

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**



Αξιολόγηση μαθηματικού μοντέλου ADM1 για την προσομοίωση συστήματος αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος

**Δημήτρης Αταλιώτης**

**Επιβλέπων καθηγητής:**

**Κωνσταντίνος Νουτσόπουλος, Καθηγητής**

**Αθήνα, Νοέμβριος 2022**

Ευχαριστιες:

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία πραγματοποιήθηκε και ολοκληρώθηκε στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, στο τμήμα Πολιτικών Μηχανικών. Με την ολοκλήρωση της έκλεισε οριστικά και αμετάκλητα ο κύκλος των προπτυχιακών μου σπουδών. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να αδράξω την ευκαιρία για να ευχαριστήσω θερμά, εκφράζοντας παράλληλα την ευγνωμοσύνη μου στον επιβλέπων Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο για την ανάθεση, καθοδήγηση αλλά και βοήθεια που μου πρόσφερε από την αρχή μέχρι και το πέρας της Διατριβής μου. Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα τον υποψήφιο διδάκτορα Χρίστο Ιωαννίδη για την πολύτιμη συνεισφορά, αλλά και τη στήριξη που μου πρόσφερε για τη διεκπεραίωση της, καθ' όλη τη διάρκεια της. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω εγκάρδια την οικογένεια και τους φίλους μου, οι οποίοι όλο το τό το διάστημα που έδιναν ένα επιπλέον έναυσμα και κίνητρο, προκειμένου να συνεχίσω τον αγώνα μέχρι τέλους και να καταφέρω να ολοκληρώσω επιτυχώς τις σπουδές μου.

Αθήνα, Νοέμβριος 2022

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με την παρούσα διπλωματική σκοπός είναι να γίνει προσομοίωση της αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος, με στόχο την παραγωγή εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον βιολογικό αντιδραστήρα για να βοηθήσει την απονιτροποίηση ή ακόμα και την βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου.

Η πρωτοβάθμια ιλύς έχει πλούσιο οργανικό φορτίο και επομένως αποτελεί ένα ιδανικό υπόστρωμα για την παραγωγή εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα. Το βασικό ερώτημα που τίθεται είναι ποιες είναι οι βελτιστες συνθήκες λειτουργίας μίας μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος, έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων.

Για να επιτευχθεί το παραπάνω, δημιουργούνται κώδικες ανάλυσης αλγεβρικών και διαφορικών εξισώσεων, έτσι ώστε να γίνει μελέτη της συμπεριφοράς των συστημάτων αναερόβιας υδρόλυσης σε διαφορετικές συνθήκες, θερμοκρασίες, pH, χρόνων παραμονής, αλλά και σε διαφορετική σύσταση ενός μείγματος ιλύος προς επεξεργασία. Στην προσέγγιση της επίλυσης με διάφορες μεθόδους, ως βασικό εργαλείο και πλοηγός χρησιμοποιήθηκε η γλώσσα προγραμματισμού Matlab, για τον λόγο ότι οι εξισώσεις που απαιτούνται χαρακτηρίζονται ως δύσκαμπτες, γεγονός που θα καθιστούσε δύσκολη την επίλυση από το μικρό βήμα άλλων μεθόδων (π.χ. διαφορικές εξισώσεις Runge-Kutta).

Όσον αναφορά στο κομμάτι των υπολογισμών της συγκεκριμένης εργασίας, περιλαμβάνει ένα κώδικα εξισώσεων που προέρχονται από το μαθηματικό μοντέλο ADM1 της IWA.

Προκειμένου να γίνει ανάλυση του συστήματος της αναερόβιας υδρόλυσης, ο κώδικας τροποποιήθηκε αρκετές φορές. Η πρωταρχική τροποποίηση αφορούσε στην ενσωμάτωση ενός μοντέλου, το οποίο βασίζει την λειτουργία του στην διεπιφάνεια μεταξύ του ASM1 και του ADM1, έτσι ώστε να είναι δυνατή η ολοκληρωμένη ανάλυση στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας των λυμάτων. Έπειτα, γίνεται ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου, με στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης των παραμέτρων του μοντέλου στις μεταβλητές εξόδου της αναερόβιας χώνευσης. Με βάση των πινάκων που προκύπτουν και σε συνδυασμό με τα δεδομένα από πειραματικά αποτελέσματα που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας στα πλαίσια προγενέστερης διπλωματικής εργασίας πραγματοποιείται ρύθμιση και επαλήθευση του μοντέλου για να καταλήξουμε στις βέλτιστες τιμές των παραμέτρων ούτως ώστε το φαινόμενο της αναερόβιας υδρόλυσης να προσομοιάζεται όσο το δυνατόν καλύτερα. Τέλος, ακολουθεί σειρά από προσομοιώσεις για διαφορετικούς χρόνους παραμονής και θερμοκρασίες της λειτουργίας της μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης από τις οποίες και καταλήγουμε σε ορισμένα εύλογα συμπεράσματα για τις αντιδράσεις που διέπονται σε ένα αναερόβιο σύστημα επεξεργασίας λυμάτων.

Από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης προέκυψε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία στη δεξαμενή υδρόλυσης, τόσο αυξάνονται οι ρυθμοί της κινητικής ανάπτυξης των μικροοργανισμών που συμμετέχουν στις διεργασίες της αμμωνιοποίησης, υδρόλυσης και οξεογένεσης. Ακόμα, προβληματική όπως φαίνεται και στα αποτελέσματα είναι η συμπεριφορά της αμμωνιοποίησης για σχεδόν όλα τα σενάρια που ελεγχθήκαν, καθώς οι ταχύτητες και τα ποσοστά της διατηρούνταν σε πολύ χαμηλά επίπεδα, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες (30-35°C) όπου περιμέναμε μια αύξηση, η οποία ήταν πολύ μικρή σε σχέση με

αυτή που αναμενόταν. Αυτό, μας δείχνει ότι η αμμωνιοποίηση εξαρτάται σε μεγαλύτερο βαθμό από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (ο οποίος στα σενάρια της προσομοίωσης που ελέχθηκαν δεν ήταν αρκετός για να αποδώσει στο μέγιστο) και πολύ λιγότερο από την θερμοκρασία.

Όσον αφορά την διεργασία της αναερόβιας υδρόλυσης, είναι εύλογο να ειπωθεί ότι είναι άμεσα συνυφασμένη με την αύξηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής για χαμηλές θερμοκρασίες οι οποίες δεν ξεπερνούν τους 20°C.

Επιπλέον, το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε περιείχε μερικές υπερεκτιμήσεις σε ορισμένες διεργασίες σε σχέση με τα πειραματικά αποτελέσματα π.χ. την μεγαλύτερη παραγωγή μερικών οξέων όπως είναι αυτή του οξικού οξέος.

Συμπερασματικά, μετά από σύγκριση αποτελεσμάτων από προηγούμενες πειραματικές διερευνήσεις, κατάληξαμε στο συμπέρασμα ότι οι τρεις δείκτες απόδοσης (υδρόλυσης, οξεογένεσης, αμμωνιοποίησης) που εξετάζουμε, λειτουργούν πιο ισορροπημένα και σε πιο ικανοποιητικό επίπεδο για θερμοκρασία 25°C, σε συνδυασμό με υδραυλικό χρόνο παραμονής στο διάστημα μεταξύ 1-3 ημερών. Υπενθυμίζεται ότι ο δείκτης της αμμωνιοποίησης διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα στη προσομοίωση μιας και απαιτείται χρόνος παραμονής πέρα της μιας εβδομάδας για να ξεκινήσουν να ενεργοποιούνται πλήρως οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί που θα συμμετάσχουν στην νιτροποίηση-απονιτροποίηση.

## ABSTRACT

The purpose of this diploma thesis is to do a simulation of an anaerobic hydrolysis of primary sludge, to achieve the production of easily biodegradable organic carbon, which can be used in the biological reactor to help the denitrification or even biological removal of phosphorus.

Supervisory, the view of the work is to have different points in a sewage treatment plant, which readily require biodegradable organic carbon for better processing. These points can be found in the main biological wastewater reactor for the aim to be able to already know the biological removal of phosphorus, the denitrification and even in the drainage treatment plant for the reason mentioned above. For these reasons it is desirable to do a thorough check in which taking a piece of COD (Chemical Oxygen Demand) from the primary sludge, then use it to produce acids which in turn will aid the processes in other parts of the plant.

The key and basic questions are how this anaerobic digester of hydrolysis unit should work, so that we stop one step before methanogenesis, and finally to find the most suitable retention time for the unit in order to work properly.

To achieve the above, codes of analysis of algebraic and differential equations are created, to make a study of the behavior of anaerobic digestive systems in different conditions temperatures, pH, hydraulic retention time (HRT), as well as a different composition of a sludge mixture to be treated. In the approach of solving with various methods, the Matlab programming language software was used as the main tool and navigator, because the required equations were characterized as rigid, which would make it difficult to solve from the small step of what other methods are using (for example the method of Runge-Kutta).

As far as the part of the calculations of this work is concerned, it includes a code of equations (such as DE and ODE) derived from the mathematical model ADM1 of IWA. In order to accomplish different types of assays in anaerobic digestion systems, the code has been modified several times. The initial modification concerned the integration of a model, which bases its operation on the interface between ASM1 and ADM1, so that a complete analysis is possible in the wastewater treatment plant. Then, sensitivity analysis is performed, with the aim of investigating the effect of program constants on the result of anaerobic digestion. Based on the resulting tables and in combination with the data from the anaerobic digester units, we arrive at a change of the constant values and the ADM1 model, which offer the ability to find more realistic and accurate conclusions, regarding the amount of biogas production but also the total concentrations of the outgoing variables. Finally, from this code, results are produced which are analyzed in equations that are mainly algebraic, resulting in the creation of a functional and easy-to-use code, which gives possibilities of a total mathematical simulation that calculates the quantities of several parameters (for example the emissions of biogas but also the energy requirements that an STP needs).

Throughout the scenarios of the simulations, it emerged that as the temperature in the anaerobic digester increases, the higher the rates of kinetics of microorganisms involved in the processes of ammonization, hydrolysis and acidogenesis increases. Still, problematic as shown in the results below, is the behavior of ammonization for almost all scenarios tested, as its speeds and rates were kept at very low levels, even

at high temperatures (30-35°C), where we expected an increase, which was very small compared to what was expected. This shows us that ammonization depends to a greater extent on the hydraulic residence time (which in the simulation scenarios was not enough in order for the ammonization to perform to the maximum levels) and much less on the temperature.

As far as the anaerobic hydrolysis process is concerned, it is reasonable to say that it is directly intertwined with an increase in the hydraulic residence time for low temperatures which should not exceed 20°C by a large margin

In addition, the model which was used for the scenarios, contained some results who led us to overestimations in some processes, which gave us values that were not as expected e.g., the greater production of some acids such as that of acetic acid.

Finally, after comparing results with previous experimental studies carried out by older NTUA students, we concluded that the three performance indicators (ammonization, hydrolysis, acidogenesis) we are looking at, worked in a more balanced way and at a more satisfactory level, for a temperature of 25°C, combined with a hydraulic residence time of the 2nd and 3rd day. It is reminded that the ammonization index is kept at low levels in the simulation since it takes more than a week to start fully activating the anaerobic bacteria that will participate in nitrification-denitrification.

## ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

**Πίνακας 1:** Ονοματολογία των συντομογραφιών που υπάρχουν στο παρών τεύχος.

AD (Anaerobic Digestion)	Αναερόβια Χώνευση
ADM1(Anaerobic Digestion Model 1)	Μοντέλο Αναερόβιας Χώνευσης 1
A (Ammonia)	Αμμωνία
ASM1(Activated Sludge Model 1)	Μοντέλο Ενεργού ιλύος
BOD (Biochemical Oxygen Demand)	Βιοχημικά Απαιτούμενο οξυγόνο
COD (Chemical Oxygen Demand)	Χημικά Απαιτούμενο οξυγόνο
CO <sub>2</sub> (Carbon Dioxide)	Διοξείδιο του Άνθρακα
CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor)	Αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης
DE (Differential Equations)	Διαφορικές εξισώσεις
HRT (Hydraulic Residence Time)	Υδραυλικός Χρόνος Παραμονής
IWA (International Water Association)	Διεθνής Οργανισμός Νερού
LCFA (Long Chain Fatty Acids)	Λιπαρά Οξέα Μακράς Αλυσίδας
MLSS (Mixed Liquor Suspended Solids)	Μικτό Υγρό αιωρούμενων στερεών
N (Nitrogen)	Άζωτο
ODE(Ordinary Differential Equations)	Συνήθεις Διαφορικές Εξισώσεις
OLR (Organic Load)	Οργανικό Φορτίο
PAO (Phosphate Accumulating Organisms)	Οργανισμοί που συσσωρεύουν φώσφορο
P(Phosphorus)	Φώσφορος
SRT (Solids Retention Time)	Χρόνος Παραμονής Στερεών
SPT (Sewage Treatment Plant)	Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων
TKN (Total Kjeldahl Nitrogen)	Ολικό άζωτο Kjeldahl
TSS (Total Suspended Solids)	Ολικά αιωρούμενα στερεά
VS (Volatile Solids)	Πτητικά στερεά

## Περιεχόμενα:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Εισαγωγή .....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Βιβλιογραφική ανασκόπηση .....	17
2.1 Επεξεργασία λυμάτων .....	17
2.1.1 Εισαγωγή.....	17
2.1.2. Απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών .....	19
2.1.2.1 Βιολογική Απομάκρυνση φωσφόρου και αζώτου.....	20
2.1.2.2 Χημική απομάκρυνση Φωσφόρου .....	27
2.1.2.3 Φυσικοχημικές λειτουργίες αφαίρεσης θρεπτικών από τα αστικά λύματα.....	28
2.2 Διεργασίες αναερόβιου μεταβολισμού.....	30
2.2.1. Εισαγωγή.....	30
2.2.2. Στάδια .....	31
2.2.2.1 Στάδιο 1 <sup>ο</sup> : Υδρόλυση.....	32
2.2.2.2 Στάδιο 2 <sup>ο</sup> : Οξεογένεση.....	33
2.2.2.3 Στάδιο 3 <sup>ο</sup> : Οξικογένεση.....	34
2.2.2.4 Στάδιο 4 <sup>ο</sup> : Μεθανογένεση .....	34
2.3 Αναερόβια Επεξεργασία .....	35
2.3.1. Εισαγωγικά στοιχεία.....	35
2.3.2. Μεταβολισμός των μεθανογενών βακτηρίων.....	36
2.4.Αναερόβια υδρόλυση πρωτοβάθμιας λάσπης.....	38
2.4.1. Κινητική της υδρόλυσης .....	38
2.4.2. Μικροβιολογία της αναερόβιας υδρόλυσης.....	40
2.4.3. Στοιχεία που επιδρούν καταλυτικά στην αναερόβια υδρόλυση .....	40
2.4.3.1 Θερμοκρασιακές αυξομειώσεις .....	40
2.4.3.2 Επίδραση λόγω της σύστασης της ιλύος.....	41
2.4.3.3 Αλκαλικότητα.....	42
2.4.3.4 Υδραυλικός χρόνος παραμονής (Θc) .....	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μοντέλο Αναερόβιας Χώνευσης ADM1.....	45
3.1 Εισαγωγικά στοιχεία.....	45
3.2 Διεπαφή Μοντέλου ASM1/ADM1 .....	46
3.2.1. Γενικά στοιχεία .....	46



3.2.2. Στοιχεία μοντέλου με τις μονάδες μέτρησης τους.....	46
3.3. Αναγωγή ASM1 σε ADM1 .....	49
3.3.1 Εξισώσεις μετατροπής.....	51
3.4. Μοντέλο ADM1.....	55
3.5 Εξισώσεις του ADM1.....	59
3.5.1. Ρυθμοί βιομηχανικών διεργασιών .....	59
3.5.2. Ρυθμοί μεταβολών οξεογένεσης.....	61
3.5.3. Ρυθμοί μεταφοράς σε αέρια .....	61
3.5.4. Συντελεστές αναχαίτισης.....	62
3.5.5. Διαφορικές εξισώσεις διασπώμενου κλάσματος.....	63
3.5.6. Διαφορικές εξισώσεις που αφορούν αποκλειστικά το σωματιδιακό κλάσμα.....	66
3.5.7. Διαφορικές εξισώσεις ανιόντων και κατιόντων .....	67
3.5.8. Διαφορικές εξισώσεις υπολογισμού ιόντων .....	67
3.5.9. Εξισώσεις που συνδράμουν στο να υπολογιστεί το pH .....	68
3.5.10. Διαφορικές εξισώσεις που λαμβάνουν μέρος στις αέριες φάσεις .....	69
3.6. Ισορροπία μάζας και πως επιτυγχάνεται .....	72
3.7. Διεπαφή του ADM1 σε ASM1 .....	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Αποτελέσματα .....	78
4.1 Εισαγωγή.....	78
4.2 Ανάλυση Ευαισθησίας.....	81
4.2.1. Γενικά Στοιχεία.....	81
4.2.2. Μέθοδος ένα στοιχείο κάθε φορά (One at a time).....	81
4.3 Ρύθμιση και επαλήθευση μοντέλου αναερόβιας υδρόλυσης .....	88
4.4 Προσομοίωση λειτουργίας μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης για διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνο παραμονής .....	93
4.4.1. Γενικά στοιχεία .....	93
4.4.2. Θερμοκρασία μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης T=15°C .....	93
.....	96
4.4.4. Θερμοκρασία μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης T=25°C .....	96
4.4.5. Θερμοκρασία μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης T=30°C .....	97
4.4.6. Θερμοκρασία μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης T=35°C .....	98
4.4.7. Συγκριτικά αποτελέσματα για το κάθε σενάριο ανά ημέρα .....	100

4.5 Προσομοίωση λειτουργίας ΕΕΛ με μονάδα αναερόβιας υδρόλυσης για την επεξεργασία πρωτοβάθμιας λύσης .....	102
4.5.1 Εισαγωγή.....	102
4.5.2 Σενάριο αναφοράς (ΣΑ) .....	103
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα .....	112
Βιβλιογραφία .....	113

## Κατάλογος Πινάκων:

Πίνακας 1: Ονοματολογία των συντομογραφιών που υπάρχουν στο παρών τεύχος. ....	7
Πίνακας 2: Τυπικά χαρακτηριστικά ιλύος ανάλογα .....	18
Πίνακας 3: Πίνακας διεργασιών και ποσοστών αποτελεσματικότητας τους, για τη καταπολέμηση των θρεπτικών στοιχείων που εμπεριέχονται στα αστικά λύματα.....	20
Πίνακας 4: Μονάδες και παράμετροι του μοντέλου ASM1. ....	47
Πίνακας 5: Μονάδες και παραμέτροι του μοντέλου ADM1. ....	47
Πίνακας 6: Δομή του ADM1 για τα διαλυτά (Πηγή:IWA,2002).....	71
Πίνακας 7: Δομή του ADM1 για τα σωματιδιακά(Πηγή:IWA,2002).....	72
Πίνακας 8: Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού χωνευτήρα μονής δεξαμενής (Πηγή:IWA). ....	74
Πίνακας 9: Αρχικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν για το 2ο σετ δεδομένων πάνω στο οποίο βασίστηκε και η βαθμονόμηση του μοντέλου. ....	80
Πίνακας 10: Ονομαστικά οι παράμετροι εξόδου που εξετάστηκαν στην ανάλυση ευαισθησίας.....	83
Πίνακας 11: Ονομαστικά οι παράμετροι οι οποίοι συμμετείχαν για τον επηρεασμό των τιμών των 11 παραμέτρων εξόδου που προαναφέρθηκαν. ....	84
Πίνακας 12: Χαρακτηριστικά των τριών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν. ....	89
Πίνακας 13: Τελικές τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση και επικύρωση των σεναρίων του μοντέλου.....	89
Πίνακας 14: Σύγκριση των λειτουργικών παραμέτρων εξόδου για το 2ο σενάριο μετά από τη βαθμονόμηση του. ....	90
Πίνακας 15: Δείκτες απόδοσης του συστήματος του 2ου σεναρίου. ....	90
Πίνακας 16: Δείκτες απόδοσης του συστήματος του 1ου σεναρίου. ....	91
Πίνακας 17: Σύγκριση των λειτουργικών παραμέτρων εξόδου για το 1ο σενάριο μετά από τη επικαιροποίηση του.....	92
Πίνακας 18: Σύγκριση των λειτουργικών παραμέτρων εξόδου για το 1ο σενάριο μετά από τη επικαιροποίηση του.....	92
Πίνακας 19: Σύγκριση των λειτουργικών παραμέτρων εξόδου για το 1ο σενάριο μετά από τη επικαιροποίηση του.....	93
Πίνακας 20: Τα Χαρακτηριστικά των τριών σεναρίων προσομοίωσή που εξετάστηκαν.....	93
Πίνακας 21: Τα ποσοστά απόκλισης των λειτουργικών παραμέτρων της κάθε ημέρας, συγκριτικά με τις τελικές τιμές από την τελική βαθμονόμηση του μοντέλου για θερμοκρασία 15οC. ....	94
Πίνακας 22: Τα ποσοστά απόκλισης των λειτουργικών παραμέτρων της κάθε ημέρας, συγκριτικά με τις τελικές τιμές από την τελική βαθμονόμηση του μοντέλου για θερμοκρασία 20οC. ....	95

Πίνακας 23: Τα ποσοστά απόκλισης των λειτουργικών παραμέτρων της κάθε ημέρας, συγκριτικά με τις τελικές τιμές από την τελική βαθμονόμηση του μοντέλου για θερμοκρασία 25οC. ....	96
Πίνακας 24: Τα ποσοστά απόκλισης των λειτουργικών παραμέτρων της κάθε ημέρας, συγκριτικά με τις τελικές τιμές από την τελική βαθμονόμηση του μοντέλου για θερμοκρασία 30οC. ....	97
Πίνακας 25: Τα ποσοστά απόκλισης των λειτουργικών παραμέτρων της κάθε ημέρας, συγκριτικά με τις τελικές τιμές από την τελική βαθμονόμηση του μοντέλου για θερμοκρασία 35οC. ....	99
Πίνακας 26: Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Ανεπεξέργαστων Λυμάτων. ....	104
Πίνακας 27: Όρια στην έξοδο της εγκατάστασης (Alex et al, 2008).....	105

## Κατάλογος Διαγραμμάτων:

Διάγραμμα 1: Σχέση ρυθμού υδρόλυσης και υδραυλικού χρόνου παραμονής έτσι όπως διατυπώθηκε από τα πειράματα των Ristow et al. (2005). .....	44
Διάγραμμα 2: Οι παράμετροι οι οποίοι επηρεάζουν περισσότερο τους δείκτες ευαισθησίας των δεδομένων εξόδου. ....	85
Διάγραμμα 3: Ιεράρχηση των 5 παραμέτρων ως προς το ποια επηρεάζει παραπάνω τη μεταβλητή Sva. ....	86
Διάγραμμα 4: Ιεράρχηση των 5 παραμέτρων για το βαθμό επηρεασμού της μεταβλητής COD,tot. ....	87
Διάγραμμα 5: Ιεράρχηση των 5 παραμέτρων ως προς το ποια επηρεάζει παραπάνω τη μεταβλητή qgas. ....	87
Διάγραμμα 6: Ιεράρχηση των 5 παραμέτρων ως προς το ποια επηρεάζει παραπάνω τη μεταβλητή Sfa. ....	88
Διάγραμμα 7: Μεταβολές των δεικτών απόδοσης του μοντέλο για σενάριο προσομοίωσης στους 15οC. ....	95
Διάγραμμα 8: Μεταβολές των δεικτών απόδοσης του μοντέλο για σενάριο προσομοίωσης στους 20οC. ....	96
Διάγραμμα 9: Μεταβολές των δεικτών απόδοσης του μοντέλο για σενάριο προσομοίωσης στους 25οC. ....	97
Διάγραμμα 10: Μεταβολές των δεικτών απόδοσης του μοντέλο για σενάριο προσομοίωσης στους 30οC. ....	98
Διάγραμμα 11: Μεταβολές των δεικτών απόδοσης του μοντέλο για σενάριο προσομοίωσης στους 35οC. ....	99
Διάγραμμα 12: Μεταβολές της παραγωγής του βιοαερίου σε κάθε σενάριο. ....	100
Διάγραμμα 13: Μεταβολές στο δείκτη απόδοσης της οξεογένεσης. ....	101
Διάγραμμα 14: Μεταβολές στο δείκτη απόδοσης της αμμωνιοποίησης ..... 101	101
Διάγραμμα 15: Μεταβολές στο δείκτη απόδοσης της υδρόλυσης..... 102	102
Διάγραμμα 16: Μέσες συγκεντρώσεις στην εκροή για των 2 σεναρίων που εφαρμόστηκαν. ....	108
Διάγραμμα 17: Συγκεντρώσεις των νιτρικών που εμφανίζεται στην εκροή των 2 σεναρίων που εφαρμόστηκαν..... 108	108
Διάγραμμα 18: Δείκτης Ποιότητας Εκρών για τα 2 σενάρια..... 109	109
Διάγραμμα 19: Δείκτες κόστους λειτουργίας αναλυτικά..... 110	110
Διάγραμμα 20: Τα Όρια Εκροής που παραβιάζονται κατά τη διάρκεια των σεναρίων..... 110	110
Διάγραμμα 21: Τα ποσοστά διάθεσης και απομάκρυνσης της ιλύς ανά ημέρα για τα 2 σενάρια. ....	111

## Κατάλογος Εικόνων:

Εικόνα 1: Αρχή βιολογικής δέσμευσης του φωσφόρου.....	21
Εικόνα 2: Αναγκαιότητα απομάκρυνσης φωσφόρου.....	23
Εικόνα 3: Χημική απομάκρυνση φωσφόρου.....	28
Εικόνα 4: Διαδικασία απόρριψης διάφορων σωματιδίων κατά την διεργασία της διήθησης.....	29
Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση της αναερόβιας χώνευσης (Πηγή: Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας).....	31
Εικόνα 6: Μετατροπή του οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.....	32
Εικόνα 7: Μικροβιολογία αναερόβιας χώνευσης (Πηγή: Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας).....	37
Εικόνα 8: Διαδικασία μετατροπής των μεταβλητών για COD του ASM1 σε ADM1 (Πηγή:Copp et al, 2003).....	50
Εικόνα 9: Διαδικασία μετατροπής των μεταβλητών για TKN του ASM1 σε ADM1 (Πηγή:Copp et al, 2003).....	50
Εικόνα 10: Σχηματική συσχέτιση των μεταβλητών Snd και Ss (Πηγή: Copp et al, 2003).....	52
Εικόνα 11: Συσχετισμός του διαλυτού αδρανούς COD (Πηγή: Copp et al, 2003).....	53
Εικόνα 12: Συσχετισμός του σωματιδιακού αδρανούς COD (Πηγή: Copp et al, 2003).....	54
Εικόνα 13: Οι διαδικασίες με τις οποίες η αναερόβια χώνευση επιτυγχάνει τις μετατροπές που γίνονται στο μοντέλο.....	57
Εικόνα 14: Ροϊκό διάγραμμα COD που αντιστοιχεί σε σύνθετο σωματιδιακό υλικό (Πηγή:IWA).....	58
Εικόνα 15: Σύγκληση μεταβλητών για COD από ADM1 σε ASM1.....	75
Εικόνα 16: Συσχετισμός μεταβλητών για το στοιχείο TKN από ADM1 σε ASM1.....	77

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια γίνεται ολοένα και πιο σημαντική η ανάγκη για εξεύρεση ενός ορθολογικού και οικονομικού τρόπου επεξεργασίας των αστικών λυμάτων, λόγω κυρίως των περιβαλλοντικών διαταραχών που προκαλούν στη χλωρίδα και πανίδα των βιοτόπων. Ως αστικά απόβλητα, χαρακτηρίζονται τα μη στερεά απόβλητα που προέρχονται από τα σπίτια και την εμπορική δραστηριότητα ενός αστικού ιστού. Είναι πλούσια σε θρεπτικά συστατικά όπως είναι τα άλατα αζώτου, φωσφόρου και θείου με τα οποία τρέφονται όλοι οι μικροοργανισμοί, ανάμεσα τους και βλαβερά βακτήρια που είναι επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία. Έτσι, όπως γίνεται αντιληπτό, η υπέρμετρη διάθεση τους στα φυσικά υδάτινα συστήματα π.χ. ποτάμια, θάλασσες, λίμνες, έχουν ως συνεπακόλουθο, τόσο την εμφάνιση παθογόνων μικροοργανισμών που προκαλούν μολύνσεις και ασθένειες, όσο και την παρουσία φαινομένων όπως είναι αυτό του ευτροφισμού κατά τη διάρκεια του οποίου εμφανίζονται μειωμένα αποθέματα διαλυμένου οξυγόνου (που οδηγεί στην αποξυγόνωση των υδρόβιων οργανισμών) στο νερό και κατά συνέπεια αλλοιώνεται η βιοποικιλότητα. Ακόμα, η αλόγιστη παραγωγή των αλγών στους υδάτινους αποδέκτες επιβαρύνουν αισθητικά και ωσμωτικά μια περιοχή. Όλα τα παραπάνω, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι είναι αδήριτη η ανάγκη να βρεθούν μέθοδοι σωστής επεξεργασίας των αστικών λυμάτων με μείωση των θρεπτικών τους συστατικών, προκειμένου η αρνητική τους επίδραση να περιοριστεί ή ακόμα και να εξαλειφθεί.

Η αναερόβια υδρόλυση αποτελεί μια χρήσιμη και αποτελεσματική επεξεργασία των βιοαποβλήτων, η οποία μπορεί όχι μόνο να βοηθήσει στη μείωση του οργανικού φορτίου (δηλαδή των θρεπτικών συστατικών), αλλά ακόμα μπορεί να συνδράμει και ενεργειακά μέσω της διαδικασίας παραγωγής βιοαερίου (μέσω της παραγωγής μεθανίου, το οποίο όταν τύχει κατάλληλης επεξεργασίας πηγαίνει για καύση ώστε να παραχθεί θερμότητα και ενέργεια). Η πρωτοβάθμια ιλύς όταν υδρολυθεί σε αναερόβιες συνθήκες (δηλαδή με απουσία οξυγόνου), παράγει εύκολα βιοδιασπώμενο οργανικό άνθρακα ο οποίος δίνει πληθώρα κερδών. Ο αντικειμενικός σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι χρησιμοποιώντας την αναερόβια υδρόλυση μέσω μαθηματικής προσομοίωσης, να διαπιστώσουμε τη δυνατότητα χρησιμοποίησης των προϊόντων της (π.χ. πτητικά λιπαρά οξέα μικρής αλυσίδας άνθρακα αλλιώς VFAS) ως μια περιφερειακή πηγή άνθρακα, για να μεγιστοποιηθεί ο βαθμός απόδοσης των βιολογικών διεργασιών απομάκρυνσης των ωφέλιμων συστατικών, μιας και συνθέτουν μια ποικιλία εύκολα βιοδιασπώμενης οργανικής τροφής. Καταληκτικά, με την αξιοποίηση των πτητικών λιπαρών οξέων που προέρχονται από την αναερόβια υδρόλυση, η ταχύτητα απονιτροποίησης και της βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου αυξάνεται κατακόρυφα, μειώνονται οι απαιτήσεις για περαιτέρω επέκταση των Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων λόγω των αυξημένων ροών των λυμάτων από τον υπερπληθυσμό των πόλεων, και εμφανίζεται αισθητά μειωμένη η ποσότητα της παραγόμενης ιλύος στις εξόδους των αναερόβιων δεξαμενών.

Επομένως, η συγκεκριμένη διατριβή στοχεύει στην παράθεση κάποιων αποτελεσμάτων που στηρίζουν την αναγκαιότητα της αναερόβιας υδρόλυσης στις ΕΕΛ, και ταυτόχρονα εκτός από τη περίληψη, εμπεριέχει ακόμα 5 κεφάλαια, τη βιβλιογραφία αλλά και εικόνες-πίνακες τα οποία βοηθούν στην ευκολότερη κατανόηση του θέματος που διαρθρώνεται. Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο αναλύεται το θεωρητικό

υπόβαθρο της επεξεργασίας των λυμάτων, όπου περιγράφονται οι μέθοδοι απομάκρυνσης των θρεπτικών συστατικών. Επίσης, γίνεται ειδική αναφορά και στις διεργασίες αναερόβιου μεταβολισμού δίνοντας ιδιαίτερη σημασία στα 4 σημαντικά στάδια που εκτυλίσσονται κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης. Τέλος, γίνεται μιας εκτενής αναφορά στην διεργασία της αναερόβιας υδρόλυσης, καθώς και των παραγόντων (pH, θερμοκρασία κα) που επηρεάζουν τις ταχύτητες των κινητικών ανάπτυξης της.

Στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο, πραγματοποιείται η αναλυτική περιγραφή του μοντέλου ADM1 και των αντίστοιχων διεπιφανειών, που έχουν χρησιμοποιηθεί ως υπόβαθρο για την προσομοίωση της αναερόβιας υδρόλυσης. Αναλυτικότερα, παρουσιάζονται γενικά στοιχεία για μια πρώτη επαφή με το μοντέλο ADM1, οι διαδικασίες μετατροπής που υφίστανται στην αναερόβια πέψη, ακόμα και οι ρυθμοί των βιομηχανικών διεργασιών πλαισιωμένοι με τις διαφορικές εξισώσεις και τις κινητικές των μικροοργανισμών που λαμβάνουν χώρα στη μαθηματική μοντελοποίηση του μοντέλου. Επιπρόσθετα, σκιαγραφείται και το μοντέλο ολοκληρωμένης προσομοίωσης BSM2, το οποίο αποτελεί το "θεμέλιο λίθο" για τη περαιτέρω εξέλιξη των μοντέλων, ούτως ώστε η προσομοίωση να μην διακόπτεται στο επίπεδο του συστήματος ενεργού ιλύος, αλλά να περιλαμβάνει και τις υπόλοιπες διαδικασίες π.χ. δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης, αναερόβιο χωνευτή, μονάδα αφυδάτωσης κτλ. Δηλαδή, δίνει την δυνατότητα να προσομοιώνεται το σύνολο της λειτουργίας της ΕΕΛ, με τους αντιδραστήρες, τις δεξαμενές και τα υποσυστήματα, τα οποία είναι αλληλεξαρτώμενα μεταξύ τους, και τα οποία λειτουργούν και ελέγχονται σε τοπικό επίπεδο ως ξεχωριστές διαδικασίες, αλλά και από τον έλεγχο εποπτικών συστημάτων που λαμβάνουν υπόψη τους διάφορες αλληλεπιδράσεις που διέπονται ανάμεσα στα συστήματα.

