xac



Σχήμα 5.1.1-13: Συγκεντρώσεις του οξικού οξέους S_{ac} (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης των οξικοτροφικών μεθανοπαραγωγικών οργανισμών (k_{mac}) από 2 έως 16 COD⁻¹·d⁻¹ σε μεσοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.1-14: Συγκεντρώσεις οξικού οξέους S_{ac} (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης των οξικοτροφικών μεθανοπαραγωγικών οργανισμών (k_{mac}) από 4 έως 32 COD⁻¹·d⁻¹ σε θερμοφιλικές συνθήκες

5.1.1.7 Επίδραση του μέγιστου ειδικού ρυθμού κατανάλωσης του υδρογόνου k_{mh2}

Η επίδραση του μέγιστου ειδικού ρυθμού κατανάλωσης του υδρογόνου k_{mh2} έχει μικρή επίδραση στις τιμές των παραμέτρων για τιμές της σταθεράς μεγαλύτερες από $15 \text{ COD} \cdot \text{COD}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, ενώ παρατηρείται σημαντική επίδραση για τιμές της σταθεράς μικρότερες από $15 \text{ COD} \cdot \text{COD}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ και μόνο για υδραυλικούς χρόνους μικρότερους από 20 ημέρες. Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις των VFA, όσο αυξάνεται ο ειδικός ρυθμός κατανάλωσης του υδρογόνου, μειώνεται η συγκέντρωση του υδρογόνου, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο συντελεστής αναχαίτισης λόγω αυξημένης συγκέντρωσης υδρογόνου. Η μείωση της αναχαίτισης του υδρογόνου επιτρέπει την αύξηση των ρυθμών της οξεογένεσης των VFA. Στους ακόλουθους πίνακες παρουσιάζεται η ευαισθησία του μοντέλου για μεσοφιλικές και θερμοφιλικές συνθήκες, ενώ στα επόμενα διαγράμματα φαίνεται η επίδραση της σταθεράς στην παραγωγή υδρογονοτροφικής βιομάζας και στην παραγωγή μεθανίου. Αυτό που έχει ενδιαφέρον είναι ότι σε θερμοφιλικές συνθήκες παρατηρείται πλήρης αναχαίτισης της παραγωγής μεθανίου σε όλους τους υδραυλικούς χρόνους παραμονής για πολύ μικρές τιμές της σταθεράς, που οφείλεται ασφαλώς στους μεγαλύτερους χρόνους παραμονής και στην επίδραση της αναχαίτισης λόγω αυξημένης συγκέντρωσης υδρογόνου.

Πίνακας 5.1.1-13: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του k_{mh2} από 5 έως 75 COD.

COD⁻¹. d⁻¹ σε μεσοφιλικές συνθήκες

S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	SSu, Saa, Sfa, Sva, Sbu, Sin,
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	Spro, Sac, Sh2, Xfa, Xac,
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	SCH4,Sic, Si, Xc, Xch, Xpr, Xli, XSu, Xaa, Xc4, Xpro, Xh2, Xi

*Για $k_{mh2}=25 \text{ d}^{-1}$ μικρή επίδραση στο SSu και στο Saa. Για $k_{mh2}>75 \text{ d}^{-1}$ μεγάλη επίδραση στο SSu, Saa,Sva,Sbu.

Για $k_{mh2}=5 \text{ d}^{-1}$ μέτρια επίδραση στο Spro,Sac,Sh2, Sic, SCH4 (HRT<15d) και Xh2 (HRT<15d), μικρή επίδραση στο Xpro και μεγάλη επίδραση στο Xac. Για $k_{mh2}<15 \text{ d}^{-1}$ μεγάλη επίδραση στο Sin και για $k_{mh2}=45 \text{ d}^{-1}$ μικρή επίδραση στο Sin καμμία επίδραση στο Xfa

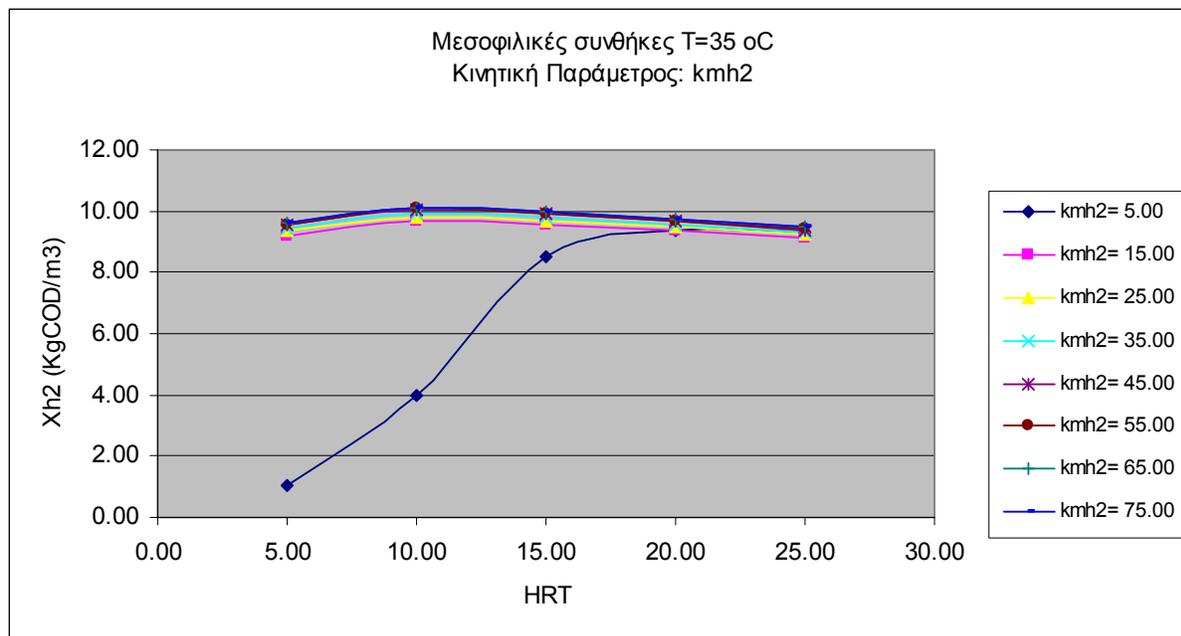
Πίνακας 5.1.1-14: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του k_{sac} από 5 έως 75

COD. COD⁻¹. d⁻¹ θερμοφιλικές συνθήκες

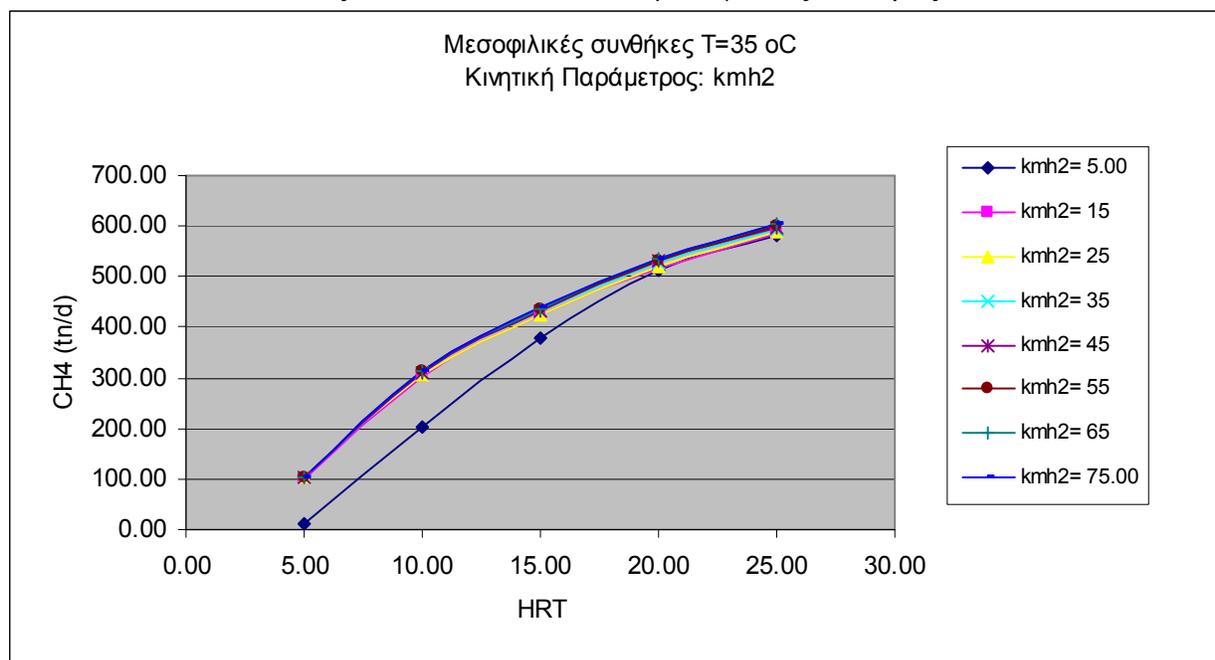
S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	SSu, Saa, Sfa, Sva, Sbu, Spro Sin, Xac,
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	Sac, Sh2, Sic,
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	SCH4, Si, Xc, Xch, Xpr, Xli, XSu, Xaa, Xfa, Xc4, Xpro, Xh2, Xi

*Για $k_{mh2}=25 \text{ d}^{-1}$ και 45 d^{-1} μικρή επίδραση στο SSu, Saa, Sva, Sbu. Για $k_{mh2}<35 \text{ d}^{-1}$ μέτρια επίδραση στο Sac,

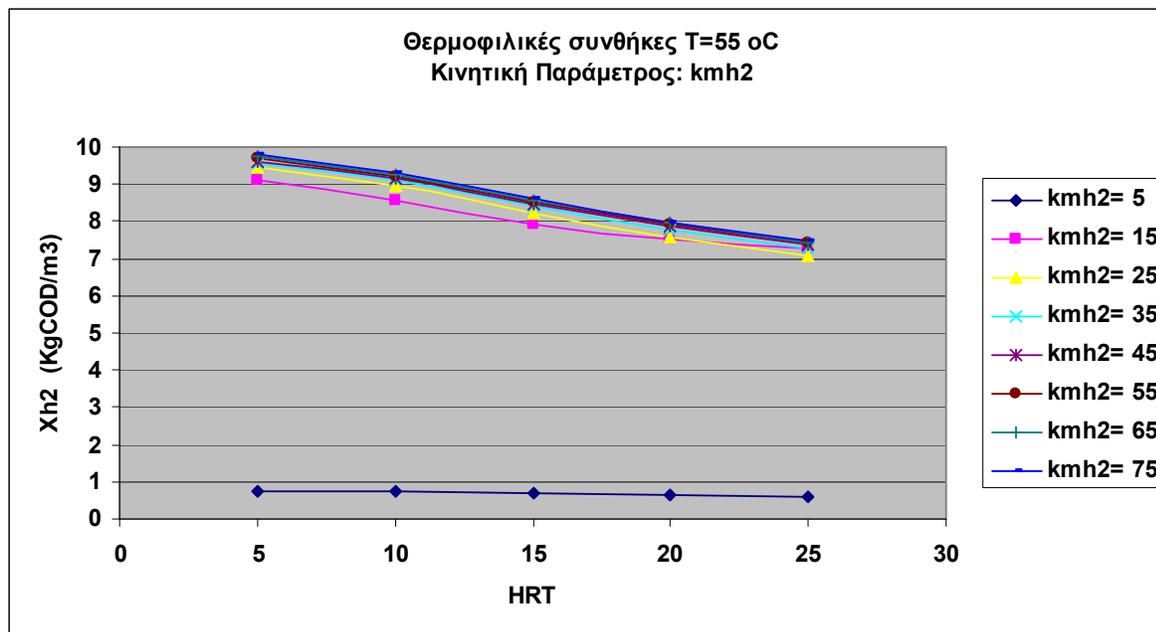
Sh2. Για $k_{mh2}<5 \text{ d}^{-1}$ μέτρια επίδραση στο SCH4, Xh2 και Xi, μεγάλη επίδραση στο Sic,Sin,Xac και μικρή επίδραση στο Si,Xc,Xch,Xpr,Xli. Για $k_{mh2}>55 \text{ d}^{-1}$ μεγάλη επίδραση στο Sfa, ενώ για $k_{mh2}>75 \text{ d}^{-1}$ μεγάλη επίδραση στο SSu,Saa,Sfa,Sva,Sbu



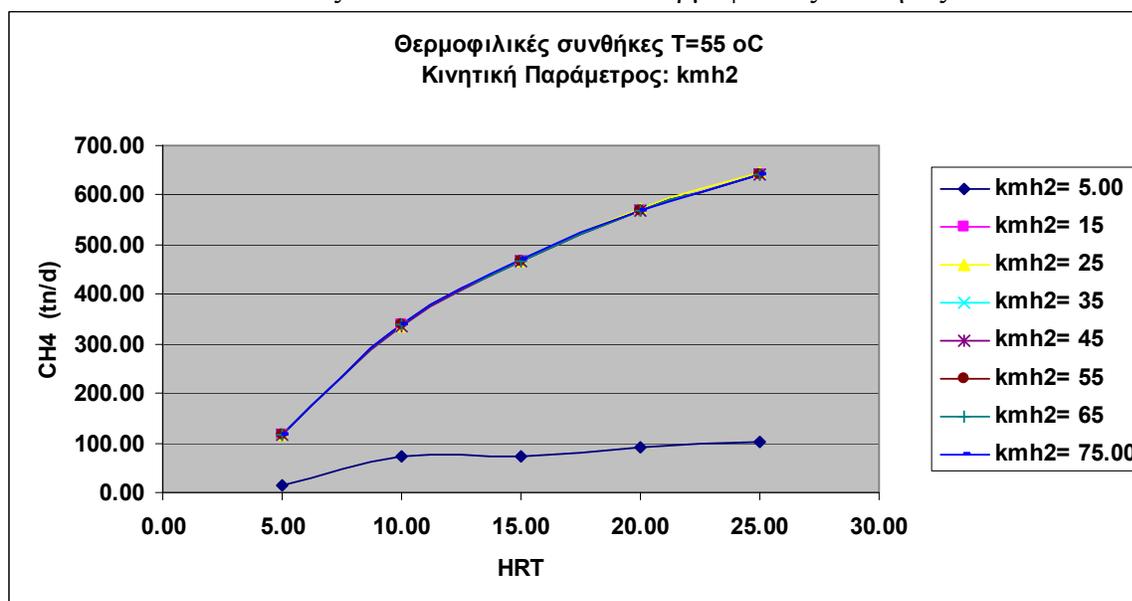
Σχήμα 5.1.1-15: Συγκεντρώσεις της υδρογονοτροφικής βιομάζας X_{h2} (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης των οξικοτροφικών μεθανοπαραγωγικών οργανισμών (kmh²) από 5 έως 75 $\text{COD} \cdot \text{COD}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ σε μεσοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.1-16: Παραγωγή μεθανίου CH₄ (tn/d) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης των οξικοτροφικών μεθανοπαραγωγικών οργανισμών (kmh²) από 5 έως 75 $\text{COD} \cdot \text{COD}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ σε μεσοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.1-17: Συγκεντρώσεις της υδρογονοτροφικής βιομάζας X_{h2} (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης των οξικοτροφικών μεθανοπαραγωγικών οργανισμών (kmh²) από 5 έως 75 COD·COD⁻¹·d⁻¹ σε θερμοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.1-18: Παραγωγή μεθανίου CH₄ (tn/d) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης των οξικοτροφικών μεθανοπαραγωγικών οργανισμών (kmh²) από 5 έως 75 COD·COD⁻¹·d⁻¹ σε θερμοφιλικές συνθήκες

5.1.1.8 Επίδραση των σταθεράς ημικορεσμού κατανάλωσης του οξικού οξέους ksac

Προκειμένου να διερευνηθεί για τη δεδομένη σύνθεση της λάσπης η επίδραση της σταθεράς ημικορεσμού του οξικού οξέους, υπολογίστηκαν οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου για τιμές της σταθεράς από 0,04 έως 0,26 kgCOD/m³ για μεσοφιλικές και 0.075 έως 0.30 kgCOD/m³ για θερμοφιλικές συνθήκες. Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών, προκύπτει το συμπέρασμα ότι για τα δεδομένα εισόδου του χωνευτή, δεν παρατηρείται καμμία επίδραση στις τιμές των παραμέτρων από τη μεταβολή της σταθεράς αυτής. Αυτό είναι και λογικό, καθώς στην προκειμένη περίπτωση η σταθερά αυτή είναι αμελητέα σε σχέση με τις συγκεντρώσεις του οξικού οξέους και επομένως, οποιαδήποτε τιμή και εάν λάβει δεν θα επηρεάσει τα αποτελέσματα των υπολογισμών. Ακολουθούν τα αποτελέσματα από την ανάλυση ευαισθησίας, τα οποία επιβεβαιώνουν τον παραπάνω συλλογισμό.

Πίνακας 5.1.1-15: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του ksac από 0.04 έως 0.26

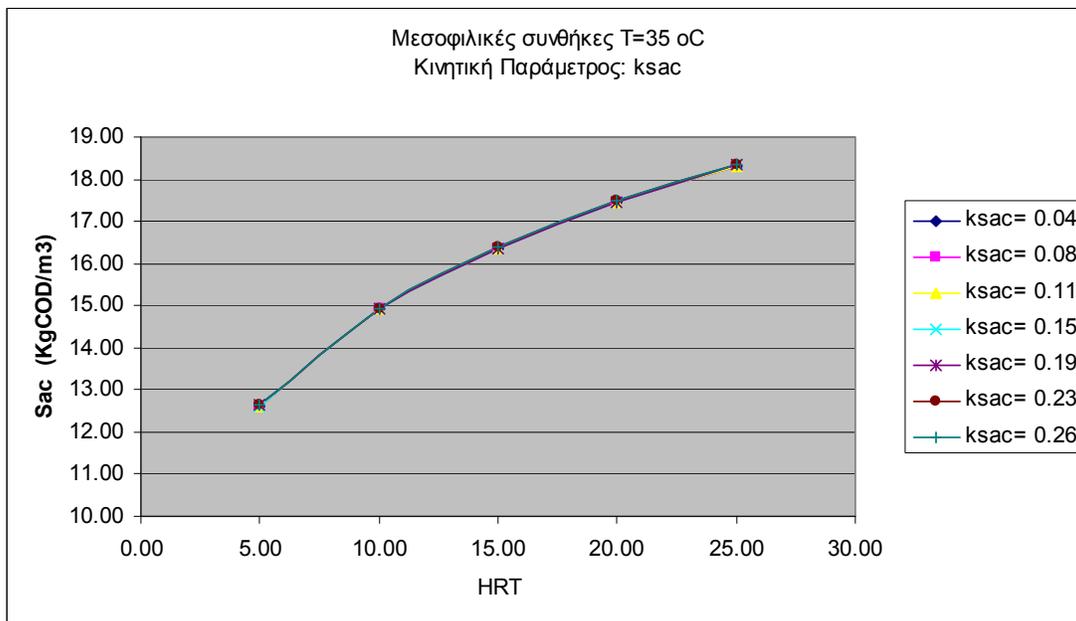
kgCOD/m³ σε μεσοφιλικές συνθήκες

S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	SSu, Saa, Sfa, Sva, Sbu, Spro, Sac, Sh2, SCH4,Sic,Sin, Si, Xc, Xch, Xpr, Xli, XSu, Xaa, Xfa, Xc4, Xpro, Xac, Xh2, Xi

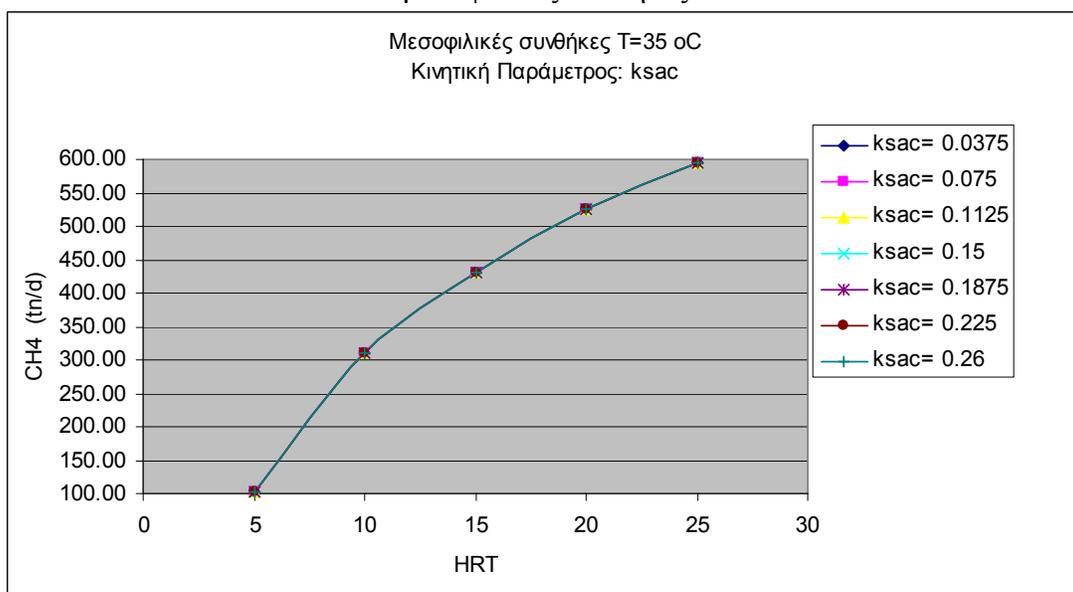
Πίνακας 5.1.1-16: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του ksac από 0.075 έως 0.30

kgCOD/m³ θερμοφιλικές συνθήκες

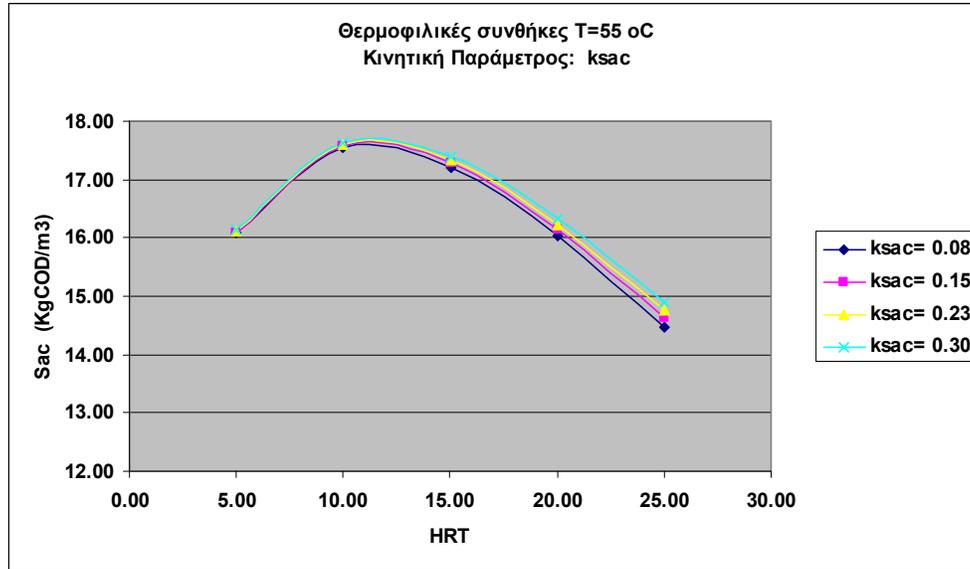
S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	SSu, Saa, Sfa, Sva, Sbu, Spro, Sac, Sh2, SCH4,Sic,Sin, Si, Xc, Xch, Xpr, Xli, XSu, Xaa, Xfa, Xc4, Xpro, Xac, Xh2, Xi