Στο 4<sup>ο</sup> και τελευταίο κεφάλαιο, παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την μαθηματική προσομοίωση του συστήματος αναερόβιας υδρόλυσης και συγκεκριμένα για τρεις διαφορετικές συνθήκες, όσον αφορά τη θερμοκρασία και τους αντίστοιχους υδραυλικούς χρόνους παραμονής. Στη συνέχεια, υλοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας όπου εναλλάχθηκαν οι τιμές όλων των μεταβλητών όπως περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο, με σκοπό να βρεθεί ο δείκτης επηρεασμού τους στις παραμέτρους εξόδου του αναερόβιου χωνευτή. Τέλος, μέσα από τα αποτελέσματα προέκυψαν συμπεράσματα όπως αυτά της υπερεκτίμησης του μοντέλου στην παραγωγή οξέων, και ακόμα έγινε μια σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα παλαιότερων διπλωματικών για τις ίδιες συνθήκες.

Τέλος, στο κεφάλαιο 5 καταγράφονται τα κυριότερα συμπεράσματα, που προέκυψαν από τις εφαρμογές που εξετάστηκαν στο κεφάλαιο 4 της παρούσας διπλωματικής εργασίας.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Βιβλιογραφική ανασκόπηση

### 2.1 Επεξεργασία λυμάτων

#### 2.1.1 Εισαγωγή

Αρχικά, τα έργα αποχέτευσης και επεξεργασίας των λυμάτων έχουν ως κύριο μέλημα τους την όσο το δυνατό γρηγορότερη, αμεσότερη και συνάμα οικονομικότερη απομάκρυνση των νερών/λυμάτων, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί με διάφορους τρόπους (απόβλητα) και είναι πια ακάθαρτα και βλαβερά για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Εν συνεχεία είναι απαραίτητη και η κατάλληλη επεξεργασία τους, ώστε να διατεθούν ακίνδυνα στο περιβάλλον και να μην δυσχεραίνουν την ψυχοσωματική και υγιεινή υπόσταση του ντόπιου πληθυσμού. Ως επακόλουθο των διεργασιών της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, είναι η δημιουργία λάσπης η οποία και συλλέγεται τόσο από τις δεξαμενές πρωτοβάθμιας όσο και από τις δεξαμενές τελικής καθιζήσεως και ακολούθως χρήζει περεταίρω επεξεργασίας ούτως ώστε να διατεθεί με ασφάλεια στους υδάτινους αποδέκτες. Η ανάγκη για επεξεργασία της ιλύς έγκειται στο γεγονός ότι:

1)Αποτελείται από σχετικά υψηλά ποσοστά βλαβερών παθογόνων μικροοργανισμών.

2)Ελλοχεύει ο κίνδυνος δημιουργίας αναερόβιων συνθηκών στους διαμορφωμένους χώρους όπου διατίθενται τα λύματα, λόγω κυρίως της ύπαρξης μεγάλων ποσοτήτων οργανικού υλικού το οποίο δεν έχει καταφέρει να διασπαστεί.

3)Περιλαμβάνουν μεγάλη ποσότητα νερού (περίπου 99%), μέσα στο οποίο βρίσκονται διαλυμένες μικρές συγκεντρώσεις αιωρούμενων και διαλυμένων οργανικών και ανόργανων στερεών, καθώς και ένας αξιόλογος αριθμός μικροοργανισμών και ιών.

4)Το νερό που προέρχεται από τα λύματα, όταν τύχει κατάλληλης επεξεργασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αρδευτικούς σκοπούς, εξοικονομώντας πολύτιμο νερό από τους υδατοφράκτες σε καιρούς όπου το φαινόμενο της λειψυδρίας ακμάζει, προκαλώντας σημαντικές ελλείψεις στην υδροδότηση για πολλές περιοχές παγκοσμίως συμπεριλαμβανομένου και των Μεσογειακών χωρών στις οποίες ανήκει η Ελλάδα.

**Πίνακας 2:** Τυπικά χαρακτηριστικά ιλύος ανάλογα με το στάδιο επεξεργασίας της (Πηγή: Αγγελάκης κα, 2005).

Κατηγορία ιλύος	A	B1	B2	C	D
Ξηρά ουσία DS [kg/m <sup>3</sup> ]	12	9	7	10	30
Πτητικά στερεά VS	65	67	77	72	50
PH	6	7	7	6,5	7
C [%VS]	51,5	52,5	53	51	49
N [%VS]	4,5	7,5	6,3	7,1	6,2
C/N	11,4	7,1	8,7	7,2	7,9
P [%DS]	2	2	2	2	2
Cl [%DS]	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
K [%DS]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Al [%DS]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Ca [%DS]	10	10	10	10	10
Fe [%DS]	2	2	2	2	2
Mg [%DS]	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Λίπη [%DS]	18	8	10	14	10
Πρωτεΐνες [%DS]	24	36	34	30	18
Θερμική ισχύς [kWh/t DS]	4200	4100	4800	4600	3000

-A: Πρωτοβάθμια ιλύς

-B1:Βιολογική ιλύς (χαμηλή φόρτιση>0,20 kg BOD5/kg MLSS)

-B2:Βιολογική ιλύς (υψηλή και μέση φόρτιση<0,20 kg BOD5/kg MLSS)

-C:Μικτή ιλύς (πρωτοβάθμια και βιολογική)

-D:Χωνεμένη ιλύς

Επιπρόσθετα, η ιλύς έχει πλήρη εξάρτηση όσον αφορά στην σύσταση της από τα ρυπαντικά φορτία των προς επεξεργασία λυμάτων, από την επεξεργασία της λάσπης και από το είδος της επεξεργασίας των λυμάτων. Αν και είναι ευρέως γνωστό ότι η ιλύς αποτελεί ένα πολύ μικρό ποσοστό του ολικού όγκου των αστικών λυμάτων (τάξη μεγέθους περίπου 1%), εντούτοις το κόστος της συμπληρωματικής επεξεργασίας που απαιτείται προκειμένου να καταστεί ασφαλείς ανέρχεται στο διόλου ευκαταφρόνητο ποσοστό του 30% του συνολικού κόστους μιας ΕΕΛ (Πηγή: Νίκος Κάρτσωνας, Πολιτικός Μηχανικός Υγιεινολόγος M.Sc).

Οι δυο κυριότεροι στόχοι της επεξεργασίας ιλύος έχουν ως εξής:

1) Η μετατροπή της σε μια αδρανή μάζα, η οποία θα την καθιστά βιολογικά σταθερή, με επακόλουθο η διάθεση της στο περιβάλλον να μην είναι επιβλαβής, μιας και μειώνεται κατά πολύ το μικροβιολογικό ρυπαντικό φορτίο σε αποδεκτά επίπεδα (με βάση πάντα τον Διεθνή Οργανισμό Υγείας) και πιο συγκεκριμένα των παθογόνων μικροοργανισμών που είναι υπαίτιοι για πληθώρα ιώσεων και λοιμώξεων (Πηγή: Metcalf and Eddy, 2003, Turovskyi and Mathai, 2006).

2) Να μειωθεί ο όγκος της, γεγονός που θα συνδράμει στην ταυτόχρονη μείωση του κόστους επεξεργασίας και μεταφοράς της (Water Environment Federation,1996).

### 2.1.2. Απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών

Ο ορθολογιστικός χειρισμός της λύσης που βρίσκεται στα αστικά λύματα, βασίζεται από μια πολυσύνθετη αλληλουχία χημικών, φυσικών αλλά και βιολογικών μεθόδων ο οποίος περιλαμβάνεται στις διαδικασίες διαχείρισης της λύσης. Οι βιολογικές και φυσικοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μια Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων, αποσκοπούν από την μία στη μείωση του οργανικού φορτίου των λυμάτων και από την άλλη στην απομάκρυνση των παθογόνων μικροοργανισμών και των θρεπτικών συστατικών, όπως είναι για παράδειγμα ο φώσφορος (P) και το άζωτο (N). Ακολούθως, η σύσταση των επεξεργασμένων λυμάτων είναι τέτοια, η οποία επιτρέπει την διάθεση τους στους υδάτινους αποδέκτες (π.χ. λίμνες, θάλασσες, ποτάμια) χωρίς ανησυχία, αφού ότι βλαβερό μπορεί να έχει παραμείνει στα λύματα είναι σε ποσότητες που δεν είναι αρκετές για να προκαλέσουν ιδιαίτερα προβλήματα.

Ο φώσφορος (P) καθώς αποτελεί σημαντικό μακροθρεπτικό συστατικό, είναι σημαντικός ρύπος που συμβάλλει στον ευτροφισμό των υδρόβιων συστημάτων ως βασικό περιοριστικό θρεπτικό συστατικό. Εμφανίζεται στα λύματα υπό τη μορφή πολυμερών μακροαλυσίδων που ονομάζονται είτε ορθοφωσφορικά (P04-3, H2PO4-), είτε ως πολυφωσφορικά άλατα (P3010-5, P207-4) ή/ ακόμα και σαν οργανικός φώσφορος σε πολύ πιο σπάνιες περιπτώσεις. Μέσα από μελέτες και έρευνες προκύπτουν στοιχεία που καθορίζουν τη μέση ημερήσια παραγωγή του ανά κάτοικο σε περίπου 4 γραμμάρια. Το μεγαλύτερο ποσοστό αυτής της παραγωγής, οφείλεται κυρίως στην αλόγιστη χρήση απορρυπαντικών ουσιών.

Όσον αφορά το άζωτο (N), αυτό περιέρχεται στα αστικά λύματα μέσω των αποχετεύσεων υπό τη μορφή ουρίας – κοπράνων, αλλά και άλλων οργανικών υλών που μπορεί να έχουν ως προέλευση τους διάφορες τροφές και κατάλοιπα από την ανθρώπινη δραστηριότητα. Οι συγκεντρώσεις τους σύμφωνα με τις έρευνες έχουν το διπλάσιο μέγεθος σε σχέση με αυτές του φωσφόρου, αφού κυμαίνονται περίπου στα 12-14 γραμμάρια ανά κάτοικο την ημέρα. Όμως, οι πηγές αζώτου έχουν την τάση να υφίστανται υδρόλυση με γρήγορους ρυθμούς και να μετατρέπονται σε αμμωνία η οποία και αποτελεί ένα μεγάλο ποσοστό (60-80%) του συνολικού αζώτου. Τέλος, νιτρικά και νιτρώδη υπάρχουν σε μη σημαντικές ποσότητες στα λύματα, με εξαίρεση το νερό που χρησιμοποιείται, το οποίο είναι πλούσιο σε συγκεντρώσεις νιτρικών.

Σύμφωνα με την οδηγία 91/271/ΕΟΚ, στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων και σχετικά με τους ευαίσθητους αποδέκτες (βιότοποι, εκβολές ποταμών, λίμνες, θάλασσα, οικοσυστήματα), είναι απαραίτητο ο ελάχιστος βαθμός απομάκρυνσης του φωσφόρου και του αζώτου, να αγγίζει ένα ποσοστό τουλάχιστο 80%. Ακόμα, για τις συγκεντρώσεις που επιτρέπεται να εκβάλλουν από αυτές, δε πρέπει να ξεπερνούν τα 1mg/L για τον φώσφορο (P) και τα 10 mg/L για το άζωτο(N).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, υπάρχουν δυο βασικοί τρόποι οι οποίοι απομακρύνουν τις ενώσεις που σχηματίζουν τα θρεπτικά συστατικά στα λύματα(π.χ. και χωρίζονται σε βιολογικές και φυσικοχημικές). Η κάθε μεθοδολογία προσφέρει διαφορετικά ποσοστά επιτυχίας όπως μπορούμε να δούμε και από τον **Πίνακα 3** (Πηγή:Μαμάης,1996).

**Πίνακας 3:** Πίνακας διεργασιών και ποσοστών αποτελεσματικότητας τους, για τη καταπολέμηση των θρεπτικών στοιχείων που εμπεριέχονται στα αστικά λύματα.

Κατηγορία Επεξεργασίας	Ποσοστό επιτυχίας
Πρωτοβάθμια επεξεργασία	5-10%
Δευτεροβάθμια επεξεργασία	10-20%
Χημική κατακρήμνιση	90-95%
Απομάκρυνση με βιολογικά μέσα	60-95%

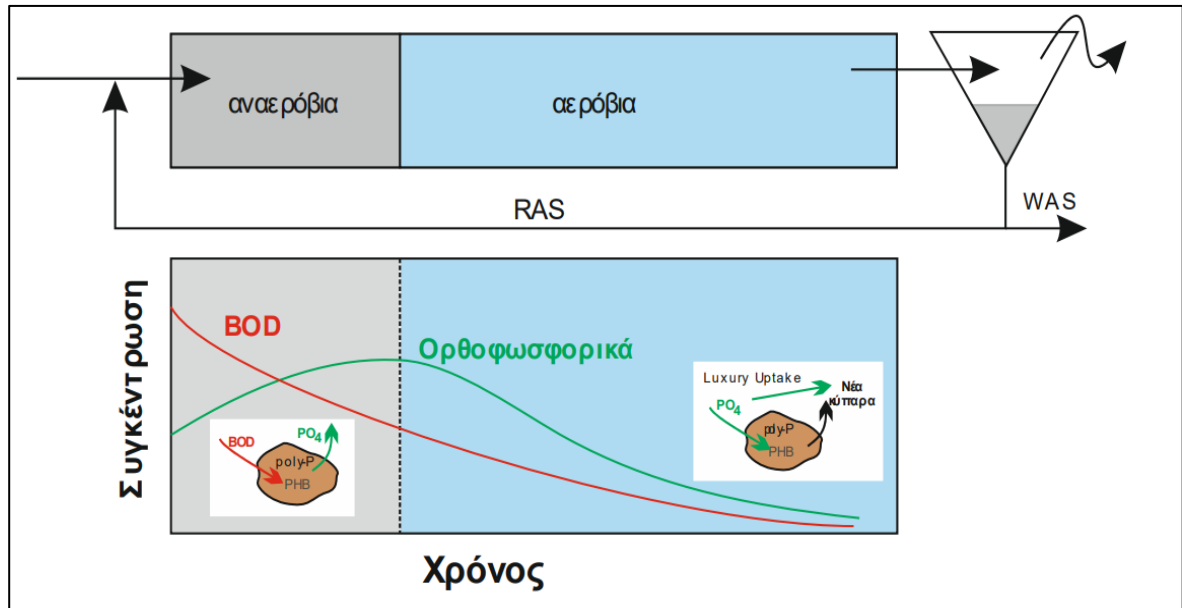
### 2.1.2.1 Βιολογική Απομάκρυνση φωσφόρου και αζώτου

Πρώτα απ' όλα, αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί ότι τα βιολογικά συστήματα θεωρούνται αρκετά αποτελεσματικά και αξιόπιστα στην επίτευξη του ζητουμένου, δηλαδή το να καταστήσει την ιλύ λιγότερο βλαβερή. Κατά αναλογία απομακρύνεται P(100:5:1→C:N:P). Όμως, μερικά βιολογικά συστήματα, τυγχάνει να απορροφήσουν περισσότερο φώσφορο από το προκαθορισμένο, με αποτέλεσμα τα MLSS να ανακυκλοφορούν από αναερόβιες σε αερόβιες συνθήκες, γεγονός που επιφέρει μεγάλη μείωση του ποσοστού επιτυχίας της απομάκρυνσης των θρεπτικών συστατικών που βρίσκονται στη σύσταση της λάσπης των λυμάτων.

Η λειτουργία για να ξεκινήσουν να δουλεύουν ορθολογικά οι μηχανισμοί της βιολογικής απομάκρυνσης, είναι άμεσα συνυφασμένη με τη σύγκριση των αναερόβιων – αερόβιων συνθηκών. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία μερικών αερόβιων βακτηρίων τα οποία συλλέγουν φώσφορο μέσω της ενδοκυτταρικής οδού, μεταβολίζουν πολύ γρήγορα την αποθηκευμένη τροφή (PHB) παράγοντας νέα κύτταρα, τα οποία υπερτερούν κατά πολύ των αναγκών τους. Αυτοί οι μικροοργανισμοί φέρουν το προσωνύμιο πολυφωσφορικά, όπου σε αναερόβιες συνθήκες μπορούν να συλλάβουν οργανικές ουσίες και να τις φυλάξουν εσωτερικά του κυττάρου σε πολυμερή οργανικές αλυσίδες. Για να μπορέσει να γίνει εφικτή αυτή η διεργασία, είναι απαραίτητη η αναερόβια υδρόλυση των ενδοκυτταρικών πολυφωσφορικών ενώσεων, με σκοπό να παραχθεί η ενέργεια με τη βοήθεια της οποίας θα αφομοιωθούν τα πολυμερή. Ως συνεπακόλουθο, εκλύεται φώσφορος υπό την μορφή ορθοφωσφορικών στο πολυσύνθετο υγρό μείγμα και γίνονται δέκτες διαλυτών οργανικών ενώσεων. Όταν γίνει είσοδος τους σε αερόβιες συνθήκες, οι μικροοργανισμοί έχοντας αποκομίσει αρκετά αποθέματα, χωρίς να υπολογίσει τα υπόλοιπα αερόβια βακτήρια, επεξεργάζονται την " αποθηκευμένη τροφή" για να δημιουργήσουν τις συνθήκες παραγωγής ενέργειας που θα χρησιμοποιηθεί για το σχηματισμό του κυτταρικού υλικού και ταυτόχρονα την απορρόφηση των ορθοφωσφορικών.

Από την απομάκρυνση της λάσπης που συγκεντρώνεται κατά την διάρκεια της τελικής καθίζησης, απορρίπτεται ένας αξιοσημείωτος όγκος επιβλαβούς φωσφόρου. Το πλεόνασμα της ιλύος από την

διεργασία του συστήματος βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, αποτελείται συνήθως από συγκεντρώσεις που φτάνουν τα 85 gr P/kg VSS, έναντι των εθιμοτυπικών συγκεντρώσεων των 25 gr P/kg VSS. Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα να αυξηθεί το ποσοστό απομάκρυνσης του φωσφόρου από 25% που προσδίδουν τα συνηθισμένα συστήματα μη βιολογικής απομάκρυνσης φωσφόρου, σε ποσοστό περίπου 85% και το οποίο επιτυγχάνεται όταν η βιομάζα αφομοιώνει και αποθηκεύει τα πολύφωσφορικά (Πηγή:Ανδρεαδάκης, 2015).



Εικόνα 1: Αρχή βιολογικής δέσμευσης του φωσφόρου.

Ακολουθως, υπάρχουν μια σειρά από παραμέτρους οι οποίες επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης του φωσφόρου (Πηγή:Ανδρεαδάκης,2015):

### Θερμοκρασιακές μεταβολές

Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό απομάκρυνσης δεν είναι πολύ μεγάλη, μιας και η ενεργή λάσπη δεν προλαβαίνει να φτάσει το σημείο καμψής (μέγιστος ρυθμός) της ανάπτυξης των πολυφωσφορικών. Όμως, σε περιπτώσεις πέραν το 10 ημερών, μπορεί να σημειωθεί μεγάλη αλλαγή στην διεργασία της απομάκρυνσης, ακόμα και με θερμοκρασίες κοντά στους 5°C. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί πως σε υψηλότερες θερμοκρασίες μέχρι του 35°C οι ρυθμοί απομάκρυνσης φτάνουν στο μέγιστο βαθμό. Αυτό όμως δεν σημαίνει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας είναι αλληλένδετη με την αύξηση του ρυθμού, αφού από ένα σημείο και μετά η διαδικασία αδρανοποιείται και σταματά.

### Αναερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής

Η σημασία του έγκειται στο γεγονός ότι πρέπει να φτάνει μέχρι μιας συγκεκριμένης διάρκειας και όχι παραπάνω από αυτή, μιας και οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής επιδρούν αρνητικά στην απομάκρυνση

φωσφόρου. Αυτό οφείλεται στον φώσφορο (P) που εκλύεται προς την κατεύθυνση της παραγωγής ενέργειας, που έχει ως σκοπό να συντηρήσει τα κύτταρα που αδυνατούν να προσλαμβάνουν τις οργανικές ενώσεις. Γι' αυτό οι καταλληλότεροι χρόνοι παραμονής έχουν διάρκεια μερικών ωρών (συνήθως 2-4 ώρες). Το στοιχείο που παίζει καθοριστικό ρόλο στην χρονική διάρκεια της αναερόβιας διεργασίας, είναι τα χαρακτηριστικά που διέπουν τα εισερχόμενα λύματα στην ΕΕΛ. Σε περίπτωση που αποτελούνται από εύκολα βιοδιασπώμενες οργανικές ενώσεις (π.χ. πτητικά λιπαρά οξέα) ο υδραυλικός χρόνος παραμονής εμφανίζεται πολύ μικρός, ενώ στην αντίθετη περίπτωση αυτός είναι πολύ μεγαλύτερος λόγω της έλλειψης πτητικών λιπαρών οξέων. Τέλος, αφού καθίσταται δύσκολος ο προσδιορισμός των αστικών λυμάτων, υπάρχουν οδηγίες από παγκόσμιους οργανισμούς (π.χ. IWA), οι οποίοι θέτουν για λόγους ασφαλείας ως ιδανικό χρόνο παραμονής τις 1-2 ώρες και αυτό συγκαταλέγεται μέσα στα πλαίσια ενός εμπειρικού σχεδιασμού.

#### **Αερόβιος υδραυλικός χρόνος παραμονής:**

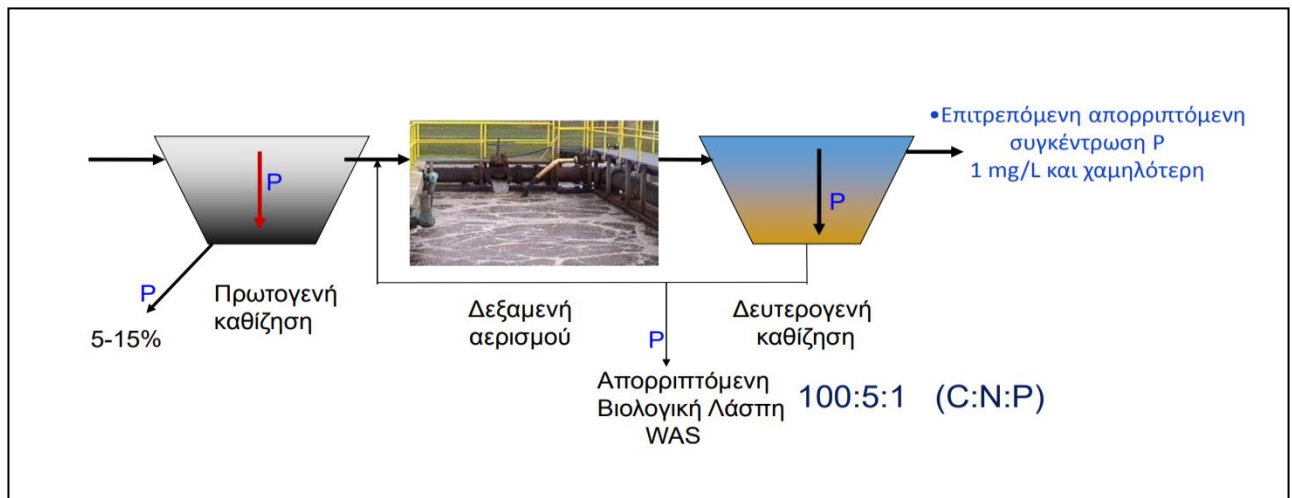
Αυτοσκοπός μιας δεξαμενής στην οποία πραγματοποιούνται διεργασίες με συνθήκες ύπαρξης οξυγόνου, είναι να δίνει τις απαραίτητες ποσότητες προκειμένου να δημιουργείται το κατάλληλο έδαφος και να λειτουργήσει ορθά η οξείδωση του οργανικού φορτίου, η νιτροποίηση και κατ' επέκταση η απομάκρυνση φωσφόρου. Επιπλέον, οι δεξαμενές αερισμού έχουν αρκετά μεγαλύτερο μέγεθος συγκριτικά με τις δεξαμενές των αναερόβιων συνθηκών και αυτό προσδίδει έναν ικανοποιητικό χρόνο παραμονής των λυμάτων, δίνοντας τη δυνατότητα στον φώσφορο να αφομοιωθεί πλήρως από τα αναερόβια βακτήρια. Με τη βοήθεια αρκετών επιστημονικών μελετών, προκύπτουν δεδομένα τα οποία συνιστούν ότι η κατανάλωση του διαλυμένου οξυγόνου, παρουσιάζεται πολύ πιο ήπια από τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Η μετρίαση για την ανάγκη του οξυγόνου, εμπίπτει στο σταθεροποιημένο οργανικό φορτίο της αναερόβιας διαδικασίας.

#### **Οξειδωτικά της αναερόβιας δεξαμενής:**

Σε περίπτωση που σε μια αναερόβια δεξαμενή υπάρχουν είτε σε μικρές είτε σε μεγάλες ποσότητες νιτρώδη, νιτρικά ή/και διαλυμένο οξυγόνο, η απομάκρυνση του φωσφόρου δυσχεραίνει λόγω της μη ύπαρξης της οργανικής τροφής που μπορούν να αφομοιώσουν οι πολυφωσφορικοί μικροοργανισμοί. Από την κινητική εξίσωση της απονιτροποίησης και την οξείδωση των οργανικών ενώσεων, τα νιτρικά χρειάζονται ανά γραμμάρια, γύρω στα 5.5 γραμμάρια COD για να αναχθεί σε αέριο άζωτο., ενώ για το διαλυμένο οξυγόνο απαιτούνται περίπου 2 γραμμάρια. Έτσι, πέφτει ένα ιδιαίτερο βάρος στην επανακυκλοφορία της λάσπης που περιέχει στην σύσταση τις ποσότητες των παραπάνω στοιχείων.

Πέρα από το φώσφορο (P), είναι εξίσου αναγκαία και η απαλλαγή μέρους των συγκεντρώσεων αζώτου από τα αστικά λύματα, μέσα από την συνδρομή βιολογικών και φυσικοχημικών διεργασιών. Το άζωτο (N) είναι ένας από τους σημαντικότερους ρύπους των υδάτινων σωμάτων και υπάρχει στα λύματα κυρίως ως αμμωνιακό άζωτο. Στη διαδικασία βιολογικής απομάκρυνσης αζώτου (Biological Nutrient Removal), το άζωτο απομακρύνεται σε δύο στάδια μέσω διαδικασιών νιτροποίησης και απονιτροποίησης. Η διαδικασία αυτή διεξάγεται κυρίως από βακτήρια οξείδωσης αμμωνίας (AOB), ως κύριους οξειδωτικούς οργανισμούς. Ωστόσο, σε αυτή τη διαδικασία μπορούν να εμπλακούν και άλλοι

οργανισμοί, όπως τα Αναπνοο βακτήρια (Anaerobic Ammonium Oxidation), τα οποία έχουν την τάση να μετατρέπουν το αμμώνιο και τα νιτρώδη σε αέριο άζωτο απευθείας.



Εικόνα 2: Αναγκαιότητα απομάκρυνσης φωσφόρου.

### Νιτροποίηση – Απονιτροποίηση

Η νιτροποίηση με απλά λόγια είναι διαδικασία κατά την οποία το αμμωνιακό άζωτο με βιολογικές διεργασίες μεταουσιώνεται σε νιτρικό, μέσα από την αλληλεπίδραση που έχουν οι ετεροτροφικοί και αυτοτροφικοί μικροοργανισμοί. Η διεργασία για να μπορέσει να πραγματοποιηθεί, τροφοδοτείται ενεργειακά από την οξείδωση των αμμωνιακών ενώσεων. Τα αυτοτροφικά βακτήρια έχουν ως πηγή άνθρακα το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) σε αέρια μορφή, προκειμένου να γίνει η σύνθεση του κυττάρου. Η όλη διαδικασία, μπορεί να θεωρηθεί απλοποιητικά ότι χωρίζεται σε δύο φάσεις όπως παρατίθενται παρακάτω:

#### Φάση 1:



Όπου  $\Delta G^\circ = -271 \text{ KJ/mole NH}_3$

Τα βακτήρια που παίρνουν μέρος κατά την διάρκεια της 1<sup>ης</sup> φάσης της νιτροποίησης, έχουν κωδική ονομασία Nitrosomonas Europea και Nitrosococcus (Πηγή: Metcalf and Eddy, 1991).

#### Φάση 2:



Τα βακτήρια που λαμβάνουν μέρος κατά την 2<sup>η</sup> φάση της νιτροποίησης, έχουν τις εξής επιστημονικές ονομασίες: Nitrobacter Winogradskyi, Nitrobacter Agilis και Nitrocystis (Πηγή: Ανδρεαδάκης, 2005).

Η κινητική της νιτροποίησης είναι επιρρεπής σε αρκετές παραμέτρους μερικές από τις οποίες έχουν ως εξής (Πηγή: Metcalf and Eddy, 1991):

Ποσοτική παρουσία του αμμωνιακού αζώτου:

Η κινητική Monod είναι αυτή που παρουσιάζει τον ρυθμό με τον οποίο αναπτύσσονται οι νιτροποιητές, ο οποίος είναι άμεσα συνυφασμένος με τους αριθμούς αμμωνιακού αζώτου που βρίσκονται στην δεξαμενή.

$$\mu = \mu_m * (S / (K_S + S)) \quad 2.3$$

$K_S$  = Σταθερά Κορεσμού

$\mu$  = Ειδικός ρυθμός ανάπτυξης

$\mu_m$  = Μέγιστη ειδική τιμή ρυθμού ανάπτυξης

$S$  = Συγκέντρωση  $NH_4$  (αμμωνίας) η οποία αποτελεί περιοριστικό παράγοντα

Ποσοτική παρουσία διαλυμένου οξυγόνου:

Η κινητική Monod είναι αυτή που παρουσιάζει τον ρυθμό με τον οποίο αναπτύσσονται οι νιτροποιητές, η οποία είναι αλληλένδετη με τις συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου:

$$\mu = \mu_{max} * (DO / (DO + K_{DO})) \quad 2.4$$

$DO$  = Διαλυμένο Οξυγόνο

$\mu$  = Ρυθμός ανάπτυξης

$\mu_{max}$  = Μέγιστη τιμή ρυθμού ανάπτυξης

$K_{DO}$  = Σταθερά κορεσμού του οξυγόνου

#### **Αλκαλικότητα:**

Το pH με τη σειρά του επιφέρει αρκετές αλλαγές ως προς τον ρυθμό και τη ταχύτητα ανάπτυξης των νιτροποιητών. Πιο συγκεκριμένα, για τιμές pH είτε πάνω από 10 είτε κάτω από 6, δημιουργούνται οι συγκυρίες οι οποίες επιτρέπουν την αναστολή της διεργασίας της νιτροποίησης. Η επιρροή της αλκαλικότητας σε ένα σύστημα μιας ΕΕΛ περιγράφεται εξίσου από την κινητική Monod ελαφρώς τροποποιημένη σε:

$$\mu = \mu_m * ((1 - 0.833 * (7.2 - pH))) \quad 2.5$$



$\mu$ =Ρυθμός ανάπτυξης

$\mu_m$ =Μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης (πρακτικά σταθερός για τιμές pH από 7.2 έως 8 οι οποίες θεωρούνται ως βάσεις)

### Θερμοκρασιακές αυξομειώσεις:

Ο δείκτης ευαισθησίας των νιτροποιητών στις εναλλαγές της θερμοκρασίας είναι αρκετά μεγάλος, αφού υπό υψηλές θερμοκρασίες αυξάνεται εκθετικά η διεργασία της νιτροποίησης, μέχρι ενός σημείου. Πραγματοποιήθηκαν πειραματικές δοκιμές για τιμές θερμοκρασίας από 10°C μέχρι 30°C (Πηγή: Takai et al, 1997). Η κινητική Monod περιγράφει και σε αυτή την περίπτωση τον ρυθμό που αναπτύσσονται οι νιτροποιητές:

$$\mu_m T = \mu_m 15 * e^{K(T-15)}$$

2.6

K=Σταθερά

T=Θερμοκρασία σε °C

$\mu_m T$ =Μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης σε καθορισμένη θερμοκρασία

$\mu_m 15$ =Μέγιστος βαθμός ανάπτυξης για θερμοκρασία 15°C

Ακολουθως, τα ετεροτροφικά βακτήρια μέσα από την διεργασία της απονιτροποίησης συνεισφέρουν στην αφαίρεση του νιτρικού αζώτου από τη σύσταση των λυμάτων. Οι απονιτροποιητικοί μικροοργανισμοί, εκμεταλλεύονται τις οργανικές ενώσεις ως δότες ηλεκτρονίων και ως δέκτες ηλεκτρονίων τα νιτρικά, όταν δεν υπάρχουν αποθέματα μοριακού οξυγόνου. Γενικότερα, μπορούν να διακριθούν σε δυο κατηγορίες που είναι οι εξής:

Απονιτροποίηση με σκοπό την παραγωγή ενέργειας: Επικρατούν συνθήκες έλλειψης οξυγόνου, όπου γίνεται η μετατροπή του νιτρικού αζώτου αέριου αζώτου ή μονοξειδίου του άνθρακα. Με απλά λόγια και βλέποντας λίγο τις αντιδράσεις, είναι εύκολα κατανοητό ότι ενώ αρχικά έχουμε τρία άτομα οξυγόνου και ένα άτομο αζώτου με το νιτρικό άζωτο, καταλήγουμε μέσω τις διαδικασίας να έχουμε μόνο αέριο άζωτο το οποίο μπορεί να απομακρυνθεί εύκολα και με συνοπτικές διαδικασίες από την δεξαμενή.



Είναι απαραίτητη η προσφορά επαρκούς ποσότητας οργανικού άνθρακα, προκειμένου να δεσμεύονται τα άτομα οξυγόνου και να μπορεί να γίνεται η εναλλαγή του νιτρικού αζώτου σε αέριο άζωτο. Υπάρχουν 3 παράγοντες οι οποίοι συμβάλλουν στην επιλογή της κατάλληλης πηγής άνθρακα και είναι: το κόστος της οργανικής ύλης, ο ρυθμός αντίδρασης και η διαθεσιμότητα της πηγής άνθρακα.