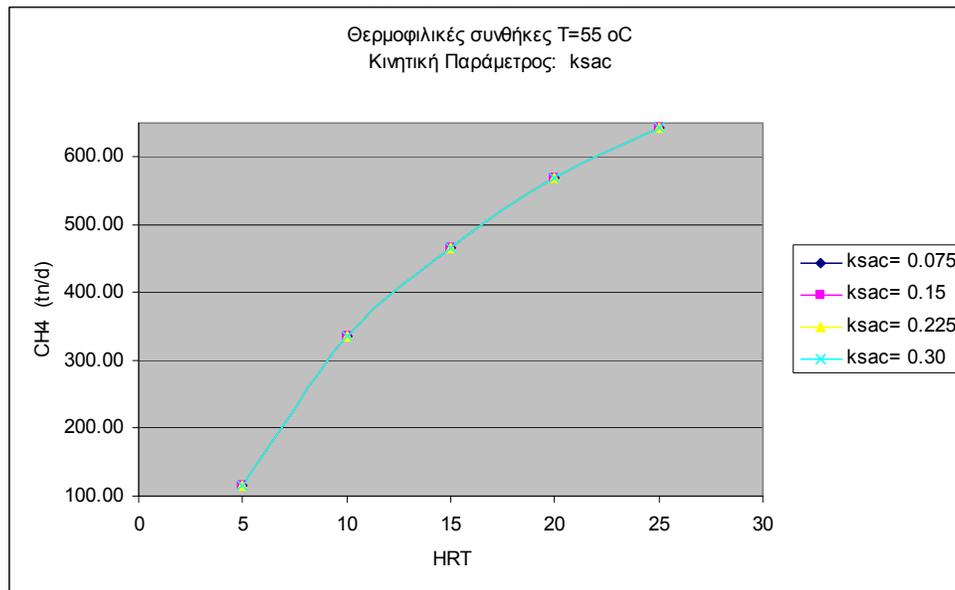
Σχήμα 5.1.1-19: Συγκεντρώσεις οξικού οξέους Sac (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές της σταθεράς κορεσμού των οξικοτροφικών μεθανοπαραγωγικών οργανισμών (ksac) από 0.04 έως 0.26 kgCOD/m³ σε μεσοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.1-20: Παραγωγή μεθανίου CH₄ (tn/d) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές της σταθεράς κορεσμού των οξικοτροφικών μεθανοπαραγωγικών οργανισμών (ksac) από 0.04 έως 0.26 kgCOD/m³ σε μεσοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.1-21: Συγκεντρώσεις οξικού οξέους Sacc (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές της σταθεράς κορεσμού των οξικοτροφικών μεθανοπαραγωγικών οργανισμών (ksac) από 0,075 έως 0,30 kgCOD/m³ σε θερμοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.1-22: Παραγωγή μεθανίου CH₄ (tn/d) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές της σταθεράς κορεσμού των οξικοτροφικών μεθανοπαραγωγικών οργανισμών (ksac) από 0.075 έως 0.300 kgCOD/m³ σε θερμοφιλικές συνθήκες

5.1.1.8 Επίδραση του PH

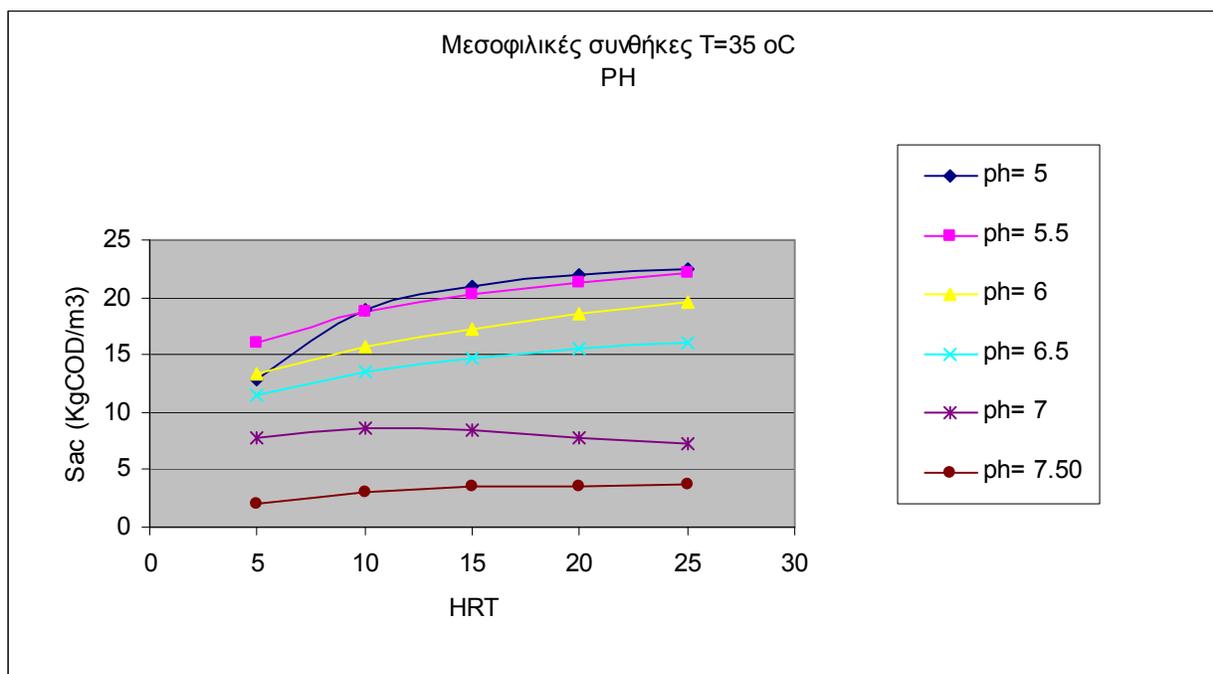
Το PH είναι μια παράμετρος του μοντέλου που επιδρά σε όλες τις διεργασίες της οξεογένεσης, οξικογένεσης και μεθανογένεσης. Όταν το PH είναι μεγαλύτερο του 7 και μικρότερο του 8 δεν υπάρχει καμμία αναχαιτίση στο μοντέλο της αναερόβιας χώνευσης ADM1. Για τιμές μικρότερες του 7 ξεκινάει η αναχαιτίση της οξικοτροφικής μεθανογένεσης, η οποία και κορυφώνεται σε PH ίσο με 6, όπου αναχαιτίζεται πλήρως. Για τιμές μικρότερες του 6 αναχαιτίζεται επιπλέον και η υδρογονοτροφική μεθανογένεση, όπου επίσης κορυφώνεται για PH=5. Από την άλλη, η οξεογένεση αρχίζει να αναχαιτίζεται για τιμές του PH μικρότερες του 5,5 με πλήρης αναχαιτίση για PH 4. Έτσι, η επίδραση του PH λειτουργεί σταδιακά και αναχαιτίζει όλο και περισσότερες ομάδες βακτηρίων, όπου για τιμές μικρότερες του 4 δεν γίνεται καμμία απολύτως διεργασία οξεογένεσης, οξικογένεσης και μεθανογένεσης. Κάθε φορά που ενεργοποιείται ο μηχανισμός της αναχαιτίσης, συσσωρεύονται ενώσεις που εξαρτώνται άμεσα από το PH. Έτσι, για PH μικρότερο του 4 αναχαιτίζονται όλες οι ομάδες. Για PH μεταξύ 4 και 5 παρατηρείται συσσώρευση των μονοσακχαριτών, των αμινοξέων, του πεντανικού οξέους, του βουτυρικού οξέους, προπιονικού οξέους του οξικού οξέους και του υδρογόνου. Για PH μεταξύ 5 με 5,5 αναχαιτίζονται μερικώς οι παραπάνω ενώσεις με εξαίρεση το οξικό οξύ το οποίο αναχαιτίζεται πλήρως. Για PH μεταξύ 5,5 και 6 καταναλώνονται οι μονοσακχαρίτες, τα LCFA, τα αμινοξέα και τα VFA, και συσσωρεύονται το υδρογόνο και οξικό οξύ. Για PH μεταξύ 6 και 7 παρατηρείται συσσώρευση μόνο του οξικού οξέους. Τέλος, για PH μεταξύ 7 και 8 δεν παρατηρείται καμμία συσσώρευση των ενδιάμεσων προϊόντων της αναερόβιας χώνευσης. Στους παρακάτω πίνακες φαίνεται η ανάλυση ευαισθησίας των τιμών των παραμέτρων σε συνάρτηση με το PH, ενώ στα διαγράμματα που ακολουθούν φαίνεται η επίδραση στη συγκέντρωση του οξικού οξέους και της συγκέντρωσης μεθανίου σε συνάρτηση με την τιμή του PH.

Πίνακας 5.1.1-17: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του pH από 5 έως 7,5 σε μεσοφιλικές συνθήκες

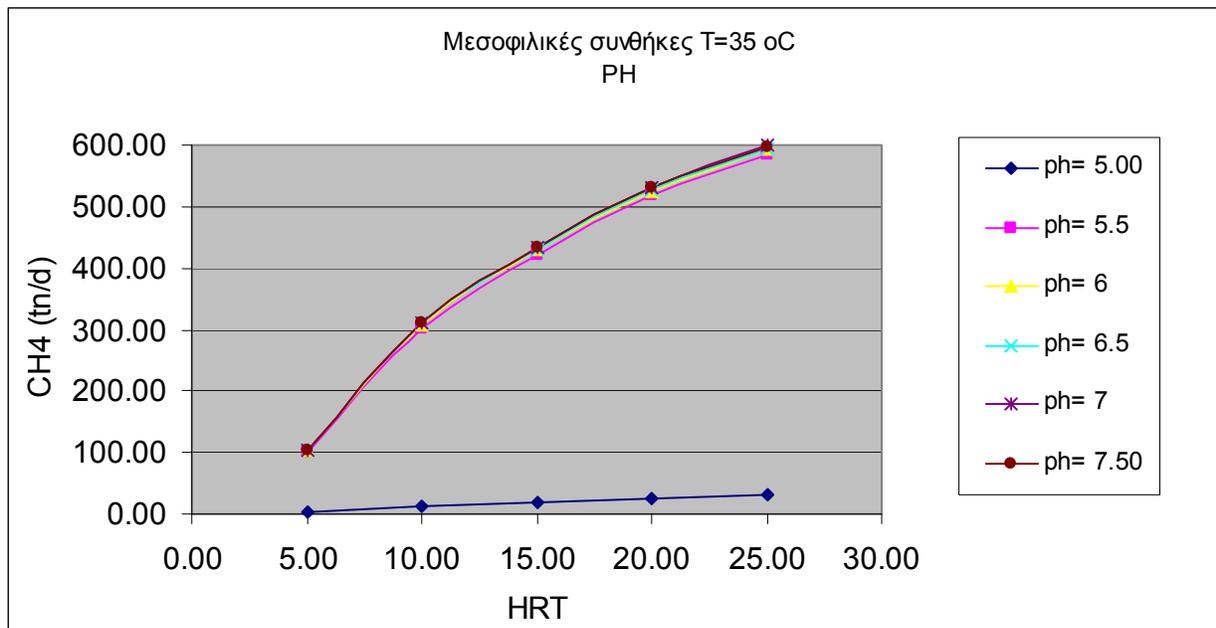
S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	Sic, Sin,
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	SSu, Saa, Sfa, Sva, Sbu, Spro, Sh2, SCH4
1	Μικρή (5-30% μεταβολή)	Sac, Xac, Xfa,
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	Si, Xc, Xch, Xpr, Xli, XSu, Xaa, Xc4, Xpro, Xh2, Xi

Πίνακας 5.1.1-18: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του PH από 5 έως 7,5 σε θερμοφιλικές συνθήκες

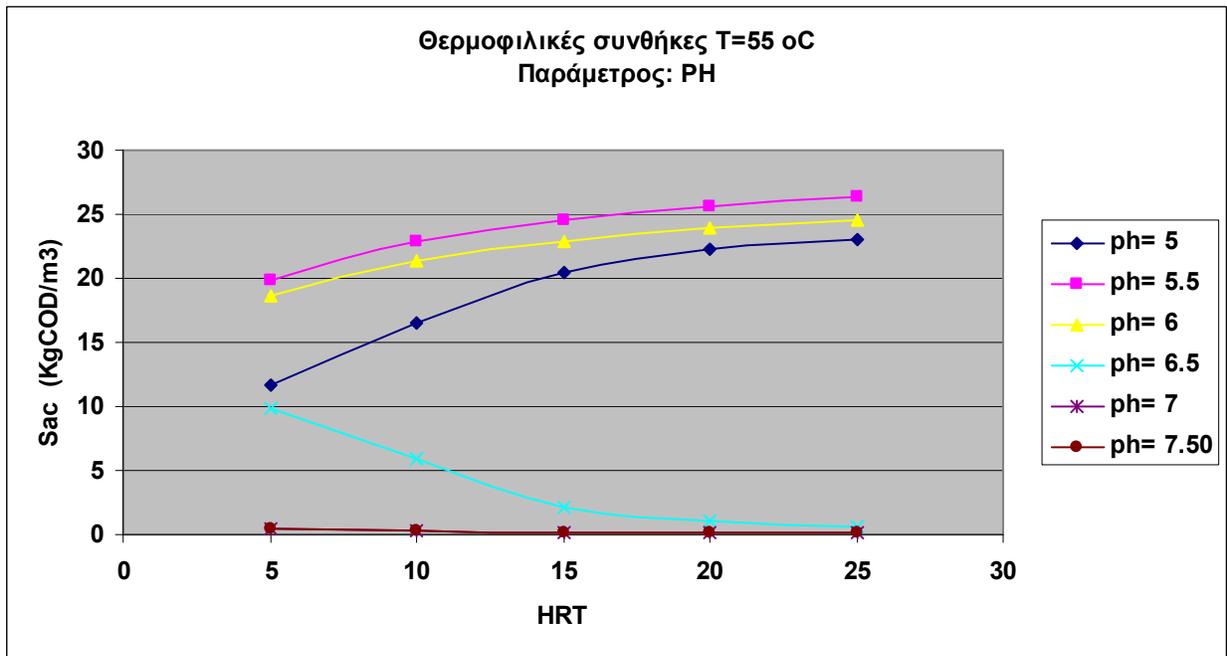
S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	Sic, Sin,
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	SSu, Saa, Sfa, Sva, Sbu, Spro, Sac, Sh2, XacSCH4
1	Μικρή (5-30% μεταβολή)	Xh2,
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	Si, Xc, Xch, Xpr, Xli, XSu, Xaa, Xfa, Xc4, Xpro, Xi



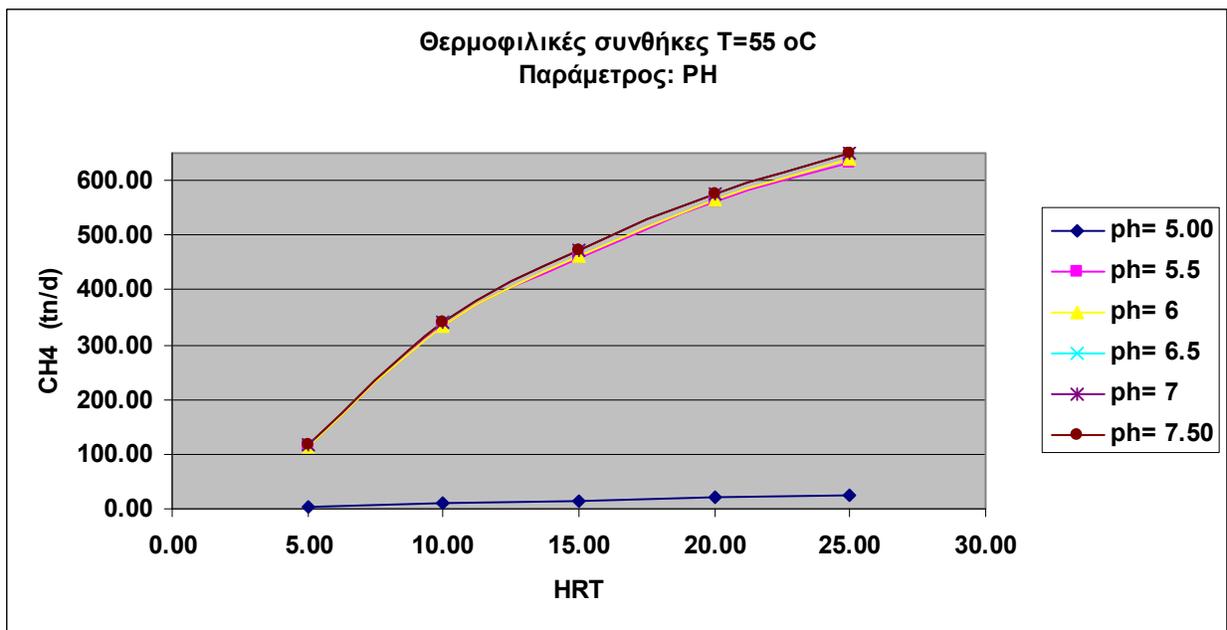
Σχήμα 5.1.1-23: Συγκεντρώσεις οξικού οξέους Sac (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του PH από 5 έως 7,5 σε μεσοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.1-24: Παραγωγή μεθανίου CH₄ (tn/d) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του PH από 5 έως 7,5 σε μεσοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.1-25: Συγκεντρώσεις οξικού οξέους Sac (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του PH από 5 έως 7,5 σε θερμοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.1-26: Παραγωγή μεθανίου CH₄ (tn/d) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του PH από 5 έως 7,5 σε μεσοφιλικές συνθήκες

5.1.2 Ανάλυση ευαισθησίας του κλάσματος των λιπιδίων στην σύνθεση της λάσπης $f_{li,xc}$

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 4 το μοντέλο ADM1 δεν συμπεριλαμβάνει το μηχανισμό της αναχαίτισης λόγω LCFA. Δίνεται ωστόσο η δυνατότητα επέκτασης του με την προσθήκη του μηχανισμού αυτού. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας και προκειμένου να γίνει ανάλυση ευαισθησίας λόγω μεταβολής στη σύνθεση της λάσπης με την μεταβολή του ποσοστού των λιπιδίων $f_{li,xc}$ έγινε επέκταση του μοντέλου με χρήση του μηχανισμού αναχαίτισης που προτείνεται στο μοντέλο Angelidaki *et al.*, (1999), όπως αναλυτικά περιγράφεται στην παράγραφο 4.5 της παρούσας εργασίας. Ως τιμή για την σταθερά αναχαίτισης $k_{i,LCFA}$ επιλέχθηκε τα 5 kg/m^{-3} , που είναι και η προτεινόμενη τιμή του μοντέλου των Angelidaki *et al.*, (1999)

Για την διερεύνηση της επίδρασης του ποσοστού των λιπιδίων με χρήση της προτεινόμενης τιμής της σταθεράς επιλέχθηκαν τιμές του $f_{li,xc}$ μεταξύ του 0,25 και 0,5 και υπολογίστηκαν οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου χωρίς και με την αναχαίτιση.

Στους πίνακες που ακολουθούν περιγράφονται τα ποιοτικά αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας και στα διαγράμματα η επίδραση της σύνθεσης της λάσπης για μεσοφιλικές και θερμοφιλικές συνθήκες.

Με βάση τα αποτελέσματα των υπολογισμών για τις τιμές των παραμέτρων του μοντέλου παρατηρείται ότι η κυριότερη παράμετρος που επηρεάζεται από το ποσοστό των λιπιδίων είναι η συγκέντρωση των LCFA S_{fa} . Με την αύξηση του ποσοστού των λιπιδίων αρχίζουν και συσσωρεύονται τα LCFA S_{fa} , τα λιπίδια X_{li} και μειώνεται σημαντικά η παραγωγή μεθανίου.

Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών υπολογίζεται ότι το S_{fa} σε μεσοφιλικές συνθήκες αυξάνεται έως 290% για μεγάλους χρόνους παραμονής και η παραγωγή μεθανίου μειώνεται μέχρι 30%. Η δε συγκέντρωση λιπιδίων X_{li} , αυξάνεται στην υδατική φάση μέχρι 100% για $f_{li,xc}=0,5$. Από την άλλη το φαινόμενο τη συσσώρευσης λιπαρών οξέων, λιπιδίων και η μείωση

του μεθανίου φαίνεται πως είναι πιο έντονο σε θερμοφιλικές συνθήκες, που ασφαλώς οφείλεται στους αυξημένους ρυθμούς κατανάλωσης των ενδιάμεσων προϊόντων. Ο ρυθμός κατανάλωσης των λιπαρών οξέων δεν αυξάνεται σημαντικά στις θερμοφιλικές συνθήκες, σε σχέση με τους υπόλοιπους ρυθμούς κατανάλωσης με αποτέλεσμα να παρατηρείται μικρή συσσώρευση λιπαρών οξέων σε μεγάλους χρόνους παραμονής του χωνευτή. Από την άλλη, η παραγωγή μεθανίου επηρεάζεται εξίσου σημαντικά στο μοντέλο αυτό με την αύξηση του ποσοστού των λιπιδίων στην υδατική φάση. Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών υπολογίζεται ότι το S_{fa} σε θερμοφιλικές συνθήκες αυξάνεται έως 220% για μεγάλους χρόνους παραμονής και η παραγωγή μεθανίου μειώνεται μέχρι 35%. Η δε συγκέντρωση λιπιδίων X_{li} , αυξάνεται στην υδατική φάση μέχρι 90% για $f_{li,xc}=0,5$. Τα παραπάνω δείχνουν ότι το σύστημα χωνευτή σε θερμοφιλικές συνθήκες έχει καλύτερη ικανότητα αντιμετώπισης φαινομένων συσσώρευσης λιπιδίων στην είσοδο χωρίς ωστόσο να επιτυγχάνεται μικρότερη μείωση στην παραγωγή μεθανίου. Τα παραπάνω φαίνονται συνοπτικά στους παρακάτω ποιοτικούς πίνακες και στα ακόλουθα διαγράμματα.

Πίνακας 5.1.2-1: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του $f_{li,xc}$ μεταξύ του 0,25 και του 0,5 σε μεσοφιλικές συνθήκες για το αρχικό μοντέλο

S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	Sfa,
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	Si, Xli,
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	SSu, Saa, Sva, Sbu, Spro, Sac, SCH4, Sic, Xch, Xpr, XSu, Xaa, Xh2, Xi
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	Sh2, Sin, Xc, Xfa, Xc4, Xpro, Xac,

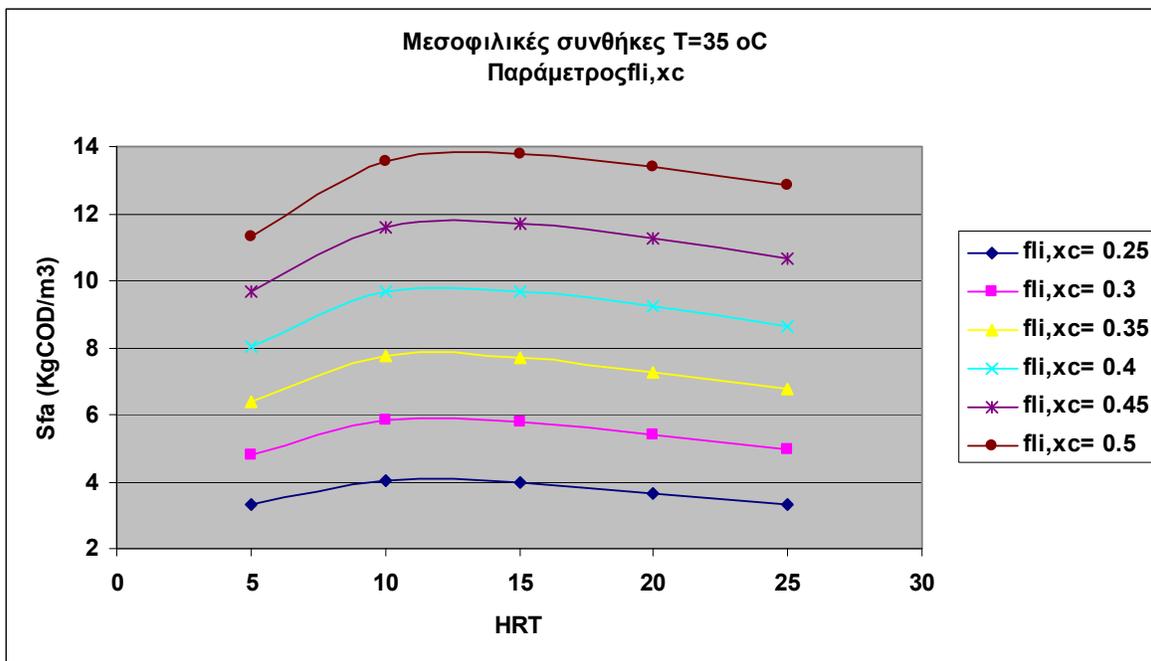
*Για $f_{li,xc}<0.3$ καμμία επίδραση στο SSu,Saa, Spro,Sac και Xi, μέτρια επίδραση στο Sfa και μικρή επίδραση στο Xli. Για $f_{li,xc}=0.5$ μέτρια επίδραση στο Xch. Για $f_{li,xc}<0.4$ καμμία επίδραση στο Xsu και Xaa

Πίνακας 5.1.2-2: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του $f_{li,xc}$ μεταξύ του 0,25 και του 0,5σε θερμοφιλικές συνθήκες για το αρχικό μοντέλο

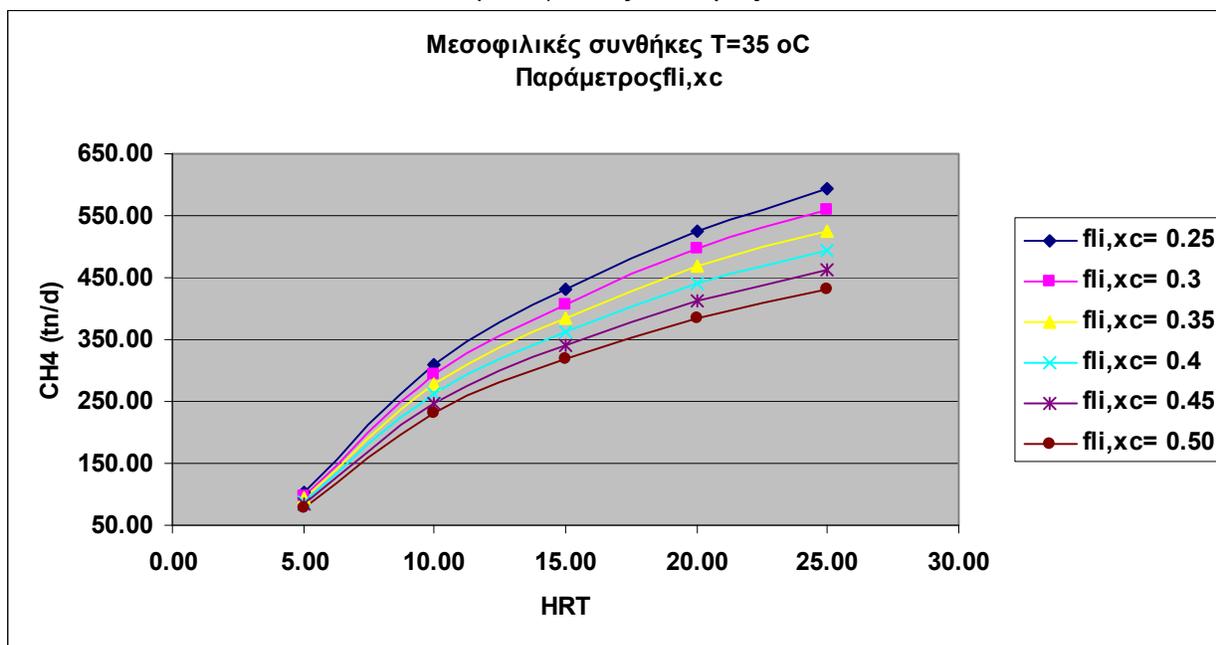
S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	Sfa,
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	Si, Xli,
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	Sac, Sh2, SCH4, Sic, Sin, Xch, Xpr, XSu, Xaa, Xfa, Xh2, ,Xi
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	SSu, Saa, Sva, Sbu, Spro, Xc, Xc4, Xpro, Xac

*Για $f_{li,xc}=0.3$ μέτρια επίδραση στο Sfa και καμμία επίδραση στο Sic,Sin,Xsu,Xaa, Xac και Xi.

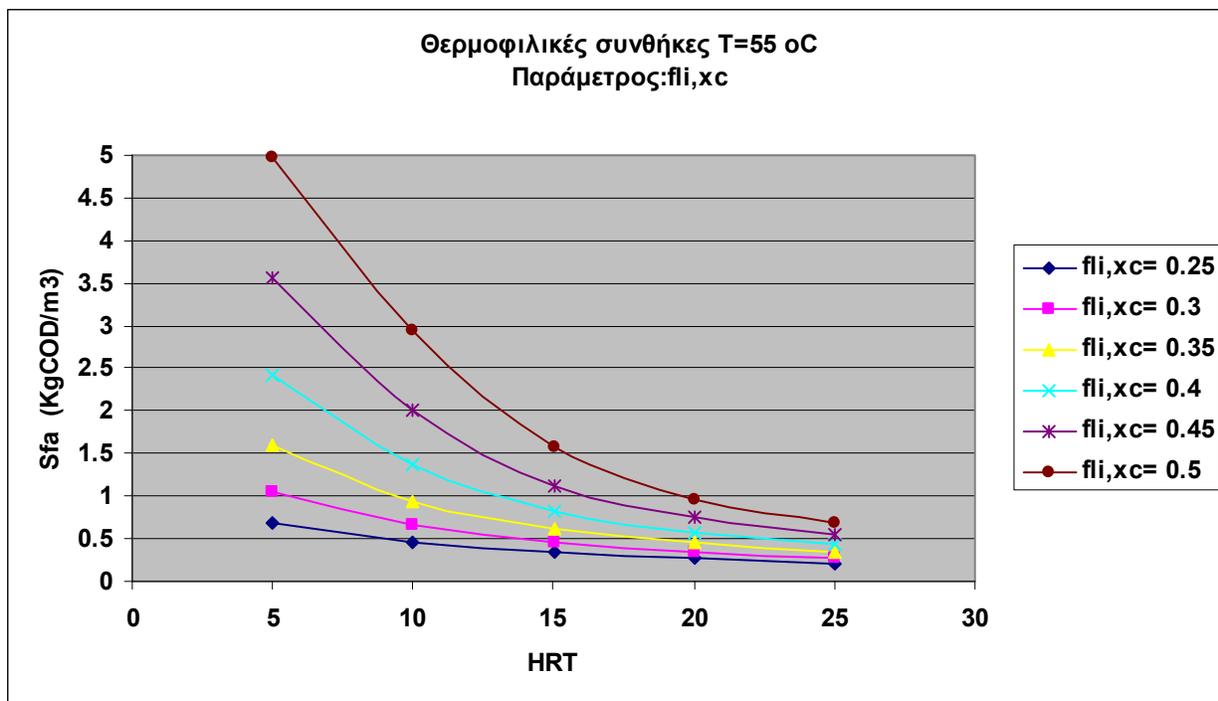
Για $f_{li,xc}=0.5$ μέτρια επίδραση στο Sh2,SCh4, Xch,Xh2 και μικρή επίδραση στο Xc4,Xac



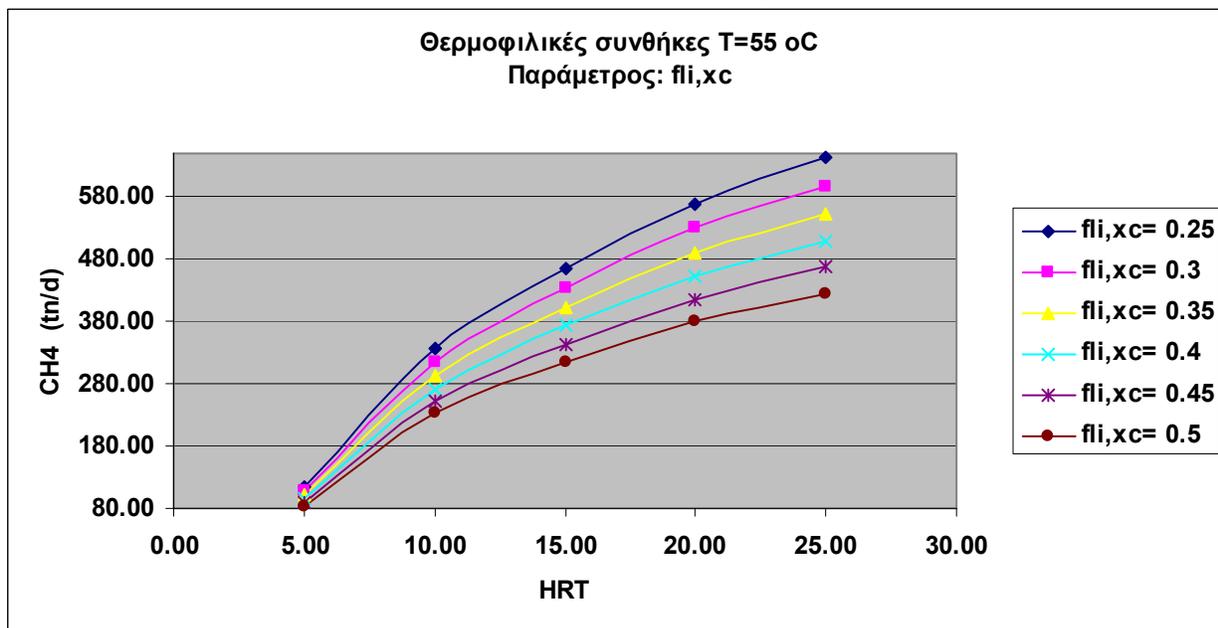
Σχήμα 5.1.2-1: Συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων Sfa (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του fli,xc από 0,25 έως 0,5 σε μεσοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.2-2: Παραγωγή μεθανίου CH₄ (tn/d) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του fli,xc από 0,25 έως 0,5 σε μεσοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.2-3: Συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων Sfa (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του fli,xc από 0,25 έως 0,5 σε θερμοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.2-4: Παραγωγή μεθανίου CH₄ (tn/d) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του fli,xc από 0,25 έως 0,5 σε θερμοφιλικές συνθήκες

Προκειμένου να διερευνηθεί ο μηχανισμός της αναχαίτισης των λιπιδίων με την προτεινόμενη τιμή της σταθεράς αναχαίτισης, επαναλήφθηκε το παραπάνω σενάριο σύνθεσης της λάσπης με κατάλληλη τροποποίηση του μοντέλου. Κανονικά θα ήταν αναμενόμενο στο τροποποιημένο μοντέλο το φαινόμενο της αναχαίτισης να είναι πιο έντονο, καθώς επιδρά και ο μηχανισμός της αναχαίτισης τόσο στην υδρόλυση των λιπιδίων, όσο και στην οξεικόγνεση, οξικογένεση και μεθανογένεση λόγω συσσώρευσης LCFA στην υδατική φάση του χωνευτή. Σε αντίθεση με τον παραπάνω συλλογισμό, δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή στις τιμές των παραμέτρων, που όπως προκύπτει από περαιτέρω διερεύνηση οφείλεται στην υψηλή τιμή της σταθεράς, που δεν ενεργοποιεί το φαινόμενο της αναχαίτισης. Στα διαγράμματα που ακολουθούν δίνονται οι μεταβολές στις τιμές των λιπαρών οξέων και του μεθανίου μεταξύ του τροποποιημένου και του αρχικού μοντέλου.

Πίνακας 5.1.2-3: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του $f_{li,xc}$ μεταξύ του 0,25 και του 0,5 σε μεσοφιλικές συνθήκες για το τροποποιημένο μοντέλο

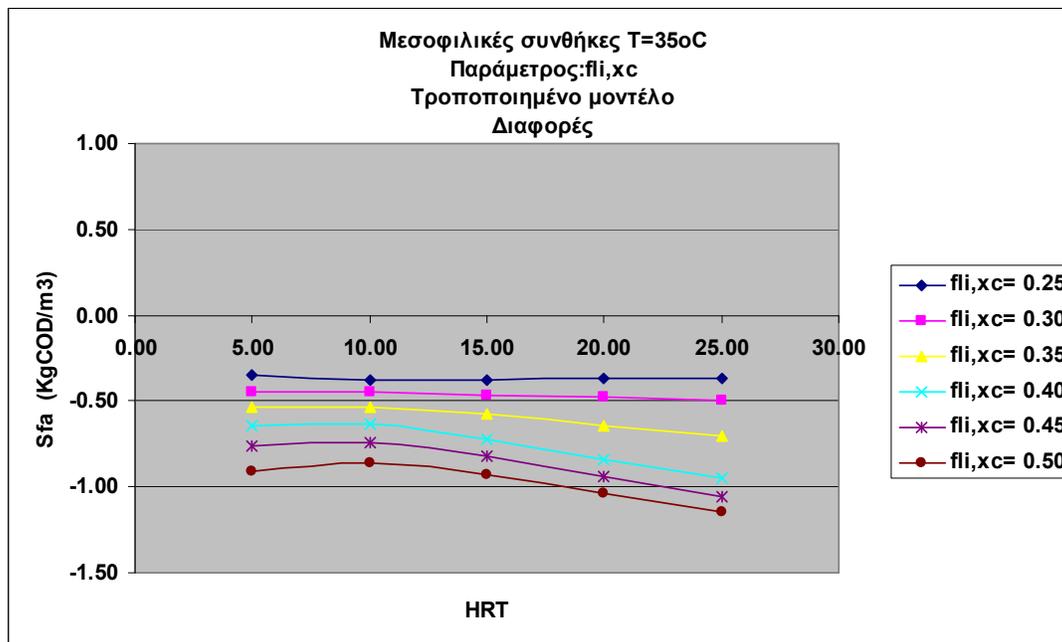
S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	Sfa, Sin,Xli
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	Si,
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	SSu, Saa, Sva, Sbu, Spro, Sac, SCH4, Sic, Xch, Xpr, Xsu, Xaa, Xh2, Xi
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	Sh2, Xc, Xfa, Xc4, Xpro, Xac,

*Για $f_{li,xc}<0.3$ καμμία επίδραση στο SSu,Saa, Spro,Sac και Xi, μέτρια επίδραση στο Sfa και μικρή επίδραση στο Xli. Για $f_{li,xc}=0.5$ μέτρια επίδραση στο Xch. Για $f_{li,xc}<0.4$ καμμία επίδραση στο Xsu και Xaa.

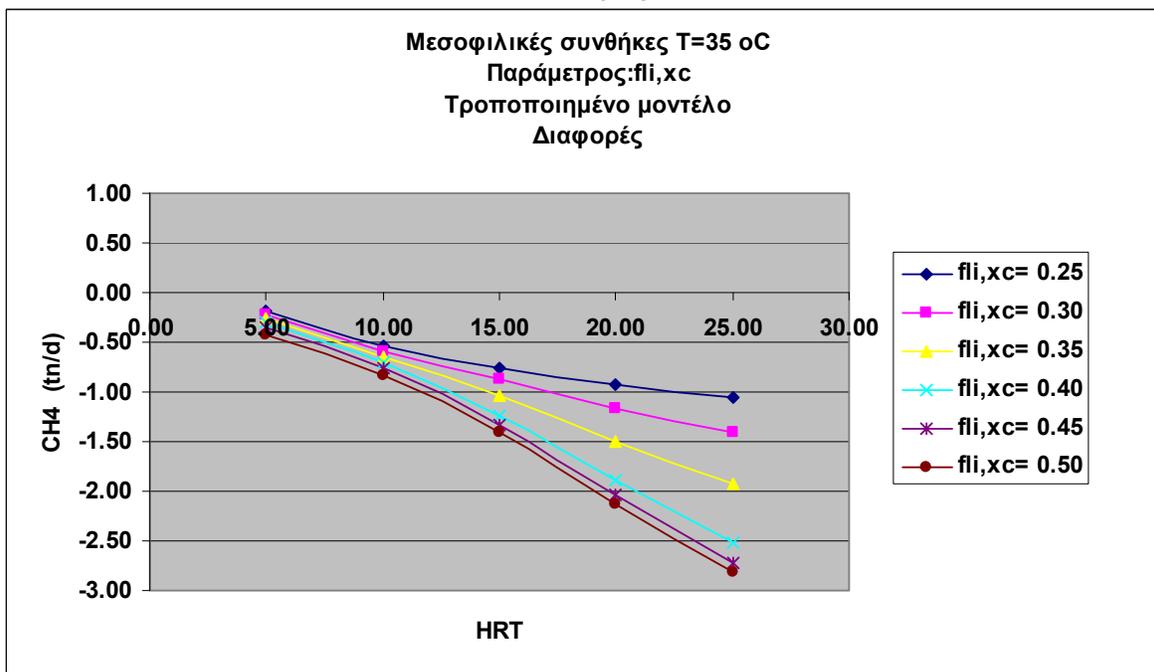
Πίνακας 5.1.2-4: Ευαισθησία μοντέλου ADM1 για μεταβολές του $f_{li,xc}$ μεταξύ του 0,25 και του 0,5 σε θερμοφιλικές συνθήκες για το τροποποιημένο μοντέλο

S	Περιγραφή δείκτη	Παράμετρος
3	Μεγάλη (>100% μεταβολή)	Sfa,
2	Μέτρια (30-100% μεταβολή)	Si, Xli,
1	Μικρή(5-30% μεταβολή)	Sac, Sh2, SCH4, Sic, Sin, Xch, Xpr, Xsu, Xaa, Xfa, Xh2, Xi
0	Πρακτικά καμμία μεταβολή (<5% μεταβολή)	SSu, Saa, Sva, Sbu, Spro, Xc, Xc4, Xpro, Xac

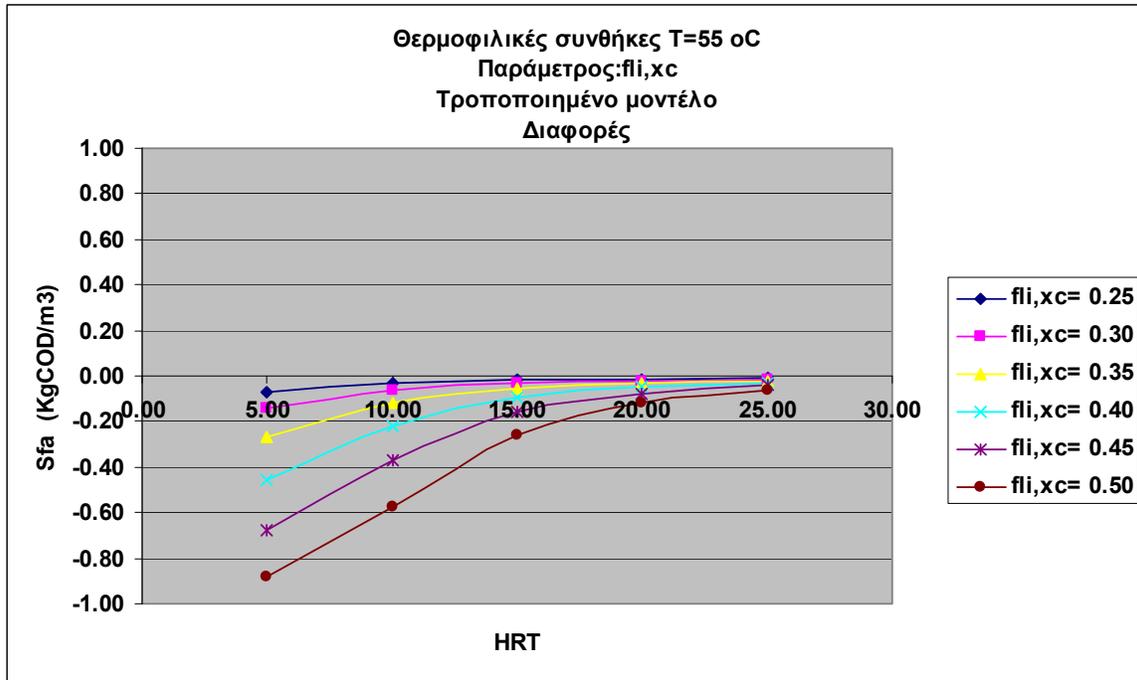
*Για $f_{li,xc}<0.3$ καμμία επίδραση στο SSu,Saa, Spro,Sh2, SCH4, Sic, Xch,Xpr,Xsu,Xaa,Xfa,Xh2,Xi
Για $f_{li,xc}=0.5$ μέτρια επίδραση στο Sh2,SCH4, Xch,Xh2 και μικρή επίδραση στο Xc4,Xac