Επιπλέον, ο τρόπος με τον οποίο βιοδιασπώνται οι οργανικές ενώσεις αποτελεί μια εξίσου σημαντική παράμετρο και η οποία επιδρά στον ρυθμό με τον οποίο διεξάγεται η απονιτροποίηση. Τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAS), τα αμινοξέα (AA), οι υδατάνθρακες (Carbohydrates) κτλ., είναι μερικά από τα

οργανικά στοιχεία τα οποία μπορούν να αποφέρουν ιδιαίτερα ψηλές ταχύτητες απονιτροποίησης λόγω κυρίως της δομής τους που είναι απλή. Απεναντίας, τα σωματιδιακά αδρανή (ΧΙ), τα κολλοειδή στοιχεία τα οποία προκύπτουν ως μια σύνθεση διαφόρων οργανικών υλών, δίνουν αρκετά αργούς ρυθμούς απονιτροποίησης. Σύμφωνα με έρευνα που έγινε από τον Δ. Ανδρεαδάκη το 2005, προέκυψε ως χαμηλότερος ρυθμός απονιτροποίησης η ανοξική ενδογενής αναπνοή και ένα γενικό συμπέρασμα ότι απαιτείται η ύπαρξη 4-5mg COD (Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο) για να απονιτροποιηθεί 1 mg NO<sub>3</sub>-N (Νιτρικό άζωτο).

Μια άλλη παρατήρηση που διατυπώθηκε από τους Μ. Fick και Η. Constantin το έτος 1997, μιλάει για την ανοδική αύξηση των μικροοργανισμών όταν στο περιβάλλον τους υπάρχει η αιθανόλη (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) την οποία και χρησιμοποιούν ως μέσο για να αναπτυχθούν, ενώ παράλληλα το οξικό οξύ (CH<sub>3</sub>COOH) είναι υπεύθυνο για την υπέρμετρη ανάπτυξη των ταχυτήτων απονιτροποίησης.

Όσον αφορά το διαλυμένο οξυγόνο (DO) που υπάρχει σε μια ανοξική δεξαμενή, έχει την ικανότητα να αδρανοποιεί τη διεργασία της απονιτροποίησης, μιας και η πλειοψηφία των ετεροτροφικών μικροοργανισμών προτιμούν να δέχεται το οξυγόνο (O<sub>2</sub>) τα ηλεκτρόνια και όχι το νιτρικό άζωτο (NO<sub>3</sub>-N). Το διαλυμένο οξυγόνο (DO) για συγκεντρώσεις του, μεγαλύτερων από 0.5 mg/L, επιδρούν στη μείωση των ταχυτήτων της απονιτροποίησης (Μαμάης,1996).

Η κινητική Monod αντιπροσωπεύει την απονιτροποίηση, όπως φαίνεται και από την παρακάτω εξίσωση:

$$\mu = \mu_{\max} * (S_1 / S_1 + K_{S1}) * (S_2 / S_2 + K_{S2}) \quad 2.7$$

ή

$$\mu = \mu_{\max} \quad 2.8$$

S<sub>1</sub>=Συνολικές συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα

S<sub>2</sub>=Συνολικές συγκεντρώσεις νιτρικών

μ =Ρυθμός ανάπτυξης των απονιτροποιητών

μ<sub>max</sub>=Μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης των απονιτροποιητών

K<sub>S1</sub>=Σταθερά άμεσα εξαρτώμενη από τον τύπο πηγής άνθρακα

K<sub>S2</sub>=Συντελεστής κορεσμού για τα νιτρικά

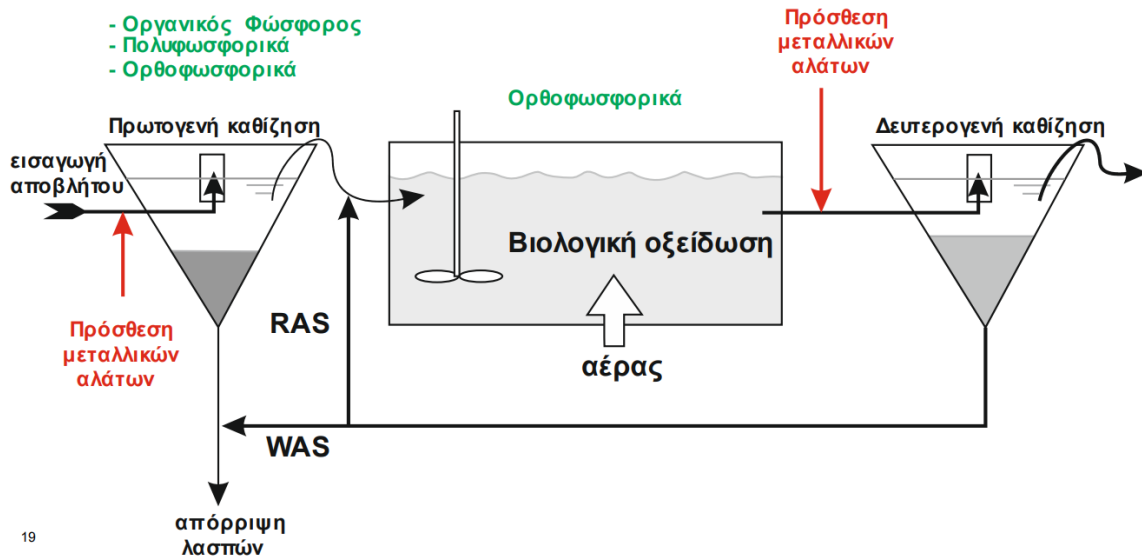
### 2.1.2.2 Χημική απομάκρυνση Φωσφόρου

Η χημική κατακρήμνιση μπορεί να γίνεται σε οποιοδήποτε στάδιο της επεξεργασίας των λυμάτων, με διαφορετικό βαθμό όμως στην απόδοση. Συνήθως, πραγματοποιείται μετά την βιολογική επεξεργασία, διότι αφενός δεν επηρεάζονται οι άλλες λειτουργίες της εγκατάστασης, αφετέρου επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη απόδοση γιατί όλος ο φώσφορος (P) έχει ήδη μετατραπεί από τη δευτεροβάθμια επεξεργασία σε ορθοφωσφορικά (PO<sub>4</sub>) άλατα που εύκολα κατακρημνίζονται. Το βασικό σκεπτικό των χημικών μεθόδων απομάκρυνσης φωσφόρου είναι ότι τα ορθοφωσφορικά (διαλυτά) μαζί με την βοήθεια μεταλλικών αλάτων (διαλυτά) σχηματίζουν αδιάλυτες φωσφορικές αλυσίδες. Δηλαδή, δημιουργούνται ιζήματα φωσφόρου με την προσθήκη χημικών κροκιδωτικών, οι οποίες όταν σχηματίσουν αδιάλυτες μακρομοριακές αλυσίδες απομακρύνονται μέσα από τα στάδια (πρωτογενής-δευτερογενής καθίζηση, κροκίδωση, χημική κατακρήμνιση, δευτεροβάθμια-τριτοβάθμια επεξεργασία κτλ.) επεξεργασία λυμάτων μαζί με την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια λάσπη. Τα ευρέως χρησιμοποιούμενα κροκιδωτικά που υπάρχουν στις ΕΕΛ είναι ο σίδηρος (Fe), τα άλατα αργιλίου (Al) και το οξείδιο του ασβεστίου (CaO). Κατά την διαδικασία της κροκίδωσης, οι ανόργανοι σχηματισμοί φωσφόρου (πολυφωσφορικά και ορθοφωσφορικά) συσσωματώνονται και βρίσκονται σε αιώρηση μέσα στο διάλυμα, γεγονός που κάνει ευκολότερη την μετέπειτα αφαίρεση τους από την δεξαμενή. Με περισσότερη ευκολία απομακρύνονται τα ορθοφωσφορικά (π.χ. PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> κτλ) λόγω της απλούστερης δομικής τους σύστασης σε σχέση πάντα με τα πολυφωσφορικά.

Επιπρόσθετα, με την προ-χημική κατακρήμνιση όπου προστίθενται κροκιδωτικά στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης, έχουμε ένα ποσοστό επιτυχίας απομάκρυνσης περίπου 70-90%. Ακόμα, μέσω της προσθήκης των κροκιδωτικών ενθαρρύνεται και η καθίζηση των αιωρούμενων στερεών με περισσότερη ευκολία. Ωστόσο, ένα αρνητικό σημείο αυτής της διαδικασίας είναι το γεγονός πως χρειάζονται τεράστιες ποσότητες κροκιδωτικών για να αντιδράσουν με τις μακροσκελή πολυφωσφορικές ενώσεις που χρειάζονται κυρίως στην δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων. Παράλληλα, με τη προσθήκη επιπλέον χημικών κροκιδωτικών στις δεξαμενές αερισμού και την αφαίρεση της πλεονάζουσας ιλύς και φωσφόρου (σηματοδοτεί τη χημική κατακρήμνιση), το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει το εντυπωσιακό νούμερο 95%. Αυτό οφείλεται κυρίως στην υποστήριξη που δέχεται η τελική καθίζηση από τα επιπλέον κροκιδωτικά, δηλαδή αυξάνεται η μάζα των πολυφωσφορικών ενώσεων και αυτές καταφθάνουν στο πυθμένα της δεξαμενής σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Όμως, υπάρχει και ένα αρνητικό κομμάτι της διαδικασίας που δεν είναι άλλο από το έλλειμμα θέσης με ισχυρή ανάμιξη, προκειμένου να διαχυθούν σε ικανοποιητικό βαθμό όλα τα χημικά που χρησιμοποιούνται μέσα στην δεξαμενή.

Η κροκίδωση ή αλλιώς συσσωμάτωση ονομάζεται η φυσικοχημική-ηλεκτροχημική διεργασία κατά την οποία τα κολλοειδή και αδρομερή αιωρούμενα σωματίδια των υγρών αποβλήτων προετοιμάζονται με κατάλληλα αντιδραστήρια, με σκοπό να αποσταθεροποιηθούν, να συνενώσουν και να τα απομακρύνουν με τη βοήθεια της καθίζησης. Μερικά από τα πιο ευρέως διαδεδομένα κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων, είναι:

- Θειικό αργίλιο  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  (alum).
- Χλωριούχα άλατα του αργιλίου  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ .
- Χλωριούχα άλατα του σιδήρου  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ .
- Υδροξείδιο του ασβεστίου  $Ca(OH)_2$ .
- Οργανικοί πολυηλεκτρολύτες (πολυσυνθετικά πολυμερή με μονομερή μονάδα που περιέχει ιοντιζόμενες ομάδες π.χ.  $-NH_2, -COOH$  κτλ.).



Εικόνα 3: Χημική απομάκρυνση φωσφόρου.

### 2.1.2.3 Φυσικοχημικές λειτουργίες αφαίρεσης θρεπτικών από τα αστικά λύματα

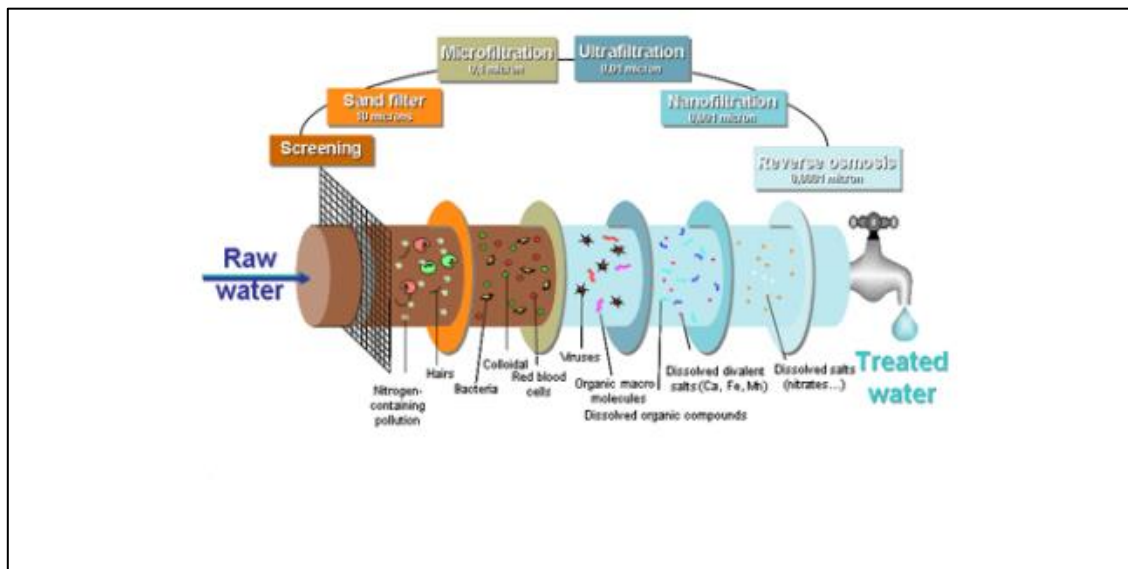
Το φαινόμενο της διήθησης είναι μια από τις πιο γνωστές φυσικοχημικές μεθόδους, η οποία με τη χρήση μεμβρανών διήθησης, αποτελούν ένα πολύ αποτελεσματικό και οικονομικό τρόπο διαχωρισμού των συστατικών που αιωρούνται ή βρίσκονται σε διαλυμένη μορφή. Η μεμβράνη διήθησης θεωρείται ως ένα φυσικό εμπόδιο που επιτρέπει σε ορισμένες μόνο ενώσεις να περάσουν, αναλογία με τις χημικές ή τις φυσικές του ιδιότητες. Οι μεμβράνες αποτελούνται κυρίως από ένα πορώδες υπόστρωμα με μια λεπτή στιβάδα ενός πυκνού στρώματος, στην επιφάνεια του οποίου υλοποιείται ο διαχωρισμός των στοιχείων. Παρακάτω δίνονται κάποιοι από τους πιο συχνούς τύπους και μεθόδους διήθησης που συναντώνται στις ΕΕΛ.

### Μικροδιήθηση (Microfiltration)

Αποτελεί την διαδικασία κατά την οποία αφαιρούνται οι μικροοργανισμοί-βακτήρια και τα σωματίδια τα οποία κυμαίνονται σε μεγέθη 0.025 μm με 10 μm από ρευστά, μέσα από τις μεμβράνες διήθησης. Οι μεμβράνες μικροδιήθησης μπορούν να χρησιμοποιούνται ως προδιήθηση για την συντήρηση των μεμβρανών μικρότερου πορώδους (νανοδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση κτλ) ή για την τελική διήθηση αναλογικά πάντα με το μέγεθος των εκάστοτε διαχωριζόμενων ενώσεων. Επιπλέον, μερικά από το προτερήματα των μικροδιηθήσεων είναι και η ικανότητα απομάκρυνσης λιπαρών ουσιών, μυκήτων και μικροοργανισμών πολύ μικρού μεγέθους.

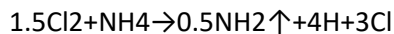
### Αντίστροφη Ώσμωση (Reverse Osmosis)

Ο διαχωρισμός των αλάτων και των μικρού μεγέθους μορίων από διαλύτες χαμηλού μοριακού βάρους και σε σχετικά μεγάλες τιμές πιέσεων, γίνεται διαμέσου της αντίστροφης ώσμωσης. Κύριο χαρακτηριστικό των μεμβρανών της αντίστροφης ώσμωσης είναι η δυνατότητα να παρεμποδίζουν το χλωριούχο νάτριο και στη συνέχεια αυτό να απορρίπτεται από το σύστημα. Όμως, το μείγμα που προέρχεται από την διήθηση με τη συγκεκριμένη μέθοδο, μπορεί να περιέχει επιβλαβής ποσότητες αλάτων τα οποία προέρχονται από την μεμβράνη, γι' αυτό και απαιτείται η περαιτέρω επεξεργασία του. Καταληκτικά, οι απορρίψεις των μεμβρανών από την αντίστροφη ώσμωση για ενώσεις με μικρό μοριακό βάρος, έχουν ως κόστος χαμηλότερες παροχές διηθήματος, κάνοντας επιτακτική την ανάγκη να υπάρχει μια ταυτόχρονη λειτουργία μεμβρανών σε μια μονάδα επεξεργασίας, η οποία και απαιτεί μεγάλες ανάγκες κατανάλωσης ενέργειας.



Εικόνα 4: Διαδικασία απόρριψης διάφορων σωματιδίων κατά την διεργασία της διήθησης.

Στη συνέχεια, μια ακόμα φυσικοχημική διεργασία είναι αυτή της χλωρίωσης των αστικών λυμάτων, όπου το αμμωνιακό άζωτο (NH<sub>3</sub>) αλληλοεπιδρά με τον προστιθέμενο χλώριο (Cl) μετουσιώνοντας το σε αέριο άζωτο. Συγκριτικά με τις υπόλοιπες φυσικοχημικές μεθόδους θεωρείται πολύ εύχρηστη μιας και οι διαδικασίες που λαμβάνουν μέρος είναι σχετικά απλές, αλλά το κόστος διεξαγωγής της χλωρίωσης είναι πολύ μεγάλο λόγω των υπέρογκων ποσοτήτων που χρειάζεται το χλώριο για να αντιδράσει με το αμμωνιακό άζωτο (περίπου 8 γραμμάρια χλωρίου απαιτούνται για να αντιδράσουν με 1 γραμμάριο αμμωνιακού αζώτου). Η αντίδραση του χλωρίου και του αμμωνιακού αζώτου είναι ως εξής:



2.9

Τέλος, αξίζει να γίνει και μια αναφορά στην ιοντοανταλλαγή, όπου τα ιόντα που υπάρχουν σε ένα υδάτινο στρώμα δύναται να πάρουν τη θέση των ιόντων τα οποία παρευρίσκονται σε ένα οποιοδήποτε άλλο ιοντοανταλλακτικό μέσο. Τα αστικά λύματα διαχέονται από μια ειδική στήλη η οποία περιλαμβάνει ιοντοανταλλακτικά μέσα που απαιτούνται για να πραγματοποιηθεί η ιοντοανταλλαγή. Το ιδανικό μέσο για τα αμμωνιακά ιόντα, είναι ένας είδος ζεόλιθου ο οποίος ανήκει στην οικογένεια των αργιλοπυριτικών αλάτων. Τέλος, η ιοντοανταλλαγή επιφέρει ένα αρκετά δυσβάστακτο οικονομικό κόστος, αφού αποτελεί μια πολύπλοκη διαδικασία, λόγω κυρίως του συνδυασμού των απαιτήσεων μέσω της διέλευσης ορισμένων οργανικών στοιχείων. Αυτό μελλοντικά μπορεί να αλλάξει, μιας και είναι μια καινοτόμα μέθοδος η οποία βρίσκει χρήση μόνο σε ορισμένες θερμοκρασίες (αρκετά χαμηλές), πράγμα που καθιστά αδύνατη την νιτροποίηση η οποία δουλεύει με υψηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, με την ανάπτυξη της επιστήμης και της εξεύρεσης νέων τεχνολογικών συστημάτων, αυτό το εμπόδιο μπορεί να αρθεί στο άμεσο μέλλον.

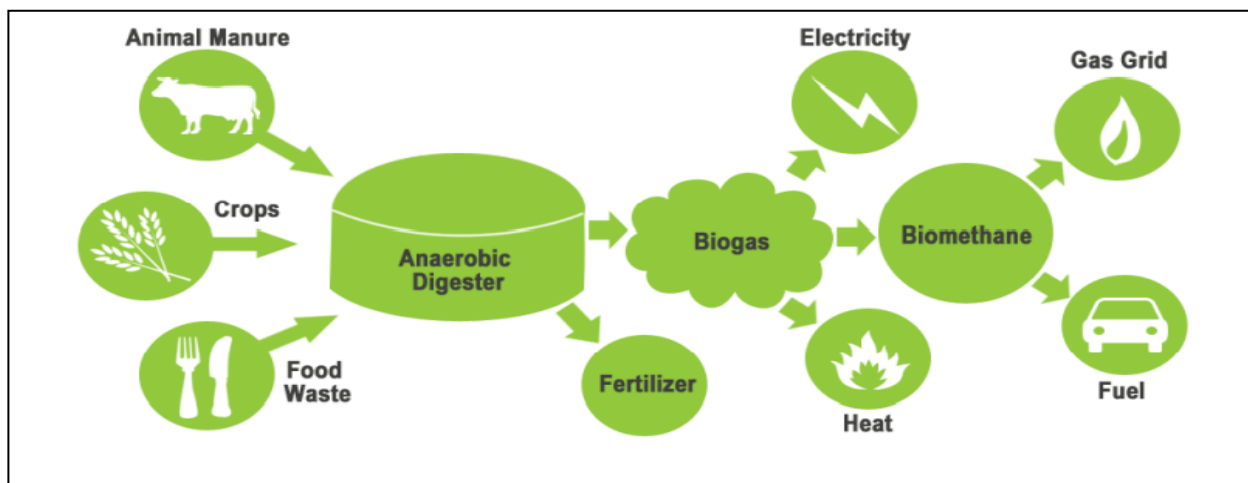
## 2.2 Διεργασίες αναερόβιου μεταβολισμού

### 2.2.1. Εισαγωγή

Ως αναερόβια χώνευση μπορεί να οριστεί η βιολογική διεργασία κατά την οποία, οποιαδήποτε οργανική ουσία σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου, μετατρέπεται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Με βάση την ιστορική αναδρομή, γίνεται αντιληπτό ότι η ύπαρξη αυτών των αερίων ήταν γνωστή από την αρχαιότητα. Ωστόσο, σημείο καμπής θεωρείται η παρατήρηση που είχε κάνει ο Ιταλός φυσικός Alessandro Volta (1776), ο οποίος παρατήρησε ότι σε ορισμένα ιζήματα που προέρχονταν από βαλτώδεις κυρίως περιοχές, παραγόταν ένα εύφλεκτο αέριο, γεγονός που προέτρεψε την επιστημονική κοινότητα να μελετήσει τη βιολογική παραγωγή του μεθανίου. Έτσι, ως επακόλουθο οι μηχανικοί και επιστήμονες ανά το παγκόσμιο, εργάστηκαν πυρετωδώς για να καταφέρουν να κατανοήσουν αυτή την πολύπλοκη διεργασία, με σκοπό να βρουν μια μέθοδο εκμετάλλευσης του μεθανίου που παράγεται κατά την αναερόβια αποδόμηση της οργανικής ύλης (Ahning, 2003).

Γενικότερα, οι αναερόβιες διεργασίες, σκοπεύουν στην σταθεροποίηση των παραγόμενων στερεών. Όμως, η προσφορά της αναερόβιας επεξεργασίας αποτελεί πλέον, μια από τις σημαντικότερες και πιο

παραδοσιακές μεθόδους μετατροπής της βιολογικής ιλύος, η οποία προέρχεται και παράγεται μέσω των διαδικασιών της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των αστικών λυμάτων, επιτρέποντας τη μείωση μεγάλου ποσοστού των οργανικών στερεών και την αδρανοποίηση της ιλύος. Ακόμα, αξιόλογη είναι και η προσφορά τους στην επεξεργασία των αστικών λυμάτων, στερεών απορριμμάτων και της βιομάζας, προσβλέποντας στη δυνατότητα να παραχθεί ενέργεια μέσα από το βιοαέριο που παρασκευάζεται. Εδώ, αξίζει να σημειωθεί ότι εφόσον δεν αποτελεί κριτήριο η ύπαρξη προηγμένης τεχνολογίας για να επιτευχθεί η παραγωγή μεθανίου, ανοίγεται ο δρόμος της εφαρμογής του από χώρες οι οποίες αδυνατούν να επενδύσουν δαπανηρά χρηματικά ποσά για να κτίσουν τις διάφορες υποδομές που υπάρχουν σε μια ΕΕΛ (Πηγή: Αγγελής, 2007).



Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση της αναερόβιας χώνευσης (Πηγή: Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας).

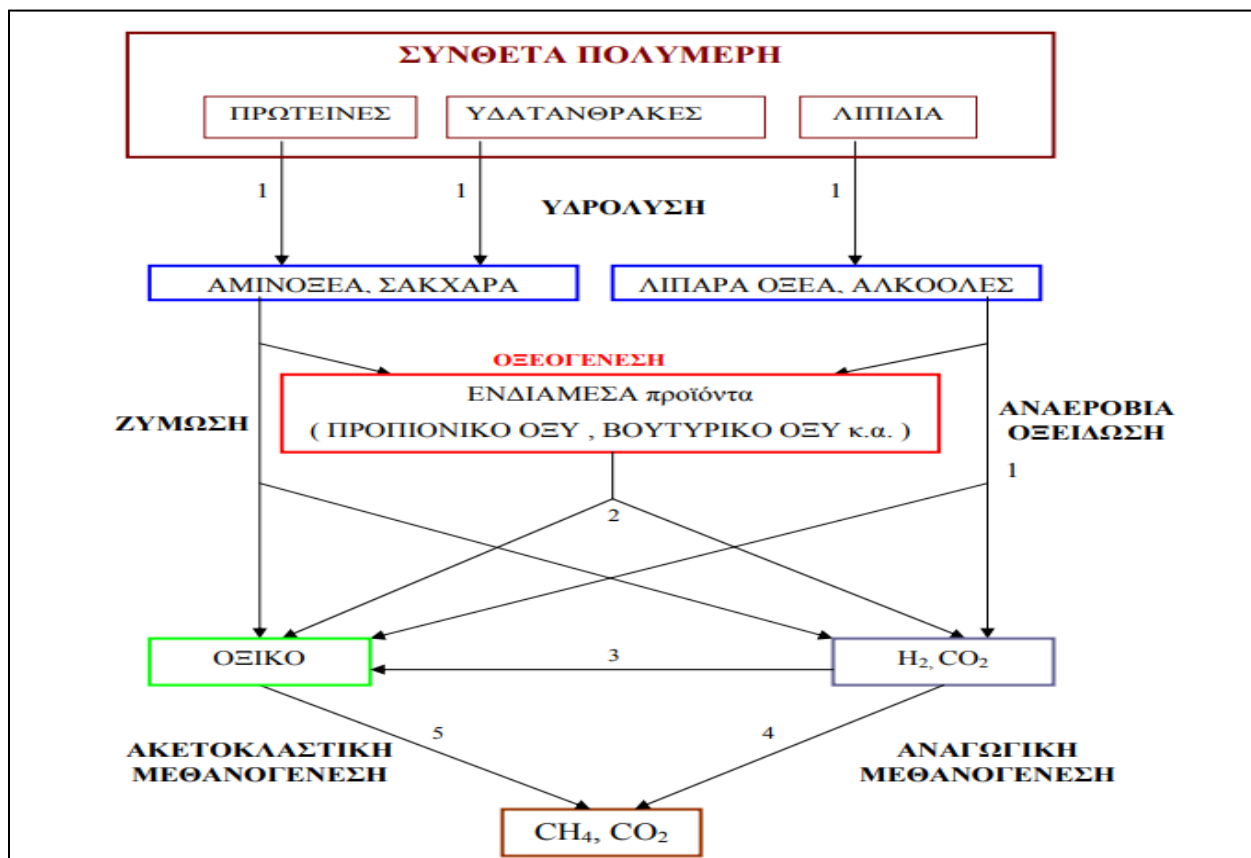
Κατά την διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης πραγματοποιούνται πολύπλοκες αντιδράσεις καταβολισμού του οργανικού φορτίου, υπό αυστηρά αναερόβιες συνθήκες και με οξειδοαναγωγικό δυναμικό μικρότερο από  $-300\text{mV}$ . Η ελάττωση του οργανικού φορτίου κατορθώνεται με την ταυτόχρονη δράση μιας ποικιλομορφίας μικροοργανισμών, μέσω των οποίων εκτελείται η σταδιακή βιοαποικοδόμηση και μετατροπή των οργανικών στερεών με καταληκτικό προϊόν το βιοαέριο, το οποίο χαρακτηρίζεται σαν ένα μείγμα αερίων που αποτελείται κυρίως από διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ).

### 2.2.2. Στάδια

Η αναερόβια πέψη αποτελεί μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων, τα οποία έχουν ταυτόχρονες και οριζόντιες αντιδράσεις. Πιο συγκεκριμένα, μπορούμε να πούμε ότι σε πρωταρχικό στάδιο ένα ετερογενές σύμπλεγμα μικροοργανισμών μετασχηματίζει τα λίπη, τους υδατάνθρακες και τις πρωτεΐνες σε αλυσίδες λιπαρών οξέων. Σε μεταγενέστερο στάδιο, τα τελικά προϊόντα που προέρχονται από το πρώτο στάδιο διαμέσου του μεταβολισμού των μικροοργανισμών, με την βοήθεια των μεθανογόνων βακτηρίων, μεταβάλλονται σε μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ).

Τα κυριότερα και πιο σημαντικά στάδια που εκτελούνται κατά την διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης είναι τα εξής:

- Υδρολυτικό στάδιο αναερόβιας χώνευσης, όπου εκτελείται η υδρόλυση των αιωρούμενων οργανικών σε διαλυτές ενώσεις.
- Οξεογόνο στάδιο αναερόβιας χώνευσης, κατά το οποίο παράγονται πτητικά λιπαρά οξέα (VFAS).
- Οξικογόνο στάδιο αναερόβιας πέψης κατά την διάρκεια του οποίου γίνεται η παραγωγή του οξικού οξέος(CH<sub>3</sub>COOH).
- Μεθανιογόνο στάδιο αναερόβιας χώνευσης, κατά το οποίο παράγονται τα αέρια του διοξειδίου του άνθρακα(CO<sub>2</sub>)και μεθανίου(CH<sub>4</sub>).



Εικόνα 6: Μετατροπή του οργανικού υλικού σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

### 2.2.2.1 Στάδιο 1<sup>ο</sup>: Υδρόλυση

Για την πλειοψηφία των διαδικασιών ζύμωσης, η υδρόλυση αποτελεί το αρχικό στάδιο μέσα από το οποίο το σωματιδιακό υλικό μετατρέπεται σε διαλυτές ενώσεις. Οι διαλυτές αυτές ενώσεις, όταν υποστούν υδρόλυση, μετατρέπονται σε πολύ πιο απλοποιημένα πολυμερή, τα οποία ουσιαστικά συντελούν τη τροφή των μικροοργανισμών που συμμετέχουν στη ζύμωση. Πιο συγκεκριμένα, η



υδρόλυση παρατηρείται παραπάνω στους υδατάνθρακες, τις πρωτεΐνες, τα λιπίδια και τα νουκλεϊκά οξέα προς σάκχαρα, πυριμιδίνες, πουρίνες και λιπαρά οξέα.

Η διάσπαση των χημικών δεσμών που τα ενώνουν επιτυγχάνεται μέσω μεταβολικών ενζύμων που περιέχονται στους μικροοργανισμούς όπως για παράδειγμα οι κυτταρινάσες, αμυλάσες και οι φωσφολιπάσες. Τα ένζυμα είναι πρωτεΐνες μεγάλου μοριακού βάρους. Η δέσμευση του υποστρώματος στο ενεργό κέντρο του ενζύμου και ο σχηματισμός της συμπλόκου ενζύμου του υποστρώματος, αποτελούν τον κατά κύριο τρόπο δράσης τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να υπάρχει ένας περιορισμός της ενέργειας κινητοποίησης της αντίδρασης και παράλληλα να γίνεται πολύ πιο ευνοϊκή η αντίδραση υδρόλυσης της μακρομοριακής ένωσης σε μονομερείς ενώσεις.

Ακολούθως, η κάθε μορφή και είδος μικροοργανισμού, έχει την τάση να παρασκευάζει αναλογικά αλλότροπα είδη ενζύμων, που συσχετίζονται με το γενετικό τους αποτύπωμα. Για αυτό το λόγο, είναι αναγκαία μια ευρύς ποικιλία μικροοργανισμών ώστε να μπορεί να διασφαλίζεται η διαθεσιμότητα των ενζύμων, η παρουσία των οποίων βοηθά στο να υδρολυθεί πλήρως το οργανικό φορτίο. Τα υδρολυτικά ένζυμα χωρίζονται σε εξωένζυμα τα οποία εκλύονται από το κύτταρο προς το εξωκυτταρικό περιβάλλον, με αποτέλεσμα να διασπώνται οι αδιάλυτες μακρομοριακές ενώσεις, και σε εσωένζυμα τα οποία δραστηριοποιούνται ως επί το πλείστον στο εσωτερικό του κυττάρου. Μέσω της διεργασίας της αποσύνθεσης των αδιάλυτων μακροσκοπικών ενώσεων, γίνεται η παραγωγή διαφόρων διαλυτών ουσιών οι οποίες με την σειρά τους διοχετεύονται μέσω της κυτταρικής μεμβράνης στο εσωτερικό του κυττάρου και εν συνέχεια διασπάζονται από τις διαδικασίες των ενσωενζύμων (Πηγή: Shuler and Kargi, 2005).

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι η διάσπαση των πρωτεϊνών και υδατανθράκων προς αμινοξέα και σάκχαρα, αντίστοιχα, πραγματοποιείται σε πολύ υψηλούς και γρήγορους ρυθμούς, σε αντίθεση με την διάσπαση των λιπιδίων η οποία θεωρείται πολύ πιο αργή και χρονοβόρα. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι ο τελικός χρόνος που αποδίδεται για την κατακράτηση των στερεών σε ένα σύστημα επεξεργασίας αποβλήτων σε αναερόβιους αντιδραστήρες θα πρέπει να είναι αρκετός, προκειμένου ολοκληρωθούν όλες οι διαδικασίες που είναι απαραίτητες για να συντελέσει το έργο του το υδρολυτικό στάδιο του αναερόβιου μεταβολισμού.

### **2.2.2.2 Στάδιο 2<sup>ο</sup>: Οξεογένεση**

Είναι το αμέσως επόμενο στάδιο μετά την υδρόλυση, κατά την διάρκεια του οποίου τα διάφορα μονομερή που προέκυψαν ως προϊόν της υδρόλυσης, συναντώνται ως ενώσεις είτε υδρολυμένες είτε οργανικές, βιοαποδομούνται και ακολούθως μετατρέπονται σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFAS), όπως για παράδειγμα οι αλκοόλες, οργανικές αζωτούχες ενώσεις, οργανικά οξέα, αέριο υδρογόνο (H<sub>2</sub>), διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) κτλ. Όσον αφορά τα πτητικά λιπαρά οξέα που αντιμετωπίζονται ως οργανικά, πλαισιώνονται από τυπική ομάδα του καρβοξυλίου (RCOOH) και μια αλειφατική ομάδα. Υπενθυμίζεται ότι αλειφατική ομάδα χαρακτηρίζεται μια οποιαδήποτε οργανική ένωση, κατά την οποία τα άτομα της συνδέονται μεταξύ τους, προκειμένου να σχηματίσουν μια ανοιχτή αλυσίδα και όχι κλειστό δακτύλιο.