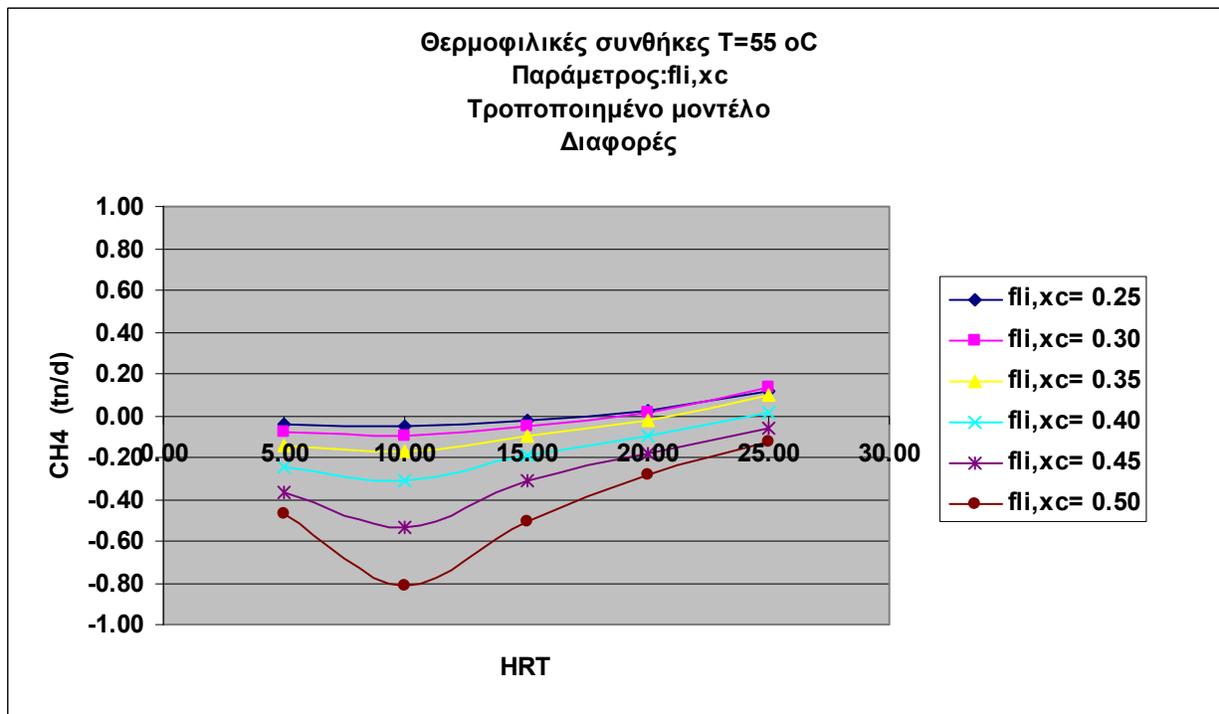
Σχήμα 5.1.2-5: Συγκριτική αξιολόγηση τροποποιημένου και αρχικού μοντέλου της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων Sfa (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του fli,xc από 0,25 έως 0,5 σε μεσοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.2-6: Συγκριτική αξιολόγηση τροποποιημένου και αρχικού μοντέλου της παραγωγής του μεθανίου CH₄ (tn/d) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του fli,xc από 0,25 έως 0,5 σε μεσοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.2-7: Συγκριτική αξιολόγηση τροποποιημένου και αρχικού μοντέλου της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων Sfa (kgCOD/m³) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του fli,xc από 0,25 έως 0,5 σε μεσοφιλικές συνθήκες



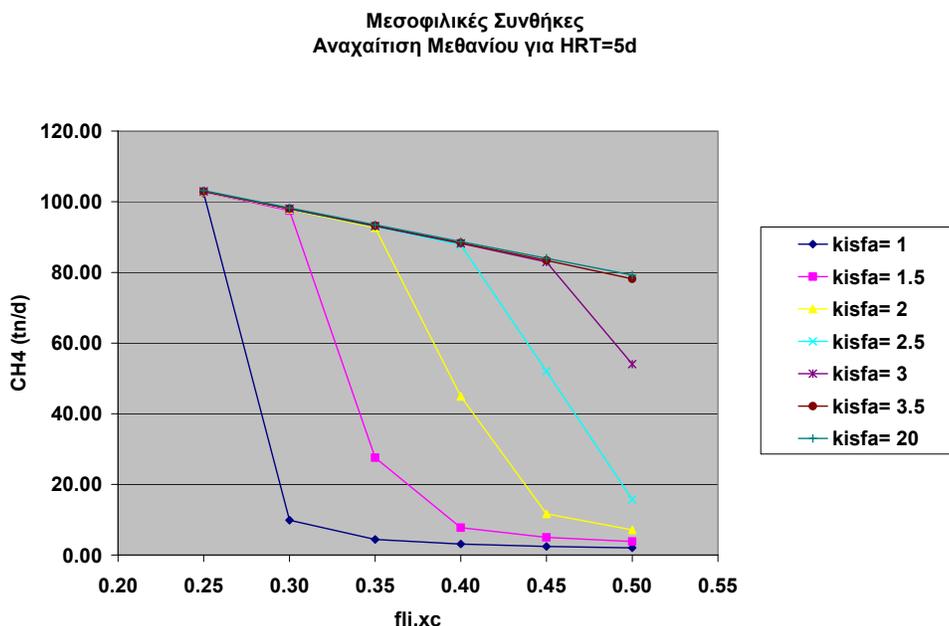
Σχήμα 5.1.2-8: Συγκριτική αξιολόγηση τροποποιημένου και αρχικού μοντέλου της παραγωγής του μεθανίου CH₄ (tn/d) στην έξοδο του χωνευτή για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT από 5 έως 25 για τιμές του fli,xc από 0,25 έως 0,5 σε μεσοφιλικές συνθήκες

5.1.3 Ανάλυση ευαισθησίας τροποποιημένου μοντέλου ADM1

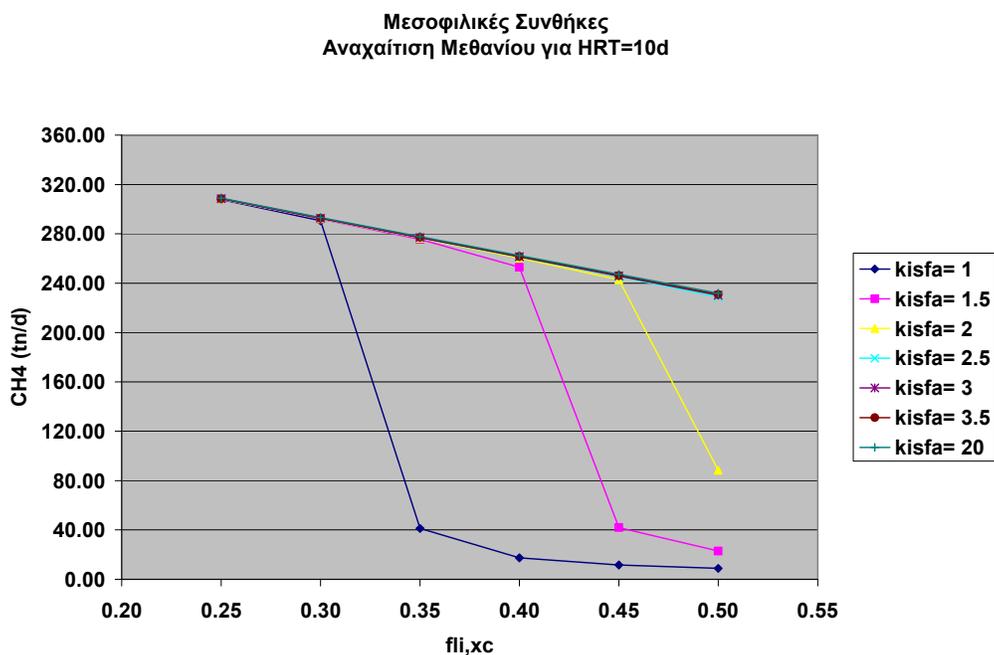
Προκειμένου να διερευνηθεί η παραπάνω υπόθεση για την τιμή της σταθεράς $k_{i,LCFA}$, έγινε ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου με ταυτόχρονη μεταβολή τόσο της τιμής της σταθεράς αναχαίτισης $k_{i,LCFA}$, όσο και του κλάσματος των λιπιδίων για υδραυλικούς χρόνους παραμονής από 5 έως 25 ημερών.

Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών προκύπτει το συμπέρασμα ότι στη δεδομένη σύνθεση της λάσπης ο μηχανισμός της αναχαίτισης επιδρά σε θερμοφιλικές συνθήκες και για υδραυλικό χρόνο παραμονής 5 ημερών για τιμές της σταθεράς $k_{i,LCFA}$ μικρότερες από 3,5 kg/m³ και κλάσμα λιπιδίων 50%, μέχρι πλήρους αναχαίτισης του μεθανίου για τιμές της σταθεράς 1 kg/m³ και κλάσμα λιπιδίων 0,35. Όσο αυξάνει ο υδραυλικός χρόνος παραμονής αμβλύνεται στο φαινόμενο της αναχαίτισης, όπου για HRT 25 ημερών η αναχαίτιση ξεκινάει για τιμή της σταθεράς 1,5 kg/m³ και κλάσμα λιπιδίων 0,5 μέχρι πλήρους αναχαίτισης για τιμή της σταθεράς μικρότερης του 1 kg/m³ και κλάσμα λιπιδίων 0,4.

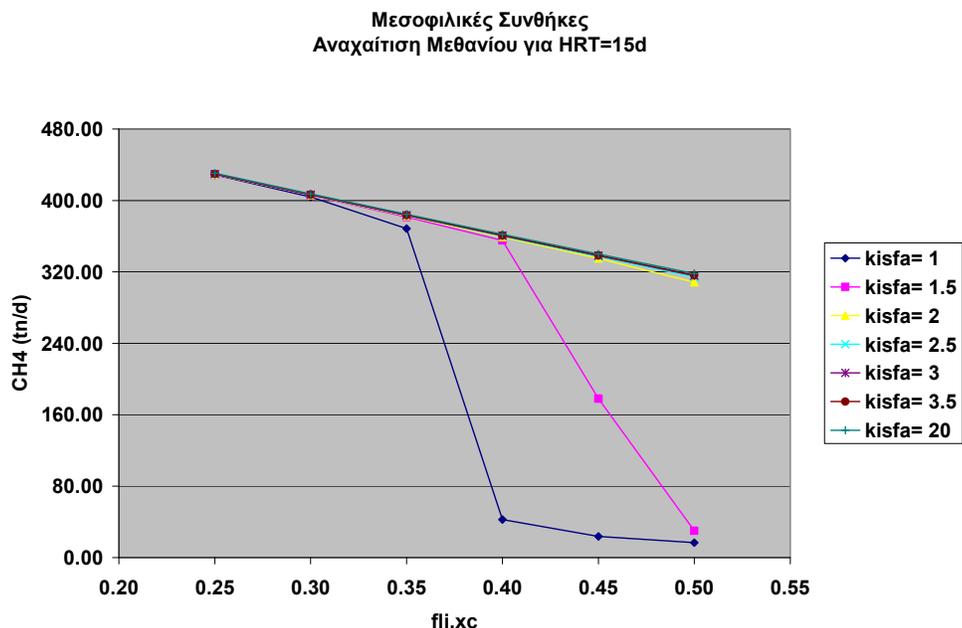
Σε θερμοφιλικές συνθήκες το φαινόμενο της αναχαίτισης είναι ακόμα πιο έντονο. Για υδραυλικούς χρόνους παραμονής HRT 5 ημερών παρατηρείται πλήρης αναχαίτισης του μεθανίου ακόμα και για κλάσμα λιπιδίων 0,25 για τιμή της σταθεράς αναχαίτισης 1,1 kg/m³, ενώ δεν παρατηρείται καμμία απολύτως επίδραση στην παραγωγή μεθανίου για τιμές της σταθεράς μεγαλύτερες από 2,5 kg/m³. Όσο αυξάνει ο υδραυλικός χρόνος παραμονής HRT, το φαινόμενο του μηχανισμού αναχαίτισης αμβλύνεται. Η αναχαίτιση για HRT 25 ημερών ξεκινάει για κλάσμα λιπιδίων 0,35 και τιμή σταθεράς 1,1 kg/m³, ενώ παρατηρείται πλήρης αναχαίτιση για τιμή σταθεράς 2 Kg/m³ και κλάσμα λιπιδίων 0,5.



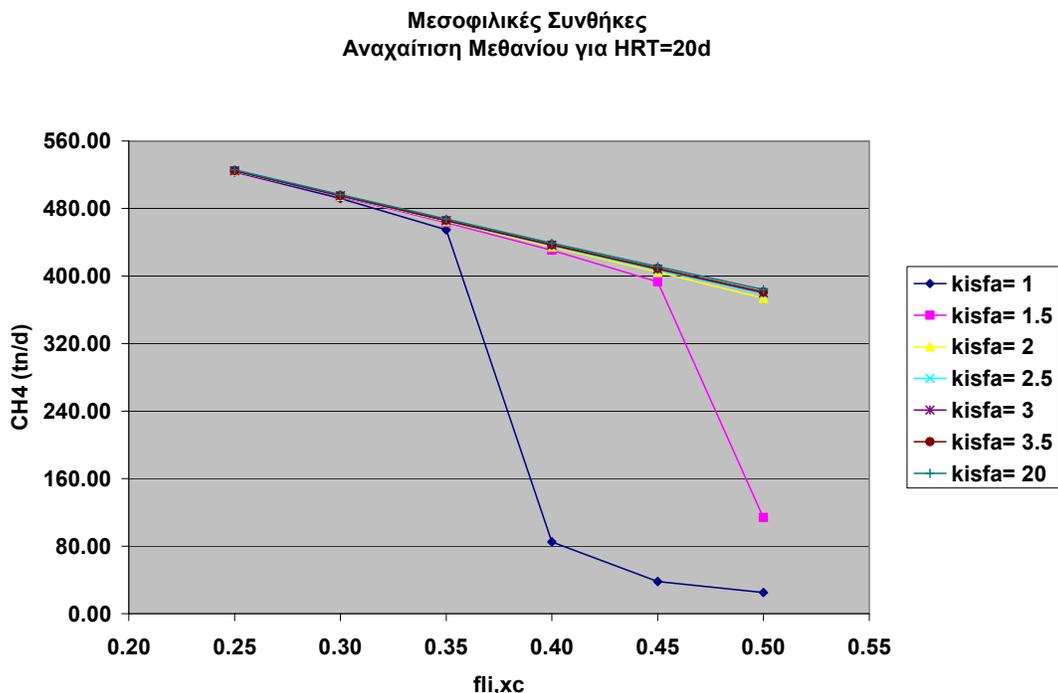
Σχήμα 5.1.3-1: Αναχαιτίση μεθανίου στο τροποποιημένο μοντέλο για διάφορες τιμές της σταθεράς αναχαιτίσης από 1 έως 20 kg/m³ σε συνάρτηση με το κλάσμα των λιπιδίων και για HRT=5d σε μεσοφιλικές συνθήκες



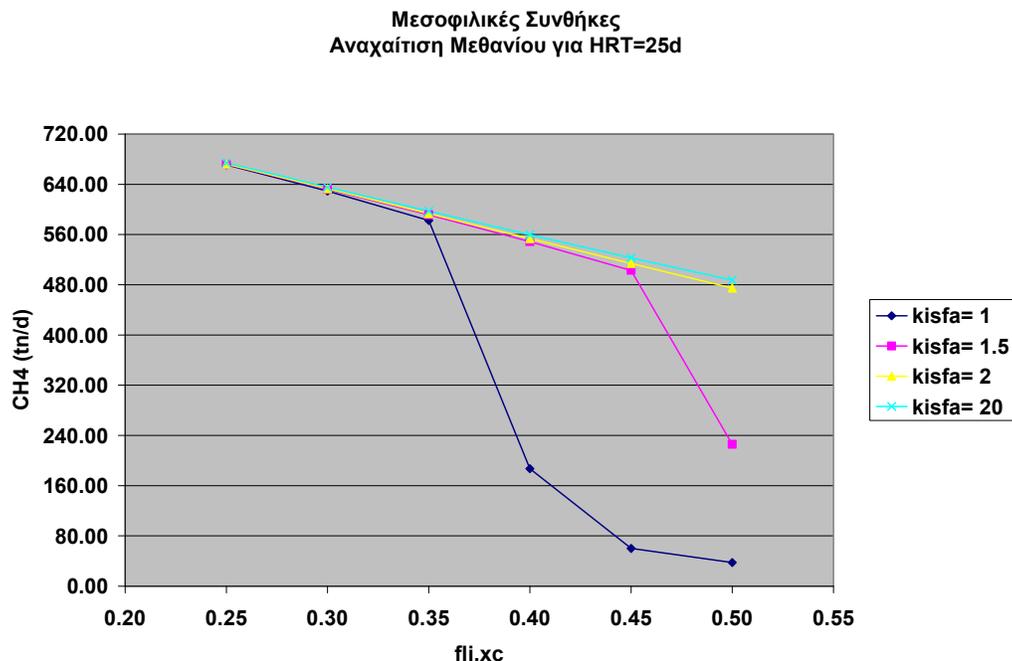
Σχήμα 5.1.3-2: Αναχαιτίση μεθανίου στο τροποποιημένο μοντέλο για διάφορες τιμές της σταθεράς αναχαιτίσης από 1 έως 20 kg/m³ σε συνάρτηση με το κλάσμα των λιπιδίων και για HRT=10d σε μεσοφιλικές συνθήκες



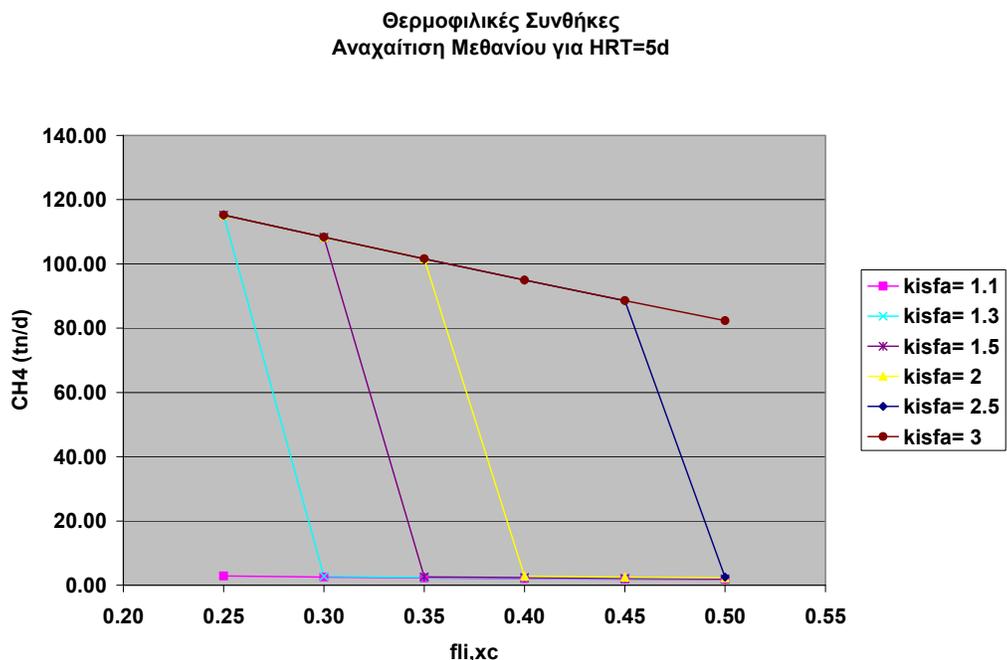
Σχήμα 5.1.3-3: Αναχαιτίση μεθανίου στο τροποποιημένο μοντέλο για διάφορες τιμές της σταθεράς αναχαιτίσης από 1 έως 20 kg/m³ σε συνάρτηση με το κλάσμα των λιπιδίων και για HRT=15d σε μεσοφιλικές συνθήκες



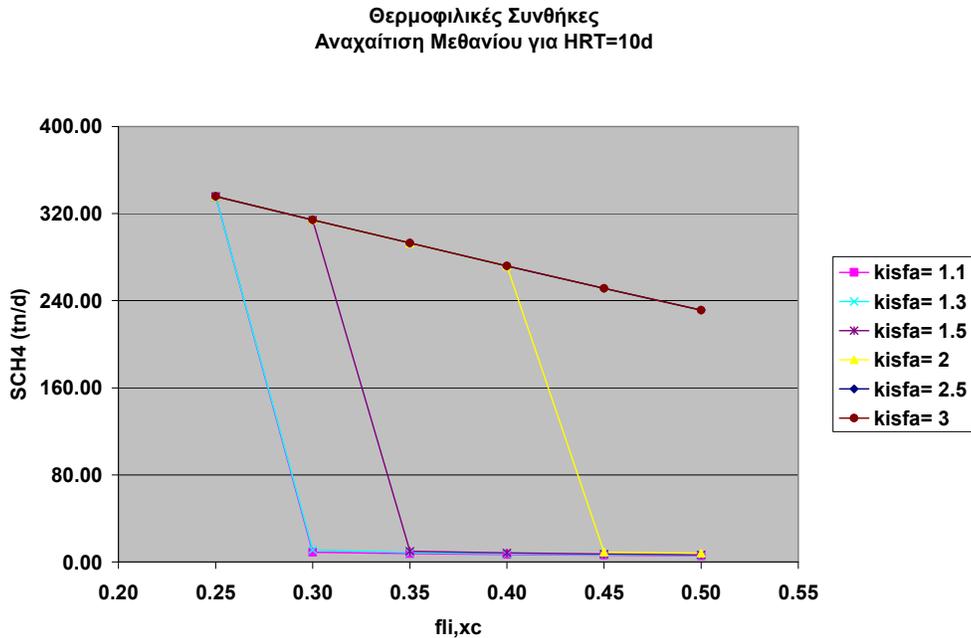
Σχήμα 5.1.3-4: Αναχαιτίση μεθανίου στο τροποποιημένο μοντέλο για διάφορες τιμές της σταθεράς αναχαιτίσης από 1 έως 20 kg/m³ σε συνάρτηση με το κλάσμα των λιπιδίων και για HRT=20d σε μεσοφιλικές συνθήκες



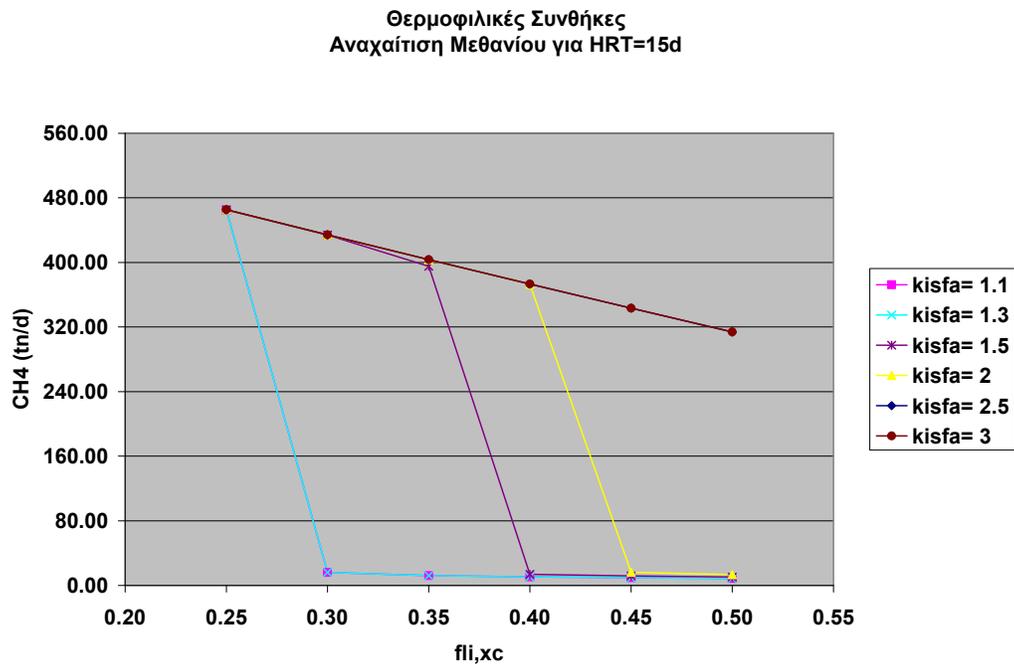
Σχήμα 5.1.3-5: Αναχαίτιση μεθανίου στο τροποποιημένο μοντέλο για διάφορες τιμές της σταθεράς αναχαίτισης από 1 έως 20 kg/m³ σε συνάρτηση με το κλάσμα των λιπιδίων και για HRT=25d σε μεσοφιλικές συνθήκες



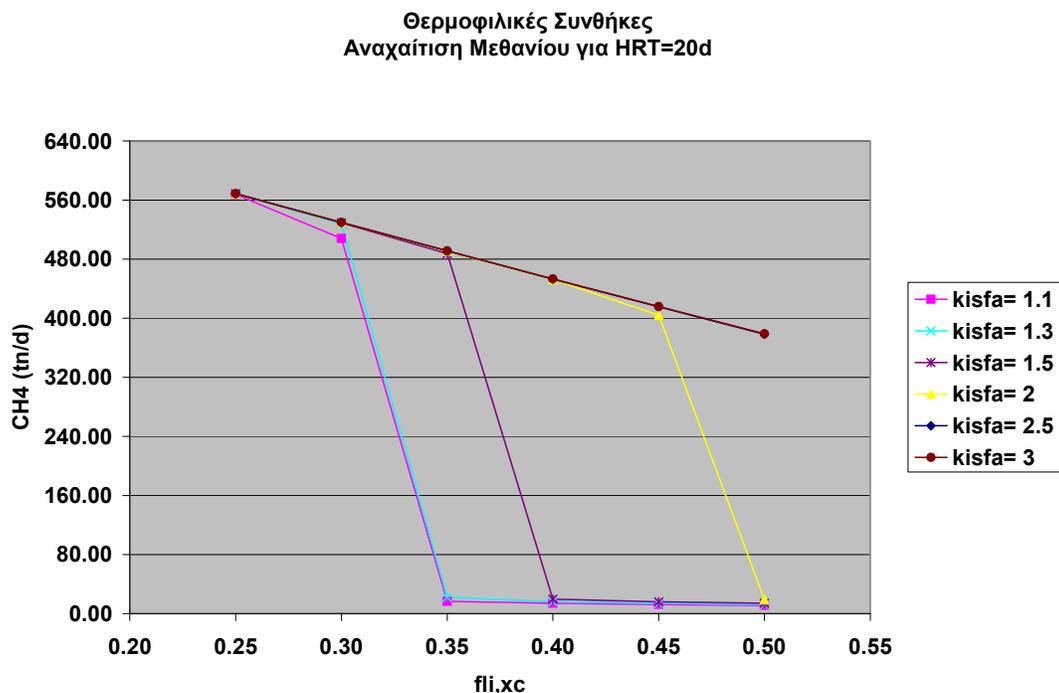
Σχήμα 5.1.3-6: Αναχαίτιση μεθανίου στο τροποποιημένο μοντέλο για διάφορες τιμές της σταθεράς αναχαίτισης από 1 έως 20 kg/m³ σε συνάρτηση με το κλάσμα των λιπιδίων και για HRT=5d σε θερμοφιλικές συνθήκες



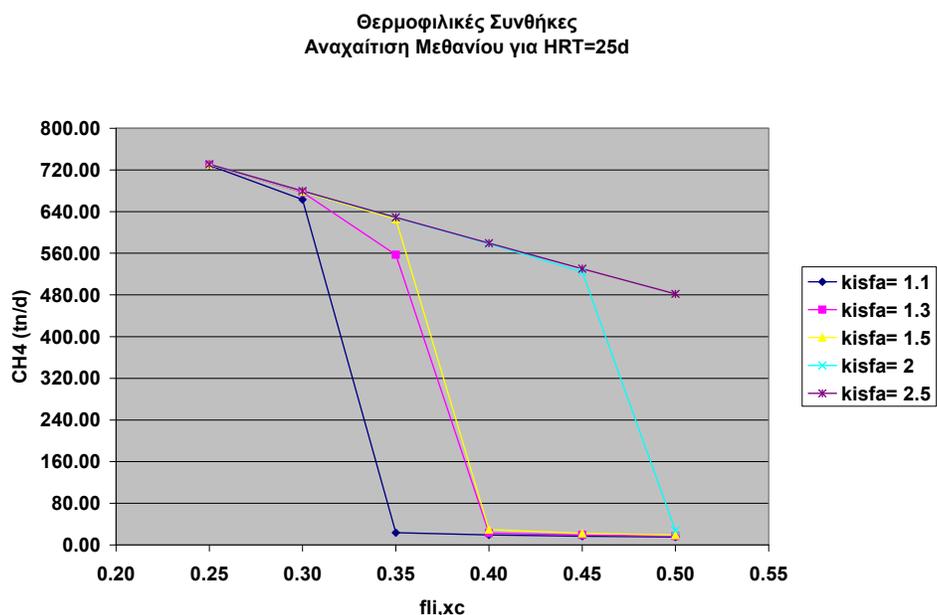
Σχήμα 5.1.3-7: Αναχαιτίση μεθανίου στο τροποποιημένο μοντέλο για διάφορες τιμές της σταθεράς αναχαιτίσης από 1 έως 20 kg/m³ σε συνάρτηση με το κλάσμα των λιπιδίων και για HRT=10d σε θερμοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.3-8: Αναχαιτίση μεθανίου στο τροποποιημένο μοντέλο για διάφορες τιμές της σταθεράς αναχαιτίσης από 1 έως 20 kg/m³ σε συνάρτηση με το κλάσμα των λιπιδίων και για HRT=15d σε θερμοφιλικές συνθήκες



Σχήμα 5.1.3-9: Αναχαιτίση μεθανίου στο τροποποιημένο μοντέλο για διάφορες τιμές της σταθεράς αναχαιτίσης από 1 έως 20 kg/m³ σε συνάρτηση με το κλάσμα των λιπιδίων και για HRT=20d σε θερμοφιλικές συνθήκες



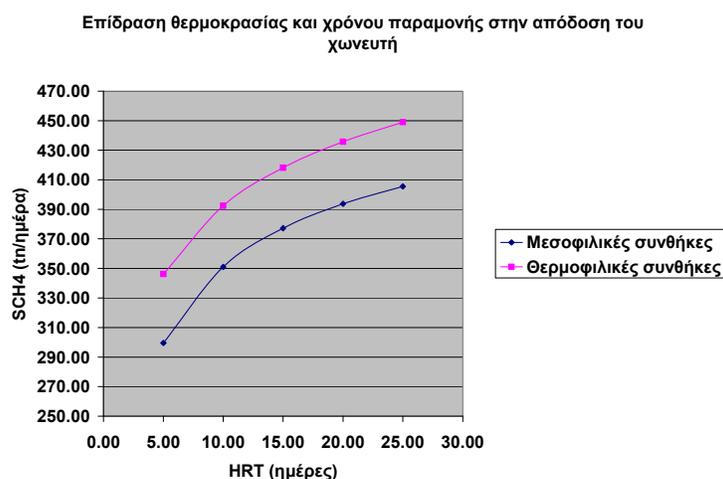
Σχήμα 5.1.3-10: Αναχαιτίση μεθανίου στο τροποποιημένο μοντέλο για διάφορες τιμές της σταθεράς αναχαιτίσης από 1 έως 20 kg/m³ σε συνάρτηση με το κλάσμα των λιπιδίων και για HRT=25d σε θερμοφιλικές συνθήκες

5.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

5.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση του χωνευτή

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας για μεσοφιλικούς και θερμοφιλικούς χωνευτές, προκύπτει το συμπέρασμα ότι με την αύξηση του χρόνου παραμονής των στερεών στο χωνευτή μεταβάλλονται σημαντικά και οι συγκεντρώσεις του μεθανίου στην υδατική φάση.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έγινε διερεύνηση της παραμέτρου αυτού και υπολογίστηκε η ποσότητα του παραγόμενου μεθανίου για τη δεδομένη σύνθεση της λάσπης, για σταθερό όγκο $V=10.000\text{m}^3$ σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής για μεσοφιλικές και θερμοφιλικές συνθήκες. Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών προκύπτει το συμπέρασμα ότι με την αύξηση του χρόνου παραμονής των στερεών στον χωνευτή αυξάνεται η παραγωγή μεθανίου με μειούμενο ωστόσο ρυθμό, κατά 105 tn/d από τους 300 στους 405 tn/d σε μεσοφιλικές συνθήκες και από τους 345 στους 450 tn/d, σε θερμοφιλικές συνθήκες. Επιπλέον, παρατηρείται ότι ο χρόνος παραμονής έχει την ίδια επίδραση στην παραγωγή μεθανίου, τόσο στις μεσοφιλικές, όσο και στις θερμοφιλικές συνθήκες.

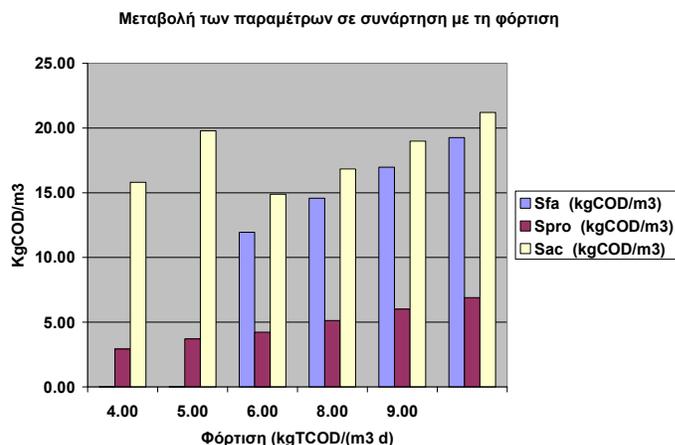
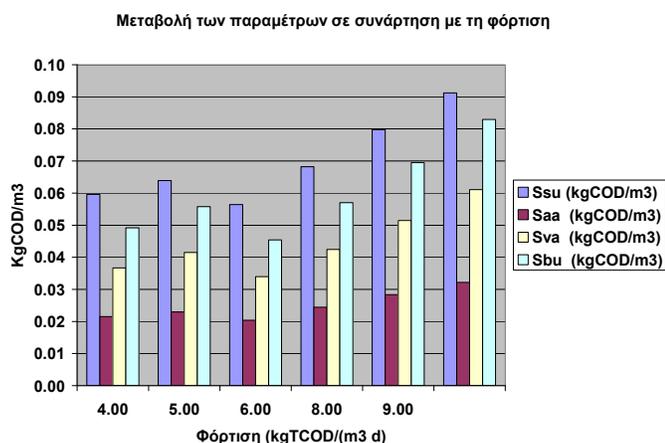


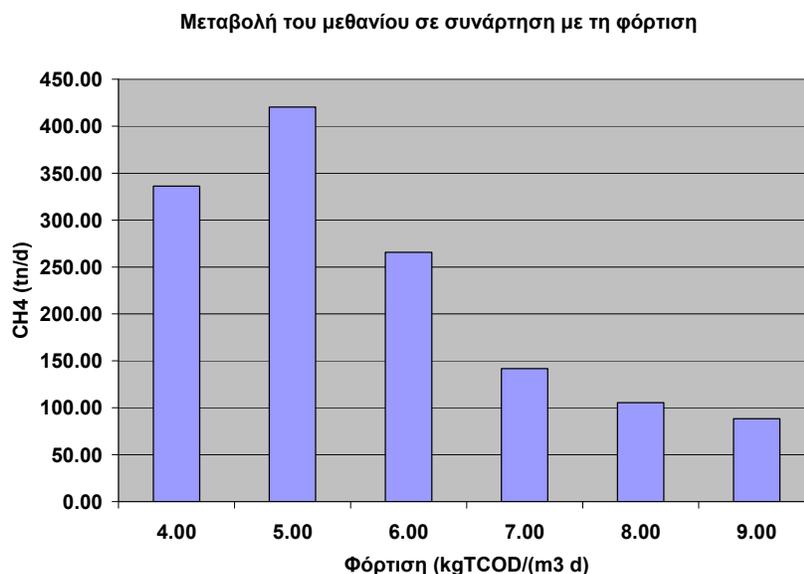
Σχήμα 5.2.1: Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής στην απόδοση του χωνευτή

5.2.2 Επίδραση της φόρτισης σε μεσοφιλικό χωνευτή 15 ημερών

Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η επίδραση της φόρτισης στις αναερόβιες διεργασίες της χώνευσης, υπολογίστηκαν οι τιμές των παραμέτρων του τροποποιημένου μοντέλου ADM1 με χρόνο παραμονής 15 ημερών, και αύξηση της φόρτισης από τα 4 στα 9 kgTCOD/(m³ d).

Με βάση τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρατηρείται αρχικά αύξηση της παραγωγής μεθανίου, λόγω μεγαλύτερης συγκέντρωσης οργανικού κλάσματος. Στη συνέχεια ωστόσο παρατηρείται βαθμιαία μείωση της παραγωγής μεθανίου και ταυτόχρονη συσσώρευση των ενδιάμεσων προϊόντων της χώνευσης. Η αναχίτιση στην παραγωγή μεθανίου, φαίνεται πως οφείλεται κατά κύριο λόγο στην συσσώρευση των LCFA στην υδατική φάση και δευτερευόντως στην αύξηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου, λόγω αύξησης της οργανικής φόρτισης, με αποτέλεσμα να αναχαιτίζεται αφενός λόγω LCFA η υδρόλυση των λιπιδίων και το σύνολο των διεργασιών της οξειγένεσης, οξικογένεσης και μεθανογένεσης λόγω αυξημένων συγκεντρώσεων LCFA και υδρογόνου.





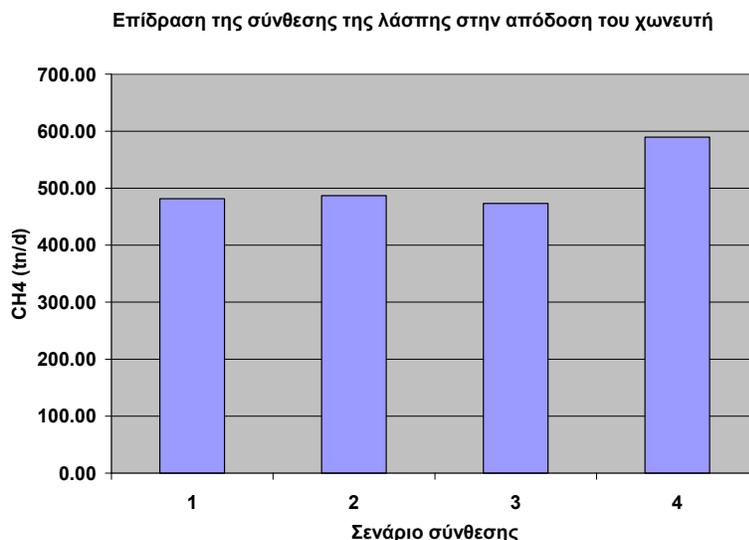
Σχήματα 5.2.2-1 έως 5.2.2-3: Επίδραση της φόρτισης στις τιμές των παραμέτρων του τροποποιημένου μοντέλου ADM1

5.2.3 Επίδραση της σύνθεσης για μεσοφιλικό χωνευτή 15 ημερών

Με βάση τα αποτελέσματα των υπολογισμών της ανάλυσης ευαισθησίας, προκύπτει ότι η σύνθεση της λάσπης επηρεάζει σημαντικά της παραγωγή μεθανίου. Για το λόγο αυτό διερευνήθηκε η απόδοση του χωνευτή για 4 διαφορετικά σενάρια σύνθεσης λάσπης με μεσοφιλικό χωνευτή και χρόνο παραμονής στερεών 15 ημέρες. Τα σενάρια που εξετάστηκαν δίνονται στον πίνακα 5.2.3-1.

Πίνακας 5.2.3-1: Επίδραση της φόρτισης στις τιμές των παραμέτρων του τροποποιημένου μοντέλου ADM1

Σενάριο	Κλάσμα διαλυτού αδρανούς	Κλάσμα σωματιδιακού αδρανούς	Κλάσμα υδρογονοανθράκων	Κλάσμα πρωτεϊνών	Κλάσμα λιπιδίων
Σενάριο 1	$f_{si,xc}=0.10$	$f_{xi,xc}=0.25$	$f_{ch,xc}=0.2$	$f_{pr,xc}=0.20$	$f_{li,xc}=0.25$
Σενάριο 2	$f_{si,xc}=0.10$	$f_{xi,xc}=0.35$	$f_{ch,xc}=0.2$	$f_{pr,xc}=0.20$	$f_{li,xc}=0.15$
Σενάριο 3	$f_{si,xc}=0.10$	$f_{xi,xc}=0.20$	$f_{ch,xc}=0.25$	$f_{pr,xc}=0.20$	$f_{li,xc}=0.25$
Σενάριο 4	$f_{si,xc}=0.10$	$f_{xi,xc}=0.20$	$f_{ch,xc}=0.20$	$f_{pr,xc}=0.25$	$f_{li,xc}=0.25$



Σχήματα 5.2.3-1: Επίδραση της σύνθεσης της λάσπης στην απόδοση του χωνευτή

Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών προκύπτει το συμπέρασμα ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών κατά 5% επιφέρει αύξηση της παραγωγής μεθανίου σε σχέση με τα υπόλοιπα σενάρια, τα οποία φαίνονται ισοδύναμα, κατά 25% περίπου. Αυτό ενδεχομένως, να οφείλεται στην ταχύτατη οξεογένεση και οξικογένεση των αμινοξέων σε σχέση με τους μονοσακχαρίτες και τα λιπίδια και στην ταυτόχρονη παραγωγή ανόργανου αζώτου, το οποίο καταναλώνεται στο στάδιο της οξεογένεσης και οξικογένεσης των VFA και LCFA, στην μεθανογένεση και στην υδρόλυση των μονοσακχαριτών.

5.2.4 Επίδραση του κλάσματος των λιπιδίων και της φόρτισης σε χωνευτή 15 ημερών

Με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας, αλλά και των παραπάνω εφαρμογών για το ποσοστό των λιπών $f_{li,xc}$ στο αρχικό μοντέλο ADM1 και στο τροποποιημένο μοντέλο, παρατηρείται αναχαίτιση του συνόλου των διεργασιών της υδρόλυσης των λιπών, της οξεογένεσης, οξικογένεσης και μεθανογένεσης. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται τόσο στις μεσοφιλικές, όσο και τις θερμοφιλικές συνθήκες σε πιο έντονο βαθμό, ενώ επιπλέον η αναχαίτιση είναι πιο έντονη σε μικρούς χρόνους παραμονής.

Προκειμένου να διερευνηθεί διεξοδικότερα η επίδραση του ποσοστού των λιπιδίων στην αρχική σύνθεση της εισερχόμενης λάσπης εξετάστηκαν 4 διαφορετικά σενάρια σε μεσοφιλικές και θερμοφιλικές συνθήκες.

- Φόρτιση $4 \text{ kg TCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ και ποσοστό λιπιδίων $f_{li,xc}=0.25$ (Βασικό σενάριο A1)
- Φόρτιση $4 \text{ kg TCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ και ποσοστό λιπιδίων $f_{li,xc}=0.35$ (Βασικό σενάριο A2)
- Φόρτιση $7 \text{ kg TCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ και ποσοστό λιπιδίων $f_{li,xc}=0.50$ (Βασικό σενάριο A3)
- Φόρτιση $8 \text{ kg TCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ και ποσοστό λιπιδίων $f_{li,xc}=0.70$ (Βασικό σενάριο A4)

Ως χρόνος παραμονής στο μοντέλο θεωρήθηκαν οι 15 μέρες $\text{HRT}=15 \text{ d}$, ο όγκος του $V_{liq}=10.520 \text{ m}^3$ και η παροχή της λάσπης $Q=701 \text{ m}^3/\text{d}$.