Ένα κύριο χαρακτηριστικό των πτητικών λιπαρών οξέων, είναι η ιδιαίτερα υψηλή διάθεση που έχουν να διαφεύγουν, την οποία και εμφανίζουν όταν είναι στην αέρια τους φάση και αυτό οφείλεται στην ύπαρξη

μιας αρκετά μικρής αλυσίδας άνθρακα που διαθέτουν στην αλειφατική ομάδα. Η επιτυχία της συγκεκριμένης διεργασίας έγκειται από την παρουσία μιας μεγάλης ποικιλομορφίας οξεογενών και αναερόβιων βακτηρίων. Μερικές από τις σπουδαιότερες και πιο συνήθης ενώσεις που δημιουργούνται κατά την διάρκεια της οξεογένεσης είναι : το οξικό οξύ, το βουτυρικό οξύ, η βουτανόλη, το μυρμηκικό οξύ, η μεθανόλη, η αιθανόλη, το προπιονικό οξύ, ενώ σε μεταγενέστερα στάδια έχουμε και την εμφάνιση της παραγωγής των αερίων υδρογόνο(H<sub>2</sub>)και διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Τέλος, ένα ποσοστό των οργανικών οξέων, της μεθανόλης, του οξικού οξέος και του μυρμηκικού οξέος, χρησιμοποιούνται ως “θεμέλιο” για τις ενώσεις από τα μεθανογενή βακτήρια.

### 2.2.2.3 Στάδιο 3<sup>ο</sup>: Οξικογένεση

Στην φάση της οξικογένεσης, οι οξικογενετικοί μικροοργανισμοί τείνουν να αποδημήσουν περαιτέρω τα προϊόντα που παρασκευάστηκαν στην οξεογένεση και τα οποία αδυνατούν να μετατραπούν άμεσα σε μεθάνιο, προς μεθανογενικά υποστρώματα όπως H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, οξικό οξύ, φορμικό οξύ, μεθανόλη και μεθυλαμίνες. Ως πρωτεύον πτητικό λιπαρό οξύ θεωρείται το οξικό οξύ, μιας και παράγεται σε μια πολύ μεγαλύτερη κλίμακα συγκριτικά με τα υπόλοιπα οξέα και είναι άμεσα διαθέσιμο για την παραγωγή μεθανίου κατά το στάδιο της οξικογένεσης. Επίσης, είναι αξιοσημείωτο να αναφερθεί το γεγονός ότι η μεθανογένεση και η οξικογένεση, έχουν την ιδιότητα να πραγματοποιούνται ταυτόχρονα ως συμβίωση δυο ξεχωριστών ομάδων μικροοργανισμών.

Παρακάτω παρατίθενται οι πιο ενδεικτικές αντιδράσεις παραγωγής οξικού οξέος:



### 2.2.2.4 Στάδιο 4<sup>ο</sup>: Μεθανογένεση

Χαρακτηρίζεται ως η πιο χρονοβόρα βιοχημική και επομένως ρυθμοκαθοριστική από τις αντιδράσεις διεργασία, μιας και οι μεθανογενετικοί οργανισμοί είναι αυτοί που εκδηλώνουν πολύ αργούς ρυθμούς κινητικής, πάντοτε σε σχέση με άλλους αναερόβιους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στη διεργασία. Είναι το τελικό στάδιο της αναερόβιας χώνευσης, στο οποίο παράγεται το τελικό προϊόν που είναι το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) και υδρογόνο και αυτό επιτυγχάνεται με τη συνδρομή των μεθανογενών μικροοργανισμών. Η παραγωγή του μεθανίου οφείλεται κατά κύριο λόγο στο αέριο υδρογόνο (H<sub>2</sub>), διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και το οξικό οξύ (CH<sub>3</sub>COOH).

Παρακάτω σημειώνονται μερικές από τις σημαντικότερες αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου κατά την περίοδο που λαμβάνει χώρα η μεθανογένεση:

-Διαμέσου των υδρογονοτροφικών μεθανογενών βακτηρίων, τα οποία έχουν ως χρήση του υποστρώματος, το υδρογόνο (H<sub>2</sub>) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>):  $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ .

-Διεργασίες που προέρχονται από τα οξικοτροφικά μεθανογενή βακτήρια, τα οποία χρησιμοποιούν ως βάση του οξικό οξύ (CH<sub>3</sub>COOH):  $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$ .

Παρουσία των μεθανογενών βακτηρίων που λειτουργούν θεωρώντας ως υπόστρωμά τους, ενώσεις όπως για παράδειγμα το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), η μεθανόλη (CH<sub>4</sub>O), μυρμηκικό οξύ (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), καθώς και η μεθιλαμίνη (HCL). Οι εξισώσεις των προαναφερθέντων στοιχείων αποδίδονται ως εξής:

- $4CO + H_2O \rightarrow CH_4 + 3CO_2$  (Χρήση μονοξειδίου του άνθρακα)
- $4CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 2H_2O$  (Με χρήση μεθανόλης)
- $2HCOOH \rightarrow CH_4 + CO_2$  (Με χρήση μυρμηκικού οξέος)

Ο βαθμός στον οποίο οι πιο σύνθετοι οργανισμοί βιοαποδομούνται σε μεθάνιο, είναι άμεσα συνυφασμένος με τη ταχύτητα την οποία οι διαφορετικές οργανικές ενώσεις κατορθώνουν να μεταβληθούν σε πτητικά λιπαρά οξέα κατά το στάδιο της οξογένεσης, αποτελώντας παράλληλα ένα αξιόλογο υπόστρωμα για τις ανάγκες των μεθανογενών βακτηρίων. Μέσα στη περίοδο που διαρκεί η αναερόβια χώνευση, ορίζεται κινητικά το σύνολο των διεργασιών που πραγματοποιούνται στο στάδιο παραγωγής οξικού οξέος. Όμως, το στάδιο της υδρόλυσης παραμένει αναντίρρητα το πιο ουσιώδες για την τροποποίηση των δύσκολων βιοαποδομήσιμων οργανικών ενώσεων.

Ακόμα, υπάρχουν ορισμένες προϋποθέσεις οι οποίες συντελούν στην πιο τελέσφορη λειτουργία της ολικής διεργασίας της αναερόβιας πέψης και στηρίζεται στους παρακάτω παράγοντες:

- Η συμμετοχή πολυσύνθετων κατηγοριών βακτηρίων είναι αλληλένδετες η μια από την άλλη, μιας και το προϊόν της μιας κατηγορίας αποτελεί το υπόστρωμα της άλλης.
- Τα πρώτα τρία στάδια θα πρέπει να ακολουθούν πιστά την εφαρμογή του ίδιου μοτίβου στο ρυθμό βιοαποδόμησης, αφού σε περίπτωση που η υδρόλυση για τον οποιονδήποτε λόγω υπολειτουργεί ή παύσει τελείως, θα σημαίνει ότι τα ενδιάμεσα προϊόντα της βιοαποδόμησης και της παραγωγής μεθανίου (CH<sub>4</sub>) θα περιοριστούν. Αυτό μετρά και για την περίπτωση που εμποδιστεί το στάδιο της μεθανογένεσης, το οποίο θα παρέπεμπε σε απότομη αύξηση των οξέων στο σύστημα και τα οποία θα είχαν την αδυναμία “ανοικοδομηθούν σε μεθάνιο”.

## 2.3 Αναερόβια Επεξεργασία

### 2.3.1. Εισαγωγικά στοιχεία

Η αναερόβια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων έχει διαδοθεί ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, γι' αυτό και έχει ξεκινήσει ήδη με αμειώτους ρυθμούς η δημιουργία εργοστασίων παραγωγής βιοαερίου ανά το παγκόσμιο. Το βιοαέριο που παράγεται όπως έχει προαναφερθεί, μπορεί να συμπιεστεί, με τον ίδιο τρόπο που συμπιέζεται το φυσικό αέριο σε συμπιεσμένο φυσικό αέριο και να χρησιμοποιηθεί για να παράσχει ενέργεια σε μηχανές οχημάτων. Σε αρκετές μονάδες παραγωγής βιοαερίου έχουν παρατηρηθεί

φαινόμενα αφρισμού των υγρών αποβλήτων. Ο αφρός συνήθως κάνει την εμφάνιση του κυρίως στον αναερόβιο αντιδραστήρα ή και σε ορισμένες περιπτώσεις μέσα στην δεξαμενή αποθήκευσης. Αυτό οδηγεί το όλο σύστημα σε αρκετά λειτουργικά προβλήματα, όπως για παράδειγμα ο τερματισμός της λειτουργίας των συσκευών ανάμιξης ή ακόμα και της κατάρρευσης των αντλιών. Αρκετά συχνός είναι και ο σχηματισμός των λεγόμενων νεκρών ζωνών στο αντιδραστήρα, γεγονός που προκαλεί τη μείωση του λειτουργικού όγκου του χωνευτήρα. Ως επακόλουθο αυτού, οι ποσότητες του παραγόμενου βιοαερίου μειώνονται δραματικά, με αλυσιδωτές οικονομικές συνέπειες που προκύπτουν από την αύξηση του κόστους για τον καθαρισμό της εγκατάστασης. Στην εξίσωση προστίθενται και τα περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω της υπερχειλίσης του από τις δεξαμενές.

Επιπρόσθετα, η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης μπορεί να χαρακτηριστεί ανάλογα με τους μικροοργανισμούς που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της. Αρχικά μπορεί να θεωρηθεί ως θερμοφιλή όταν η λάσπη βρίσκεται υπό ζύμωση μέσα σε δεξαμενές σε θερμοκρασία περίπου 55°C, και η ονομασία της βασίζεται στους μικροοργανισμούς που παίρνουν μέρος στην διαδικασία και οι οποίοι λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Κατά δεύτερο, η διαδικασία μπορεί να παρουσιαστεί ως μεσόφιλη, δηλαδή σε θερμοκρασία 36°C.

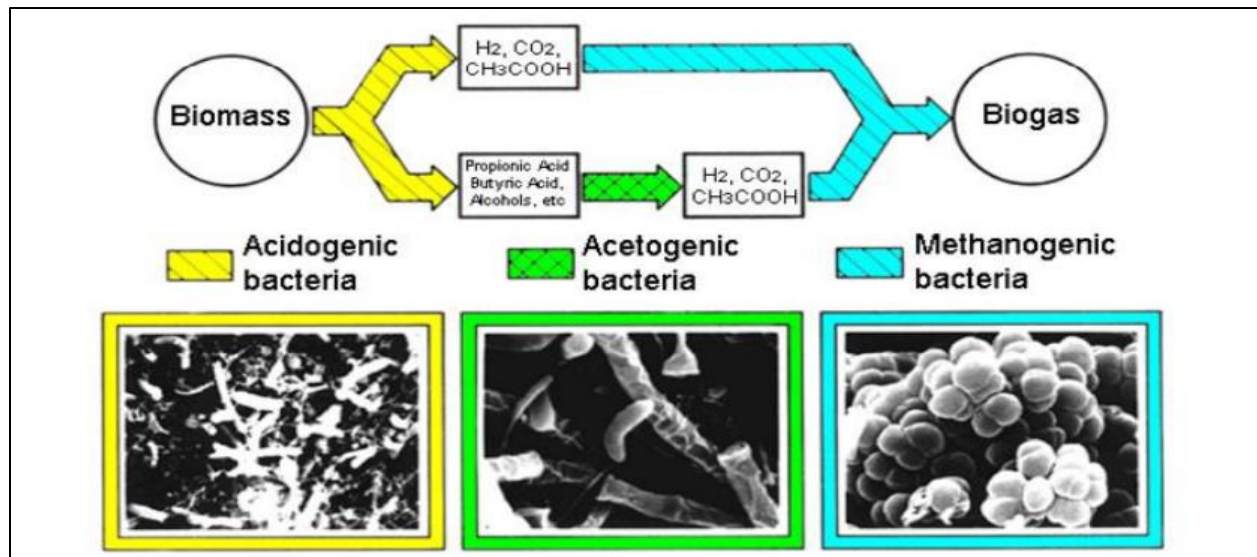
Ακόμα, αξίζει να τονιστεί ότι τα υποπροϊόντα της αναερόβιας επεξεργασίας οργανικών αποβλήτων είναι τρία στον αριθμό. Πρώτον, η λάσπη (χημική ή βιολογική), η οποία χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία για να χρησιμοποιηθεί, δεύτερον το βιοαέριο το οποίο ανάλογα με την ποσότητα του μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε τομείς της πράσινης ενέργειας όπως η παραγωγή ατμού, η θέρμανση και η καύση σε μονάδες CHP. Τέλος, το υγρό κλάσμα που παράγεται από την αφυδάτωση της βιολάσπης, το οποίο χρειάζεται μια επιπλέον επιπλέον επεξεργασία για να μπορεί να διατεθεί πίσω στο περιβάλλον.

Συνοψίζοντας, η αναερόβια χώνευση είναι μια διεργασία ύψιστης σημασίας για τη σταθεροποίηση και την επεξεργασία της ιλύς, αφού επιτυγχάνει ικανοποιητικά ποσοστά μειωμένου οργανικού φορτίου, αλλά και παθογόνων μικροοργανισμών, με πολύ χαμηλότερο λειτουργικό κόστος συγκριτικά με άλλες συμβατικές μεθόδους, αλλά και οφέλη τόσο σε περιβαλλοντικό όσο και σε ενεργειακό επίπεδο. Όμως, η αποτελεσματικότητα ενός αναερόβιου χωνευτή είναι αλληλένδετη από διάφορες παραμέτρους και σύνθετες βιοχημικές διεργασίες, οι οποίες πρέπει με τη σειρά τους να ελεγχθούν και να κατανοηθούν, ώστε να εξασφαλισθεί η βέλτιστη λειτουργία του (Πηγή: Ward et al,2008).

### **2.3.2. Μεταβολισμός των μεθανογενών βακτηρίων**

Η παραγωγή του μεθανίου είναι το σήμα κατατεθέν των μεθανογόνων μικροοργανισμών και συγκαταλέγεται ως το πιο σημαντικό καταβολικό προϊόν τους. Αναφορικά με τα μεθανογόνα βακτήρια, είναι ως επί το πλείστον αναερόβιοι μικροοργανισμοί, που βρίσκονται αποκλειστικά μόνο σε ανοξικές συνθήκες. Προκειμένου να μεταβολιστούν και να αναπτυχθούν, χρησιμοποιούν συγκεκριμένες οργανικές ενώσεις γι' αυτό και η παραγωγή του μεθανίου γίνεται συνήθως είτε μέσω της αναγωγής του διοξειδίου του άνθρακα από το υδρογόνο, είτε μέσω λύσης του οξικού οξέος (οξικολυτική μεθανογένεση). Τέλος, η πλειοψηφία των μεθανογόνων βακτηρίων χρησιμοποιούν την αμμωνία (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

ως απόθεμα αζώτου και για φώσφορο για την εύρυθμη δραστηριότητα τους, ενώ για όλα τα είδη είναι αναγκαία η ιχνοστοιχεία (π.χ. σίδηρος, νικέλιο κτλ), (Πηγή:Gerardi,2003).



Εικόνα 7: Μικροβιολογία αναερόβιας χώνευσης (Πηγή: Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας).

### 2.3.3. Μεταβολισμός των μη μεθανογών βακτηρίων

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης οφείλεται στην αλληλεπίδραση διαφορετικών ομάδων μικροοργανισμών. Κάθε μια από αυτές τις ομάδες, είναι υπεύθυνη για την πραγματοποίηση διαφορετικού μέρους της συνολικής διεργασίας. Αυτό φέρει ως άμεσο αποτέλεσμα, το υλικό το οποίο μπορεί να αποτελεί απόβλητο για μια ομάδα μικροοργανισμών να μπορεί να αποτελέσει υπόστρωμα (τροφή των μικροοργανισμών) για κάποια άλλη ομάδα τους. Επιπρόσθετα, συγκριτικά με την αερόβια χώνευση της οργανικής ύλης (αποδόμηση της οργανικής ύλης παρουσία αέρα και οξυγόνου), ο ρυθμός αύξησης των αναερόβιων μικροοργανισμών είναι σημαντικά μικρότερος από εκείνο των αερόβιων. Κατά συνέπεια, το τελικό παραπροϊόν που προκύπτει από την αναερόβια χώνευση είναι μικρότερο ανά μονάδα βάρους της οργανικής ύλης σε σχέση με την αερόβια.

Ωστόσο, η κύρια κατηγορία των μικροοργανισμών που παρουσιάζονται σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα είναι τα βακτήρια, τα οποία διαφαινόνται στις παρακάτω κατηγορίες σύμφωνα με τον Anderson, 2003:

- -Οξικογόνα βακτήρια που παράγουν υδρογόνο.
- -Οξικογόνα βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο.
- -Βακτήρια ζύμωσης.
- -Μεθανογόνα βακτήρια που ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα.
- -Οξικολυτικά μεθανογόνα βακτήρια.

Τα μη μεθανογενή βακτήρια που έχουν την ευθύνη για την υδρόλυση και τη χώνευση, απαρτίζονται από υποχρεωτικά και προαιρετικά αναερόβια βακτήρια. Τα προαιρετικά αναερόβια βακτήρια προστατεύουν έμμεσα τα αυστηρώς αναερόβια μεθανογόνα, καταναλώνοντας τις πολύ μικρές ποσότητες οξυγόνου

(O<sub>2</sub>) που μπορεί να εισέλθει στην τροφοδοσία. Έτσι, παράγονται τα κορεσμένα λιπαρά οξέα, το υδρογόνο, το διοξείδιο του άνθρακα και η αμμωνία τα οποία αποτελούν τελικά προϊόντα του μη μεθανογόνου πληθυσμού.

Σπυδαίος είναι και ο ρόλος που διακατέχουν οι μικροοργανισμοί οι οποίοι οξειδώνουν τα λιπαρά οξέα (π.χ. το βουτυρικό και το προπιονικό προς οξικός οξύ), που είναι προϊόντα τα οποία αδυνατούν να μεταβολιστούν από τα μεθανογενή βακτήρια. Η πρόοδος των μικροοργανισμών αυτών μέσα στην αναερόβια ανάπτυξη, είναι ιδιαίτερα αργή, γι' αυτό απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής, διαφορετικά μπορεί να παρακωλυστεί η διεργασία της μεθανογένεσης, που θα φέρει ως αρνητική επίδραση τη συγκέντρωση πτητικών λιπαρών οξέων μέσα στο χωνευτή.

Για την ολική διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, ενεργό και σημαντικό ρόλο έχουν ακόμα δύο τύποι μικροοργανισμών οι οποίοι συνυπάρχουν μαζί με τα αναερόβια βακτήρια. Τα βακτήρια που ανάγουν τα θειικά σε υδρόθειο (βακτήρια που μειώνουν τα θειικά), καθώς και το ομοξικογόνα βακτήρια που μετατρέπουν το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και το υδρογόνο (H<sub>2</sub>) σε οξικό (ομοακετογόνα βακτήρια).

## **2.4. Αναερόβια υδρόλυση πρωτοβάθμιας λάσπης**

### **2.4.1. Κινητική της υδρόλυσης**

Μέσα από τις βιβλιογραφικές πηγές των επιστημονικών άρθρων, η διαδικασία της υδρόλυσης περιγράφεται ως το στάδιο κατά το οποίο τα οργανικά πολυμερή στοιχεία υδρολύονται (δηλαδή αποπολυμερίζονται και γίνονται μικρότερα από το αρχικό τους μέγεθος) μέσω εξωκυτταρικών ενζύμων προς τα αντίστοιχα πολυμερή (σάκχαρα, αμινοξέα, λιπίδια), τα οποία μπορούν να προσληφθούν από τους μικροοργανισμούς για περαιτέρω αποδόμηση. Η υδρόλυση αποτελείται κυρίως από 2 βασικά στάδια τα οποία είναι η αποσύνθεση ή αποσταθεροποίηση της δομής του πολυσύνθετου σωματιδιακού υλικού, καθώς και η διάσπαση των οργανικών πολυμερών σε μονομερή κύτταρα με την βοήθεια βιολογικών διεργασιών, τα οποία με τη σειρά τους έχουν την ικανότητα να περνούν από την κυτταρική μεμβράνη (εξωτερική μεμβράνη που περιβάλλει το κύτταρο και το ξεχωρίζει από το περιβάλλον του). Τα σημαντικότερα κύρια πρωτογενή υποστρώματα (γνωστά και ως βιοπολυμερή) που υπόκεινται σε υδρόλυση είναι τα λιπίδια, οι υδατάνθρακες και οι πρωτεΐνες, τα οποία διασπώνται σε αλυσίδες λιπαρών οξέων, μονοσακχαρίτες και γλυκερόλη.

Μια σύντομη περιγραφή της όλης διαδικασίας, είναι ότι μικροοργανισμοί που αδυνατούν να απορροφήσουν τα μη διαλυτά και σωματιδιακά υποστρώματα (είναι αρκετά μεγάλα σε μέγεθος για να μπορέσουν να διέλθουν μέσω της κυτταρικής τους μεμβράνης), αναγκάζονται να παράξουν κάποιου είδους εξωκυτταρικών ενζύμων. Τα ένζυμα αυτά, βοηθούν στο να διαλυθούν οι μεγάλες αυτές αλυσίδες των σωματιδιακών και κολλοειδών στρωμάτων, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικρότερων αλυσίδων που θα διευκολύνουν τους μικροοργανισμούς να τις απορροφήσουν. Τέλος, η ενζυμική υδρόλυση των σωματιδιακών υποστρωμάτων, αλλά και η αποτελεσματικότητα της όλης διαδικασίας, εξαρτώνται από ποικίλους παράγοντες όπως: η αλκαλικότητα (δηλαδή ο δείκτης pH), οι θερμοκρασιακές μεταβολές



(αυξομειώσεις της θερμοκρασίας συνδράμουν στην μείωση ή αύξηση του ρυθμού της υδρόλυσης), τον τύπο του κάθε υποστρώματος κτλ.

Οι ερευνητές Pavlostathis και Giraldo-Gomez σε μελέτη τους την δεκαετία του 90, περιγράφουν την υδρόλυση ενός οργανικού πολυμερούς μέσα από την κινητική πρώτης τάξης, η οποία δεν έχει καμία απολύτως αλληλοσυσχέτιση με τον ρυθμό (είτε θετικά, είτε αρνητικά) της μικροβιακής ανάπτυξης. Η σχέση που περιγράφει την παραπάνω τους σκέψη είναι η εξής:

$$dS/dt = -k_h S \quad 2.12$$

όπου το  $k_h$  αντιπροσωπεύει τη σταθερά της υδρόλυσης και το  $S$  τις συγκεντρώσεις του βιοδιασπώμενου σωματιδιακού υλικού που περιέχεται στο όλο σύστημα.

Σύμφωνα με δεδομένα που αντλούμε από τυπικές ποσότητες των μη διασπάσιμων οργανικών στερεών στα συνήθη αστικά λύματα, ένα ασφαλές ποσοστό τους ανέρχεται στις τάξεις του 10-15% (Πηγή: Ανδρεαδάκης, 2015). Αυτό μας επιτρέπει να υπολογίσουμε έστω κατά προσέγγιση, την υπολειπόμενη τιμή των στοιχείων των λυμάτων, που είναι ουσιαστικά η συγκέντρωση του βιοδιασπώμενου COD μέσω του εξής προσεγγιστικού τύπου:

$$dS/dt = -k_h S \quad S = \text{COD}_{\Sigma\Omega\text{Μεξόδου}} - (0.15 * \text{COD}_{\Sigma\Omega\text{Μεισόδου}}) \quad 2.13$$

Με βάση τον τύπο της συγκέντρωσης προκύπτει ότι η σταθερά της υδρόλυσης ισούται με:

$$k_h = (\text{Q}_{\text{Μεισόδου}} * \text{COD}_{\Sigma\Omega\text{Μεισόδου}} - \text{Q}_{\text{Εξόδου}} * \text{COD}_{\Sigma\Omega\text{Μεισόδου}}) / (V * (\text{COD}_{\Sigma\Omega\text{Μεξόδου}} - 0.15 \text{COD}_{\Sigma\Omega\text{Μεισόδου}})) \quad 2.14$$

Επιπρόσθετα, ένα χαρακτηριστικό του παραπάνω τύπου είναι το γεγονός πως χειρίζεται το διαλυτό COD που παράγεται ως συστατικό το οποίο καταναλώνεται με την μορφή ενός υποστρώματος και καταβολίζει ως επί το πλείστον τους αναερόβιους μικροοργανισμούς. Γι' αυτό με αυτή την παραδοχή, προκύπτει το συμπέρασμα ότι το ολικό COD που τυγχάνει υδρόλυσης, μπορεί να περιγραφεί με βάση τη διαφορά του σωματιδιακού COD που υπεισέρχεται, σε σχέση με το σωματιδιακό COD της εξόδου του συστήματος.

$$k_h = (\text{COD}_{\Sigma\Omega\text{Μεισόδου}} - \text{COD}_{\Sigma\Omega\text{Μεξόδου}}) / \theta_c * (\text{COD}_{\Sigma\Omega\text{Μεξόδου}} - 0.15 \text{COD}_{\Sigma\Omega\text{Μεισόδου}}) \quad 2.15$$

Υπενθυμίζεται ότι το  $\theta_c$  αντιστοιχεί στον υδραυλικό χρόνο παραμονής.

Ακολούθως, ενδιαφέρον είναι και τα δεδομένα τα οποία αναφέρονται στην εξάρτηση που έχει η σταθερά του ρυθμού της υδρόλυσης από τις θερμοκρασιακές εναλλαγές και η οποία είναι εμφανές από την γνωστή σε εξίσωση κατά Arrhenius:

$$K = A * e^{(E_a/RT)} \quad 2.16$$

Όπου :

A: Σταθερά μετατροπής ανά mole

R: Σταθερά των ιδανικών αερίων ( $=8314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

T: Θερμοκρασία σε μονάδες Κέλβιν

Ea: Ενέργεια ενεργοποίησης της υδρόλυσης(kj/mol)

Η σημαντικότερη από τις παραπάνω και η οποία προσομοιάζεται ως 1 mole αντιδρώντων, είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, αφού από αυτήν τροφοδοτούνται τα μόρια προκειμένου να καταφέρουν να αντιδράσουν και να επιφέρουν τα αναμενόμενα προϊόντα. Επίσης, μέσω της αύξησης της θερμοκρασίας οδηγούμαστε στην παράλληλη ανάπτυξη των χημικών αντιδράσεων, αφού η ενέργεια ενεργοποίησης είναι αμιγώς θετική σε όλες τις περιπτώσεις αναερόβιων υδρολύσεων.

#### **2.4.2. Μικροβιολογία της αναερόβιας υδρόλυσης**

Γενικότερα υπάρχουν δύο ομάδες μικροοργανισμών οι οποίες έχουν άμεση επίδραση στην αναερόβια υδρόλυση των αστικών λυμάτων και αυτές είναι: τα υδρολυτικά-οξυγενή βακτήρια και τα οξικογενή με παραγώγους υδρογόνου. Αυτά ανήκουν στη κατηγορία των μη-μεθανογενών, όπου η σύστασή τους περιέχει αναερόβια βακτήρια, αλλά και βακτήρια τα οποία έχουν την τάση να συμπεριφέρονται είτε ως οξέα είτε ως βάσεις. Σύμφωνα με την άποψη που ενστερνίζεται ο Arrhenius, τα σώματα αυτά που έχουν τη τάση να κινούνται μεταξύ βάσης και οξέος, ονομάζονται επαμφοτερίζοντα τα οποία σε ένα υδατικό διάλυμα παρέχουν τόσα κατιόντα υδρογόνου ( $\text{H}^+$ ) όσο και ανιόντα υδροξυλίου ( $\text{OH}^-$ ). Επίσης, επικρατούν και οι απόψεις των Bronsted και Lowry, οι οποίοι ανέπτυξαν τη θεωρία ότι ως επαμφοτερίζουσες ουσίες, θεωρούνται αυτές που συμπεριφέρονται τόσο σαν πρωτονιοδότες (δηλαδή οξέα) όσο και σαν πρωτονιοδέκτες (δηλαδή βάσεις), γι' αυτό και λέγονται αμφιπρωτικές. Κατά την άποψη του Lewis, επαμφοτερίζοντα είναι τα σώματα τα οποία έχουν την ικανότητα να συμπεριφέρονται αμφίδρομα, δηλαδή είτε σαν δέκτες ηλεκτρονίων (οξέα) είτε σαν δότες ηλεκτρονίων (βάσεις). Με βάση τα στοιχεία που υπάρχουν μέχρι στιγμής, οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί επικρατούν κατά κράτος έναντι των επαμφοτερίζοντων, όμως υπάρχει το ενδεχόμενο οι συνθήκες και οι προϋποθέσεις που επικρατούν μέσα στον αναερόβιο αντιδραστήρα, να προκαλέσουν κατακόρυφη αύξηση των μεγεθών τους.

#### **2.4.3. Στοιχεία που επιδρούν καταλυτικά στην αναερόβια υδρόλυση**

##### **2.4.3.1 Θερμοκρασιακές αυξομειώσεις**

Ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών τείνει να διευρύνεται όταν η θερμοκρασία υποστεί μια αύξηση εντός συγκεκριμένων ορίων. Στην περίπτωση που ξεπεραστεί αυτό το όριο, τα βακτήρια που συμβάλλουν στην αναερόβια υδρόλυση αδρανοποιούνται, μιας και οι συνθήκες δεν είναι πλέον ευεργετικές για την ομαλή τους ανάπτυξη. Πιο συγκεκριμένα, όταν κυριαρχούν θερμοκρασίες



περιβάλλοντος, οι ταχύτητες της αναερόβιας υδρόλυσης είναι αρκετά χαμηλές, με αποτέλεσμα η παραγόμενη από τα λύματα ιλύς να μην μπορεί να επεξεργαστεί κατάλληλα, προκειμένου η σύσταση της να περιέχει έναν αποδεκτό αριθμό παθογόνων ουσιών (Πηγή: Ahn and Sreece,2006).

Με τη βοήθεια της μεσόφιλης (35°C) και της θερμοφιλης (55°C) επεξεργασίας, γίνεται δυνατή η βελτίωση του ρυθμού των βιολογικών και χημικών διεργασιών, καθώς και η βελτίωση του δείκτη διαλυτότητας (Πηγή:Zhang et al,2009). Η θερμοφιλη επεξεργασία, είναι υπεύθυνη για τη καταστροφή των οργανικών στερεών, η οποία μετέχει στην απλοποίηση της διαδικασίας διαχωρισμού των στερεών από το υγρό και ταυτόχρονα συμβάλλει στην αναχαίτιση των βλαβερών μικροοργανισμών, αλλά μαζί με αυτά τα προτερήματα αυξάνονται και αισθητά τα λειτουργικά έξοδα της εγκατάστασης. Επιπλέον, οι Ahn και Sreece το 2006, διαπίστωσαν ότι ο ιδανικότερος ρυθμός υδρόλυσης εμφανίζεται σε θερμοφιλες συνθήκες (55°C). Ωστόσο γίνεται παράλληλα μια ελάττωση του ρυθμού ανάπτυξης των οξέων συγκριτικά με τις μεσόφιλες συνθήκες (35°) και τις θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Επίσης, να σημειωθεί ότι οι πρώτοι που έβγαλαν συμπεράσματα σχετικά με τη καταλληλότερη θερμοκρασία για την αναερόβια υδρόλυση, έτσι ώστε να έχουν το καλύτερο ποσοστό επιτυχίας, ήταν οι ερευνητές Ferguson και Eastman το έτος 1981, κλειδώνοντας στη θερμοκρασία των 37°C.

Σχετικά με τα τις συγκεντρώσεις των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAS), οι Elefsiniotis και Majaraj (2001), υπέδειξαν ότι για να μειωθούν οι ποσότητες τους κατά 60% και 80%, θα πρέπει να συμβεί μια μείωση της θερμοκρασίας των 25°C σε 16°C και 8°C αντιστοίχως. Στη διάρκεια της ίδιας πειραματικής άσκησης παρατηρήθηκαν διάφορα ενδιαφέροντα στοιχεία:

- Με τη θερμοκρασιακή αύξηση από τους 10°C στους 20°C, μειώθηκε η ποσότητα του οξικού οξέος (CH<sub>3</sub>COOH) που βρίσκεται μέσα στα πτητικά λιπαρά οξέα.
- Για θερμοκρασίες μεταξύ 20°C και 24°C δεν παρατηρήθηκε καμία απολύτως αλλαγή.
- Ο διαλυτός άνθρακας παράγεται σε ικανοποιητικά επίπεδα, σε θερμοκρασία κοντά στους 25°C.

#### 2.4.3.2 Επίδραση λόγω της σύστασης της ιλύος

Καταλυτικός παράγοντας για τις φάσεις της αναερόβιας υδρόλυσης και της παραγωγής οξέων, συνιστάται η περισυλλογή των πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids, VSS), ως δείκτης του βιοδιασπώμενου υποστρώματος. Το γεγονός ότι παρατηρείται μεγάλη παραγωγή VFAS σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις πτητικών στερεών, υποδεικνύει ότι ο ρυθμός της ανάπτυξης οξέων και αναερόβιας υδρόλυσης είναι ανάλογος με το αρχικό διαθέσιμο υπόστρωμα (Πηγή:Cokgor et al,2009). Σε σύγκλιση αποτελεσμάτων αναφέρονται και οι έρευνες που διενήργησαν οι Ferguson και Eastman (1981), μέσα από τις οποίες καταλήγουν σε ένα γενικό συμπέρασμα ότι οι τελικές τιμές του διαλύματος που έχει υποστεί υδρόλυση, μετασχηματίζεται ομοιόμορφα με την αρχική συγκέντρωση COD, γι' αυτό και υπάρχει αλληλεξάρτηση της ταχύτητας υδρόλυσης και του COD της τροφής.

Επιπρόσθετα, οι εποχιακές αλλαγές δείχνουν να μην επιδρούν σε ότι έχει να κάνει με τον βαθμό απόδοσης της αναερόβιας υδρόλυσης (Πηγή:Rybicki,2014). Άξιο αναφοράς είναι και η παρατήρηση που

έγινε από τους Aih και Sreece (2006), ότι σε περιόδους που παρατηρείται βροχόπτωση η υδρόλυση έχει φθίνουσα πορεία, λόγω της ελαχιστοποίησης των πτητικών στερεών της εισερχόμενης ιλύος.

Αναφορικά με το τύπο της ιλύος, όταν αυτή προέρχεται από την πρωτοβάθμια επεξεργασία αποτελείται κυρίως από πρωτεΐνες, λιπίδια και υδατάνθρακες που είναι ενώσεις που μπορούν να διασπαστούν με περισσότερη ευκολία σε σχέση με τη βιομάζα που αποτελεί στοιχείο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας και αποδομείται με περισσή δυσκολία από τα βακτήρια. Έτσι, η πρωτοβάθμια ιλύς, έχει χαρακτηριστεί δικαίως ως η καταλληλότερη επιλογή για να επιτευχθεί η μεγαλύτερη παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων (Πηγή: Ucisik και Henze,2008).