Για τα εξεταζόμενα σενάρια παρατηρούνται τα εξής συμπεράσματα για μεσοφιλικές συνθήκες:

- Μικρή μείωση της συγκέντρωσης των μονοσακχαριτών SSu της τάξεως του 5% για $f_{li,xc}=0.35$ λόγω μείωσης του ποσοστού των υδρογονανθράκων και αύξηση της συγκέντρωσης κατά 160% και 250% για $f_{li,xc}=0.5$ και $f_{li,xc}=0.7$, που οφείλεται αποκλειστικά στη σημαντική αύξηση της φόρτισης από τα 4 στα 8 $\text{kg TCOD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, αλλά και στην αναστολή των διεργασιών της χώνευσης λόγω αναχαίτισης

- Μικρή μείωση της συγκέντρωσης των αμινοξέων της τάξεως του 6% για $f_{li,xc}=0.35$ λόγω μείωσης του ποσοστού των πρωτεϊνών και αύξηση της συγκέντρωσης κατά 140% και 210% για $f_{li,xc}=0.5$ και $f_{li,xc}=0.7$, που οφείλεται αποκλειστικά στη σημαντική αύξηση της φόρτισης από τα 4 στα 8 kg TCOD.m⁻³.d⁻¹, αλλά και στην αναστολή των διεργασιών της χώνευσης λόγω αναχαίτισης
- Μέτρια αύξηση της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων της τάξεως του 63% για $f_{li,xc}=0.35$ λόγω αύξησης του ποσοστού των λιπιδίων κατά 10%, και αύξηση της συγκέντρωσης κατά 9 φορές και 15 φορές για $f_{li,xc}=0.5$ και $f_{li,xc}=0.7$, που οφείλεται τόσο στη σημαντική αύξηση της φόρτισης από τα 4 στα 8 kg TCOD.m⁻³.d⁻¹, αλλά και την συσσώρευση των λιπαρών οξέων λόγω αναχαίτισης των διεργασιών της χώνευσης
- Μικρή μείωση της συγκέντρωσης του πεντανοϊκού και βουτυρικού οξέος της τάξεως του 9% για $f_{li,xc}=0.35$ λόγω μείωσης του ποσοστού των πρωτεϊνών και υδρογονανθράκων για την περίπτωση του βουτυρικού οξέος, και αύξηση της συγκέντρωσης κατά 160% και 240% για το πεντανοϊκό οξύ και 170 % και 250% για το βουτυρικό οξύ για $f_{li,xc}=0.5$ και $f_{li,xc}=0.7$, που οφείλεται στη σημαντική αύξηση της φόρτισης από τα 4 στα 8 kg TCOD.m⁻³.d⁻¹, αλλά και την συσσώρευση τους λόγω αναχαίτισης της οξικογένεσης και μεθανογένεσης
- Αντίστοιχη μείωση του προπιονικού οξέος κατά 14% για $f_{li,xc}=0.35$ λόγω μείωσης του ποσοστού των πρωτεϊνών και υδρογονανθράκων, και αύξηση της συγκέντρωσης κατά 46% και 26% για $f_{li,xc}=0.5$ και $f_{li,xc}=0.7$, που οφείλεται στη σημαντική αύξηση της φόρτισης από τα 4 στα 8 kg TCOD.m⁻³.d⁻¹, αλλά και την συσσώρευση τους λόγω αναχαίτισης της οξικογένεσης και μεθανογένεσης
- Όσον αφορά στο οξικό οξύ η αύξηση της συγκέντρωσης των λιπαρών οξέων έως 25% αντισταθμίζει την μείωση της παραγωγής οξικού οξέους από τους μονοσακχαρίτες και τα

αμινοξέα με αποτέλεσμα να παρατηρείται μια σταθεροποίηση των συγκεντρώσεων του οξικού οξέους τόσο για $f_{i,xc} = 0.35$, όσο και για $f_{i,xc} = 0.5$. Ωστόσο για $f_{i,xc} > 0.5$ παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων του οξικού οξέους κατά 20%, που οφείλεται κατά κύριο λόγο στο φαινόμενο της αναχαίτισης, παρά το γεγονός ότι διπλασιάζεται η φόρτιση.

- Η συγκέντρωση υδρογόνου μειώνεται συνεχώς και παρά την αυξημένη φόρτιση μέχρι 80% για ποσοστό λιπών έως 70%
- Μερική αναχαίτιση της μεθανογένεσης της τάξεως του 12% για την περίπτωση του 35% των λιπών και πλήρης αναχαίτιση για ποσοστό λιπών μεγαλύτερο του 50% παρά την αύξηση της φόρτισης από τα 4 στα 8 kg TCOD.m⁻³.d⁻¹
- Καθώς αναχαιτίζεται τελείως η μεθανογένεση από το υδρογόνο που είναι η κύρια πηγή κατανάλωσης του ανόργανου άνθρακα Sic, ενώ δεν περιορίζεται πλήρως η αναχαίτιση της οξεογένεσης, έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκέντρωση Sic στην υδατική φάση
- Η παραγωγή ανόργανου αζώτου εξαρτάται κυρίως από την οξεογένεση των αμινοξέων. Έτσι, αύξηση της οργανικής φόρτισης έχει σαν αποτέλεσμα την περιορισμένη λόγω λιπών αύξηση του ανόργανου αζώτου. Από την άλλη αναστέλλονται οι λοιπές διεργασίες κατανάλωσης του ανόργανου αζώτου, με αποτέλεσμα να παρατηρείται σημαντική συσσώρευση του στην υδατική φάση του χωνευτή.
- Η μείωση του ποσοστού των αδρανών συστατικών στο σωματιδιακό της λάσπης από 10% στο 0%, έχει σαν αποτέλεσμα την σημαντική μείωση του ποσοστού των αδρανών στο δ/μα της τάξεως του 85% . Παρόλα αυτά παρατηρείται και σε αυτήν την περίπτωση κάποια συγκέντρωση αδρανών διαλυτών συστατικών που εισέρχονται ούτως ή άλλως στην είσοδο του χωνευτή από τη λάσπη.

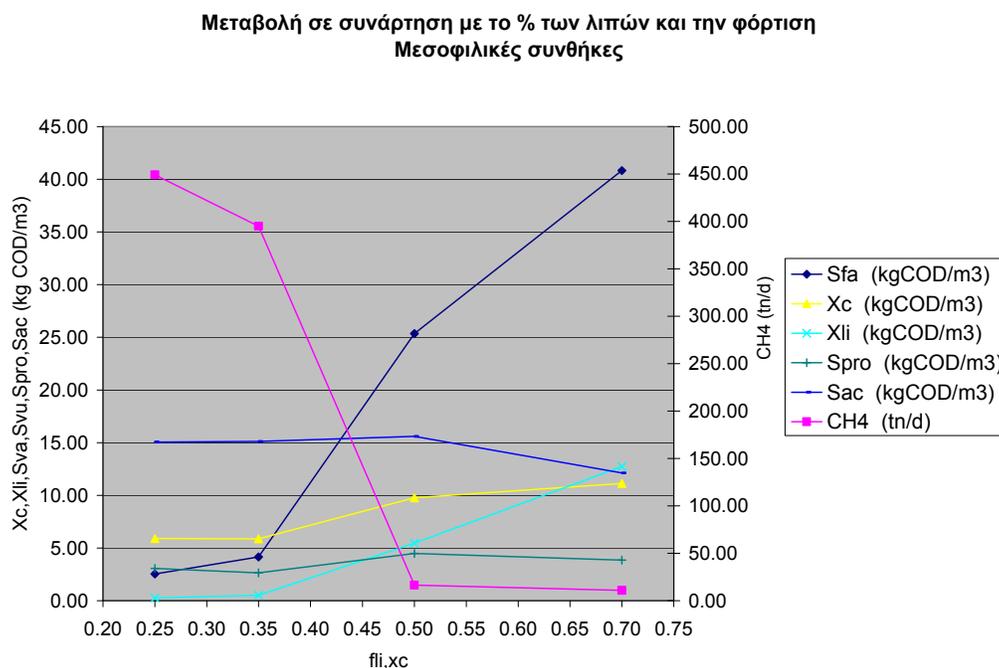
- Η αύξηση του ποσοστού των λιπαρών οξέων δεν επιφέρει καμμία μεταβολή στην διάσπαση του σωματιδιακού κλάσματος X_c ης λάσπης, που ασφαλώς δεν επηρεάζεται από το φαινόμενο της αναχαίτισης. Παρατηρείται ωστόσο αύξηση κατά 66% και 90% λόγω αύξησης του φορτίου στην είσοδο κατά 75% και 100%, αντίστοιχα. Η διαφοροποίηση στην αναλογία σε σχέση με την αρχική φόρτιση οφείλεται στην αναχαίτιση της παραγωγής βιομάζας που κατ' επέκταση έχει σαν αποτέλεσμα στην μείωση του ρυθμού διάσπασης της σε σωματιδιακό κλάσμα.
- Η συγκέντρωση υδρογονανθράκων X_{ch} στο δ/μα μειώνεται κατά 13% για αύξηση των λιπών κατά 10% που οφείλεται ασφαλώς στην μείωση του ποσοστού των υδρογονανθράκων στο σωματιδιακό κλάσμα. Με την αύξηση ωστόσο του φορτίου στην είσοδο παρατηρείται, αύξηση κατά 14% και στη συνέχεια μείωση κατά 17% σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση. Η αύξηση οφείλεται στην αύξηση της φόρτισης η οποία δεν μπορεί να αντισταθμίσει τη μείωση λόγω μείωσης του κλάσματος των υδρογονανθράκων με αποτέλεσμα για ποσοστό λιπιδίων 70% , να παρατηρείται τελικά μείωση των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων.
- Αντίστοιχα συμπεράσματα προκύπτουν και για τις πρωτεΐνες με αρχική μείωση της συγκέντρωσης τους κατά 11% για $f_{li,xc}=0.35$ και αύξηση της συγκέντρωσης για $f_{li,xc}=0,5$ και μείωσης για $f_{li,xc}=0.7$
- Με την αύξηση των λιπιδίων στο σωματιδιακό κλάσμα κατά 10% αυξάνεται κατά 100% η συγκέντρωσή τους στο χωνευτή. Η συσσώρευση λιπιδίων οφείλεται στην μερική αναχαίτιση της υδρόλυσης των λιπιδίων, όταν αυξάνεται η συγκέντρωση των λιπαρών οξέων, που είναι το προϊόν της υδρόλυσης. Για μεγάλες συγκεντρώσεις λιπιδίων, αναχαιτίζεται τελείως η υδρόλυση. Με βάση τα αποτελέσματα των υπολογισμών για $f_{li,xc}=0.7$ από τα 63 kg COD

λιπιδίων ως κλάσμα στο οργανικό σωματιδιακό στην είσοδο του χωνευτή, 19% παραμένει σε σωματιδιακό στην υδατική φάση, το υπόλοιπο 63% συσσωρεύεται υπό μορφή λιπαρών οξέων. Η δε υπόλοιπη ποσότητα (17%) μετατρέπεται σε οξικό οξύ και υδρογόνο. Το 1% που υπολείπεται μετατρέπεται σε μεθάνιο

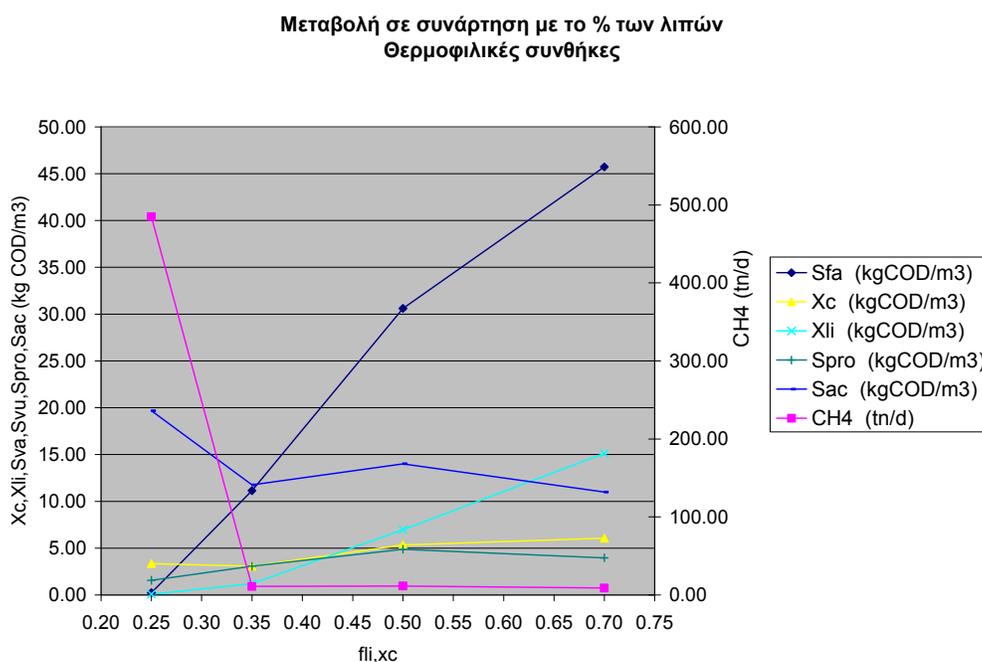
- Σχετικά με την συγκέντρωση της συνολικής βιομάζας δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή με την αύξηση του ποσοστού των λιπιδίων κατά 10%, ενώ παρατηρείται αύξηση της τάξεως του 46-72% και 59-96% λόγω αύξησης της φόρτισης από τα 4 έως τα 8 kg TCOD.m⁻³.d⁻¹. Η αύξηση θα ήταν εντονότερη εάν δεν υπήρχε ο παράγοντας της αναχαίτισης των λιπιδίων. Εξαιρεση αποτελεί η υδρογονοτροφική βιομάζα, που μειώνεται λόγω σημαντικής μείωσης της συγκέντρωσης υδρογόνου.
- Τέλος, η συγκέντρωση του σωματιδιακού αδρανούς ακολουθεί και αυτό τη συγκέντρωση του σωματιδιακού κλάσματος με την αύξηση των λιπιδίων και την ταυτόχρονη μείωση του κλάσματος του σωματιδιακού αδρανούς. Έτσι, αρχικά παρατηρείται μείωση της τάξεως του 9%. Με την αύξηση ωστόσο της φόρτισης αντισταθμίζεται η μείωση λόγω μείωσης του ποσοστού με αποτέλεσμα τελικά να αυξάνεται η συγκέντρωση του κατά 36% για $f_{li,xc}=0.5$ και 7kgTCOD/m³.d και κατά 27% για $f_{li,xc}=0.7$ και 8gTCOD/m³.d σε σχέση με το βασικό σενάριο ($f_{li,xc}=0.25$ και 4kgTCOD/m³.d)

Σε θερμοφιλικές συνθήκες παρατηρούνται ανάλογα συμπεράσματα για το σύνολο των παραμέτρων του τροποποιημένου μοντέλου με τη διαφορά ότι για $f_{li,xc}=0.35$ και την ίδια φόρτιση παρατηρείται πλήρης αναχαίτιση της μεθανογένεσης σε σχέση με τις μεσοφιλικές συνθήκες που δεν υπερβαίνει το 12%, και πιο έντονη αναχαίτιση της οξικογένεσης, με ταυτόχρονη συσσώρευση των λιπαρών οξέων

Στα διαγράμματα που ακολουθούν δίνονται οι κυριότερες μεταβλητές του μοντέλου σε μεσοφιλικές και θερμοφιλικές συνθήκες για τα παραπάνω 4 σενάρια.



Σχήμα 5.2.4-1: Μεταβολή των συγκεντρώσεων στην υδατική φάση και της παραγωγής μεθανίου σε συνάρτηση με το % των λιπιδίων και την φόρτιση στην είσοδο του χωνευτή



Σχήμα 5.2.4-2: Μεταβολή των συγκεντρώσεων στην υδατική φάση και της παραγωγής μεθανίου σε συνάρτηση με το % των λιπιδίων και την φόρτιση στην είσοδο του χωνευτή

5.2.5 Επίδραση των διβάθμιων συστημάτων στην απόδοση του χωνευτή

Για τη διερεύνηση της επίδρασης των διβάθμιων συστημάτων των χωνευτών στην απόδοση του χωνευτή εξετάστηκαν 4 σενάρια χωνευτών με χρήση του τροποποιημένου μοντέλου ADM1 για την αναχαίτιση των λιπιδίων:

- Ένας μεσοφιλικός χωνευτής με υδραυλικό χρόνο παραμονής $HRT=20d$ (Τύπος 1). Ως συνολικός όγκος αντιδραστήρα θεωρήθηκε τα $10.000m^3$ και η παροχή $Q= 500m^3/d$.
- Δυο μεσοφιλικοί χωνευτές με υδραυλικό χρόνο παραμονής $HRT=5$ και $15d$ σε σειρά (Τύπος 2). Ως όγκοι αντιδραστήρα θεωρήθηκαν τα $7.500m^3$ και $2.500m^3$ με παροχή $Q= 500m^3/d$.
- Δυο μεσοφιλικοί χωνευτές με υδραυλικό χρόνο παραμονής $HRT=3$ και $17d$ σε σειρά (Τύπος 3) Ως όγκοι αντιδραστήρα θεωρήθηκαν τα $8.500m^3$ και $1.500m^3$ με παροχή $Q= 500m^3/d$.
- Ένας θερμοφιλικός χωνευτής με υδραυλικό χρόνο παραμονής $HRT=3d$ και ένας μεσοφιλικός χωνευτής με υδραυλικό χρόνο παραμονής $HRT=17d$ (Τύπος 4). Ως όγκοι αντιδραστήρα θεωρήθηκαν τα $8.500m^3$ και $1.500m^3$ με παροχή $Q= 500m^3/d$.

Στον πίνακα 5.2.5-1 δίνονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των παραμέτρων ανά τύπο χωνευτή, στον πίνακα 5.2.5-2 τα ποσοστά σε σχέση με το αρχικό σενάριο του μονοβάθμιου χωνευτή τύπου 1, ενώ στα σχήματα 5.2.5-1 έως 5.2.5-3 δίνονται γραφικά οι μεταβολές του μεθανίου και των κυριότερων παραμέτρων του τροποποιημένου μοντέλου ADM1. Τέλος, στο σχήμα 5.2.5-4 δίνεται σε διάγραμμα η μεταβολή της συγκέντρωσης του σωματιδιακού οργανικού κλάσματος σε συνάρτηση με τον τύπο του χωνευτή.

Πίνακας 5.2.5-1: Συγκεντρώσεις των παραμέτρων ανά τύπο χωνευτή

Παράμετρος Αριθμός αντιδραστήρα	Τύπος 1	Τύπος 2		Τύπος 3		Τύπος 4	
	1	1	2	1	2	1	2
Ssu (kgCOD/m ³)	0.08	0.07	0.11	0.06	0.10	0.06	0.11
Saa (kgCOD/m ³)	0.03	0.03	0.04	0.02	0.03	0.02	0.04
Sfa (kgCOD/m ³)	5.56	3.22	5.54	2.00	5.65	0.98	3.75
Sva (kgCOD/m ³)	0.09	0.07	0.09	0.06	0.09	0.08	0.09
Sbu (kgCOD/m ³)	0.12	0.09	0.13	0.08	0.12	0.11	0.12
Spro (kgCOD/m ³)	3.88	2.25	3.54	1.36	3.27	1.02	2.46
Sac (kgCOD/m ³)	8.62	8.07	10.11	6.80	11.19	1.51	4.03
Sch4 (kgCOD/m ³)	202.93	156.69	212.20	130.49	211.15	160.29	215.48
Sic (kmol/m ³)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sin (kmol/m ³)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Si (kgCOD/m ³)	5.71	4.16	5.99	3.51	5.91	4.38	6.10
Xc (kgCOD/m ³)	5.26	15.03	2.41	20.71	2.83	13.25	2.02
Xch (kgCOD/m ³)	0.05	0.15	0.02	0.20	0.03	0.26	0.02
Xpr (kgCOD/m ³)	0.06	0.18	0.03	0.25	0.03	0.31	0.02
Xli (kgCOD/m ³)	0.42	0.73	0.22	0.71	0.25	0.62	0.13
Xsu (kgCOD/m ³)	1.94	2.14	1.96	2.09	1.95	2.14	1.88
Xaa (kgCOD/m ³)	1.84	2.08	1.85	2.06	1.84	2.07	1.77
Xfa (kgCOD/m ³)	1.41	1.71	1.42	1.76	1.42	1.83	1.45
Xc4 (kgCOD/m ³)	1.43	1.71	1.42	1.73	1.41	1.68	1.35
Xpro (kgCOD/m ³)	1.16	1.47	1.14	1.54	1.15	1.50	1.12
Xac (kgCOD/m ³)	0.60	0.63	0.60	0.64	0.57	1.04	0.88
Xh2 (kgCOD/m ³)	9.50	9.21	9.86	8.00	9.71	8.74	9.04
Xi (kgCOD/m ³)	16.81	13.19	17.63	11.56	17.56	13.73	18.02

Πίνακας 5.2.5-2: Ποσοστά των συγκεντρώσεων των μεταβλητών για τους τύπους 2 έως 4 σε