### 2.4.3.3 Αλκαλικότητα

Η δραστηριότητα των ενζύμων, μπορεί να αναχαιτιστεί μέσα από την επίδραση του pH και το οποίο μπορεί να προσδιορίζει την ένταση με την οποία θα εκτελούνται οι διεργασίες τους. Για τιμές pH μεγαλύτερες του 5, τα μεθανογόνα βακτήρια έχουν ικανοποιητικό βαθμό απόδοσης, ενώ για τιμές pH μεγαλύτερες του 6.2 η ενζυματική δραστηριότητα των μικροοργανισμών παίρνει την μεγαλύτερη της τιμή (Πηγή:Gerardi,2003). Οι Eastman και Ferguson (1981) ανακάλυψαν ότι οι δυνατότητες της διαδικασία της μεθανογένεσης φθίνουν για τιμές pH μικρότερες του 6.8. Έτσι, γίνεται αντιληπτό ότι μέσω της ρύθμισης του pH στα προτεινόμενα από τις μελέτες επίπεδα, μπορεί να γίνει εφικτή η μείωση της παραγωγής μεθανογόνων ενώσεων και πτητικών λιπαρών οξέων, ενθαρρύνοντας με τον τρόπο αυτό τη δημιουργία εύκολα βιοδιασπώμενου οργανικού άνθρακα για να απομακρυνθούν τα θρεπτικά στοιχεία. Ακόμα, ρυθμίζοντας το pH οι αποδόσεις που είναι συνυφασμένες με την παραγωγή διαλυτού COD αυξάνονται κατακόρυφα (Πηγή:Canziani et al,1995). Ακολούθως, οι Chen et al (2007) συμπέραναν ότι η αποτελεσματικότητα της υδρόλυσης και της οξεογένεσης της ενεργού λάσπης συνδέεται άμεσα από τη δράση του pH. Για όξινες συνθήκες (pH=4-5), αλλά και σε αλκαλικές (pH=9-11), οι συγκεντρώσεις διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), εμφάνισαν καλύτερα αποτελέσματα στην παρουσία της δευτεροβάθμιας λάσπης. Όμως, το διαλυτό COD που συγκεντρώνεται με καθεστώς αλκαλικών συνθηκών, παρουσίασε συγκεντρώσεις πολύ μεγαλύτερες αναλογικά με αυτές που προέκυψαν από διάφορες δοκιμές των τιμών του pH. Τα σημαντικότερα συστατικά του διαλυτού COD είναι οι υδατάνθρακες και οι διαλυτές πρωτεΐνες, οι συγκεντρώσεις των οποίων είναι πολύ υψηλές σε αλκαλικό περιβάλλον. Περισσότερες έρευνες υπέδειξαν ότι κατά τη διάρκεια των φάσεων της υδρόλυσης και της οξεογένεσης της ιλύος, η ανάπτυξη των πτητικών λιπαρών οξέων επηρεάζεται εξίσου από τις μεταβολές του pH. Πιο συγκεκριμένα, η προσαύξηση του pH σε αλκαλικές τιμές 8-11, αυξάνουν γραμμικά την παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων. Επίσης, από τους ίδιους επιστήμονες διατυπώθηκε ότι το οξικό οξύ, προπιονικό και ισοβαλερικό οξύ ήταν τα σημαντικότερα παραγόμενα VFAS για όλες τις τιμές του pH που λήφθηκαν υπόψη. Το δίδυμο Aih και Sreece (2006) επικέντρωσαν τα πειράματα τους στην επήρεια του pH που συμπεριφέρεται ως ουδέτερο ή αλκαλικό (δηλαδή τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 7-11), σε συνθήκες μεσόφιλες ή θερμόφιλες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε αλκαλικό περιβάλλον παρατηρήθηκε αύξηση της διαλυτότητας της οργανικής ένωσης στην πρωτοβάθμια λάσπη. Αυτό οφείλεται στην αλληλεπίδραση των αλκαλικών στοιχείων, όπου οι υδατάνθρακες και οι πρωτεΐνες υδρολύονται από τα οξέα, αλλά και στο γεγονός ότι οι αρνητικά φορτισμένες ενώσεις ανακόπτονται με

αποτέλεσμα ο βαθμός απόδοσης της υδρόλυσης να μεγαλώνει (Πηγή:Chen et al,2007). Όταν οι αλκαλικές συνθήκες επικρατούν, η ενζυματική δραστηριότητα της υδρόλυσης έχει την δυνατότητα να αναστέλλεται και η διαλυτοποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί από μη βιολογικές διεργασίες π.χ. φυσικοχημικές μεθόδους (Ahn και Sreece; Cokgor et al,2009).

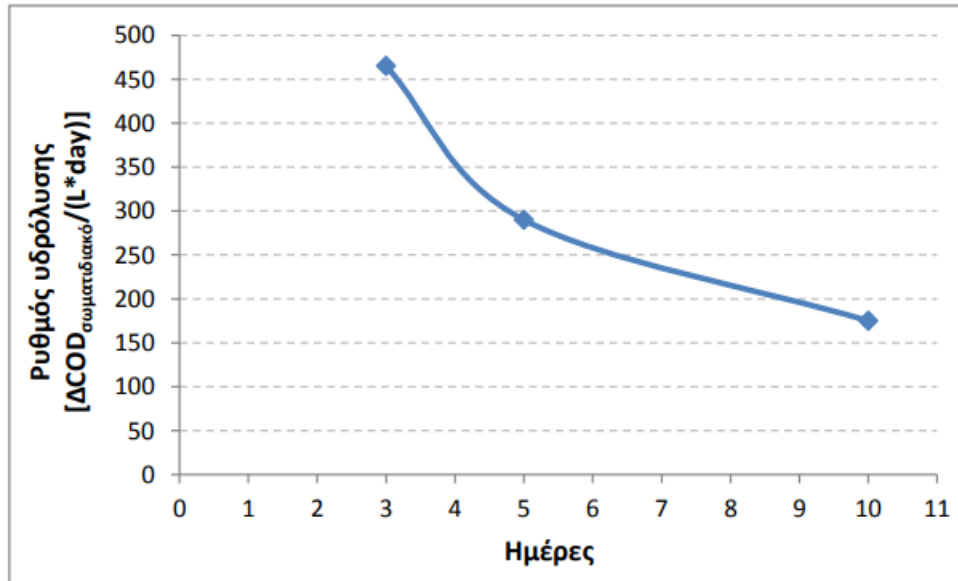
Τέλος, οι Cokgor et al. (2009) παρουσίασαν τη διατύπωση ότι ρυθμίζοντας το pH υπάρχει το ενδεχόμενο να επηρεαστεί με αρνητικό πρόσημο η οξεογένεση, είτε λόγω της ελάττωσης της ταχύτητας της διεργασίας, είτε λόγω της μείωσης της παραγωγής των οξέων. Όταν το pH φτάσει την τιμή 7.5, η ποσότητα του διαλυτού COD αυξάνεται περίπου 26%, ποσοστό που δείχνει περίτρανα τη θετική έκβαση στη διεργασία της αναερόβιας υδρόλυσης, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι βελτιώνεται παράλληλα και η απόδοση στη φάση της οξεογένεσης. Καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι με τη μείωση της αλκαλικότητας σε τιμές ανάμεσα στο 5.5-6, έχει ως συνεπακόλουθο τη μείωση της αποδοτικότητας της υδρόλυσης.

#### **2.4.3.4 Υδραυλικός χρόνος παραμονής (Θc)**

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής των στερεών είναι μια παράμετρος η οποία έχει μεγάλη επίδραση στην αναερόβια ζύμωση, επειδή αυτός είναι υπεύθυνος για το τύπο και το ρυθμό των διεργασιών (Πηγή: Miron et al,1999). Αναφορικά με τον τρόπο που επηρεάζει ο χρόνος παραμονής στερεών την αναερόβια υδρόλυση, η βιβλιογραφία παρουσιάζει ποικίλες θεωρήσεις και απόψεις. Ξεκινώντας από τους Oldham και Elefsiniotis (1994), οι οποίοι κάνουν αναφορά στο μέγιστο ρυθμό που παράγονται τα VFAS, τα οποία διαφαίνεται ότι απαιτούν χρόνους παραμονής στερεών μεταξύ 15 και 20 ημερών και υδραυλικό χρόνο παραμονής τις 12 ώρες. Απεναντίας, οι Ahn και Sreece (2006) προτείνουν ως καταλληλότερο υδραυλικό χρόνο παραμονής τις 5 ημέρες, μιας και η παραγωγή του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου κυμαίνεται σε τιμές 78-84%. Υπενθυμίζεται ότι ο συνολικός χρόνος παραμονής, έχει άμεση εξάρτηση και από τις θερμοκρασιακές μεταβολές καθώς και τη συγκέντρωση της λύσης που εκρέει στην εγκατάσταση (Hey,2013).

Παράλληλα, η αναερόβια υδρόλυση έχει εφαρμογή και στην καθίζηση, εφαρμόζοντας ένα μεγάλο χρόνο παραμονής και κατά συνέπεια την επηρεάζει αρνητικά, σε αντίθεση με υδραυλικούς χρόνους του μεγέθους 8 ημερών κατά τη διάρκεια των οποίων η παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων (VFAS) αυξάνεται κατακόρυφα (Πηγή:Bouzas et al,2007). Οι Mahmoud et al (2004), ερμήνευσαν ότι ένα υπολογίσιμο ποσοστό από τις υδρολύμενες πρωτεΐνες, των υδατανθράκων και των λιπιδίων γίνεται κατά τη διάρκεια των πρώτων 10 και 15 ημερών για θερμοκρασίες 35°C και 25°C αντίστοιχα. Αντίθετη άποψη είχαν οι Ji et al (2010) οι οποίοι διαπίστωσαν ότι ο ιδανικός χρόνος παραμονής που εγγυάται τη καλύτερη διαλυτοποίηση των πρωτεϊνών και των υδατανθράκων είναι το διάστημα των 6 ημερών. Έπειτα, οι Gomes et al (2002) ερεύνησαν τον ρυθμό με τον οποίο παράγεται το διαλυτό COD, ο οποίος όπως διαφάνηκε ήταν εμφανέστερα υψηλότερος τις 5 πρώτες ημέρες του πειράματος, ενώ η φθίνουσα πορεία του διαφάνηκε για μεγαλύτερους χρόνους παραμονής. Οι Moser-Engeler et al (1998) φαίνεται να συμφωνούν με τα τελευταία αποτελέσματα, αφού κατά τις πρώτες ημέρες ζύμωσης έγινε παραγωγή του 17% του συνολικού COD, ενώ τις υπόλοιπες ημέρες και μέχρι την 5<sup>η</sup> ημέρα δεν σημειώθηκε αξιόλογη μεταβολή του COD, μιας και αυτό αυξήθηκε μόλις 5%.

Οι Ristow et al (2005) κατάφεραν μέσα από πειραματικές διαδικασίες να δείξουν την επίδραση που έχει η αύξηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής στο ρυθμό της αναερόβιας υδρόλυσης.



**Διάγραμμα 1:** Σχέση ρυθμού υδρόλυσης και υδραυλικού χρόνου παραμονής έτσι όπως διατυπώθηκε από τα πειράματα των Ristow et al. (2005).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μοντέλο Αναερόβιας Χώνευσης ADM1

### 3.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Στόχος αυτής της εργασίας ήταν η εφαρμογή και αξιολόγηση ενός μαθηματικού μοντέλου, το οποίο προσομοιώνει τις αναερόβιες διεργασίες της αναερόβιας υδρόλυσης και της παραγωγής οξέων. Για την περιγραφή των διαδικασιών που εμπλέκονται, έγινε η χρήση του μοντέλου της αναερόβιας χώνευσης ADM1. Η εφαρμογή του ADM1 είναι σχετικά εύκολη, αλλά η εκτίμηση των συγκεντρώσεων των συστατικών του, οι στοιχειομετρικοί συντελεστές και η κινητική των παραμέτρων, παραμένει ένα πρόβλημα το οποίο χρήζει αντιμετώπισης.

Ακολουθως, ο υψηλός ρυθμός οργανικής φόρτισης και η χαμηλή παραγωγή ιλύος είναι μεταξύ των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν οι αναερόβιες διεργασίες σε σχέση με τις λειτουργίες της βιολογικής μονάδας. Όμως το ένα χαρακτηριστικό που αναδεικνύεται ως κύριος μοχλός για την αυξημένη εφαρμογή αναερόβιων διεργασιών είναι η παραγωγή ενέργειας. Η τεχνολογία αυτή, δεν έχει μόνο θετική καθαρή παραγωγή ενέργειας, αλλά το παραγόμενο βιοαέριο μπορεί επίσης να αντικαταστήσει τις πηγές ορυκτών καυσίμων και επομένως να έχει μια θετική επίδραση στη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου. Αυτό θα εξασφαλίσει τη συνεχιζόμενη, και πιθανώς δραστικά αυξημένη, δημοτικότητα των διαδικασιών αναερόβιας χώνευσης για την επεξεργασία των απορριμμάτων στο μέλλον.

Η ανάγκη ύπαρξης για ένα γενικό μοντέλο, έγκειται στο γεγονός ότι αναμένονται αρκετά οφέλη από την παραγωγή αυτού του πρώτου γενικευμένου μοντέλου αναερόβιας χώνευσης όπως:

- Η αυξημένη εφαρμογή μοντέλου για σχεδιασμό, λειτουργία και βελτιστοποίηση εγκαταστάσεων πλήρους κλίμακας.
- Περαιτέρω εργασίες ανάπτυξης για τη βελτιστοποίηση και τον έλεγχο της διαδικασίας, με στόχο την άμεση εφαρμογή σε εγκαταστάσεις πλήρους κλίμακας.
- Υποβοήθηση της μεταφοράς τεχνολογίας από την έρευνα στη βιομηχανία.
- Κοινή βάση για περαιτέρω ανάπτυξη μοντέλων και μελέτες επικύρωσης για να γίνουν τα αποτελέσματα πιο συγκρίσιμα και συμβατά.

Πολλά από τα παραπάνω σημεία σχετίζονται με πρακτικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Πράγματι, αυτός είναι ένας από τους τομείς όπου μπορούν να αποκομιστούν τα περισσότερα κέρδη από την εφαρμογή ενός γενικού μοντέλου διαδικασίας. Ενώ πολλά διαφορετικά αναερόβια μοντέλα έχουν επινοηθεί με τα χρόνια (και αποτελούν τη βάση του ADM1), η χρήση τους από μηχανικούς, παρόχους τεχνολογίας διεργασιών και χειριστές, ήταν πολύ περιορισμένη. Κάποιοι από τους περιοριστικούς παράγοντες, ήταν πιθανότατα η μεγάλη ποικιλία των διαθέσιμων μοντέλων και συχνά η πολύ συγκεκριμένη φύση τους.

Το μοντέλο που παρουσιάζεται σε αυτήν την εργασία προσπαθεί να είναι όσο το δυνατόν ευρύτερα εφαρμόσιμο για αναερόβιες διεργασίες και επομένως φυσικά δεν θα είναι τόσο ακριβές όσο ορισμένα συγκεκριμένα μοντέλα που αναπτύχθηκαν για ορισμένες εφαρμογές. Επίσης, έχει περιοριστεί στις κύριες σχετικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα, προκειμένου να γίνει πιο απλό και εφαρμόσιμο. Αυτό σημαίνει και πάλι ότι πολλές γνωστές και μερικές φορές σχετικές πτυχές δεν έχουν συμπεριληφθεί σε αυτήν την πρώτη έκδοση του μοντέλου. Ορισμένες από αυτές τις πτυχές επισημαίνονται σε αυτήν την

έκθεση υπό τη μορφή ένθετων σε πλαίσιο, τα οποία συζητούν εν συντομία τη φύση εξαιρούμενων διαδικασιών και προτείνουν εννοιολογικές προσεγγίσεις για την επέκταση του ADM1.

Συνοπτικά, το μοντέλο ADM1 συμβάλλει στην επίτευξη ευρείας χρήσης του όγκου γνώσεων σε αναερόβιες διεργασίες που διατίθενται από ερευνητικές μελέτες και επιχειρησιακή εμπειρία. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η υποστήριξη της αυξανόμενης εφαρμογής της αναερόβιας τεχνολογίας ως μια από τις πιο βιώσιμες επιλογές επεξεργασίας απορριμμάτων στο μέλλον και ως βιώσιμη εναλλακτική λύση σε άλλες διαδικασίες παραγωγής ενέργειας.

## **3.2 Διεπαφή Μοντέλου ASM1/ADM1**

### **3.2.1. Γενικά στοιχεία**

Η μαθηματική μοντελοποίηση έχει αποδειχθεί πολύ χρήσιμη στο σχεδιασμό, τη λειτουργία και τη διαδικασία βελτιστοποίησης. Μια πρόσφατη τάση στη μοντελοποίηση WWTP είναι η συμπερίληψη των προσομοιώσεων των διαφορετικών υποομάδων στα μοντέλα επιπέδου εγκατάστασης και αναγωγής τους σε πιο ολοκληρωμένες προσομοιώσεις. Ένα παράδειγμα ενός τυπικού μοντέλου σε επίπεδο εγκατάστασης είναι η σύζευξη μιας άναντη μονάδας ενεργοποιημένης ιλύος σε αναερόβιο χωνευτήρα για χώνεψη της λάσπης. Μια από τις βασικές προκλήσεις κατά τη σύζευξη αυτών των διαδικασιών ήταν ο ορισμός μιας διεπαφής μεταξύ του μοντέλου ενεργοποιημένης ιλύος (ASM1) και του αναερόβιου μοντέλου χώνεψης (ADM1).

Ο συνδυασμός των διαφορετικών μοντέλων παίρνει το προσωνύμιο μια πολυσύνθετης και ευαίσθητης διαδικασίας, κατά την διάρκεια της οποίας είναι σημαντικό στις μετατροπές των μονάδων να μη σημειώνονται λάθη, μιας και τα δυο μοντέλα κλασματοποιούν τα οργανικά και μη περιεχόμενα σε άλλα προβλεπόμενα κλάσματα. Επίσης, τα δυο μοντέλα με τα ισοζύγια τους επιβάλλεται να μπορούν να ισορροπούν μεταξύ τους, με ιδιαίτερη έμφαση στο άζωτο (N), γιατί στις αναερόβιες διεργασίες δεν πραγματοποιείται επιπλέον απομάκρυνση του μετά από τη χώνευση. Τέλος, η διεπαφή των δυο μοντέλων κλίνει περισσότερο προς το να αναδεικνύει τη χώνευση και υδρόλυση της ενεργού ιλύος.

Για να επιτευχθεί η ένωση των δυο μοντέλων, είναι απαραίτητη η παρουσία του ισοζυγίου μάζας των παραμέτρων που διέπουν το κάθε μοντέλο αντιστοίχως. Πιο ειδικά, επιβάλλεται η συντήρηση του ισοζυγίου μάζας COD και των διάφορων παραμέτρων του ADM1 με αυτά του υπόλοιπου μοντέλου, πριν την διεργασία της χώνευσης, όσο και αυτό του αζώτου, σε όρους ολικού αζώτου τύπου Kejdahl, καθώς και άλλων στοιχείων τα οποία δεν λαμβάνουν μέρος στην αναερόβια χώνευση.

### **3.2.2. Στοιχεία μοντέλου με τις μονάδες μέτρησης τους**

Τα σωστά αποτελέσματα καθώς και η εγκυρότητα τους είναι πολύ σημαντικά για τις προσομοιώσεις που ακολουθούν, όσο και για το μοντέλο διεπιφάνειας. Γι' αυτό είναι πολύ σημαντικό να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή και έλεγχος κυρίως στις μονάδες μέτρησης. Παρακάτω, παρατίθενται τα βασικά στοιχεία που απαρτίζουν τα μοντέλα, συμπεριλαμβανόμενου των μονάδων μέτρησης τους, έτσι όπως έχει καθοριστεί από την IWA.

**Πίνακας 4:** Μονάδες και παράμετροι του μοντέλου ASM1.

<b>ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΚΑΙ ΜΟΝΑΔΕΣ ASM1</b>	
Si	Διαλυτό αδρανές (g COD/m <sup>3</sup> )
Ss	Διαλυτό εύκολα βιοδιασπάσιμο (g COD/m <sup>3</sup> )
So	Οξυγόνο (g COD/m <sup>3</sup> )
Sno	Νιτρώδη και νιτρικά (g N/m <sup>3</sup> )
Snh	Αμμωνιακό άζωτο(g N/m <sup>3</sup> )
Snd	Διαλυτό βιοδιασπάσιμο οργανικό άζωτο (g N/m <sup>3</sup> )
Salk	Αλκαλικότητα (mol L <sup>-1</sup> )
Xi	Σωματιδιακό αδρανές (g COD/m <sup>3</sup> )
Xs	Σωματιδιακό αργά βιοδιασπάσιμο (g COD/m <sup>3</sup> )
Xbh	Ενεργή ετεροτροφική βιομάζα (g COD/m <sup>3</sup> )
Xba	Ενεργή αυτοτροφική βιομάζα (g COD/m <sup>3</sup> )
Xp	Σωματιδιακά προϊόντα από φθορά βιομάζας (g COD/m <sup>3</sup> )
Xnd	Σωματιδιακό βιοδιασπάσιμο οργανικό άζωτο (g N/m <sup>3</sup> )

**Πίνακας 5:** Μονάδες και παραμέτροι του μοντέλου ADM1.

<b>ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΚΑΙ ΜΟΝΑΔΕΣ ADM1</b>	
Si	Διαλυτά αδρανή (kgCOD/m <sup>3</sup> )
Ssu	Μονοσακχαρίτες (kgCOD/m <sup>3</sup> )
Saa	Αμινοξέα (kgCOD/m <sup>3</sup> )
Sfa	Long chain fatty acids (LCFA) (kgCOD/m <sup>3</sup> )
Sva	Βαλερικό οξύ (kgCOD/m <sup>3</sup> )
Sbu	Βουτυρικό οξύ (kgCOD/m <sup>3</sup> )
Spro	Προπιονικό οξύ (kgCOD/m <sup>3</sup> )
Sac	Οξικό οξύ (kgCOD/m <sup>3</sup> )
Sh2	Αέριο υδρογόνο (kgCOD/m <sup>3</sup> )
Sch4	Αέριο μεθάνιο (kgCOD/m <sup>3</sup> )
Xi	Σωματιδιακά αδρανή (kgCOD/m <sup>3</sup> )
Xc	Σύνθετα υλικά (kgCOD/m <sup>3</sup> )
Xch	Υδρογονάνθρακες (kgCOD/m <sup>3</sup> )
Xpr	Πρωτεΐνες (kgCOD/m <sup>3</sup> )
Xli	Λιπίδια (kgCOD/m <sup>3</sup> )
Xsu	Αποικοδομητές σακχάρων ((kgCOD/m <sup>3</sup> )
Xaa	Αποικοδομητές αμινοξέων ((kgCOD/m <sup>3</sup> )
Xfa	Αποικοδομητές LCFA ((kgCOD/m <sup>3</sup> )
Xc4	Αποικοδομητές βαλερικού και βουτυρικού οξέος ((kgCOD/m <sup>3</sup> )
Xpro	Αποικοδομητές προπιονικού οξέος ((kgCOD/m <sup>3</sup> )
Xac	Αποικοδομητές οξικού οξέος ((kgCOD/m <sup>3</sup> )
Xh2	Αποικοδομητές υδρογόνου (kgCOD/m <sup>3</sup> )
Sin	Ανόργανο άζωτο kmoleN/m <sup>3</sup> )
Sic	Ανόργανος άνθρακας (kmole/m <sup>3</sup> )
San	Ανιόντα (kmole/m <sup>3</sup> )
Scat	Κατιόντα (kmole/m <sup>3</sup> )

### 3.2.3 Υπολογισμός του COD και TKN

#### ASM1:

$$\text{COD}_s = \text{S}_i + \text{S}_s \quad 3.1$$

$$\text{COD}_p = \text{X}_i + \text{X}_s + \text{X}_{bh} + \text{X}_{ba} + \text{X}_p \quad 3.2$$

$$\mu(\text{S}_1, \text{S}_2) = (\mu_m \cdot \text{S}_1 \cdot \text{S}_2) / (\text{K}_\text{S1} + \text{S}_1) \cdot (\text{K}_\text{S2} + \text{S}_2) \quad 3.3$$

$$\text{TKN} = \text{S}_{nh} + \text{S}_{nd} + \text{X}_{nd} + \text{ix}_b \cdot (\text{X}_{bh} + \text{X}_{ba}) + \text{ix}_e \cdot (\text{X}_i + \text{X}_p) \quad 3.4$$

#### ADM1:

$$\text{COD}_s = \text{S}_i + \text{S}_{su} + \text{S}_{aa} + \text{S}_{fa} + \text{S}_{va} + \text{S}_{bu} + \text{S}_{pro} + \text{S}_{ac} + \text{S}_{h2} + \text{S}_{ch4} \quad 3.5$$

$$\text{COD}_p = \text{X}_i + \text{X}_{su} + \text{X}_{aa} + \text{X}_{fa} + \text{X}_{c4} + \text{X}_{pro} + \text{X}_{ac} + \text{X}_{h2} + \text{X}_c + \text{X}_{ch} + \text{X}_{pro} + \text{X}_{li} \quad 3.6$$

$$\text{COD}_t = \text{COD}_s + \text{COD}_p \quad 3.7$$

$$\text{TKN}_t = \text{S}_i + \text{N}_{xc} \cdot \text{X}_c + \text{N}_i \cdot (\text{S}_i + \text{X}_i) + \text{N}_{aa} \cdot (\text{X}_{pro} + \text{S}_{aa}) + \text{N}_{bac} \cdot (\text{X}_{su} + \text{X}_{aa} + \text{X}_{fa} + \text{X}_{c4} + \text{X}_{pro} + \text{X}_{ac} + \text{X}_{h2}) \quad 3.8$$

#### Διευκρινήσεις:

- $\text{COD}_p$  = Σωματιδιακό COD
- $\text{COD}_s$  = Διαλυτό COD
- $\text{COD}_t$  = Συνολικό άθροισμα του σωματιδιακού και διαλυτού COD

Σύμφωνα με τα όσα έχουν προηγηθεί, γίνεται η διαπίστωση ότι οι παράμετροι μεταξύ των μοντέλων έχουν αισθητές διαφορές. Ακόμα, πρέπει να σημειωθεί ότι αν ο υπολογισμός του COD είναι απλώς το άθροισμα από διάφορες μεταβλητές, το TKN υπολογίζεται μέσω της προσθήκης των μεταβλητών που αφορούν στην περιεκτικότητα αζώτου μερικών οργανικών μεταβλητών αλλά και του ίδιου του αζώτου ως στοιχείου. Αν παραδείγματος χάριν πάρουμε το μοντέλο ADM1, είναι εμφανείς ότι η μεταβλητή  $\text{X}_c$  (που αντιπροσωπεύει το σύνθετο υλικό) περιέχει οργανικό άζωτο. Με την βοήθεια της σταθεράς  $\text{N}_{xc}$ , είναι εφικτό να γίνει ο ακριβής προσδιορισμός της περιεκτικότητας του αζώτου με τον απλό πολλαπλασιασμό της με την συγκέντρωση του  $\text{X}_c$ . Καταληκτικά, πραγματοποιούνται ανάλογοι υπολογισμοί και για άλλες μεταβλητές οι οποίες έχουν άζωτο στην σύστασή τους. Η ανάγκη για εξεύρεση

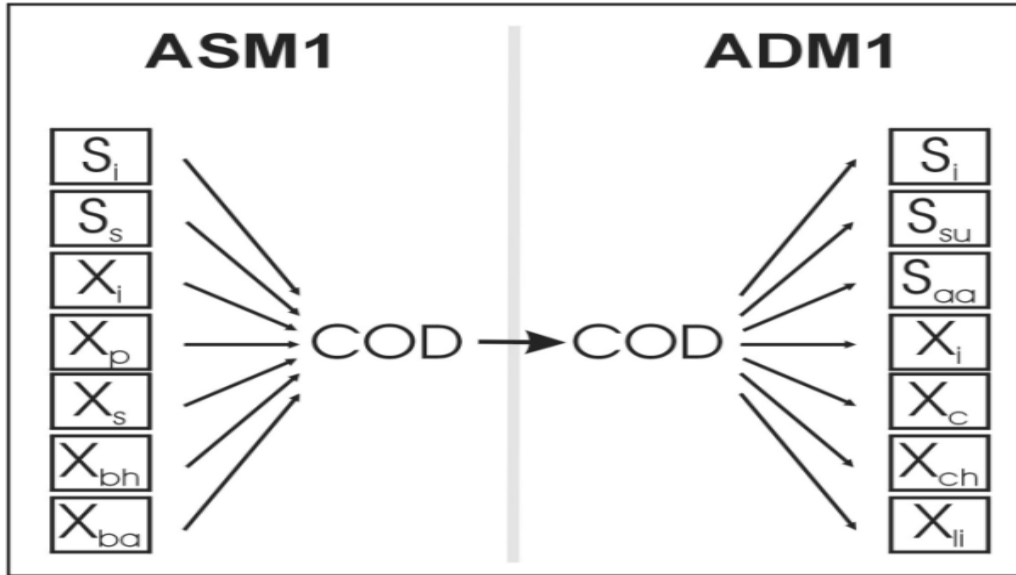


της ποσότητας του αζώτου, έγκειται στο γεγονός ότι πρέπει να υπολογιστεί το TKN, το οποίο και πρέπει να είναι ισόποσο και για τα δυο μοντέλα, για να διατηρηθεί άθικτο το ισοζύγιο μάζας.

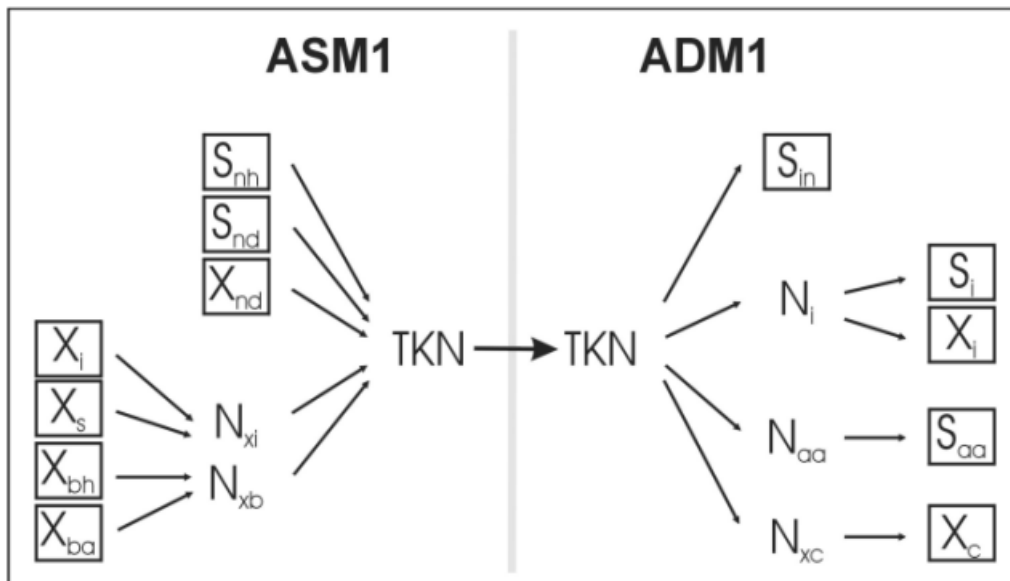
### 3.3. Αναγωγή ASM1 σε ADM1

Γενικότερα, οι μετατροπές ενός συνόλου μεταβλητών ASM1 σε ADM1 γίνεται στη βάση της διατήρησης και των δυο στοιχείων COD. Ως εκ τούτου, όλες οι καταστάσεις COD/ASM1 συγκεντρώνονται και σταδιακά μετατρέπονται σε όρους COD/ADM1. Μια παρόμοια προσέγγιση χρησιμοποιείται και για το TKN. Η προσέγγιση αποτελείται από διαφορετικά βήματα και έχει ενσωματωμένα ορισμένα χαρακτηριστικά ασφαλείας που έχουν να κάνουν με τον χειρισμό μη φυσιολογικών καταστάσεων όπως είναι :

- Όλα τα αρνητικά COD (δηλαδή οξυγόνο και νιτρικά) αφαιρούνται από τη δεξαμενή COD, με μια σχετικά απώλεια υποστρώματος (Ss, Xs, X<sub>BH</sub>, X<sub>BA</sub> με αυτή τη σειρά).
- Το εύκολα βιοαποδομήσιμο COD και οργανικό άζωτο (SS και SND), μετατρέπονται σε αμινοξέα (S<sub>aa</sub>). Πράγματι, το τελευταίο μπορεί να θεωρηθεί ως ένα εύκολα βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα το οποίο περιλαμβάνει COD και άζωτο (N).
- Οποιοδήποτε υπόλοιπο SS χαρτογραφείται με σάκχαρα (S<sub>su</sub>) που μπορεί να θεωρηθούν ως ένα άμεσο αποικοδομήσιμο υπόστρωμα COD στο ADM1 και το οποίο παράλληλα δεν περιέχει καθόλου άζωτο.
- Τα διαλυτά αδρανή χαρτογραφούνται σε διαλυτά αδρανή λαμβάνοντας υπόψη τη δυνατότητα διαφορετικών κλασμάτων αζώτου στο ASM1 και ADM1, που σχετίζονται με αυτό το υλικό.
- Τα αδρανή σωματίδια (τόσο XI όσο και XP) χαρτογραφούνται σε παρόμοια προσαρμογή σε ADM1-XI, ενώ ταυτόχρονα γίνεται και ο έλεγχος για να βεβαιωθεί ότι υπάρχει επαρκές οργανικό άζωτο για αυτή τη μετάβαση. Τα υπόλοιπα αδρανή στοιχεία που δεν είναι δυνατόν να χαρτογραφηθούν προστίθενται στη δεξαμενή COD.
- Η δεξαμενή COD στην συνέχεια χαρτογραφείται στο σύνθετο υλικό (X<sub>c</sub>) και λαμβάνοντας υπόψη το διαθέσιμο βιολογικό άζωτο. Αν το άζωτο είναι περιοριστικό, τότε το COD χαρτογραφείται στους υδατάνθρακες και τα λιπίδια. Οποιοδήποτε υπόλοιπο άζωτο στο σημείο αυτό, αντιστοιχίζεται στην κατάσταση ανόργανου αζώτου ADM1. Επίσης, η διεπαφή αυτή διατηρεί και τα υπόλοιπα COD και TKN.