συνάρτηση με το τύπο 1

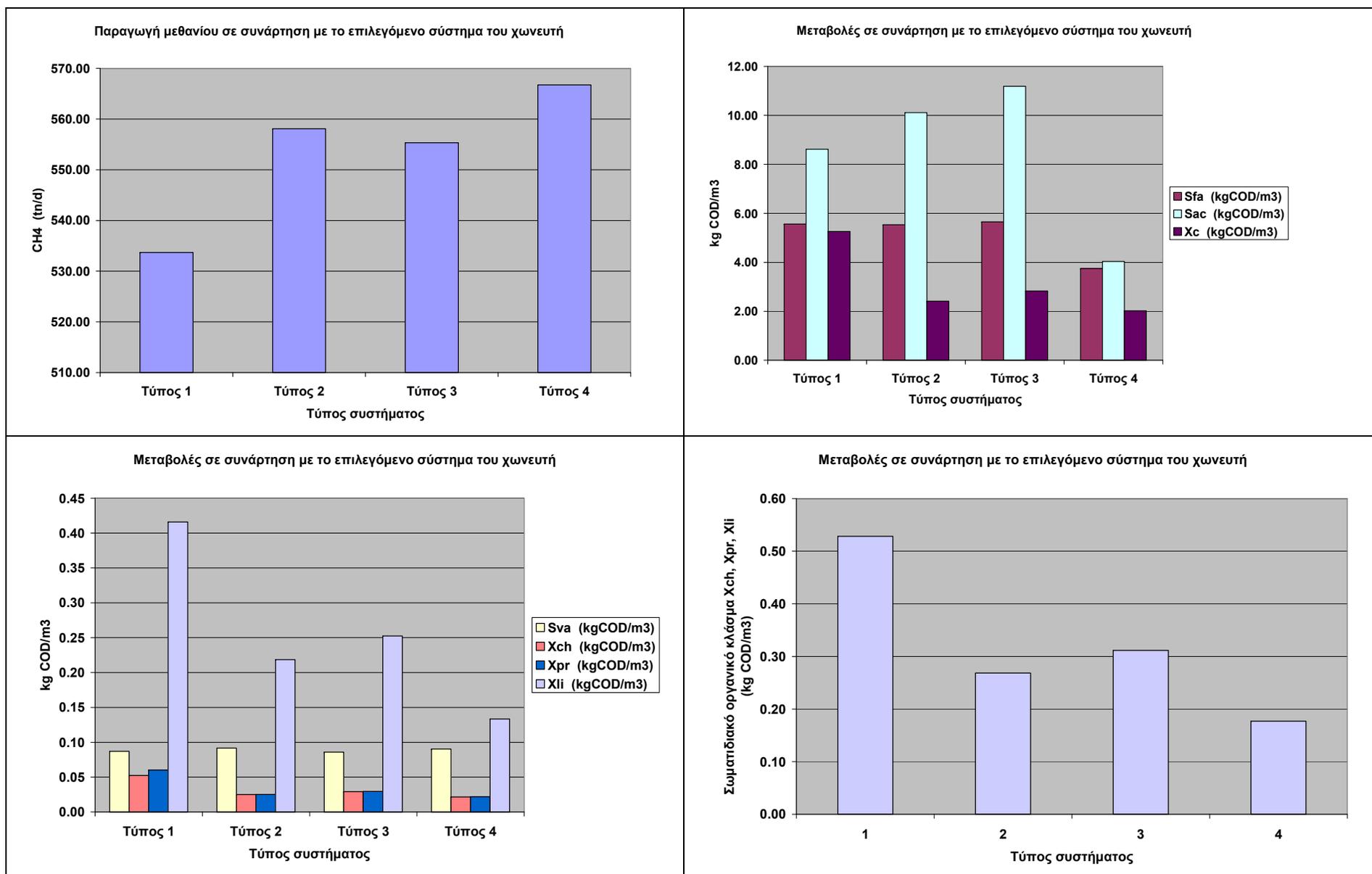
Παράμετρος Αριθμός αντιδραστήρα	Τύπος 1	Τύπος 2		Τύπος 3		Τύπος 4	
	1	1	2	1	2	1	2
Ssu (kgCOD/m ³)	100%	81%	130%	70%	121%	65%	126%
Saa (kgCOD/m ³)	100%	84%	111%	75%	104%	59%	109%
Sfa (kgCOD/m ³)	100%	58%	100%	36%	102%	18%	67%
Sva (kgCOD/m ³)	100%	78%	105%	66%	99%	93%	104%
Sbu (kgCOD/m ³)	100%	76%	109%	64%	101%	90%	106%
Spro (kgCOD/m ³)	100%	58%	91%	35%	84%	26%	64%
Sac (kgCOD/m ³)	100%	94%	117%	79%	130%	17%	47%
Sch4 (kgCOD/m ³)	100%	77%	105%	64%	104%	79%	106%
Sic (kgmol/m ³)	100%	363%	0%	583%	0%	760%	0%
Sin (kgmol/m ³)	100%	776%	25%	3646%	33%	298%	15%

Si (kgCOD/m3)	100%	73%	105%	62%	104%	77%	107%
Xc (kgCOD/m3)	100%	286%	46%	394%	54%	252%	38%
Xch (kgCOD/m3)	100%	281%	48%	383%	56%	490%	41%
Xpr (kgCOD/m3)	100%	296%	42%	417%	49%	510%	36%
Xli (kgCOD/m3)	100%	176%	53%	170%	61%	148%	32%
Xsu (kgCOD/m3)	100%	110%	101%	108%	101%	110%	97%
Xaa (kgCOD/m3)	100%	113%	100%	112%	100%	113%	96%
Xfa (kgCOD/m3)	100%	121%	101%	125%	101%	130%	103%
Xc4 (kgCOD/m3)	100%	119%	99%	121%	99%	118%	94%
Xpro (kgCOD/m3)	100%	127%	99%	133%	100%	129%	97%
Xac (kgCOD/m3)	100%	104%	100%	107%	95%	174%	146%
Xh2 (kgCOD/m3)	100%	97%	104%	84%	102%	92%	95%
Xi (kgCOD/m3)	100%	78%	105%	69%	104%	82%	107%

Με βάση τα αποτελέσματα των υπολογισμών και τα ποσοστά των συγκεντρώσεων των μεταβλητών για τα εξεταζόμενα σενάρια παρατηρούνται τα εξής γενικά συμπεράσματα:

- Αύξηση της παραγωγής μεθανίου κατά 5% στο τύπο 2, 4% στο τύπο 3, 6% στον τύπο 4
- Σταθερή συγκέντρωση των λιπαρών οξέων σε όλους τους τύπους με εξαίρεση τον τύπο 4, όπου παρατηρείται μείωση. Η μείωση οφείλεται στην επιτάχυνση των διεργασιών στο θερμοφιλικό χωνευτή και επομένως την αύξηση του ρυθμού της οξεογένεσης
- Συσσώρευση του οξικού οξέους με τη χρήση του διβάθμιου συστήματος με εξαίρεση τον τύπο 4, όπου παρατηρείται μείωση, λόγω διπλασιασμού του ρυθμού της οξικοτροφικής μεθανογένεσης στον 1^ο αντιδραστήρα λόγω θερμοφιλικών συνθηκών
- Με τη χρήση διβάθμιων συστημάτων επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερη διάσπαση του σωματιδιακού κλάσματος (Xc) με τη μεγαλύτερη μείωση στη συγκέντρωση του στον 4 τύπο χωνευτή
- Η συγκέντρωση του πεντανοϊκού και βουτυρικού οξέος δεν μεταβάλλεται σημαντικά σε όλους τους τύπους των συστημάτων που οφείλεται στο γεγονός ότι η μείωση στο ρυθμό παραγωγής μειώνει και το ρυθμό κατανάλωσης του με βάση τις εξισώσεις ρ_8 και ρ_9

- Η συγκέντρωση των υδρογονανθράκων, πρωτεϊνών και λιπιδίων μειώνεται με τη χρήση του διβάθμιου συστήματος κατά 47 έως 68%, ανάλογα με το τύπο του συστήματος. Στον 4^ο τύπο χωνευτή παρατηρούνται οι μεγαλύτερες μειώσεις που σημαίνει πως επιτυγχάνονται καλύτερη οι αναερόβιες διεργασίες της χώνευσης
- Σε σύγκριση των διβάθμιων συστημάτων, όσον αφορά στο τελικό προϊόν της παραγωγής μεθανίου, ο 4^ος τύπος χωνευτή είναι πιο αποδοτικός από τον τύπο 3 κατά 2%, όσον αφορά τη παραγωγή μεθανίου, ενώ ο 3^ος έχει χαμηλότερη απόδοση σε σχέση με τον 2^ο τύπο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η μεθανογένεση είναι μια διεργασία που απαιτεί χρόνο >10d για να ολοκληρωθεί και συνεπώς η χρήση διβάθμιου συστήματος με τον 1^ο αντιδραστήρα να έχει HRT=3 d σε μεσοφιλικές συνθήκες δεν ευνοεί την μεθανογένεση και για αυτό το λόγο παρατηρείται συσσώρευση οξικού οξέους και μειωμένη συγκέντρωση μεθανίου.



Σχήμα 5.2.5-1 έως 5.2.5-4: Μεταβολές στις συγκεντρώσεις των μεταβλητών για τα 4 σενάρια χωνευτών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας καταστρώθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο για την προσομοίωση των βιοχημικών διεργασιών που λαμβάνουν μέρος σε αναερόβιους χωνευτές με βάση το μοντέλο ADM1. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας για τυπική σύνθεση λάσπης, προκειμένου να εντοπιστούν οι κυριότερες σταθερές του μοντέλου που μπορούν να επηρεάσουν τις τιμές των παραμέτρων. Ακολούθως, τροποποιήθηκε το μοντέλο προκειμένου να προσομοιώνει φαινόμενα αναχαίτισης λόγω αυξημένων συγκεντρώσεων λιπαρών οξέων μεγάλου μοριακού βάρους. Τέλος, έγινε εφαρμογή του τροποποιημένου πλέον μοντέλου, για να εντοπιστούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας του χωνευτή.

Με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας προκύπτουν τα ακόλουθα γενικά συμπεράσματα:

- Με την αύξηση του χρόνου παραμονής των στερεών αυξάνεται η απόδοση του χωνευτή (αύξηση της διάσπασης του οργανικού κλάσματος και της παραγωγής μεθανίου). Ωστόσο η αύξηση του χρόνου παραμονής δεν αυξάνει γραμμικά την απόδοση του χωνευτή, αλλά με μειούμενο ρυθμό. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε μικρούς χρόνους παραμονής δεν ολοκληρώνεται η διαδικασία της διάσπασης του σωματιδιακού κλάσματος της λάσπης, της υδρόλυσης και της μεθανογένεσης, σε αντίθεση με την οξεογένεση και λιγότερο την οξικογένεση που έχουν κατά κανόνα πολλαπλάσια ταχύτητα κατανάλωσης.
- Η σταθερά διάσπασης του σωματιδιακού κλάσματος k_{dis} , είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος της αναερόβιας χώνευσης, καθώς έχει πολύ σημαντική επίδραση στην απόδοση του χωνευτή. Η σταθερά έχει τον μικρότερο ειδικό ρυθμό κατανάλωσης υποστρώματος στο σύνολο των διεργασιών της αναερόβιας χώνευσης και αποτελεί τη σημαντικότερη παράμετρο του μοντέλου (βραδύτερο στάδιο). Με βάση τα αποτελέσματα των υπολογισμών

διπλασιασμός του ρυθμού της διάσπασης του σωματιδιακού κλάσματος σε μεσοφιλικές συνθήκες επιφέρει αύξηση της συγκέντρωσης μεθανίου κατά 12,5% σε χρόνο παραμονής 5 ημερών, ενώ σε χρόνο παραμονής 25 ημερών η αύξηση δεν ξεπερνά το 5%. Ανάλογα είναι και τα αποτελέσματα για θερμοφιλικές συνθήκες.

- Από την άλλη στη δεδομένη σύνθεση της λάσπης, δεν φαίνεται ότι υπάρχει επίδραση των σταθερών υδρόλυσης των υδρογονανθράκων, των λιπιδίων και των πρωτεϊνών στις τιμές των παραμέτρων του μοντέλου και στην απόδοση του χωνευτή. Εξαίρεση βεβαίως αποτελεί η μεταβολή της συγκέντρωσης των προϊόντων της υδρόλυσης (μονοσακχαρίτες, λιπαρά οξέα και αμινοξέα). Αυτό το συμπέρασμα προκύπτει τόσο για τις μεσοφιλικές, όσο και για τις θερμοφιλικές συνθήκες. Σημειώνεται ότι για τη δεδομένη ανάλυση ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε στο αρχικό μοντέλο ADM1 δεν παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση των λιπαρών οξέων που θα έχει σαν αποτέλεσμα την ενεργοποίηση του μηχανισμού της αναχαιτίσης λόγω συσσώρευσης λιπαρών οξέων. Έτσι, το στάδιο της διάλυσης-διάσπασης του σωματιδιακού κλάσματος, που αντιστοιχεί στη λύση των κυττάρων, τη μη ενζυματική φθορά τους, το διαχωρισμό φάσεων και τη φυσική διάσπαση, φαίνεται να είναι το βραδύτερο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης και όχι η υδρόλυση των διαλυμένου σωματιδιακού κλάσματος στα αντίστοιχα μονομερή του ή η μεθανογένεση. Αυτό βεβαίως έρχεται σε συμφωνία και με τις προτεινόμενες τιμές των σταθερών του μοντέλου ADM1, όπου η σταθερά διάσπασης του σωματιδιακού κλάσματος της λάσπης είναι σε μεσοφιλικές και θερμοφιλικές συνθήκες 0.5 d^{-1} και 1 d^{-1} , αντίστοιχα, ενώ η υδρόλυση των διασπασμένων οργανικών είναι 10 d^{-1} ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία.
- Ο ειδικός ρυθμός κατανάλωσης των λιπαρών οξέων *kmfa*, στη διεργασία της οξεογένεσης των λιπαρών οξέων, δεν επιδρά στις τιμές των παραμέτρων του μοντέλου και στην απόδοση

του χώνευτή, τόσο σε μεσοφιλικές, όσο και σε θερμοφιλικές συνθήκες. Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας των D.J Batstone *et al.*, (2002), σύμφωνα με τους οποίους τα αποτελέσματα του μοντέλου ADM1 δεν είναι ευαίσθητα ακόμα και σε μεταβολές της σταθεράς *kmfa* της τάξης του $\pm 300\%$. Συνεπώς, η διεργασία της οξεογένεσης των λιπαρών οξέων δεν είναι ούτε με βάση τους D.J Batstone *et al.*, (2002) καθοριστική διεργασία στην παραγωγή του μεθανίου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση του ρυθμού της διεργασίας αυτής, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού παραγωγής του οξικού οξέους. Ωστόσο, ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου από το οξικό οξύ είναι αντίστοιχος με τον ρυθμό παραγωγής του οξικού οξέους από τα λιπαρά οξέα. Συνεπώς, αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης των λιπαρών οξέων προς οξικό οξύ, χωρίς την αντίστοιχη αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης του παραγόμενου οξικού οξέους σε μεθάνιο, επιφέρει συσσώρευση οξικού οξέους στην υδατική φάση.

- Με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας, φαίνεται πως για τη δεδομένη σύνθεση της λάσπης παρατηρείται μικρή αύξηση της παραγωγής μεθανίου όταν αυξάνεται ο ειδικός ρυθμός κατανάλωσης του οξικού οξέους *kmac*. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης του οξικού οξέους έχει μεν άμεση επίπτωση στην παραγωγή μεθανίου, εφόσον βεβαίως υπάρχει διαθέσιμη ποσότητα αζώτου για τον σχηματισμό της οξικοτροφικής μεθανογένης βιομάζας. Έτσι, για να επιταχυνθεί η διεργασία της οξικοτροφικής μεθανογένεσης, θα πρέπει να εξασφαλιστεί με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα συγκέντρωση αζώτου στην υδατική φάση τουλάχιστον 5 mg/l, διαφορετικά το άζωτο θα βρίσκεται σε έλλειψη και θα αναχαιτίζει την διεργασία της μεθανογένεσης
- Ο ειδικός ρυθμός κατανάλωσης του υδρογόνου επιδρά στις διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης μόνο στην περίπτωση που το υδρογόνο βρίσκεται σε αυξημένες συγκεντρώσεις

και αναχαιτίζει τις διεργασίες της οξειγένεσης. Όπως φαίνεται από την ανάλυση ευαισθησίας δεν παρατηρείται καμμία πρακτικά επίδραση στις τιμές των παραμέτρων, όταν αυξάνεται ο ρυθμός κατανάλωσης του υδρογόνου, λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων του στην υδατική φάση. Παρατηρείται ωστόσο σημαντική επίδραση όταν μειώνεται ο ρυθμός κατανάλωσης του υδρογόνου. Αυτό οφείλεται στο μηχανισμό αναχαίτισης λόγω συσσώρευσης υδρογόνου στην υδατική φάση. Ο μηχανισμός της αναχαίτισης επιδρά στην οξικογένεση των λιπαρών οξέων και των VFA, με αποτέλεσμα να παρατηρείται συσσώρευση των ενώσεων αυτών στην υδατική φάση και να παρεμποδίζεται τελικά η μεθανογένεση λόγω μείωσης του ρυθμού παραγωγής του οξικού οξέους και του υδρογόνου. Επιπλέον παρατηρείται πλήρης αναχαίτιση στις θερμοφιλικές συνθήκες σε όλους τους χρόνους παραμονής για πολύ μικρές τιμές του ρυθμού της υδρογονοτροφικής μεθανογένεσης, σε αντίθεση με τις μεσοφιλικές συνθήκες, όπου η επίδραση παρατηρείται μόνο για χρόνους παραμονής μικρότερους των 20 ημερών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στις θερμοφιλικές συνθήκες όλες οι διεργασίες γίνονται πολύ πιο γρήγορα. Έτσι, οποιαδήποτε αύξηση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου κατά τη φάση της οξειγένεσης και οξικογένεσης σε συνδυασμό με μικρό ρυθμό κατανάλωσης του υδρογόνου, οδηγεί αυτόματα σε συσσώρευση υδρογόνου και αναπόφευκτα οδηγεί το σύστημα σε αποτυχία λόγω αναχαίτισης του υδρογόνου.

- Όσον αφορά στην σταθερά ημικορεσμού του οξικού οξέους *ksac*, με βάση τους D.J Batstone *et al.*, (2002) το μοντέλο είναι αρκετά ευαίσθητο στην σταθερά αυτή για τιμές της σταθεράς $\pm 100\%$. Αυτό δεν επιβεβαιώθηκε από την παρούσα ανάλυση ευαισθησίας, όπου υπολογίστηκαν οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου για το παραπάνω εύρος τιμών της σταθεράς και δεν παρατηρήθηκε καμμία σημαντική μεταβολή στα αποτελέσματα του

μοντέλου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η προτεινόμενη τιμή της σταθεράς $ksac$ κυμαίνεται στα 0,04 έως 0,26 $kgCOD/m^3$ στις μεσοφιλικές συνθήκες και 0,075 έως 0,3 $kgCOD/m^3$ στις θερμοφιλικές συνθήκες. Εντούτοις, για να παρατηρείται επίδραση στο ρυθμό κατανάλωσης του οξικού οξέους θα πρέπει οι συγκεντρώσεις του οξικού οξέους να είναι στην ίδια τάξη μεγέθους με την σταθερά, το οποίο και δεν επιβεβαιώθηκε από τα αποτελέσματα των υπολογισμών. Για να υπάρξει επίδραση στις τιμές των παραμέτρων θα πρέπει ταυτόχρονα με την μεταβολή της σταθεράς ημικορεσμού να μεταβληθεί και κάποια άλλη σταθερά ή συνθήκη που να μειώνει την παραγωγή οξικού οξέους ή να αυξάνει τον ρυθμό κατανάλωσης του, έτσι ώστε η συγκέντρωση του οξικού οξέους να είναι μικρότερη από την τιμή της σταθεράς. Μόνο σε αυτήν την περίπτωση και σε συνδυασμό των δυο συνθηκών μπορεί να παρατηρηθεί συνεργιστική δράση στην οξικοτροφική μεθανογένεση

- Από την άλλη το pH είναι μια παράμετρος του μοντέλου που επιδρά σε όλες τις διεργασίες της οξεογένεσης, οξικογένεσης και μεθανογένεσης. Με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας για την τιμή του pH, παρατηρείται πλήρης αναχαίτιση της χώνευσης για $pH=5$ και συσσώρευση οξικού οξέους. Όσο αυξάνεται η τιμή του pH, παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του οξικού οξέους σε όλους τους χρόνους παραμονής. Από την άλλη η παραγωγή μεθανίου φαίνεται από τους υπολογισμούς, ότι αυξάνεται σημαντικά για pH μεγαλύτερο του 5,5, ωστόσο με μικρούς ρυθμούς. Αυτό ενδεχομένως, να οφείλεται στο γεγονός ότι η οξικοτροφική μεθανογένεση είναι μια διεργασία αρκετά αργή σε σχέση με την οξεογένεση και οξικογένεση, με αποτέλεσμα, ακόμα και όταν αυξάνεται ο ρυθμός κατανάλωσης του οξικού οξέους λόγω μη αναχαίτισης του pH, να μην επαρκεί για να καταναλώσει την συσσωρευμένη παραγωγή οξικού οξέους από τις προηγούμενες διεργασίες της χώνευσης. Από την άλλη για τη δεδομένη σύνθεση της λάσπης, η υδρογονοτροφική και

οξικοτροφική μεθανογένεση αναχαιτίζεται μερικώς λόγω έλλειψη αζώτου. Σε συνδυασμό των παραπάνω παραμέτρων, δεν παρατηρείται σημαντική αύξηση της παραγωγής μεθανίου μεταξύ του pH 5,5-7. Σε κάθε περίπτωση και λόγω της πολυπλοκότητας των μηχανισμών, η επίδραση του pH απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση προκειμένου να ερμηνευτούν οι παραπάνω τιμές των παραμέτρων.

- Από την ανάλυση ευαισθησίας του αρχικού μοντέλου ADM1 αναφορικά με την επίδραση της σύνθεσης της λάσπης, παρατηρήθηκε μείωση της παραγωγής μεθανίου με την αύξηση των λιπιδίων στο σωματιδιακό κλάσμα. Αυτό οφείλεται στο ότι τα λιπαρά οξέα, τα οποία είναι προϊόντα της υδρόλυσης των λιπιδίων, βιοδιασπώνται πολύ πιο αργά σε σχέση με τις πρωτεΐνες και τους υδρογονάνθρακες, με αποτέλεσμα η μείωση της εισερχόμενης ποσότητας των πρωτεϊνών και υδρογονανθράκων και η ταυτόχρονη αύξηση των λιπιδίων να επιφέρει συνολικά μείωση της παραγωγής μεθανίου.
- Με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας για την επίδραση του μηχανισμού της αναχαιτίσης λόγω αυξημένων συγκεντρώσεων λιπαρών οξέων, παρατηρείται σημαντική επίδραση στις τιμές των παραμέτρων του τροποποιημένου μοντέλου για τιμές της σταθεράς μικρότερες των 3 kg/m^3 LCFA για μεσοφιλικές συνθήκες και $2,5 \text{ kg/m}^3$ LCFA για θερμοφιλικές συνθήκες. Από την παρούσα εργασία προτείνεται ως βέλτιστη τιμή για την περιγραφή του φαινομένου της αναχαιτίσης τα $1,5 \text{ kg/m}^3$ LCFA. Αυτό που ωστόσο έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση είναι ο λόγος που παρατηρείται στο μοντέλο μείωση της παραγωγής μεθανίου σε μικρές αυξήσεις των λιπιδίων, γεγονός το οποίο έρχεται σε αντίθεση με τα πειραματικά αποτελέσματα του εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών. Αυτό που παρατηρήθηκε ωστόσο με την επίδραση της σύνθεσης στην παραγωγή μεθανίου είναι ότι με βάση το μοντέλο ADM1, ως

βέλτιστη πηγή για την αύξηση της παραγωγής μεθανίου είναι η χρήση λάσπης που είναι πλούσια σε πρωτεΐνες, λόγω του παραγόμενου αζώτου κατά την οξεογένεση των αμινοξέων και του ταχύτατου ρυθμού της οξεογένεσης και οξικογένεσης των αμινοξέων.