Εικόνα 8: Διαδικασία μετατροπής των μεταβλητών για COD του ASM1 σε ADM1 (Πηγή:Corp et al, 2003).



Εικόνα 9: Διαδικασία μετατροπής των μεταβλητών για TKN του ASM1 σε ADM1 (Πηγή:Corp et al, 2003).

### 3.3.1 Εξισώσεις μετατροπής

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, το αρχικό στάδιο του αλγόριθμου είναι να υπολογιστεί το ισοδύναμο COD που είναι απαραίτητο, προκειμένου να καταναλωθούν επαρκώς οι αποδέκτες ηλεκτρονίων.

Υπολογίζεται με βάση την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{COD}_{\text{απαιτούμενο}} = S_o + 2.86S_{\text{no}} \quad 3.9$$

#### Διευκρινίσεις:

- $\text{COD}_{\text{απαιτούμενο}}$  = Αυτό το οποίο χρειάζεται για να καταναλωθούν οι εισερχόμενοι αποδέκτες των ηλεκτρονίων.
- $S_{\text{no}}$  = Εισερχόμενα νιτρικά (mgN/L).
- $S_o$  = Εισερχόμενο διαλυτό οξυγόνο (mg/L).

Σε αυτό το σημείο γίνεται η παραδοχή ότι τα νιτρικά και το εισερχόμενο διαλυτό οξυγόνο, απορροφούνται με πολύ γρήγορους ρυθμούς από τους αποδέκτες ηλεκτρονίων που βρίσκονται στην είσοδο του χωνευτή. Το ολικό COD μειώνεται με αργές διαδικασίες μέχρι να φτάσει στο σημείο που το  $\text{COD}_{\text{απαιτούμενο}}$  καταναλωθεί εξολοκλήρου. Η ιεραρχία του μοντέλου ASM1, είναι υπεύθυνη για την μείωση αυτή, μιας και στα αρχικά στάδια καταναλώνεται το διαλυτό κλάσμα και στην συνέχεια το σωματιδιακό. Αν για παράδειγμα μειωθεί στο μηδέν το στοιχείο  $S_s$ , αλλά υπάρχει ακόμα διαθέσιμο οξυγόνο, τότε θα επακολουθήσει και η μείωση του  $X_s$  ή και ακόμα αν κριθεί αναγκαίο να μειωθούν και οι παράμετροι  $X_{ba}$  και  $X_{bh}$  (Πηγή:Corp et al,2003).

Όμως, όταν δεν υπάρχει επάρκεια αποθεμάτων COD που θα βοηθήσουν την κατακόρυφη μείωση των νιτρικών και του οξυγόνου, επιβάλλεται να ληφθούν κάποια επιπλέον αντίμετρα για να μην παρεκκλίνουμε από τους στόχους. Το πρώτο στάδιο αυτών των μέτρων είναι η μείωση του οξυγόνου και εν συνεχεία η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ποσότητα από τα νιτρικά. Έτσι, τα νιτρικά που θα απομείνουν θα αποθηκευτούν ως μια ειδική μεταβλητή, για να καταφέρουν να περάσουν χωρίς καμία αλλαγή μέσα από τον χωνευτή. Ακόμα, υπάρχει και το σενάριο να προστεθούν στο ανόργανο άζωτο, το οποίο σαν επιλογή δεν είναι τόσο διαδεδομένη. Καταληκτικά, σε περίπτωση που παρουσιαστεί μια απότομη και μη αναμενόμενη ποσότητα οξυγόνου, το αποτέλεσμα θα είναι να οδηγηθούμε στο πρόβλημα της μη ύπαρξης αναερόβιων διεργασιών στο χωνευτή, αφού το COD εισόδου θα παρουσιάζει έλλειμμα.

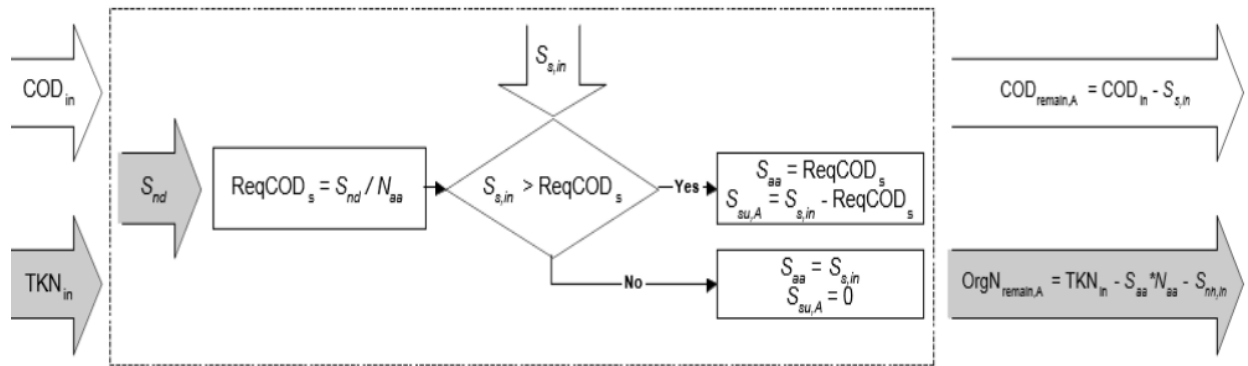
Συνεχίζοντας, το επόμενο στάδιο είναι αυτό το οποίο εμπεριέχει τον συνυπολογισμό της κατανομής του διαλυτού αζώτου και COD στην μεταβλητή του ADM1, η οποία αντιστοιχεί με τα αμινοξέα ( $S_{aa}$ ). Στο μοντέλο ASM1 και δια μέσου της μεταβλητής  $S_{nd}$ , απεικονίζεται το διαλυτό βιοαποδομήσιμο οργανικό άζωτο. Αντιθέτως, στο ADM1 δεν καθορίζεται σαν μεταβλητή, αλλά σαν περιεκτικότητα των αμινοξέων. Η ισοδύναμη παράμετρος  $S_{aa}$  που αντιστοιχεί στα Αμινοξέα είναι θεμελιώδη για το μοντέλο ADM1 για να αναχθεί το διαλυτό βιοδιασπώμενο οργανικό άζωτο, και το οποίο τυγχάνει να εκφράζεται και με τον όρο  $S_{nd}$ . Το συγκεκριμένο σκεπτικό μπορεί να εμπειρικά να διατυπωθεί ως εξής:

$$\text{ReqCOD5} = (S_{nd}/N_{aa}) \quad 3.10$$

### Διευκρινίσεις:

- $N_{aa}$ =Ποσοστό του αζώτου στην μεταβλητή των αμινοξέων,  $S_{aa}$ .
- $ReqCOD_5$ =Απαιτούμενο  $S_{aa}$  στο μοντέλο ADM1.

Το τελικό  $ReqCOD_5$  συσχετίζεται με το υπολειπόμενο εισερχόμενο εύκολα βιοδιασπώμενο COD ( $S_{s, in}$ ) και σε περίπτωση που το  $S_{s, in}$  επαρκεί τότε ισχύει:  $S_{aa} = S_{s, in}$ . Επιπρόσθετα, τα εναπομείναντα  $S_{nd}$  προστίθεται στο οργανικό άζωτο.



Εικόνα 10: Σχηματική συσχέτιση των μεταβλητών  $S_{nd}$  και  $S_s$  (Πηγή: Copp et al, 2003).

### Αδρανές οργανικό υλικό

Η επόμενη φάση εμπεριέχει τη κατανόηση του διαλυτού και του σωματιδιακού αδρανούς. Πιο συγκεκριμένα, το  $S_{i,ADM1}$  και το  $S_i$  θεωρούνται ως ίσαξια, ενώ παράλληλα ίσα θεωρούνται και τα  $X_{i,ADM1}$  και  $f_{xi} * (X_p + X_i)$ . Επίσης, είναι σημαντικό να ειπωθεί ότι ένα ποσοστό  $(1 - f_{xi})$  του αερόβιου αδρανούς COD στο ASM1 είναι αερόβια διασπάσιμο (αλλιώς το  $f_{xi}$  θα ισούταν με μονάδα γεγονός που θα αντιστοιχούσε την πλειοψηφία του εισερχόμενου COD σε αερόβιο αδρανές. Εδώ είναι αναμφισβήτητη η ανάγκη ελέγχου της επάρκειας του διαθέσιμου οργανικού αζώτου, ώστε να ικανοποιούνται τα ισοζύγια μάζας. Για το μοντέλο του ADM1 το απαραίτητο διαλυτό αδρανές οργανικό άζωτο υπολογίζεται από τον εξής τύπο:

$$ReqOrgNs = N_i * S_i \quad 3.11$$

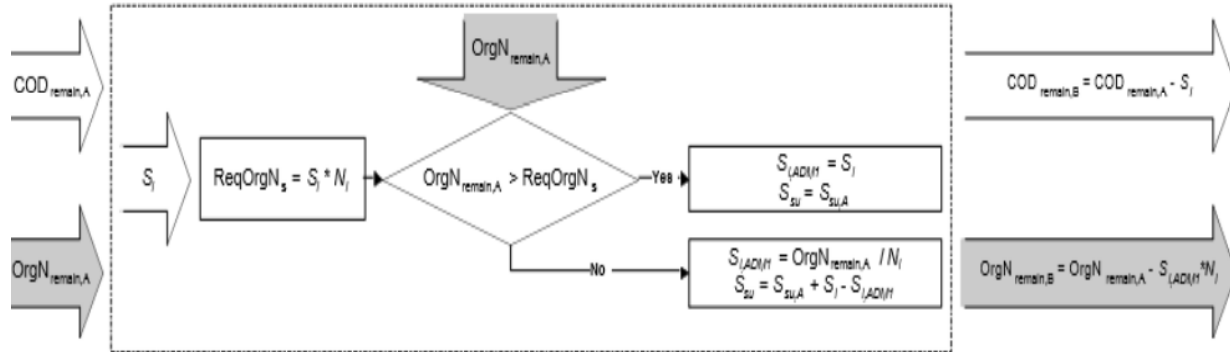
Σε περιπτώσεις όπου το οργανικό άζωτο εμφανιστεί να είναι αρκετά μεγαλύτερο από το  $ReqOrgNS$  τότε θα έχουμε:

$$S_{i, ADM1} = S_i \quad 3.12$$

Σε περιπτώσεις όπου το οργανικό άζωτο εμφανιστεί να είναι αρκετά μικρότερο από το ReqOrgNS τότε θα έχουμε:

$$S_i, ADM1 = (OrgN_{remain,A} / N_i) \quad 3.13$$

Τελικά, το απόθεμα του  $S_i$  προστίθεται στο  $S_{su}$ , ενώ το οργανικό άζωτο που παραμένει μειώνεται κατά  $S_i, ADM1 * N_i$ . Παρατίθενται σχηματικά παρακάτω η διαδικασία που προαναφέρθηκε:



Εικόνα 11: Συσχετισμός του διαλυτού αδρανούς COD (Πηγή: Copp et al, 2003).

Όσον αφορά το διαλυτό αδρανές που βρίσκεται στο ADM1, στη σύστασή του υπάρχουν στοιχεία αζώτου, σε αντίθεση με το διαλυτό αδρανές του μοντέλου ASM1, όπου δεν υπάρχουν δείγματα κλάσματος αζώτου. Είναι αδήριτη η ανάγκη να γίνει μια αλληλοσυσχέτιση από το διαθέσιμο άζωτο του ASM1, ούτως ώστε τα ισοζύγια μάζας να είναι σε θέση να παραμείνουν αλώβητα.

Ο υπολογισμός του αναγκαίου σωματιδιακού αδρανές αζώτου για το ADM1 μπορεί να καθοριστεί από τον εξής τύπο:

$$ReqOrgN_x = f_{xi} * (X_o + x_i) * N_i \quad 3.14$$

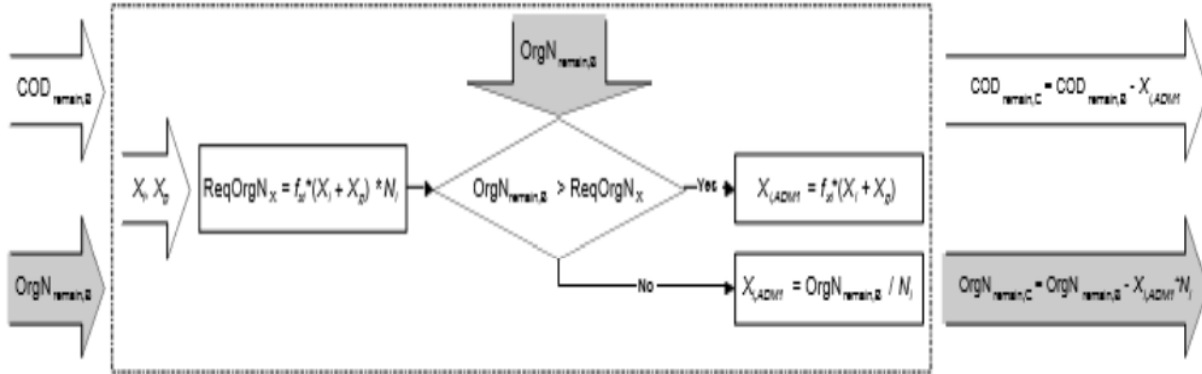
Σε περιπτώσεις που το άζωτο είναι διαθέσιμο σε μεγαλύτερες ποσότητες σε σύγκριση με το ReqOrgNX τότε ισχύει:

$$X_i, ADM1 = f_{xi} * (X_p + X_i) \quad 3.15$$

Σε περιπτώσεις που το άζωτο είναι διαθέσιμο σε μικρότερες ποσότητες σε σύγκριση με το ReqOrgNX τότε ισχύει:

$$X_i, ADM1 = (Orangeman / N_i) \quad 3.16$$

Ακολουθως, τα εναπομένοντα στοιχεία  $X_i(f_{xi}*(X_r+X_i-OrgN_{remain},A/N_i)$  που υπάρχουν ως πλεόνασμα, αθροίζονται στο COD. Σε κάθε περίπτωση το οργανικό άζωτο μειώνεται κατά  $X_i,ADM1 * N_i$ . Παρακάτω παρουσιάζεται σχηματικά το συγκεκριμένο βήμα.



Εικόνα 12: Συσχετισμός του σωματιδιακού αδρανούς COD (Πηγή: Copp et al, 2003).

### Η συνεισφορά του εναπομείναν COD και TKN

Ο απώτερος σκοπός τους είναι να αυξήσει το ποσοστό επιτυχίας της αντιστοίχισης του πλεονάζον COD σε  $X_c$ . Για το μοντέλο ADM1 το  $X_c$  αποτελείται κυρίως από άζωτο, το οποίο προέρχεται από το συντελεστή  $N_{xc}$ . Έτσι, το απαιτούμενο COD που χρειάζεται για να κάνουμε μια αντιστοιχία με το οργανικό άζωτο στο  $X_c$  υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$ReqCOD_{xc} = (OrgN_{remain, c} / N_{xc}) \quad 3.17$$

Σε περίπτωση που διαπιστωθεί ότι το εναπομένον COD είναι αρκετά μεγαλύτερο από το  $ReqCOD_{xc}$  τότε θα ισχύει :

$$X_c = ReqCOD_{xc} \quad 3.18$$

Όσον αφορά το απομένον COD, αυτό αντιστοιχίζεται στο  $X_{li}$  και  $X_{ch}$  με βάση τις αναλογίες που υποβάλλονται για την κατανάλωση του  $X_c$ :

$$X_{ch} = (f_{ch}, x_c / f_{ch}, x_c + f_{li}, x_c) * (COD_{remain, c} - X_c) \quad 3.19$$

$$X_{li} = (f_{li}, x_c / f_{li}, x_c + f_{li}, x_c) * (COD_{remain, c} - X_c) \quad 3.20$$

Αν τελικά το υπόλοιπο COD είναι σε ποσότητα αρκετά μικρότερη από το  $ReqCOD_{xc}$  τότε ισχύει :

$$X_c = COD_{remain, c} \quad 3.21$$

Όμως, υπάρχει και ο γενικός τύπος υπολογισμού ανόργανου αζώτου  $S_{in}$  του ADM1:

$$S_{in} = S_{nh} + i_n + (OrgN_{remain} - c - X_c * N_{xc}) \quad 3.22$$

Αν με τη σειρά του το υπολειπόμενο COD βρεθεί μεγαλύτερο από το  $ReqCOD_{Xc}$ , η εξίσωση  $OrgN_{remain} - c - X_c * N_{xc}$  θα θεωρείται μηδενική, ενώ παράλληλα το ανόργανο άζωτο θα θεωρείται ίσο με την αμμωνία που προέκυψε από το μοντέλο του ASM1. Επιπλέον, σε περίπτωση που παραμείνουν ποσότητες COD που είναι μικρότερες σε σχέση με το απαιτούμενο, τότε θα προστεθεί το άζωτο στο ανόργανο άζωτο που εισέρχεται στο σύστημα, με σκοπό να φτάσει το ζητούμενο επίπεδο, το ισοζύγιο αζώτου TKN.

Εν κατακλείδι, οι συγκεντρώσεις των κατιόντων και ανιόντων στο μοντέλο ADM1, απεικονίζονται μέσω συγκεντρώσεων οι οποίες δεν αντιστοιχούν με μεταβλητές του μοντέλου ASM1. Το επιθυμητό σενάριο, είναι αυτό που προσβλέπει στον υπολογισμό των συγκεντρώσεων μέσω των μετρήσεων από τα λύματα, όμως αν αυτό δεν είναι εφικτό, υπάρχουν και οι εξής εμπειρικοί τύποι:

$$S_{an} = S_{in} \quad 3.23$$

$$S_{cat} = S_{ic} \quad 3.24$$

### 3.4. Μοντέλο ADM1

#### 3.4.1. Εισαγωγικά στοιχεία

Το μοντέλο αναερόβιας χώνευσης ADM1, παρουσιάστηκε για πρώτη φορά μέσω μιας τεχνικά καταρτισμένης επιστημονικής έκθεσης, την εποπτεία της οποίας είχε η ομάδα επιστημόνων της IWA (Διεθνής Οργανισμός Νερού) και η οποία συγκεκριμενοποιήθηκε στη μαθηματική μοντελοποίηση για διεργασίες αναερόβιας χώνευσης και κατ' επέκταση της υδρόλυσης. Έχει δομηθεί με τα στάδια της αποσύνθεσης και υδρόλυσης, της οξεογένεσης, της ακετογένεσης και τελικώς της μεθανογένεσης.

#### 3.4.2. Περιγραφή μοντέλου

Οι φάσεις της εξωκυτταρικής διαλυτοποίησης χωρίζονται σε αποσάθρωση και υδρόλυση, εκ των οποίων το πρώτο είναι σε μεγάλο βαθμό μη βιολογικό στάδιο το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε πολυσύνθετο σωματιδιακό υπόστρωμα (π.χ. αδρανή, σωματιδιακοί υδατάνθρακες, λιπίδια, πρωτεΐνες σε μονοσακχαρίτες κτλ) αντίστοιχα. Επιπλέον, η αποσύνθεση εμπλέκεται κυρίως για να περιγραφεί η διαδικασία της αποικοδόμησης του σύνθετου σωματιδιακού υλικού με χαρακτηριστικά σβώλου (π.χ. απόβλητα ενεργής ιλύος ή πρωτογενής). Απεναντίας, τα στάδια που διέπουν στην αναερόβια υδρόλυση, έχουν ως κύριο μέλημα τους να αποτυπώσουν τα καλώς καθορισμένα σχετικά υποστρώματα (π.χ. τροφές κυτταρίνης, αμύλου, πρωτεΐνες κτλ.). Η πλειοψηφία των διεργασιών αποσύνθεσης και υδρόλυσης αντιπροσωπεύεται από τις κινητικές εξισώσεις πρώτης τάξης.

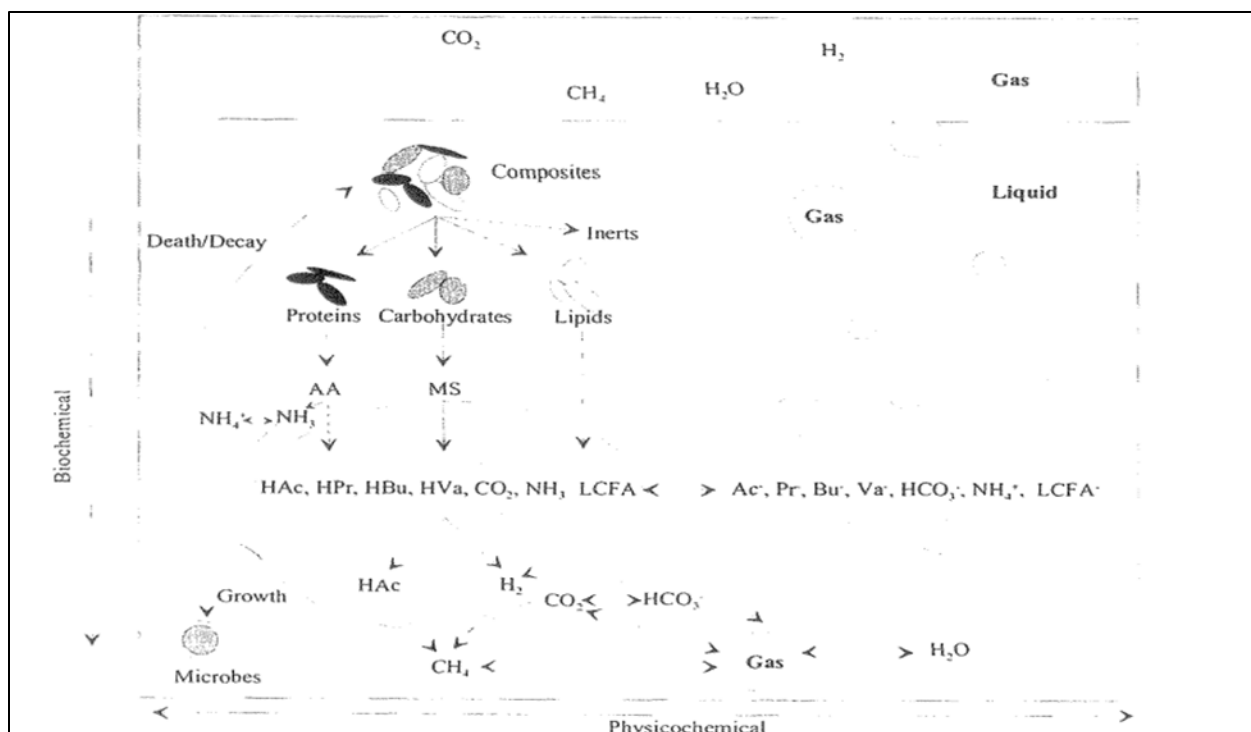
Οι μονοσακχαρίτες και τα αμινοξέα αποικοδομούνται από δυο ομάδες οξινογόνων μικροοργανισμών, μετατρέποντας τα σε υδρογόνο (H), διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και μικτά οργανικά οξέα. Στη συνέχεια, τα οργανικά οξέα μετατρέπονται σε υδρογόνο (H), οξικό οξύ (CH<sub>3</sub>COOH) και διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) από ακετογόνες ομάδες που χρησιμοποιούν τα λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας (LCFA), το βουτυρικό και βαλερικό (μια ομάδα για κάθε υπόστρωμα) και το προπιονικό. Το υδρογόνο που δημιουργείται μέσα από τις συγκεκριμένες διεργασίες, γίνεται τροφή για τη μεθανογόνο ομάδα, η οποία το χρησιμοποιεί σε συνδυασμό με το οξικό άλας.

Όσον αφορά τη πρόσληψη με βάση το υπόστρωμα, κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται οι κινητικές Monod (ελάχιστη διαφοροποίηση από τις κινητικές που βασίζονται στην ανάπτυξη ASM Monod στο μοντέλο ASM), οι οποίες υπολογίζονται ως βάση όλων των ενδοκυτταρικών βιοχημικών αντιδράσεων. Με το θάνατο της βιομάζας, έχουμε μια αντιπροσωπία από κινητικές πρώτης τάξης, με τη νεκρή βιομάζα να παραμένει στο εν λόγω σύστημα ως πολύμορφο σωματιδιακό υλικό. Στην αντίθερα όχθη, η αναστολή του pH πραγματοποιείται από μια εκ των δύο εμπειρικών εξισώσεων, σε αντίθεση με την αναστολή υδρογόνου και της ελεύθερης αμμωνίας που υλοποιούνται από μη ανταγωνιστικές συναρτήσεις. Καταληκτικά, οι λειτουργίες ρύθμισης της πρόσληψης, αποτελούν τη δευτερογενή κινητική Monod για το ανόργανο άζωτο (δηλαδή αμμωνία και αμμώνιο), τη πρόσληψη της ανάπτυξης σε περιπτώσεις όπου το άζωτο περιορίζεται, καθώς και τον ανταγωνισμό που δημιουργούν το βουτυρικό και το βαλερικό μέσα από την μοναδική ομάδα που χρησιμοποιεί αυτά τα οργανικά οξέα.

### **3.4.3. Δομή και διεργασίες μοντέλου αναερόβιας χώνευσης**

Στην αναερόβια χώνευση οι διεργασίες μετατροπής που πραγματοποιούνται δύνανται να χωριστούν σε 2 ομάδες, οι οποίες από τη μία μπορούν να υλοποιούνται ως αναστρέψιμες και από την άλλη ως μη αναστρέψιμες, και αυτές αντιπροσωπεύουν τις φυσικοχημικές και βιολογικές αντιδράσεις αντίστοιχα.





Εικόνα 13: Οι διαδικασίες με τις οποίες η αναερόβια χώνευση επιτυγχάνει τις μετατροπές που γίνονται στο μοντέλο.

Αρχικά, οι **βιοχημικές διεργασίες** πραγματοποιούνται με τη βοήθεια ενδοκυτταρικών και εξωκυτταρικών ενζύμων, τα οποία βρίσκονται μέσα στις δεξαμενές του διαθέσιμου οργανικού υλικού. Για παράδειγμα, εξωκυτταρικές διεργασίες θεωρούνται ως το αποτέλεσμα της διάσπασης σύνθετων υλικών (π.χ. νεκρή βιομάζα) σε σωματιδιακά και η αναερόβια υδρόλυση τους σε διαλυτές μονομερείς ενώσεις. Από την άλλη πλευρά, η πέψη των διαλυτών υλικών με τη παρουσία διάφορων μικροοργανισμών, συγκαταλέγεται ως ενδοκυτταρική διεργασία η οποία προκαλεί την ταυτόχρονη ανάπτυξη και αποσύνθεσης της βιομάζας.

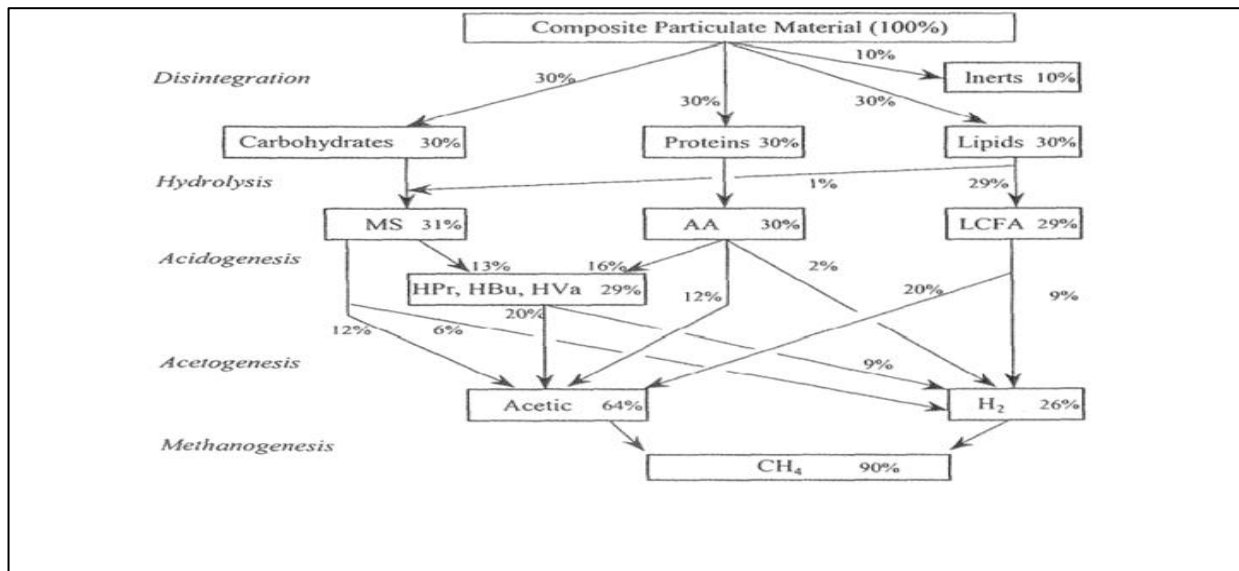
Ομοίως, όταν οι διεργασίες δεν διεξάγονται υπό το καθεστώς βιολογικών συνθηκών αυτές ονομάζονται **φυσικοχημικές**. Σε αυτή την περίπτωση, περιλαμβάνονται οι αντιδράσεις που διέπουν την υγρή φάση π.χ. η διαφυγή αέριων προϊόντων, ο μετασχηματισμός των ιόντων, καθώς και αντιδράσεις που συμβαίνουν μεταξύ στερεής και υγρής φάσης, όπως γίνεται με τη διαδικασία πρόσληψης των ιόντων από τα κύτταρα. Σύμφωνα με τη θεωρία των Batstone et al, (2002), με τη βοήθεια των φυσικοχημικών αντιδράσεων, μας προσφέρεται η δυνατότητα να μελετήσουμε μια γκάμα παραγόντων όπως είναι οι παράγοντες αναχαίτισης (π.χ. ελεύθερα οξέα, βάσεις), ακόμα και αποδοτικούς παράγοντες (π.χ. αλκαλικότητα, βιοαέριο).

Ο διαχωρισμός μεταξύ της διαθέσιμης αποικοδόμησης (υπόστρωμα) και της ολικής χημικής απαίτησης οξυγόνου (COD) που εκρέει στο σύστημα παίζει καθοριστικό ρόλο, μιας και υπάρχει το ενδεχόμενο ένα σημαντικό κλάσμα του εισερχόμενου COD να μην είναι σε θέση να υποστεί αναερόβια βιοαποδόμηση (Gosset and Belser 1982). Ένας καθοριστικός παράγοντας που ονομάζεται δείκτης βιοδιασπασιμότητας

(D), αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του εισερχόμενου COD, για το λόγο ότι επηρεάζει τα θεμελιώδη στάδια και το ρυθμό της ροής του. Η πιο ασυνήθιστη τιμή που μπορεί να λάβει ο δείκτης βιοδιασπασιμότητας (D) είναι ίση με την μονάδα. Γενικότερα, με τον όρο υπόστρωμα υποδηλώνεται το αποικοδομήσιμο COD, ενώ το αδρανές κλάσμα (1-D) αντιπροσωπεύεται μέσω των διαλυτών (Si) και των σωματιδιακών (Xi) αδρανών.

Συμπεραίνοντας τα παραπάνω, μπορεί εύλογα να ειπωθεί ότι σε τελική ανάλυση οι βιοχημικές εξισώσεις αποτελούν το πυρήνα για όλα τα μοντέλα, δίνοντας την δυνατότητα σε αυτά να μπορούν να αναπαραστήσουν ένα αναερόβιο σύστημα με τη χρήση των εξισώσεων τους. Όμως, για να γίνει σωστά η περιγραφή της επίδρασης των βιοχημικών αντιδράσεων της φυσικοχημικής κατάστασης (συγκεντρώσεις αερίων και pH) στις βιοχημικές αντιδράσεις, επιβάλλεται να συμπεριληφθούν και οι φυσικοχημικές μετατροπές.

Παρακάτω παρουσιάζεται σε απλοποιημένη μορφή το ροϊκό διάγραμμα του COD, μέσα από το οποίο φαίνεται ουσιαστικά η ροή του COD μέσω ενδιάμεσων διεργασιών (αποσύνθεση, υδρόλυση, οξεογενεση, οξικογενεση και τελικώς μεθανογένεση) για μια πολυσύνθετη σωματιδιακή ένωση που αποτελείται κατά 10% από αδρανές στοιχεία, και το υπόλοιπο να διαστασιολογείται εξίσου μεταξύ υδατανθράκων, πρωτεϊνών και λιπιδίων. Με βάση τη σύσταση των πρωτευόντων συστατικών ή διαφόρων κλασμάτων προϊόντων από την οξεογένεση των μονοσακχαριτών και αμινοξέων που διέπουν μια οργανική ένωση, η ροή του COD εναλλάσσεται αναλόγως.



Εικόνα 14: Ροϊκό διάγραμμα COD που αντιστοιχεί σε σύνθετο σωματιδιακό υλικό (Πηγή: IWA).