- Με βάση τους υπολογισμούς του μοντέλου, η παραγωγή μεθανίου αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής με μειούμενο ωστόσο ρυθμό. Με την αύξηση δε της θερμοκρασίας, επιτυγχάνεται ακόμα μεγαλύτερη αύξηση της παραγωγής μεθανίου, που οφείλεται στην επιτάχυνση του συνόλου των αναερόβιων διεργασιών.
- Η οργανική φόρτιση ενός χωνευτή παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης. Αύξηση της φόρτισης από τα 4 στα 9 kgTCOD/(m³ d) για σταθερό όγκο V και παροχή Q και χρόνο παραμονής 15 ημερών, επιφέρει αρχικά αύξηση της παραγωγής μεθανίου και στη συνέχεια μείωση της παραγωγής μέχρι τα 9 kgTCOD/(m³ d). Η αύξηση της παραγωγής μεθανίου οφείλεται αρχικά στην αύξηση του οργανικού φορτίου. Από ένα σημείο όμως και μετά οι διεργασίες αναχαιτίζονται λόγω υψηλών συγκεντρώσεων λιπαρών οξέων και υδρογόνου. Ως βέλτιστη φόρτιση κρίνεται με βάση τους υπολογισμούς του τροποποιημένου μοντέλου για την συγκεκριμένη σύνθεση της λάσπης τα 5 kgTCOD/(m³ d), πέρα από την οποία παρατηρείται μείωση της παραγωγής μεθανίου και συσσώρευση των αμινοξέων, λιπαρών οξέων, μονοσακχαριτών και οξικού οξέους
- Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών για τη φόρτιση σε συνδυασμό με την αύξηση της συγκέντρωσης των λιπιδίων σε χωνευτή με χρόνο παραμονής 15 ημερών διαπιστώνεται ότι τόσο σε μεσοφιλικές, όσο και σε θερμοφιλικές συνθήκες, με την αύξηση των λιπιδίων και την ταυτόχρονη αύξηση της φόρτισης παρατηρείται μείωση της παραγωγής μεθανίου και συσσώρευση λιπαρών οξέων, αδιάλυτου σωματιδιακού κλάσματος και λιπιδίων. Αντιθέτως με την αύξηση των πρωτεϊνών παρατηρείται αύξηση του μεθανίου.

- Τέλος, τα διβάθμια συστήματα και μάλιστα τα θερμοφιλικά/μεσοφιλικά συστήματα αποδεικνύουν ότι είναι ελαφρώς πιο αποτελεσματικά σε σχέση με τα μονοβάθμια συστήματα. Ωστόσο, η αύξηση της απόδοσης τους δεν φαίνεται σε πρώτη φάση να αντισταθμίζει τελικά το κόστος κατασκευής των δυο χωνευτών, και το κόστος συντήρησης τους για την διατήρηση του ενός χωνευτή σε θερμοφιλικές συνθήκες, καθώς η απόδοση δεν φαίνεται να υπερβαίνει το 5% σε σχέση με μονοβάθμιο σύστημα. Ως βέλτιστος συνδυασμός από την παρούσα εργασία προτείνεται η χρήση ενός θερμοφίλου με χρόνο παραμονής 3 ημερών και στη συνέχεια ενός μεσόφλου 17 ημερών, αντί ενός μεσόφλου 20 ημερών ή ενός μεσοφίλου/μεσόφλου 5 και 15 ημερών ή ενός μεσόφλου/μεσόφλου 3 ημερών και 17 ημερών, αντίστοιχα. Επιπλέον, αυτός ο τύπος του χωνευτή, πέρα από την παραγωγή μεθανίου επιτυγχάνει και άριστη απομάκρυνση του διαλυμένου σωματιδιακού οργανικού κλάσματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Angelidaki, I., and Ahring, B.K. (1992). Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 37, 808–812.
- Angelidaki, I., and Ahring, B.K. (1993). Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: The effect of ammonia. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 38, 560–564.
- Angelidaki, I., and Ahring, B.K. (1994). Anaerobic digestion of manure at different ammonia loads: Effect of temperature. *Water Res.*, 28, 727–731.
- Angelidaki, I., Ellegaard, L., and Ahring, B.K. (1999). A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotech. Bioeng.*, 63(3), 363–372.
- Angelidaki, I., Petersen, S.P., and Ahring, B.K. (1990). Effects of lipids on thermophilic anaerobic digestion and reduction of lipid inhibition upon addition of bentonite. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 33, 469–472.
- B. Tartakovsky *et al.*, (2008) “Anaerobic digestion model No. 1-based distributed parameter model of an anaerobic reactor: II. Model validation”, *Bioresource Technology* 99) 3676–3684
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W., Siegrist, H., and Vavilin, V. (2002). IWA Task Group on Modeling of Anaerobic Digestion Processes. *Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)*, IWA Publishing, London.
- Blumensaat, F., and Keller, J. (2005). Modeling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). *Water Res.*, 39(1), 171–183.

- Boubaker Fezzani , Ridha Ben Cheikh, (2007) “Implementation of the IWA Anaerobic Digestion Model No1 (ADM1) for simulating the thermophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a semicontinuous tubular digester, Biogas Laboratory, Industrial Engineering Department, Tunisia
- Bougrier, C., Carr`ere, H., and Delg`enes, J.P. (2005). Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment. *Chem. Eng. J.*, 106, 163–169.
- Braguglia, C.M., Mininni, G., and Gianico, A. (2007). Is sonication effective to improve biogas production and solids reduction in excess sludge digestion. In *Proceedings of the IWA Specialized Conference: Moving forward—wastewater biosolids sustainability*, Moncton, Canada.
- Braguglia, C.M., Mininni, G., and Tomei, M.C. (2006a). Effect of feed/inoculum ratio on anaerobic digestion of sonicated sludge. *Water Sci. Technol.*, 54(5), 77–84.
- Braguglia, C.M., Tomei, M.C., and Mininni, G. (2006b). Anaerobic digestion of sonicated sludge: Effect on volatile solids degradation kinetics. *Proceedings of the IWA Specialized Conference: Sustainable sludge management—state of the art, challenges and perspectives*, Moscow.
- Brock, T.D. (1979). *Biology of microorganisms*. 3rd ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Brown, J.P., Clark, P., and Hogan, F. (2003). Ultrasonic sludge treatment for enhanced anaerobic digestion at Orange County Sanitation District. In *WEFTEC 2003 Conference Proceedings*, Los Angeles, California, Water Environment Federation, Alexandria, Va.
- Choi, I.B., Ifwang, K.Y., and Shin, E.B. (1997). Effect on anaerobic digestion of sewage sludge pretreatment. *Water Sci. Technol.*, 35, 207–211.

- Christ, O., Faulstich, M., and Wilderer, P. (1999). Mathematical modeling of the hydrolysis of anaerobic processes. In: Mata-Alvarez, J., Tilche, A., and Cecchi, F. (eds.). Proceedings Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 2. Graphiques 92, 5–8.
- Christian Rosén and Ulf Jeppsson, (2006) “Aspects on ADM1 Implementation within the BSM2 Framework”, Dept. of Industrial Electrical Engineering and Automation Lund University
- Chu, C.P., Chang, B.-V., Liao, G.S., Jean, D.S., and Lee, D. (2001). Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge. *Water Res.*, 35, 1038–1046.
- Control Engineering Practice, (2004) “The COST benchmark simulation model—current state and future perspective”, *Control Engineering Practice* 12 299–304
- D. Fytili, A. Zabaniotou, (2008) “Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review”, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 12 116-140
- de Baere, L.A., Rozzi, A., and Verstraete, W. (1984). Solubilization of particulate organic matter as the rate limiting step in anaerobic digestion loading. *Trib.Cebedeau*, 37(484), 75–81.
- de la Rubia, M.A., Perez, M., Romero, L.I., and Sales, D. (2002). Anaerobic mesophilic and thermophilic municipal sludge digestion. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 16(3), 119–124.
- de Mes, T.Z.D., Stams, J.H., Reith, J.H., and Zeeman, G. (2003). Methane production by anaerobic digestion of wastewater and solid wastes. Dutch Biological Hydrogen Foundation, 58–69.

- Delgenes, J.P., Penaud, V., and Moletta, R. (2003). Pretreatments for enhancement of anaerobic digestion of solid waste. In Mata-Alvarez, J. (ed.). Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes. IWA Publishing, London, p. 201.
- Derbal KERROUM *et al*, (2010) “Use of ADM1 model to simulate the anaerobic digestion process used for sludge waste treatment in thermophilic conditions”, Turkish J. Eng. Env. Sci.34, 121 – 129.
- Dohanyos, M., and Zabranska, J. (2001). Anaerobic digestion. In Spinosa, L., and Vesilind, P.A. (eds.). Sludge into biosolids. IWA Publishing, London.
- Durmus Cesur *et al*. (2005),”Modification of Anaerobic Digestion Model No.1 for Accumulation and Biomass Recycling”, IWA, Hydrology Days 2005
- Eastman, J.A., and Ferguson, J.F. (1981). Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. Journal WPCF, 53(3), 352–366.
- Ekama, G.A., Sötemann, S.W., and Wentzel, M.C. (2007). Biodegradability of activated sludge organics under anaerobic conditions. Water Res., 41, 244–252.
- Ellis, T.G., Smets, B.F., Magbanua, B.S., Jr., and Grady, C.P.L., Jr. (1996). Changes in measured biodegradation kinetics during the long-term operation of completely mixed activated sludge (CMAS) bioreactors. Water Sci. Technol., 34, 35–42.
- Eveline I.P. Volcke, (2005) “Calculation of pH and concentration of equilibrium components during dynamic simulation by means of a charge balance”, Universiteit Gent,
- Fabien Monnet, (2003) “An Introduction to Anaerobic Digestion of Organic Wastes”,
- G. Lyberatos, I,V, Skiadas, (1999) “Modeling of Anaerobic Digestion A review”, Global Nest: the Int. J. Vol 1, No 2, pp 63-76,

- Garcia-Heras, J. L., Salaberr`ia, A., Prevot, C., and Sancho, L. (1999). Increase of organic loading rate and specific methane production by splitting phases in anaerobic digestion of sewage sludge. In Mata-Alvarez, J., Tilche, A., and Cecchi, F. (eds.). Proc. Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 2. Graphiques 92, 77–80.
- Ghosh, S., and Klass, D.L. (1978). Two-phase anaerobic digestion. *Process Biochemistry*, 13(4), 15–24.
- Gossett, J.M., and Belser, R.L. (1982). Anaerobic digestion of waste activated sludge. *J. Environmental Eng. Division, ASCE* 108 (EE6), 1101–1120.
- Gronroos, A., Kyllonen, H., Korpijarvi, K., Pirkonen, P., Paavola, T., Jokela, J., and Rintala, J. (2005). Ultrasound assisted method to increase soluble chemical oxygen demand (SCOD) of sewage sludge for digestion. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 115–120.
- Gujer, W., and Zehnder, A. J. B. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.*, 15, 127–167.
- Hanaki, K., Matsuo, T., and Nagase, M. (1981). Mechanism of inhibition caused by long chain fatty acids in anaerobic digestion process. *Biotechnol. Bioeng.*, 23, 1591–1610.
- Hashimoto, A.G. (1983). Conversion of row-manure mixtures to methane at mesophilic and thermophilic temperatures. *Biotechnol. Bioeng.*, 25, 185–200.
- Hashimoto, A.G., Varel, V.H., and Chen, Y.R. (1981). Ultimate methane yield from beef cattle manure: Effect of temperature, ration constituent, antibiotics, and manure age. *Agric. Wastes*, 3, 241–256.
- Hobson, P.N., and Wheatley, A. (1992). *Anaerobic digestion: Modern theory and practice*. Elsevier, Amsterdam.

- Hyeong-Seok *et al.*, (2005) “Analysis and Application of ADM1 for Anaerobic Methane Production”, *Bioprocess Biosyst Eng* 27: 81–89
- J. Palatsi *et al.*, (2010) “Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: Batch tests, microbial community structure and mathematical modeling”, *Bioresource Technology* 1012243-2251,2010
- K. Derbal, (2009) “Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition”, *Bioresource Technology* 100 1539–1543
- Kappeler, J., and Gujer, W. (1994). Verification and application of a mathematical model for ‘Aerobic Bulking’. *Water Res.*, 28, 311–322.
- Khanal, S.K., Grewell, D., Sung, S., and Van Leeuwen, J.H. (2007). Ultrasound applications in wastewater sludge pre-treatment: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37, 277–313.
- Kim, J., Park, C., Kim, T., Lee, M., Kim, S., and Lee, J. (2003). Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *J. Biosci. Bioeng.*, 95(3), 271–275.
- Koster, I. W., and Cramer, A. (1986). Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long-chain fatty acids. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 53, 403–409.
- L. Appels *et al.*, (2008) “Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge”, *Progress in energy and Combustion Science* 34 755-781
- Li, Y., and Noike, T. (1987). Characteristics of the degradation of excess activated sludge in anaerobic acidogenic phase. *Jpn. J. Water Poll. Res.*, 10, 740–795.

- Lin, J.-G., Chang C.-N., and Chang, S.-C. (1997). Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization. *Biores. Technol.*, 62, 85–90.
- M. Gerardi, “The Microbiology of Anaerobic Digesters”, *Wastewater Microbiology Series*, 2003
- Mahmoud, N., Zeeman, G., Gijzen, H., and Lettinga, G. (2004). Anaerobic stabilization and conversion of biopolymers in primary sludge-effect of temperature and sludge retention time. *Water Res.*, 38, 983–991.
- Manderson, G. J., Heo, N. H., Bhamidimarri, R., Park, S. C., Lee, J. S., and Kang, H. (2003). Solubilization of waste activated sludge by alkaline pretreatment and biochemical methane potential (BMP) tests for anaerobic co-digestion of municipal organic waste. *Water Sci. Technol.*, 48(8), 211–219.
- McCarty, P.L. (1964). Anaerobic waste treatment fundamentals, part two. *Public Works*, 95(10), 123–126.
- Michael Madsen *et al*, (2011) “Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 3141– 3155
- Michael Schön, (2009) “Numerical Modeling of anaerobic Digestion Processes in Agricultural Biogas Plants”, Innsbruck, Februar
- Miron, Y., Zeeman, G., van Lier, J.B., and Lettinga, G. (2000). The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates, and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems. *Water Res.*, 34(5), 1705–1713.
- N. Coelho, I. Capela and R.L. Droste, (2006), “Application of ADM1 to a UASB Treating Complex Wastewater in different Feeding Regimes”, *WEFTEC®.06*

- Nah, L.W., Kang, Y.W., Hwang, K.Y., and Song, W.K. (2000). Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Water Res.*, 34, 2362–2368.
- Neyens, E., and Baeyens, J. (2003). A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *J. Hazard. Mater.*, 98(1), 51–67.
- Nickel, K. (1999). Improving anaerobic degradation by ultrasonic disintegration of sewage sludge. In Tiehm, A., and Neis, U. (eds.). *Ultrasound in environmental engineering*, TUHH Reports on Sanitary Engineering, vol. 25, 217–232 .
- Noike, T., Endo, G., Chang, J.-E., and Matsumoto, J.I. (1985). Characteristics of carbohydrate degradation and the rate-limiting step in anaerobic digestion. *Biotechnol.*
- Parkin, G.F., and Owen, W.F. (1986). Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges . *J. Environ. Eng. ASCE*, 112(5), 867–892.
- Pavlostathis, S. G. (1985). A kinetic model for anaerobic digestion of waste activated sludge. Ph.D. thesis, Cornell University, Ithaca, New York.
- Pavlostathis, S.G., and Gossett, J.M. (1986). A kinetic model for anaerobic digestion of biological sludge. *Biotechnol. Bioeng.*, 28, 1519–1530.
- Pavlostathis, S.G., Miller, T.L., and Wolin, M.J. (1988). Kinetics of insoluble cellulose by continuous cultures of *Ruminococcus albus*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 54, 2600–2663.
- Penaud, V., Delgens, J.P., and Moletta, R. (1999). Thermo-chemical pretreatment of a microbial biomass: Influence of sodium hydroxide addition on solubilization and anaerobic biodegradability. *Enzyme Microb. Technol.*, 25, 258–263.
- Pohland, F.G., and Ghosh, S. (1971). Developments in anaerobic stabilization of organic wastes, the two-phase concept. *Envir. Technol. Letters*, 1, 255–266.

- Rinzema, A., Alphenaar, A., and Lettinga, G. (1989). The effect of lauric acid shock loads on the biological and physical performance of granular sludge in UASB reactors digesting acetate. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 46, 257–266.
- Rivero, J.A.C., Madhavan, N., Suidan, M.T., Ginestet, P., and Audic, J.-M. (2006). Enhancement of anaerobic digestion of excess municipal sludge with thermal and/or oxidative treatment. *J. Environ. Eng. ASCE*, 132(6), 638–644.
- Rozzi, A., and Verstaete, W. (1981). Calculation of active biomass and sludge production vs. waste composition in anaerobic contact processes. *Trib. Cebedeau*, 34(454), 421–427.
- Sakai, Y., Fukase, T., Yasui, H., and Shibata, M. (1997). An activated sludge process without excess sludge production. *Water Sci. Technol.*, 36(11), 163–170.
- Sawayama, S., Inoue, S., Tankahara, K., and Ogi, T. (1996). Thermochemical liquidization of anaerobically digested and dewatered sludge and anaerobic retreatment. *Biores. Technol.*, 55, 141–144.
- Schauder, R., and Schink, B. (1989). *Anaerovibrio glycerine* sp. Nov., an anaerobic bacterium fermenting glycerol to propionate, cell matter, and hydrogen. *Arch. Microbiol.*, 152, 473–478.
- Shimizu, T., Kudo, K., and Nasu, Y. (1993). Anaerobic waste-activated sludge digestion—a bioconversion mechanism and kinetic model. *Biotechnol. Bioeng.*, 41, 1082–1091.
- Siegrist, H., Renggli, D., and Gujer, W. (1993). Mathematical modeling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment. *Water Sci. Technol.*, 27, 25–36.
- Siegrist, H., Vogt, D., Garcia-Heras, J., and Gujer, W. (2002). Mathematical model for
- Sotemann, S.W., Ristow, N.E., Wentzel, M.C., and Ekama, G.A. (2005). A steady state model for anaerobic digestion of sewage sludges. *Water SA*, 31(4), 511– 527.

- Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamiyama, K.L., and Bildan, M.L.N.S. (1997). Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Sci. Technol.*, 35, 209–215.
- Tiehm, A., Nickel, K., Zellhorn, M., and Neis, U. (2001). Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization. *Water Res.*, 35, 2003– 2009.
- Tomei, M.C., Braguglia, C.M., and Mininni, G. (2007). Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter in untreated and sonicated swage sludge: Role of the inoculum. *Biores. Technol.*, 99, 6119–6126.
- Tong, X., Smith, L. H., and McCarty, P. L. (1990). Methane fermentation of selected lignocellulosic materials. *Biomass*, 21, 199–207.
- U. Zaher *et al.*, (2003) “Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic digester dynamics using a concise set of practical Measurements”, IWA Conference on Environmental Biotechnology, Malaysia
- U. Zaher^{1*}, P. Buffiere², J-P Steyer³, S. Chen¹, (2009) “A procedure to estimate proximate analysis of mixed Organic Wastes”
- Usama Zaher, (2005), “Implementation of anaerobic digestion models for plant wide modeling and performance benchmarking”, Department of Applied Mathematics, Biometrics and Process Control, Ghent University, Coupure Links 653, B-9000 Gent – BELGIUM
- Valentini, A., Garuti, G., Rozzi, A., and Tilche, A. (1997). Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter: A new approach. *Water. Sci. Technol.*, 36(6–7), 293–246.
- Valo, A., Carrere, H., and Delgenes, J.P. (2004). Thermal, chemical and thermochemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion. *J.Chem. Technol. Biotechnol.*, 79, 1197–1203, 2004.

- Van Haandel, A.C., Catunda, P.F.C., and Araujo, L. (1998). Biological sludge stabilization,
- Vavilin, V.A., Fernandez B., Palatsi, J., and Flotats, X. (2007). Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Management*, 28, 939–951.
- Vavilin, V.A., Rytov, S.V., and Lokshina, L.Y. (1996). A description of the hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Biores. Technol.*, 56, 229–237.
- Weemaes, M., and Verstraete, W. (1998). Evaluation of current wet sludge disintegration techniques. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73, 83–92.
- Weemaes, M., Grootaerd, H., Simoens, F., Huysmans, A., and Verstraete, W. (2000) Ozonation of sewage sludge prior to anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.*, 42(9), 175–178.
- Y. Feng *et al.*, (2005), “Parameters Analysis and Discussion of the IWA Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1) for the Anaerobic Digestion of Blackwater plus Kitchen Refuse”, Institute of Municipal and Industrial Wastewater Management, Hamburg University of Technology, Eissendorferstr. 42, D-21073 Hamburg, Germany
- Y. Feng, J. Behrendt, C. Wendland, and R. Otterpohl, (2005) Implementation of the IWA Anaerobic DDigestion Model No1 (ADM1) for simulating digestion of Blackwater from Vacuum toilets”, *Water Research* 39 5080–5098
- Yasui, H., Sugimoto, M., Komatsu, K., Goel, R., Li, Y.Y., and Noike, T. (2006). An approach for substrate mapping between ASM and ADM1 for sludge digestion. In: *Proc. First International Workshop on the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1*. Lyngby, Denmark, 2–4 September, 73–80.

- Ye Chen *et al.*, (2008) “Inhibition of anaerobic digestion process: A review”, *Bioresource Technology* 99 4044-4064
- Yin, X., Han, P., Lu, X., and Wang, Y. (2004). A review on the dewaterability of biosludge and ultrasound pretreatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 337–348.
- Κουτρούλη Ελένη, (2008), “Βιοτεχνολογική Αξιοποίηση Αποβλήτων Ελαιοτριβείων για παραγωγή υδρογόνου”, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών,

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