## 3.5 Εξισώσεις του ADM1

### 3.5.1. Ρυθμοί βιομηχανικών διεργασιών

Κλασματοποίηση:

$$\rho_1 = K_d \cdot X_c \quad 3.25$$

Υδρόλυση των υδρογονανθράκων: :

$$\rho_2 = K_{hyd,ch} \cdot X_{ch} \quad 3.26$$

Υδρόλυση των πρωτεϊνών:

$$\rho_3 = K_{hyd,pr} \cdot X_{pr} \quad 3.27$$

Υδρόλυση των λιπιδίων:

$$\rho_4 = K_{hyd,li} \cdot X_{li} \quad 3.28$$

Κατανάλωση των σακχάρων:

$$\rho_5 = K_m \cdot s_u \cdot (S_{su}/K_s, s_u + S_{su}) \cdot X_{su} \cdot I_5 \quad 3.29$$

Κατανάλωση των αμινοξέων:

$$\rho_6 = K_m \cdot a_a \cdot (S_{aa}/K_s, a_a + S_{su}) \cdot X_{aa} \cdot I_6 \quad 3.30$$

Κατανάλωση των λιπαρών οξέων:

$$\rho_7 = K_m \cdot f_a \cdot (S_{fa}/K_s, f_a + S_{fa}) \cdot X_{fa} \cdot I_7 \quad 3.31$$

Κατανάλωση του βαλερικού οξέος:

$$\rho_8 = K_m \cdot c_4 \cdot (S_{va}/K_s, c_4 + S_{va}) \cdot X_{c4} \cdot (S_{va}/S_{bu} + S_{va} + 1 \cdot e^{-6}) \cdot I_8 \quad 3.32$$

**Κατανάλωση βουτυρικού οξέος:**

$$\rho_9 = K_m, (S_{bu}/K_s, c_4 + S_{bu}) \cdot X_{c4} \cdot (S_{va}/S_{va} + S_{bu} + 1 \cdot e^{-6}) \cdot I_9 \quad 3.33$$

**Κατανάλωση προπιονικού οξέος:**

$$\rho_{10} = K_m, \rho_r \cdot (S_{pro}/K_s, \rho_r + S_{pro}) \cdot X_{pro} \cdot I_{10} \quad 3.34$$

**Κατανάλωση του οξικού οξέος:**

$$\rho_{11} = K_m, a_c \cdot (S_{ac}/K_s, a_c + S_{ac}) \cdot X_{ac} \cdot I_{11} \quad 3.35$$

**Κατανάλωση του υδρογόνου:**

$$\rho_{12} = K_m, h_2 \cdot (S_{h2}/K_s, h_2 + S_{h2}) \cdot X_{h2} \cdot I_{12} \quad 3.36$$

**Αποσύνθεση των καταναλωτών των σακχάρων:**

$$\rho_{13} = K_{dec}, x_{su} \cdot X_{su} \quad 3.37$$

**Αποσύνθεση των καταναλωτών αμινοξέων:**

$$\rho_{14} = K_{dec}, x_{aa} \cdot X_{aa} \quad 3.38$$

**Αποσύνθεση των καταναλωτών λιπαρών οξέων:**

$$\rho_{15} = K_{dec}, x_{fa} \cdot X_{fa} \quad 3.39$$

**Αποσύνθεση των καταναλωτών βαλερικού και βουτυρικού οξέος:**

$$\rho_{16} = K_{dec}, x_{c4} \cdot X_{c4} \quad 3.40$$

**Αποσύνθεση των καταναλωτών προπιονικού:**

$$\rho_{17} = K_{dec}, x_{pro} \cdot X_{pro} \quad 3.41$$

**Αποσύνθεση των καταναλωτών του οξικού οξέος:**

$$\rho_{18} = K_{dec}, x_{ac} \cdot X_{ac} \quad 3.42$$

### Αποσύνθεση των καταναλωτών υδρογόνου:

$$\rho_{19} = K_{dec, \text{H}_2} \cdot \text{H}_2 \quad 3.43$$

Αναφορικά με τους ρυθμούς βιοχημικών διεργασιών που αφορούν τους ρυθμούς των βιοχημικών διεργασιών του βαλερικού (ρ8) και του βουτυρικού (ρ9) οξέος, πραγματοποιείται μια επιπλέον πρόσθεση ενός μικρού αριθμού  $1 \cdot 10^{-6}$ , έτσι ώστε να αποφευχθεί η διαίρεση με το μηδέν.

### 3.5.2. Ρυθμοί μεταβολών οξεογένεσης

$$\rho_{A,4} = K_A \cdot B_{\text{Va}} (\text{S}_{\text{Va}} - (\text{K}_{\text{a,va}} + \text{SH}^+) - \text{K}_{\text{a,va}} \cdot \text{S}_{\text{Va}}) \quad 3.44$$

$$\rho_{A,5} = K_A \cdot B_{\text{Bu}} (\text{S}_{\text{Bu}} - (\text{K}_{\text{a,bu}} + \text{SH}^+) - \text{K}_{\text{a,bu}} \cdot \text{S}_{\text{Bu}}) \quad 3.45$$

$$\rho_{A,6} = K_A \cdot B_{\text{Pro}} (\text{S}_{\text{Pro}} - (\text{K}_{\text{a,pro}} + \text{SH}^+) - \text{K}_{\text{a,pro}} \cdot \text{S}_{\text{Pro}}) \quad 3.46$$

$$\rho_{A,7} = K_A \cdot B_{\text{Ac}} (\text{S}_{\text{Ac}} - (\text{K}_{\text{a,ac}} + \text{SH}^+) - \text{K}_{\text{a,ac}} \cdot \text{S}_{\text{Ac}}) \quad 3.47$$

$$\rho_{A,10} = K_A \cdot B_{\text{CO}_2} (\text{S}_{\text{CO}_2} - (\text{K}_{\text{a,co}_2} + \text{SH}^+) - \text{K}_{\text{a,co}_2} \cdot \text{S}_{\text{CO}_2}) \quad 3.48$$

$$\rho_{A,11} = K_A \cdot B_{\text{In}} (\text{S}_{\text{In}} - (\text{K}_{\text{a,in}} + \text{SH}^+) - \text{K}_{\text{a,in}} \cdot \text{S}_{\text{In}}) \quad 3.49$$

### 3.5.3. Ρυθμοί μεταφοράς σε αέρια

$$\rho_{\tau,8} = k_{\text{La}} (\text{S}_{\text{H}_2} - 16 \cdot \text{K}_{\text{H}, \text{H}_2} \cdot p_{\text{gas}, \text{H}_2}) \quad 3.50$$

$$\rho_{\tau,9} = k_{\text{La}} (\text{S}_{\text{CH}_4} - 64 \cdot \text{K}_{\text{H}, \text{CH}_4} \cdot p_{\text{gas}, \text{CH}_4}) \quad 3.51$$

$$\rho_{\tau,10} = k_{\text{La}} (\text{S}_{\text{CO}_2} - 16 \cdot \text{K}_{\text{H}, \text{CO}_2} \cdot p_{\text{gas}, \text{CO}_2}) \quad 3.52$$

### 3.5.4. Συντελεστές αναχαίτισης

Ο συντελεστής για αναχαίτιση του ανόργανου αζώτου και του pH όσο αναφορά την κατανάλωση των σακχάρων και των αμινοξέων είναι ο εξής:

$$I_{5,6} = I_{pH}, aa * I_{in}, lim \quad 3.53$$

Ο συντελεστής αναχαίτισης του ανόργανου αζώτου και του pH που σχετίζεται με την κατανάλωση των πτητικών λιπαρών οξέων είναι:

$$I_{7} = I_{pH}, aa * I_{in}, lim * I_{h2}, fa \quad 3.54$$

Ο συντελεστής αναχαίτισης του ανόργανου αζώτου και του pH για την κατανάλωση του βαλερικού και βουτυρικού οξέος είναι:

$$I_{8,9} = I_{pH}, aa * I_{in}, lim * I_{h2}, c4 \quad 3.55$$

Ο συντελεστής αναχαίτισης του pH και του ανόργανου αζώτου για την κατανάλωση του προπιονικού:

$$I_{10} = I_{pH}, * I_{in}, * I_{h2}, o \quad 3.56$$

Ο συντελεστής αναχαίτισης του pH, του ανόργανου αζώτου και της ελεύθερης αμμωνίας για την κατανάλωση του οξικού οξέος:

$$I_{11} = I_{pH}, * I_{in}, * I_{nh3} \quad 3.57$$

Ο συντελεστής αναχαίτισης του ανόργανου αζώτου και του pH για την κατανάλωση του υδρογόνου:

$$I_{12} = I_{pH}, h2 * I_{in}, lim \quad 3.58$$

Οι συντελεστές αναχαίτισης που αφορούν στην κατανάλωση των αμινοξέων

$$I_{pH}, aa = \left\{ \exp \left( -3 * \frac{(pH - pH_{ul}, aa)}{(pH_{ul}, aa - pH_{ll}, aa)} \right)^2 \right\} \quad \text{όπου} \quad \begin{matrix} : pH < pH_{ul}, aa \\ : pH > pH_{ul}, aa \end{matrix} \quad 3.59$$

Αλλιώς 1 όταν ισχύει

Οι συντελεστές αναχαίτισης που αφορούν στην κατανάλωση του οξικού οξέος

$$I_{pH}, aC = \left\{ \exp \left( -3 * \frac{(pH - pH_{ul}, aC)}{(pH_{ul}, aC - pH_{ll}, aC)} \right)^2 \right\} \quad \text{όπου} \quad \begin{matrix} : pH < pH_{ul}, aC \\ : pH > pH_{ul}, aC \end{matrix} \quad 3.60$$

Αλλιώς 1 όταν ισχύει

Οι συντελεστές αναχαίτισης που αφορούν στην κατανάλωση του υδρογόνου:

$$I_{pH,h2} = \left\{ \exp(-3 * (pH - pH_{ul,h2}) / (pH_{ul,h2} - pH_{ll,h2}))^2 \right\} \quad \text{όπου} \quad \begin{matrix} : pH < pH_{ul,h2} & \mathbf{3.61} \\ \text{Αλλιώς 1 όταν ισχύει} & : pH > pH_{ul,h2} \end{matrix}$$

Ο συντελεστής αναχαιτίσης του ανόργανου αζώτου:

$$I_{in} = (1 / (1 + K_s / S_{in})) \quad \mathbf{3.62}$$

Ο συντελεστής αναχαιτίσης του υδρογόνου προκειμένου να καταναλωθούν τα πτητικά λιπαρά οξέα (fatty acids):

$$I_{h2} = (1 / (1 + S_{h2} / K_{i,h2} f_a)) \quad \mathbf{3.63}$$

Ο συντελεστής αναχαιτίσης του υδρογόνου με σκοπό να καταναλωθεί το προπιονικό και το βαλερικό οξύ:

$$I_{h2,4} = (1 / (1 + S_{h2} / K_{i,h2} c_4)) \quad \mathbf{3.64}$$

Ο συντελεστής για αναχαιτίσεις του υδρογόνου προκειμένου να καταναλωθεί το προπιονικό:

$$I_{h2} = (1 / (1 + S_{h2} / K_{i,h2} pro)) \quad \mathbf{3.65}$$

Ο συντελεστής αναχαιτίσης της ελεύθερης αμμωνίας:

$$I_{nh3} = (1 / (1 + S_{nh3} / K_{i,h3})) \quad \mathbf{3.66}$$

Υπολογισμός του pH:

$$pH = -\log(S_{h+}) \quad \mathbf{3.67}$$

### 3.5.5. Διαφορικές εξισώσεις διασπώμενου κλάσματος

Μεταβολή σακχάρων:

$$(dS_{su} / dt) = (q_{in} / V_{liq}) * (S_{su, in} - S_{su}) + \rho_2 + (1 - f_{fa, li}) * \rho_4 - \rho_5 \quad \mathbf{3.68}$$

Μεταβολή αμινοξέων:

$$(dS_{aa}/dt) = (q_{in}/V_{liq}) * (S_{aa, in} - S_{aa}) + \rho_3 - \rho_6 \quad 3.69$$

Μεταβολή λιπαρών οξέων:

$$(dS_{fa}/dt) = (q_{in}/V_{liq}) * (S_{fa, in} - S_{fa}) + \rho_2 + f_{fa, li} * \rho_4 - \rho_7 \quad 3.70$$

Μεταβολή βαλερικού οξέος:

$$(dS_{va}/dt) = (q_{in}/V_{liq}) * (S_{va, in} - S_{va}) + (1 - Y_{aa}) * f_{va, aa} * \rho_6 - \rho_5 \quad 3.71$$

Μεταβολή βουτυρικού οξέος:

$$(dS_{bu}/dt) = (q_{in}/V_{liq}) * (S_{bu, in} - S_{bu}) + (1 - Y_{su}) * f_{bu, su} * \rho_5 + (1 - Y_{aa}) * f_{bu, aa} * \rho_6 - \rho_9 \quad 3.72$$

Μεταβολή προπιονικού οξέος:

$$(dS_{pro}/dt) = (q_{in}/V_{liq}) * (S_{pro, in} - S_{pro}) + (1 - Y_{su}) * f_{pro, su} * \rho_5 + (1 - Y_{aa}) * f_{pro, aa} * \rho_6 + (1 - Y_{c4}) * 0.54 * \rho_8 - \rho_{10} \quad 3.73$$

Μεταβολή οξικού οξέος:

$$dS_{ac}/dt = (q_{in}/V_{liq}) * (S_{ac, in} - S_{ac}) + (1 - Y_{su}) * f_{ac, su} * \rho_5 + (1 - Y_{aa}) * f_{ac, aa} * \rho_6 + (1 - Y_{fa}) * 0.3 * \rho_7 + (1 - Y_{c4}) * 0.31 * \rho_8 + (1 - Y_{c4}) * 0.8 * \rho_9 + (1 - Y_{pro}) * 0.57 * \rho_{10} - \rho_{11} \quad 3.74$$

Μεταβολή διαλυτού υδρογόνου:

$$(dS_{h2}/dt) = (q_{in}/V_{liq}) * (S_{h2, in} - S_{h2}) + (1 - Y_{su}) * f_{h2, su} * \rho_5 + (1 - Y_{aa}) * f_{h2, aa} * \rho_6 + (1 - Y_{fa}) * 0.3 * \rho_7 + (1 - Y_{c4}) * 0.15 * \rho_8 + (1 - Y_{c4}) * 0.2 * \rho_9 + (1 - Y_{pro}) * 0.43 * \rho_{10} - \rho_{12} - \rho_{\tau,8} \quad 3.75$$

Μεταβολή διαλυτού μεθανίου:

$$(dS_{ch4}/dt) = (q_{in}/V_{liq}) * (S_{ch4, in} - S_{ch4}) + (1 - Y_{ac}) * \rho_{11} + (1 - Y_{h2}) * \rho_{12} - \rho_{\tau,9} \quad 3.76$$



Μεταβολή ανόργανου άνθρακα:

$$(dSic/dt) = (qin /Vliq) * (Sic, in - Sic) + \sum_{j=1}^{19} (\sum_{i=1-9,11-24} C_{iui, jpj}) - \rho_{\tau,10} \quad 3.77$$

Μεταβολή ανόργανου αζώτου:

$$(dSin/ dt) = (qin/Vliq) * (Sin, in - Sin) + Ysu * Nbac * \rho_5 + (Naa - Yaa * Nbac) * \rho_6 - Yfa * Nbac * \rho_7 - Yc4 * Nbac * \rho_8 - Yc4 * Nbac * \rho_9 - Ypro * Nbac * \rho_{10} - Yac * Nbac * \rho_{11} - Yh2 * Nbac * \rho_{12} + (Nbac - Nxc) * \sum_{i=13}^{19} \rho_i + (Nxc - fxi, xc * Ni - fxi, xc * Ni - fpr, xc * Naa) * \rho_1 \quad 3.78$$

Μεταβολή διαλυτών αδρανών:

$$(dSi/dt) = (qin /Vliq) * (Si, - Si) + fsi, * \rho_1 \quad 3.79$$

Ο ανόργανός άνθρακας υπολογίζεται για κάθε μεταβλητή σύμφωνα με τις εξισώσεις που παρατίθενται παρακάτω:

$$\sum_{j=1}^{19} (\sum_{i=1-19,11-24} C_{iui, jpj}) = (\sum_{k=1}^{12} sk\rho_k) + s_{13}(\rho_{13} + \rho_{14} + \rho_{15} + \rho_{16} + \rho_{17} + \rho_{18} + \rho_{19}) \quad 3.80$$

$$s1 = -Cxc + fsi, * Csi + fch, + fpr, * Cpr + fli, * Cli + fxi, * Cxi \quad 3.81$$

$$s2 = -Cch + Csu \quad 3.82$$

$$s3 = -Cch + Caa \quad 3.83$$

$$s4 = -Cli + (1 - ffa,) * Csu + ffa, * Cfa \quad 3.84$$

$$Ss5 = -Csu + (1 - Ysu) * (fbu, * Cbu + fpro, * Cpro + fac, * Cac) + Ysu * Cbac \quad 3.85$$

$$s6 = -Caa + (1 - Yaa) * (fva, * Cva + fbu, * Cbu + fpro, * Cpro + fac, * Cac) + Yaa * Cbac \quad 3.86$$

$$s7 = -Cfa + (1 - Yfa) * 0.7 * Cac + Yfa * Cbac \quad 3.87$$

$$Ss8 = -Cva + (1 - Yc4) * 0.54 * Cpro + (1 - Yc4) * 0.31 * Cac + Yc4 * Cbac \quad 3.88$$

$$Ss9 = -Cbu + (1 - Yc4) * 0.8 * Cac + Yc4 * C \quad 3.89$$

$$Ss10 = -Cpro + (1 - Ypro) * 0.57 * Cac + Ypro * Cbac \quad 3.90$$

$$Ss11 = -Cac + (1 - Yac) * Cch4 + Yac * Cbac \quad 3.91$$

$$Ss12 = (1 - Yc4) * Cch4 + Yh2 * Cbaac \quad 3.92$$

$$Ss13 = -Cbac + Cxc \quad 3.93$$

### 3.5.6. Διαφορικές εξισώσεις που αφορούν αποκλειστικά το σωματιδιακό κλάσμα

Μεταβολή σωματιδιακών κλασμάτων:

$$(dXc/dt) = (qin/Vliq) * (Xc,in - Xc) - \rho1 + (\sum \rho i)19 \{i=13\} \quad 3.94$$

Μεταβολή υδρογονανθράκων:

$$(dXch/dt) = (qin/Vliq) * (Xch,in - Xch) - fch,xc * \rho1 - \rho2 \quad 3.95$$

Μεταβολή πρωτεϊνών:

$$(dXpr/dt) = (qin/Vliq) * (Xpr,in - Xpr) - fpr,xc * \rho1 - \rho3 \quad 3.96$$

Μεταβολή λιπιδίων:

$$(dXli dt) = (qin/Vliq) * (Xli,in - Xli) - fli,xc * \rho1 - \rho4 \quad 3.97$$

Μεταβολή καταναλωτών σακχάρων:

$$(dXsu/dt) = (qin/Vliq) * (Xsu,in - Xsu) + Ysu * \rho5 - \rho13 \quad 3.98$$

Μεταβολή καταναλωτών αμινοξέων:

$$(dXaa/dt) = (qin/Vliq) * (Xaa,in - Xaa) + Yaa * \rho6 - \rho14 \quad 3.99$$

Μεταβολή καταναλωτών λιπαρών οξέων:

$$(dXfa/dt) = (qin/Vliq) * (Xfa,in - Xfa) + Yfa * \rho7 - \rho15 \quad 3.100$$

Μεταβολή καταναλωτών μεθανίου:

$$dXc4/dt = (qin/Vliq) * (Xc4, in - Xc4) + Yc4 * \rho8 + Yc4 * \rho9 - \rho16 \quad 3.101$$

Μεταβολή καταναλωτών προπιονικού οξέος:

$$(dXpro/dt) = (qin/Vliq) * (Xpro,in - Xpro) + Ypro * \rho10 - \rho17 \quad 3.102$$

Μεταβολή καταναλωτών οξικού οξέος:

$$(dXac/dt) = (qin/Vliq) * (Xac,in - Xac) + Yac * \rho11 - \rho18 \quad 3.103$$

Μεταβολή καταναλωτών διαλυτού υδρογόνου:

$$(dXh2/dt) = (qin/Vliq) * (Xh2,in - Xh2) + Yh2 * \rho12 - \rho19 \quad 3.104$$

Μεταβολή σωματιδιακού αδρανούς:

$$(dXhi/dt) = (qin/Vliq) * (Xi,in - Xi) + fxi,xc * \rho1 \quad 3.105$$

### 3.5.7. Διαφορικές εξισώσεις ανιόντων και κατιόντων

Μεταβολή κατιόντων:

$$(dScat+dt) = (qin/Vliq) * (Scat+, in - Scat+) \quad 3.106$$

Μεταβολή ανιόντων:

$$(dSan-dt) = (qin/Vliq) * (San^-,in - San^-) \quad 3.107$$

### 3.5.8. Διαφορικές εξισώσεις υπολογισμού ιόντων

Μεταβολή ανιόντων βαλτρικού οξέος:

$$(dSva-/dt) = -\rho A,4 \quad 3.108$$

Μεταβολή ανιόντων βουτυρικού οξέος:

$$(dSbu-/dt) = -\rho A,5 \quad \mathbf{3.109}$$

Μεταβολή ανιόντων προπιονικού οξέος:

$$(dSpro-/dt) = -\rho A,6 \quad \mathbf{3.110}$$

Μεταβολή ανιόντων οξικού οξέος:

$$(dSac-/dt) = -\rho A,7 \quad \mathbf{3.111}$$

Μεταβολή ανιόντων ανθρακικού οξέος:

$$(dShco3-/dt) = -\rho A,10 \quad \mathbf{3.112}$$

Μεταβολή ανιόντων αμμωνίας:

$$(dSnh3-/dt) = -\rho A,11 \quad \mathbf{3.113}$$

### 3.5.9. Εξισώσεις που συνδράμουν στο να υπολογιστεί το pH

Χρήση αλγεβρικής επίλυσης με σκοπό τον υπολογισμό του pH:

Ισοζύγιο ιόντων:

$$Scat+ + Snh4 + Sh+ - Shco3 - (Sac-/64) - (Spro-/112) - (Sbu-/160) - (Sva-/208) - San- - Soh- = 0 \quad \mathbf{3.114}$$

Συγκέντρωση ιόντος υδρογόνου:

$$Sh+ = -(\theta/2) + (1/2) * \sqrt{\theta^2 + 4 * Kw} \quad \mathbf{3.115}$$

$$\theta = Scat+ + Snh4+ - Shco3 - (Sac-/64) - (Spro-/112) - (Sbu-/160) - (Sva-/208) - San- \quad \mathbf{3.116}$$

Συγκέντρωση αμμωνιακού αζώτου:

$$Snh4+ = Sin - Snh3 \quad \mathbf{3.117}$$

Συγκέντρωση διαλυτού διοξειδίου του άνθρακα:

$$S_{co2} = S_{ic} - S_{hco3^-} \quad 3.118$$

Για να μπορέσει να εντοπιστεί η αλκαλικότητα του διαλύματος, είναι απαραίτητη η εφαρμογή διαφόρων μεθόδων, όπως αυτές διατυπώνονται στην έκθεση που έχει δημοσιεύσει ο παγκόσμιος οργανισμός (IWA). Όταν θέλουμε να αποφύγουμε την παρουσία διεπιφάνειας (interfaces) που λαμβάνουν μέρος ανάμεσα στις αλγεβρικές και τις διαφορικές εξισώσεις και γι' αυτό προτείνεται η εξής μεθοδολογία για υπολογισμό των κατιόντων υδρογόνου:

$$(dS_{h+}/dt) = (A/B) \quad 3.119$$

$$A = (dS_{an-}/dt) + (K_{a, in}/K_{a, in} + S_{h^+}) * (dS_{in}/dt) + (K_{a, co2}/K_{a, co2} + S_{h^+}) * (dS_{ic}/dt) + (1/64) * (K_{a, ac}/K_{a, ac} + S_{h^+}) * (dS_{ac}/dt) + (1/112) * (K_{apro}/K_{apro} + S_{h^+}) * (dS_{pro}/dt) + (1/160) * (K_{a, bu}/K_{a, bu} + S_{h^+}) * (dS_{bu}/dt) + (1/208) * (K_{a, va}/K_{a, va} + S_{h^+}) * (dS_{va}/dt) - (dS_{in}/dt) - (dS_{cat^+}/dt) \quad 3.120$$

$$B = 1 + (K_{a, in} * S_{in}/(K_{a, in} + S_{h^+})^2) + (K_{a, co2} * S_{ic}/(K_{a, co2} + S_{h^+})^2) + (1/64) * (K_{a, ac} * S_{ac}/(K_{a, ac} + S_{h^+})^2) + (1/112) * (K_{apro} * S_{pro}/(K_{apro} + S_{h^+})^2) + (1/160) * (K_{a, bu} * S_{bu}/(K_{a, bu} + S_{h^+})^2) + (1/208) * (K_{a, va} * S_{va}/(K_{a, va} + S_{h^+})^2) + K_w/(S_{h^+})^2 \quad 3.121$$

Με τη μέθοδο των Murthy και Thamsiriroj (2011) η οποία όταν ενταχτεί στο πλαίσιο μιας προσομοίωσης, είναι ικανή για ιδανικές ποσότητες να μεταβληθεί το αέριο υδρογόνο. Ειδικότερα, σε αυτή τη μελέτη γίνεται αισθητή η μεταβολή των κατιόντων υδρογόνου, συγκριτικά με το pH, μέσω μιας διαφορικής εξίσωσης που περιλαμβάνει και την αλλαγή των υπόλοιπων ιόντων. Συμπερασματικά, η συγκεκριμένη διαφορική εξίσωση επιτυγχάνεται με αρκετά μεγάλη γραμμικότητα στα αποτελέσματα.

### 3.5.10. Διαφορικές εξισώσεις που λαμβάνουν μέρος στις αέριες φάσεις

Για την αναπαράσταση της αέριας φάσης γίνεται η εφαρμογή του ισοζυγίου μάζας για το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο και το υδρογόνο, κατά αντιστοιχία με τη υγρή φάση όπως διαφαίνεται και παρακάτω:

Μεταβολή αερίου υδρογόνου:

$$(dS_{gas, h2}/dt) = (-S_{gas, h2} * q_{gas}/V_{gas}) + (\rho_{t, 8} * V_{liq}/V_{gas}) \quad 3.122$$

Μεταβολή αέριου μεθανίου:

$$(dS_{gas, ch4}/dt) = (-S_{gas, ch4} * q_{gas}/V_{gas}) + (\rho_{\tau,9} * V_{liq}/V_{gas}) \quad \mathbf{3.123}$$

Μεταβολή αέριου διοξειδίου του άνθρακα:

$$(dS_{gas, co2}/dt) = (-S_{gas, co2} * q_{gas}/V_{gas}) + (\rho_{\tau,10} * V_{liq}/V_{gas}) \quad \mathbf{3.124}$$

Εκτός από τις διαφορικές εξισώσεις, λαμβάνουν μέρος στην αέρια διεργασία και αλγεβρικές σύμφωνα με τα πιο κάτω:

$$P_{gas, h2o} = (0.0313) * (\exp(5290 * (1/298 - 1/T))) \quad \mathbf{3.125}$$

$$P_{gas, h2} = S_{gas, ch4} * (R * T_{op}/16) \quad \mathbf{3.126}$$

$$P_{gas, h4} = S_{gas, ch4} * (R * T_{op}/64) \quad \mathbf{3.127}$$

$$q_{gas} = (R * T_{op}/P_{atm} - P_{gas, h2o}) * V_{liq} * (\rho_{\tau,8}/16 + \rho_{\tau,9}/64 + \rho_{\tau,10}) \quad \mathbf{3.128}$$

$$q_{gas} = k_p * (P_{gas} - P_{atm}) \quad \mathbf{3.129}$$

Το συνολικό  $P_{gas}$  υπολογίζεται από την πρόσθεση:

$$P_{gas} = P_{gas, h2} + P_{gas, ch4} + P_{gas, co2} + P_{gas, h2o} \quad \mathbf{3.130}$$

Ωστόσο με τον παραπάνω τύπο έχει παρατηρηθεί σε αρκετές περιπτώσεις, η ύπαρξη του αριθμητικού προβλήματος στην προσομοίωση. Γι' αυτό εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ο παρακάτω τύπος για να προσομοιωθεί η ατμοσφαιρική πίεση:

$$q_{gas} = k_p * (P_{gas} - P_{atm}) * (P_{gas}/P_{atm}) \quad \mathbf{3.131}$$

Όμως, όπως είναι αναμενόμενο οι δύο αυτές εκφράσεις που προαναφέρθηκαν δεν θα αποδώσουν τα ίδια αποτελέσματα, αλλά θα έχουν ορισμένες αποκλίσεις. Αντίστοιχα με τη λειτουργική υπερπίεση, η οποία σχετίζεται με τη συνάρτηση της τιμής της παραμέτρου  $k_p$  (είναι σχετική με την τριβή που προκαλείται στην έξοδο του αερίου), παρατηρείται μια διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων με έναν ελαφρώς μειωμένο ρυθμό της ροής. Αυτό προκύπτει κυρίως από τη διαφορά που υπάρχει μεταξύ των ρυθμών μεταφοράς υγρού-αερίου. Όταν εφαρμόζεται η ίδια περίπτωση υπερπίεση, τα αποτελέσματα είναι σχεδόν πανομοιότυπα με μια πολύ μικρή απόκλιση της τάξης του  $1e^{-5}$ .

Πίνακας 6: Δομή του ADM1 για τα διαλυτά (Πηγή: IWA, 2002).

Συστατικό i → Διεργασία j ↓	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ρυθμός β <sub>i</sub> (kg COD m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )
	S <sub>su</sub>	S <sub>aa</sub>	S <sub>fa</sub>	S <sub>va</sub>	S <sub>bu</sub>	S <sub>pro</sub>	S <sub>ac</sub>	S <sub>h2</sub>	S <sub>ch4</sub>	S <sub>ic</sub>	S <sub>in</sub>	S <sub>i</sub>	
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				$(1-Y_{su})Y_{bu,su}$	$(1-Y_{su})Y_{pro,su}$	$(1-Y_{su})Y_{ac,su}$	$(1-Y_{su})Y_{h2,su}$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,5}$	$-Y_{su}N_{bac}$		$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_S + S_{su}} X_{su} I_{pH,lim}$
6. Κατανάλωση πρωτεϊνών		-1			$(1-Y_{aa})Y_{va,aa}$	$(1-Y_{aa})Y_{bu,aa}$	$(1-Y_{aa})Y_{pro,aa}$	$(1-Y_{aa})Y_{ac,aa}$	$(1-Y_{aa})Y_{h2,aa}$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,6}$	$N_{aa}-Y_{aa}N_{bac}$	$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_S + S_{aa}} X_{aa} I_{pH,lim}$
7. Κατανάλωση LCFA			-1				$(1-Y_{fa})0.7$	$(1-Y_{fa})0.3$				$-Y_{fa}N_{bac}$	$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_S + S_{fa}} X_{fa} I_{pH,lim} h_2$
8. Κατανάλωση πεντανοϊκού οξέους				-1		$(1-Y_{ci})0.54$	$(1-Y_{ci})0.31$	$(1-Y_{ci})0.15$				$-Y_{ci}N_{bac}$	$k_{m,ci} \frac{S_{va}}{K_S + S_{va}} X_{ci} \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}} I_{pH,lim} h_2$
9. Κατανάλωση βουτυρικού οξέους					-1		$(1-Y_{ci})0.8$	$(1-Y_{ci})0.2$				$-Y_{ci}N_{bac}$	$k_{m,ci} \frac{S_{bu}}{K_S + S_{bu}} X_{ci} \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} I_{pH,lim} h_2$
10. Κατανάλωση προπιονικού οξέους						-1	$(1-Y_{pro})0.57$	$(1-Y_{pro})0.43$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,10}$	$-Y_{pro}N_{bac}$		$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} I_{pH,lim} h_2$
11. Κατανάλωση οξικού οξέους							-1	$(1-Y_{ac})$	$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,11}$	$-Y_{ac}N_{bac}$			$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} I_{pH,lim} I_{NH3, X_{ac}}$
12. Κατανάλωση υδρογόνου								-1	$(1-Y_{h2})$	$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,12}$	$-Y_{h2}N_{bac}$		$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} I_{pH,lim}$
13. Φθορά βιομάζας X <sub>su</sub>													$k_{dec,Xsu} X_{su}$
14. Φθορά βιομάζας X <sub>aa</sub>													$k_{dec,Xaa} X_{aa}$
15. Φθορά βιομάζας X <sub>fa</sub>													$k_{dec,Xfa} X_{fa}$
16. Φθορά βιομάζας X <sub>C4</sub>													$k_{dec,Xc4} X_{c4}$
17. Φθορά βιομάζας X <sub>pro</sub>													$k_{dec,Xpro} X_{pro}$
18. Φθορά οξικτροφικής βιομάζας X <sub>ac</sub>													$k_{dec,Xac} X_{ac}$
19. Φθορά υδρογονοτροφικής βιομάζας X <sub>h2</sub>													$k_{dec,Xh2} X_{h2}$

**Πίνακας 7:** Δομή του ADM1 για τα σωματιδιακά (Πηγή: IWA, 2002).

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

### 3.6. Ισορροπία μάζας και πως επιτυγχάνεται

Ο απώτερος σκοπός του κάθε μοντέλου είναι να μπορεί να διατηρηθούν τα ισοζύγια μάζας σε όλα τα συστατικά του μοντέλου. Πιο συγκεκριμένα, το ADM1 εμπεριέχει μια διαδικασία η οποία αναφέρεται ως αποσύνθεση, όταν ένα πολυσύνθετο σωματιδιακό υλικό (X<sub>c</sub>), διασπάται σε διάφορες μικρότερες ενώσεις (π.χ. S<sub>I</sub>, X<sub>pr</sub>, X<sub>ch</sub>, X<sub>I</sub>, X<sub>li</sub>). Σε αυτή την περίπτωση όπου μια μονάδα μάζας COD των X<sub>c</sub> μετασχηματίζεται εντελώς, έχουμε την παραγωγή των πιο κάτω:

$$(f_{I,xc} * S I) + (f_{X I,xc} * X I) + (f_{ch,xc} * X ch) + (f_{pr,xc} * X pr) + (f_{li,xc} * X li) = \quad \quad \quad \mathbf{3.132}$$

$$(0,1 * S I) + (0,25 * X I) + (0,2 * X ch) + (0,2 * X pr) + (0,25 * X li)$$

Μια ισορροπία COD μπορεί να εξασφαλισθεί όσο το άθροισμα όλων των  $f_{i,xc}=1$ , όμως, σε γενικές γραμμές προτείνεται η περιεκτικότητα σε άζωτο X<sub>c</sub> (N<sub>xc</sub>) να είναι 0.002 mole N/kg COD. Επιπρόσθετα, υπάρχει η δυνατότητα υπολογισμού της περιεκτικότητας σε άζωτο για τα προϊόντα της αποσύνθεσης (mole N), με τη χρήση τιμών παραμέτρων, οι οποίες έχουν δοθεί από τον Batstone, 2002.



$$(NI * 0,1 * SI) + (NI * 0,25 * XI) + (Nch * 0,2 * Xch) + (Naa * 0,2 * Xpr) + \\ +(Nli * 0,25 * Xli) = 0,0002 + 0,0005 + 0,0014 = 0,0021$$

**3.133**

Μια σημαντική υπενθύμιση είναι το γεγονός ότι τα λιπίδια και οι υδατάνθρακες δεν περιέχουν άζωτο, πράγμα που σημαίνει ότι ανά kg COD που αποσυντίθεται, δημιουργείται 0.1 mole N σε σχέση με την αρχή. Επίσης, τα ποσοστά των σύνθετων υλικών και τα περιεχόμενα που εμπεριέχονται στο άζωτο, είναι συνεχώς μεταβαλλόμενα, γι' αυτό απαιτείται να γίνεται μια προσαρμογή ανά περίπτωση και τελικά οι τυπικές τιμές των παραμέτρων θα προκαλούν το κλείσιμο των ισοζυγίων μάζας. Οι συνήθειες προτεινόμενες τιμές είναι οι εξής :  $f_{Xl,xc} = 0,2$  και  $f_{li,xc} = 0,3$ .

Επιπρόσθετα, το μοντέλο ADM1 περιλαμβάνει τις μεταβλητές του ανόργανου άνθρακα και ανόργανου αζώτου. Όμως, το παρεχόμενο στοιχειομετρικό μητρώο δεν έχει οριστεί να τις λαμβάνει υπόψη παρόλο που αυτές είναι ικανές να οδηγήσουν σε κλείσιμο τα ισοζύγια μάζας. Ένα ενδιαφέρον παράδειγμα είναι αυτό της αποσύνθεσης της βιομάζας η οποία παράγει ένα ισόποσο ποσό σύνθετων υλικών με βάση το COD, παρ' όλο που η περιεκτικότητα σε άνθρακα στη βιομάζα μπορεί να έχει μια διαφορά σε σχέση με την αντίστοιχη στα περιεχόμενα της αποσύνθεσης. Ακόμα, το πλεόνασμα του αζώτου που περιέχεται μέσα στη βιομάζα, έχει μια ποσότητα βακτηρίων σε άζωτο ( $N_{bac}$ ) που είναι περίπου 0.00625 kmole N/kg COD, η οποία είναι πολύ περισσότερη από την προτεινόμενη τιμή για  $N_{xC}$  (Σύμφωνα πάντα με τους Batstone et al). Έτσι, όταν υπάρχει αυτή η περίπτωση είναι συνετό να γίνει η προσθήκη ενός στοιχειομετρικού όρου ( $N_{bac}$ ,  $N_{xc}$ ) στο μητρώο και το οποίο θα έχει άμεση σχέση με το περίσσειμα του αζώτου, ενώ η ίδια αρχή έχει ισχύ και για τον άνθρακα κατά την διεργασία της αποσύνθεσης της βιομάζας ( $C_{bac}$ ,  $C_{xc}$ ). Επίσης, μια πανομοιότυπη τροποποίηση του στοιχειομετρικού μητρώου μπορεί να γίνει εφαρμόσιμη και για τον ανόργανο άνθρακα, που αφορά τις διαδικασίες κατανάλωσης του βαλερικού και βουτυρικού οξέος, καθώς και στις διεργασίες αποσύνθεσης και υδρόλυσης του αζώτου και του άνθρακα.

Σε γενικές γραμμές συστήνεται να γίνεται η προσθήκη των στοιχειομετρικών σχέσεων για όλες τις διεργασίες που αφορούν το ανόργανο άζωτο και άνθρακα. Όμως, σε αρκετές περιπτώσεις παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα έχουν μηδενικές τιμές, εντούτοις υπάρχει μια εγγύηση ότι τα ισοζύγια μάζας θα ολοκληρώνονται και θα τηρούνται όλες οι προϋποθέσεις που έχουν σχέση με το COD, το άζωτο και τον άνθρακα. Αυτό έχει ως άμεσο αντίκτυπο την διευκόλυνση της εφαρμογής του μοντέλου επαλήθευσης που έχει ως σκοπό της εξεύρεση σφαλμάτων του κώδικα κατά την διάρκεια της εφαρμογής του.

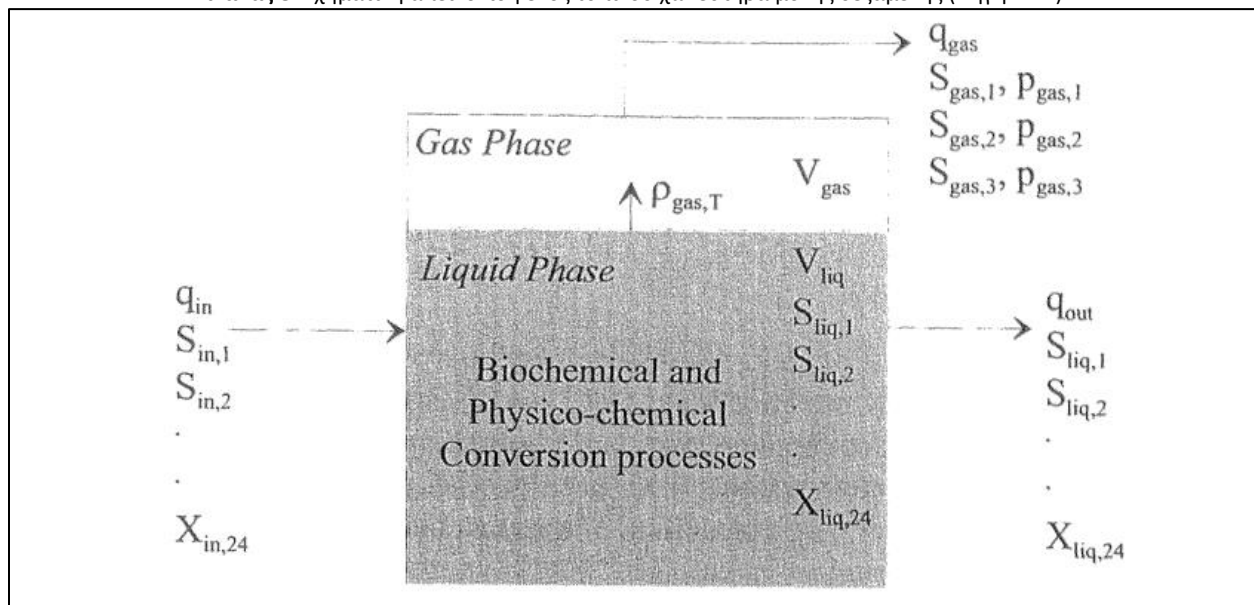
Με την χρήση των προτεινόμενων τιμών περιεκτικότητας σε άνθρακα στην πρώτη εφαρμογή του μοντέλου ADM1 προκύπτει ότι η ποσότητα σε άνθρακα του XC είναι περίπου ίση με 0.03 kmole C/kg COD. Ωστόσο, αν δούμε προσεκτικά τα περιεχόμενα άνθρακα των προϊόντων που προκύπτουν από την αποσάθρωση του σύνθετου υλικού προκύπτουν με βάση τις νέες παραμέτρους κλασμάτωσης τα εξής:

$$0,03 * 0,1 * SI + 0,03 * 0,2 * XI + 0,0313 * 0,2 * XCH + 0,03 * 0,2 * XPR + 0,022 * 0,3 * XLI = 0,02786 \text{ kmoleC/kgCOD}$$

3.134

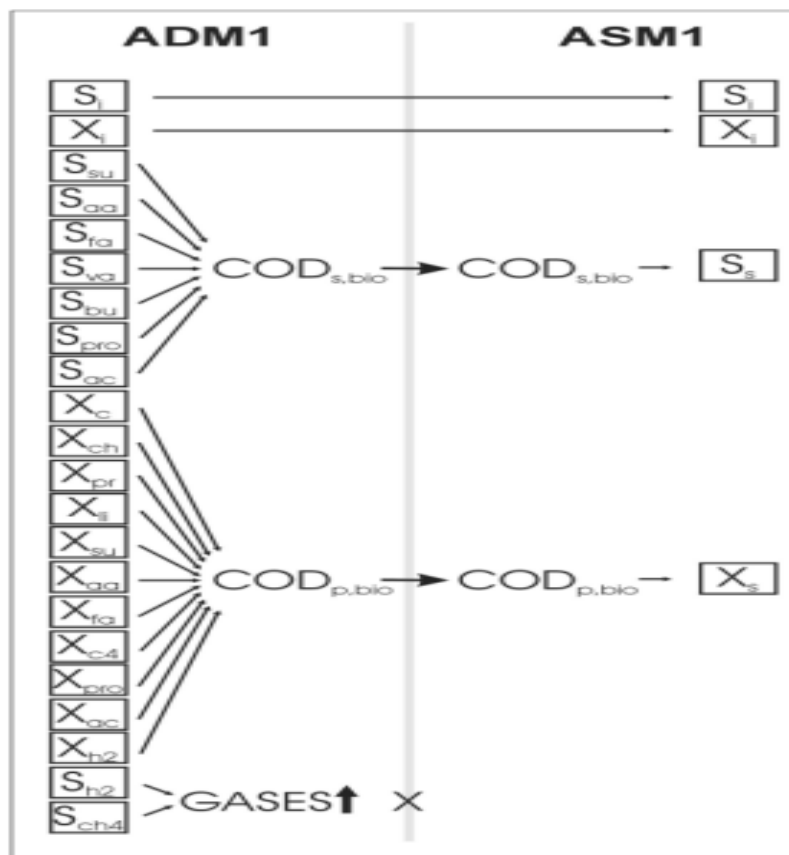
Σε περίπτωση χρήσης της αρχικής κλασματοποίησης του σύνθετου υλικού, η περιεκτικότητα σε άνθρακα των προϊόντων που έχουν ήδη διασπασθεί υπολογίζεται να είναι περίπου 0,02826 kmole C/kg COD. Είναι θεμιτό να πούμε ότι και για τις 2 περιπτώσεις ένα αξιοσημείωτο ποσοστό του άνθρακα (περίπου 7%) εξαλείφεται, ως συνεπακόλουθο της αποσύνθεσης. Ακολούθως, αν το μοντέλο ενημερωθεί με την προσθήκη των στοιχειομετρικών σχέσεων που εξασφαλίζουν τα εγγυημένα ισοζύγια μάζας του αζώτου και του άνθρακα, ο άνθρακας που έχει χαθεί θα καταλήξει ως ανόργανος με ενδεχόμενο να οδηγήσει στην δημιουργία διοξειδίου του άνθρακα στη φάση αερίου. Όμως, αν το μοντέλο δεν γίνει ενήμερο σύμφωνα με τα παραπάνω, τότε το ποσοστό του άνθρακα του πολυσύνθετου υλικού που εξαφανίζεται, θα αφαιρεθεί και το ισοζύγιο μάζας του άνθρακα δεν θα διατηρηθεί. Ο πρόσθετος άνθρακας τελικά καταλήγει ως διοξείδιο του άνθρακα στη φάση αερίου, το αρχικό μοντέλο ADM1 έχει την τάση να παράγει μεγάλα ποσοστά CO<sub>2</sub> και αντίστοιχα χαμηλά ποσοστά μεθανίου στο παραγόμενο αέριο, με τη χρήση μιας ορθολογιστικής εισροής ιλύος. Απεναντίας, η μάζα του παραγόμενου μεθανίου παραμένει η αναμενόμενη, καθώς αυτή η ανισορροπία άνθρακα οδηγεί σε ένα υψηλό ρυθμό ροής βιοαερίου. Με την εφαρμογή του μοντέλου Benchmark προτείνεται μια λύση του προβλήματος, η οποία στηρίζεται στο να χρησιμοποιηθεί μια τιμή της τάξης 0,02786 kmole C/kg COD, προκειμένου να περιγραφεί σωστά η περιεκτικότητα σε άνθρακα του σύνθετου υλικού.

Πίνακας 8: Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού χωνευτήρα μονής δεξαμενής (Πηγή: IWA).



### 3.7. Διεπαφή του ADM1 σε ASM1

Γενικότερα ο μετασχηματισμός από το μοντέλο ADM1 στο ASM1 θεωρείται αρκετά πιο εύκολος και εύχρηστος, συγκριτικά με την αντίστροφη διαδικασία. Ο στόχος αυτής της μετατροπής είναι η ενίσχυση του  $X_s$  (δύσκολα βιοδιασπάσιμο σωματιδιακού),  $S_s$  (εύκολα βιοδιασπώμενο διαλυτό),  $S_i$  (διαλυτό εισερχόμενο COD) και  $X_i$  (σωματιδιακό εισερχόμενο COD) με απαραίτητη την προσοχή στο υπολειπόμενο COD και στην  $S_{nh}$  (αμμωνία), το  $X_{nd}$  (σωματιδιακό οργανικό άζωτο) και το  $S_{nd}$  (διαλυτό οργανικό άζωτο) με προσοχή στο ολικό άζωτο. Ακολουθεί διάγραμμα το οποίο απεικονίζει εν ολίγοις την λογική της παραπάνω διαδικασίας (Πηγή:Corr et al,2003).



Εικόνα 15: Σύγκληση μεταβλητών για COD από ADM1 σε ASM1.

#### Διαλυτότητα αέριου COD

Με βάση το πιο πάνω σχετικό διάγραμμα, κατανοούμε την ικανότητα του ισοζυγίου της μάζας του COD να παραμένει άθικτη κατά τη διάρκεια της μετάφρασης του σε ASM1, με μοναδική απόκλιση στη μετάφραση των διαλυτών αερίων π.χ. το υδρογόνο (Sh2) και το μεθάνιο (Sch4). Σε αυτές τις καταστάσεις, γίνεται η παραδοχή ότι τα αέρια αυτά διαχέονται στην ατμόσφαιρα μέσω της υγρής φάσης σε ένα αερόβιο περιβάλλον. Η συνολική μάζα του COD μπορεί να βρεθεί αφαιρώντας το COD αυτών των αερίων από την συνολική ποσότητα του COD του διαλύματος :

$$\text{Codconserved}=\text{CODt, anaerobic-Sh2-Sch4} \quad \mathbf{3.135}$$

Εν συνεχεία, το άζωτο δεν αποτελεί συστατικό των διαλυτών αερίων, γι' αυτό η ενδεχόμενη μείωση του COD δεν είναι ικανή να επηρεάσει τη συντήρηση του TKN. Οι μεταβλητές των διαλυτών και σωματιδιακών αδρανών, τροποποιούνται στις συσχετιζόμενες μεταβλητές του ASM1 σύμφωνα με τους παρακάτω τύπους:

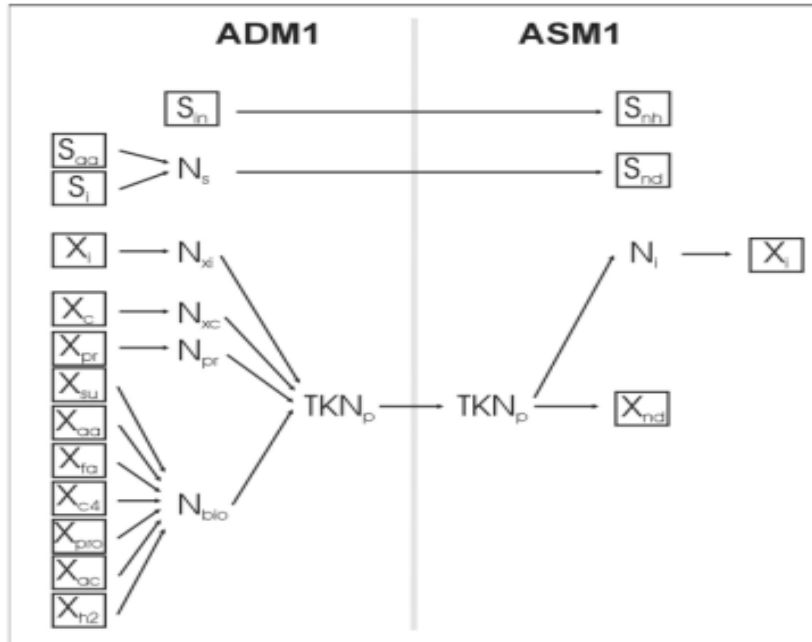
$$X_i, \text{ADM1}=X_i, \text{ASM1} \quad \mathbf{3.136}$$

$$S_i, \text{ADM1}=S_i, \text{ASM1} \quad \mathbf{3.137}$$

Για την εξεύρεση της ποσότητας του εύκολα βιοδιασπάσιμου COD ( $S_s$ ), γίνεται η άθροιση του διαλυτού βιοαποδομήσιμου COD, και παράλληλα πραγματοποιείται πρόσθεση για να βρεθεί το συνολικό σωματιδιακό βιοαποδομήσιμο COD ( $X_s$ ):

$$X_s=X_c+X_{ch}+X_{pro}+X_{li}+X_{su}+X_{aa}+X_{fa}+X_{c4}+X_{pro}+X_{ac}+X_{h2} \quad \mathbf{3.138}$$

$$S_s=S_{su}+S_{aa}+S_{fa}+S_{va}+S_{bu}+S_{pro}+S_{ac} \quad \mathbf{3.139}$$



Εικόνα 16: Συσχετισμός μεταβλητών για το στοιχείο TKN από ADM1 σε ASM1.

### Αλκαλικότητα

Η εύρεση της τιμής της αλκαλικότητας, πραγματοποιείται από μια πολύ πιο απλοποιημένη μέθοδο σε σχέση με τις υπόλοιπες παραμέτρους μιας και υπολογίζεται βάσει του Sic (διαλυτός ανόργανος άνθρακας):

$$Salk=Sic$$

3.140

### Μεταβολές που αφορούν αποκλειστικά το TKN

Ξεκινώντας, με το συμπηψισμό του διαλυτού ανόργανου αζώτου ( $S_{in}$ ) και της αμμωνίας ( $S_{nh}$ ), έχουμε ως αποτέλεσμα τη μετατροπή του αζώτου. Γενικότερα, το οργανικό άζωτο στο μοντέλο ADM1 συσχετίζεται από το σωματιδιακό οργανικό άζωτο ( $X_{nd}$ ) και το διαλυτό βιοδιασπώμενο άζωτο ( $S_{nh}$ ). Αξίζει ακόμα να γίνει αναφορά στο γεγονός ότι η περιεκτικότητα του αζώτου που βρίσκεται στο διαλυτό αδρανές συμπεριλαμβάνεται στο  $S_{nd}$ , αφού το διαλυτό αδρανές που εισέρχεται στο σύστημα δεν περιέχει καθόλου άζωτο. Επίσης, γίνεται η παραδοχή ότι η σύσταση του αζώτου στο αδρανές σωματιδιακό COD ( $X_i$ ) μπορεί να διαφέρει στα δύο μοντέλα, το υπολογιζόμενο  $X_{nd}$  αντιστοιχεί στο συνολικό σωματιδιακό άζωτο (υπολογιζόμενο και αυτού που σχετίζεται με το αδρανές του ADM1), αφαιρώντας παράλληλα το άζωτο που είχε θεωρηθεί ως μέλος του αδρανούς στο ASM1:

$$X_{nd}=N_{bac}*(X_{su}+X_{aa}+X_{fa}+X_{c4}+X_{pro}+X_{ac}+X_{h2}) +N_i*X_i+N_{xc}*X_c+N_{aa}*X_{pro}-i_{xe}*X_i$$

3.141

$$S_{nd} = (S_i, ADM1 * Ni) + (S_{aa} * N_{aa})$$

3.142

Καταληκτικά, για να γίνει εφικτό το κλείσιμο του ισοζυγίου της μάζας των COD και TKN, είναι αναγκαίο να γίνει μια τροποποίηση που θα προέρχεται από τις παραμέτρους της βιομάζας  $X_{ba}$  και  $X_{bh}$ , και ταυτόχρονα η τιμή του  $X_r$  θα πρέπει να είναι μηδενική.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Αποτελέσματα

### 4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί, περιγράφεται το μαθηματικό μοντέλο ADM1 το οποίο τροποποιήθηκε ελαφρώς με σκοπό να προσομοιωθεί η διαδικασία της αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος (στερεά και λύματα), η οποία περιέχει μεγάλα ποσοστά οργανικού άνθρακα. Δηλαδή, βάζοντας την ιλύ (αποτελείται κυρίως από μακρομόρια πρωτεϊνών, λιπιδίων και υδατανθράκων) να υποστεί ορισμένες αναερόβιες διεργασίες, αποσκοπούμε στο να την μεταβάλλουμε μέχρι το στάδιο της ακετογένεσης, που συνεπάγεται στην παραγωγή οξέων. Τα οξέα αυτά είναι στην ουσία οργανικός άνθρακας, φώσφορος και άζωτο εύκολα βιοδιασπάσιμα και τα οποία είναι πολύτιμα στοιχεία, αφού μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορα σημεία της εγκατάστασης (π.χ. τη παραγωγή βιοαερίου με συνεπακόλουθο την έκλυση ενέργειας).

Το συγκεκριμένο μοντέλο βασίζεται τόσο στις φυσικοχημικές όσο και στις βιολογικές διεργασίες όπως περιγράφονται στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο. Επιπρόσθετα, περιέχει τις παραμέτρους μέσα από τις οποίες έγινε εφικτή η ικανοποιητική προσέγγιση του φαινομένου της αναερόβιας υδρόλυσης που πραγματοποιείται στις δεξαμενές της αναερόβιας χώνευσης. Χρησιμοποιήθηκαν αρχικές συνθήκες και επιλέχθηκαν οι κατάλληλες τιμές, μετά από μια βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετιζόμενη με το θέμα της διπλωματικής εργασίας και οι οποίες διαφαίνονται στον Πίνακα 9.

Το βασικό σκεπτικό πίσω από την μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε, ήταν να πραγματοποιούνται μικροί χρόνοι παραμονής των λυμάτων (2 έως 4 ημέρες), για συγκεκριμένες θερμοκρασίες, προκειμένου τα λύματα να μην προλάβουν να υποστούν πλήρως την αναερόβια χώνευση. Υπενθυμίζεται ότι η αναερόβια χώνευση συντελείται σε διάστημα 18 έως 20 ημερών, προκειμένου να διαδραματιστούν όλες

οι διεργασίες. Στο ερώτημα της διπλωματικής εργασίας, ο στόχος είναι να αποφευχθεί το στάδιο της μεθανογένεσης, κάτι το οποίο μπορεί να επιτευχθεί με μικρότερους υδραυλικούς χρόνους παραμονής και με ρύθμιση των θερμοκρασιακών μεταβολών. Με το τρέξιμο του λογισμικού, βρέθηκε το ιδανικό χρονικό περιθώριο παραμονής και οι τιμές των θερμοκρασιών, στα οποία μπορεί να καταστεί αδύνατη η ανάπτυξη των μεθανογενών.

Ο απώτερος σκοπός μέσα από την μαθηματική προσομοίωση είναι να βρεθούν οι συνθήκες ώστε να καταστεί εφικτή η βελτιστοποίηση του συστήματος, δηλαδή να έχει την καλύτερη δυνατή απόδοση όπως την παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων (VFAS) , σε σχέση πάντα με την θερμοκρασία λειτουργίας και τον υδραυλικό χρόνο παραμονής. Για την αναβάθμιση της αποτελεσματικότητας του μοντέλου, έγινε η προσθήκη της ανάλυσης ευαισθησίας, προκειμένου να εντοπιστούν ποιες είναι οι σημαντικότερες παράμετροι του μοντέλου, και σε συνδυασμό με την βαθμονόμηση που έγινε με βάση διάφορα πειραματικά αποτελέσματα, έγινε τελικά η επικαιροποίηση του μοντέλου όσον αφορά τις ιδανικότερες συνθήκες και τιμές των παραμέτρων.

Ακολούθως, αφού έχουμε έτοιμο το μοντέλο στο σημείο όπου μας επιτρέπει να προσομοιώσουμε όσο το δυνατόν καλύτερα την αναερόβια υδρόλυση, πάμε και παρουσιάζουμε κάποια σενάρια προσομοιώσεων για θερμοκρασίες 15,20 και 30°C, καθώς και για υδραυλικούς χρόνους παραμονής από 1 έως 4 ημέρες, για να βγάλουμε ορισμένα συμπεράσματα σχετικά με το πόσο επηρεάζονται οι δείκτες απόδοσης της υδρόλυσης, της οξεογένεσης και της αμμωνιοποίησης. Τα σενάρια που εφαρμόστηκαν, αφορούν προσομοίωση λειτουργίας μιας ΕΕΛ για μια δεξαμενή στην οποία υλοποιούνται οι διεργασίες της αναερόβιας υδρόλυσης και οι οποίες αναλύονται περαιτέρω με τη χρήση διαγραμμάτων στο υποκεφάλαιο 4.4.

Καταληκτικά, στο μοντέλο ADM1 που χρησιμοποιήσαμε συντελούνται οι εξής βασικές διεργασίες:

- Οξεοπαραγωγή από σάκχαρα
- Οξεοπαραγωγή από αμινοξέα
- Οξικοπαραγωγή από λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας (LCFA)
- Οξεοπαραγωγή από προπιονικό οξύ
- Οξικοπαραγωγή από βαλερικό και βουτυρικό οξύ
- Οξικοτροφική μεθανοπαραγωγή
- Υδρογονοτροφική μεθανοπαραγωγή

**Πίνακας 9:** Αρχικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν για το 2<sup>ο</sup> σετ δεδομένων πάνω στο οποίο βασίστηκε και η βαθμονόμηση του μοντέλου.

Παράμετροι	Μονάδες Μέτρησης	Τιμές Α.Σ.
SI	g COD.m-3	107
SS	g COD.m-3	1467
XI	g COD.m-3	8424
XS	g COD.m-3	16849
XBH	g COD.m-3	527
XBA	g COD.m-3	68
XP	g COD.m-3	0
SO	g COD.m-3	0
SNO	g N.m-3	0
SNH	g N.m-3	113
SND	g N.m-3	5
XND	g N.m-3	1000
SALK	/	0
TSS	g COD.m-3	19000
VSS	g SS.m-3	18921
CODtot	g COD.m-3	27442
CODsol	g COD.m-3	1574
NH4	g N.m-3	113
Ρυθμός Ροής	m <sup>3</sup> .d-1	0.5
Θερμοκρασία Λυμάτων	οC	15



## 4.2 Ανάλυση Ευαισθησίας

### 4.2.1. Γενικά Στοιχεία

Η ανάλυση ευαισθησίας είναι η μετατόπιση μιας μεταβλητής γύρω από τη βασική της τιμή και η εξέταση των συνεπειών αυτής της μεταβλητής σε κρίσιμα στοιχεία της επένδυσης. Εφαρμόζεται μέσω της επιλογής ορισμένων μεταβλητών του μοντέλου που χρησιμοποιήσαμε, των οποίων την επίδραση της μεταβολής τους θέλουμε να δούμε στα αποτελέσματα τα οποία εμφανίζονται κυρίως μέσω εποπτικών διαγραμμάτων ή πινάκων. Με την χρήση της ανάλυσης ευαισθησίας απαντώνται ερωτήματα όπως :

- Μέσα σε ποια όρια μπορούν να κινηθούν οι τιμές ενός από του συντελεστές των μεταβλητών της αντικειμενικής συνάρτησης, χωρίς να αλλάζει η βέλτιστη λύση του προβλήματος.
- Πως επηρεάζει την τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης η αυξομείωση των τιμών των σταθερών όρων των γραμμικών περιορισμών του προβλήματος.

Γενικότερα, η ανάλυση ευαισθησίας αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο στον τομέα των μαθηματικών μοντέλων το οποίο μας δίνει την ευχέρεια να εκτιμήσουμε την επίδραση μιας διαταραχής των παραμέτρων εισόδου ενός μοντέλου στα αντίστοιχα αποτελέσματα τα οποία παράγει αυτό. Τα πιο διαδεδομένα μοντέλα που χρησιμοποιούνται στον τομέα του περιβάλλοντος και της υγειονομικής τεχνολογίας, είναι αυτά που βασίζονται κυρίως σε τοπικές μεθόδους με την συχνότερη αυτήν της <<μια την φορά>> (one-at-a-time), η οποία απαγορεύει την ποσοτικοποίηση και την αναγνώριση τυχόν αλληλεπιδράσεων μεταξύ των παραμέτρων του μοντέλου. Έπειτα, όσον αφορά τις καθολικές μεθόδους, έχουν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος Morris (Morris 1991; Campolongo et al., 2007) όπως και μέθοδοι οι οποίες ποσοτικοποιούν την ευαισθησία με υπολογισμό διασπορών (π.χ. Extended FAST) και πιο συγκεκριμένα μέσω των δεικτών Sobol (Cukier et al,1973, Schaibly and Shuler, 1973).

Η επιλογή μεθόδου ανάλυσης ευαισθησίας, πραγματοποιείται με βάση ορισμένα κριτήρια από τα οποία είναι εφαρμόσιμα σε όλες τις μελέτες (π.χ. υπολογιστικό κόστος). Παράλληλα, ο μελετητής θα πρέπει να αναγνωρίσει τον σκοπό για τον οποίο θα υλοποιήσει την ανάλυση ευαισθησίας, από τον οποίο και προκύπτουν τα αντίστοιχα κριτήρια (π.χ. διαλογή παραμέτρων, ιεράρχηση κ.ά.).

Πιο συγκεκριμένα, μέσα από τον συνδυασμό όλων των κριτηρίων επιτυγχάνεται και η επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου ανάλυσης ευαισθησίας. Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε η επιλογή και η εφαρμογή της τοπικής μεθόδου <<one at a time>>, η οποία συγκαταλέγεται στις LSA μεθόδους που χαρακτηρίζονται ως πολύ πιο οικονομικές ως προς το υπολογιστικό κόστος και χρόνο, αλλά με αποτελέσματα τα οποία έχουν ποιοτικό χαρακτήρα.

### 4.2.2. Μέθοδος ένα στοιχείο κάθε φορά (One at a time)

Αρχικά, το σημαντικότερο μειονέκτημα που μπορεί να βρει κάποιος στην συγκεκριμένη μέθοδο, είναι η αδυναμία εκτίμησης της οποιαδήποτε αλληλεπίδρασης που υπάρχουν ανάμεσα στις παραμέτρους. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή όπως προαναφέρθηκε, είναι εύχρηστη και γρήγορη στην εκτύπωση αποτελεσμάτων, δείχνοντας παράλληλα ποιοτικά, το βαθμό σημαντικότητας που έχει η κάθε παράμετρος σχετικά με τα δεδομένα εξόδου του χωνευτή. Αυτό αποτυπώνεται με τη βοήθεια

αριθμητικών δεικτών οι οποίοι υλοποιούνται μέσω του προγράμματος της Excel. Στον **Πίνακα 11** παρουσιάζονται οι παράμετροι με τους οποίους εφαρμόστηκε η ανάλυση ευαισθησίας, οι οποίοι επηρέασαν τελικώς τα στοιχεία εξόδου του αναερόβιου χωνευτή.

Ειδικότερα, για μια προσομοίωση τη φορά, γίνεται μεταβολή μιας μόνο παραμέτρου, με μια λεγόμενη διαταραχή η οποία πρακτικά σημαίνει προσθαφαίρεση της τάξης +30% και -30%, ενώ παράλληλα όλα τα υπόλοιπα στοιχεία του μοντέλου παραμένουν με τις αρχικές τιμές που επιλέχθηκαν για το μοντέλο ADM1 της IWA. Το τελικό προϊόν αυτής της διαδικασίας είναι μια ένδειξη με την οποία δύναται να ποσοτικοποιήσουμε το ρυθμό της μεταβολής της τιμής για όλες τις μεταβλητές εξόδου, συγκριτικά με την ισοδύναμη μεταβολή της κάθε παραμέτρου, η τιμή της οποίας έχει μεταβληθεί ειδικά για αυτή τη προσομοίωση.

Ο δείκτης της ανάλυσης ευαισθησίας υπολογίζεται ως εξής:

$$S_{py_{ji}} = \frac{\frac{\Delta y_i}{y_{i,0}}}{\frac{\Delta p_j}{p_{j,0}}}$$

$p_{j,0}$ =Τιμή της παραμέτρου εισόδου που εμφανίζεται στις καταστάσεις αναφοράς.

$y_{i,0}$ =Τιμή της παραμέτρου εξόδου που εμφανίζεται στις καταστάσεις αναφοράς.

$\Delta p_j$ : Η διαφορά που προκύπτει στις τιμές των παραμέτρων εισόδου στη κατάσταση και της ανάλογης έπειτα από τις αυξομειώσεις της.

$\Delta y_i$ : Η διαφορά που προκύπτει στις τιμές των μεταβλητών εισόδου στη κατάσταση αναφοράς και της ανάλογης έπειτα από τις αυξομειώσεις της παραμέτρου εισόδου  $p_j$ .

Με βάση το παραπάνω τύπο, έγινε ο υπολογισμός του ζητούμενου δείκτη ευαισθησίας ξεχωριστά για κάθε μια παράμετρο εξόδου ( $y$ ) του αναερόβιου χωνευτή, με μια μεταβολή των τιμών της των παραμέτρων εισόδου ( $p$ ) της τάξης του +/- 30 %. Έπειτα, επιλέχθηκε η μεγαλύτερη απόλυτη τιμή του δείκτη ευαισθησίας, ο οποίος βρίσκεται μεταξύ των τιμών των δυο διαφορετικών διαταραχών (δηλαδή της αυξομείωσης του +/-30% στις μεταβλητές εισόδου). Η τιμή που προέκυψε περιγράφει την ευαισθησία της κάθε μεταβλητής για την εκάστοτε παράμετρο εισόδου. Από τα παραπάνω, μπορεί να γίνει εύλογα αντιληπτή η σπουδαιότητα των παραμέτρων, δηλαδή τον βαθμό επηρεασμού τους όσον αφορά τα στοιχεία εξόδου του συστήματος, αλλά και το πώς αυτές τις επηρεάζουν. Σημαντικό είναι να τονιστεί ότι με τη συγκεκριμένη μέθοδο εφαρμόστηκε αλλαγή μιας μόνο παραμέτρου τη φορά, με τις υπόλοιπες να παραμένουν σταθερές.

Η μέθοδος One at a Time εφαρμόστηκε για ορισμένες από τις παραμέτρους εξόδου του μοντέλου που χρησιμοποιήσαμε, οι οποίες είναι συνολικά 11 και παρουσιάζονται στο **Πίνακα 10**. Γίνεται ο υπολογισμός των αριθμητικών τιμών των συγκεκριμένων παραμέτρων εξόδου του αναερόβιου χωνευτή της ΕΕΛ. Με αυτό τον τρόπο, λαμβάνονται ορισμένα δεδομένα που αφορούν το βαθμό επηρεασμού τους από τις 23 παραμέτρους που εξετάζουμε ξεχωριστά. Για μεγαλύτερη διευκόλυνση, οι παράμετροι αυτοί χωρίστηκαν μεταξύ σημαντικών και μη σημαντικών με γνώμονα τη συχνότητα εμφάνισής τους, και οι σημαντικότερες παράμετροι που προέκυψαν και που επηρεάζουν περισσότερο τις μεταβλητές εξόδου διαφαίνονται στο **Διάγραμμα 2**. Παρακάτω, ακολουθεί μια περιγραφή των αποτελεσμάτων από τους τελικούς δείκτες ευαισθησίας υπό τη μορφή ραβδογραφημάτων. Κάθε ένα από τα εν λόγω γραφήματα, έχουν να κάνουν με τις μεταβλητές εξόδου και περιέχουν πληροφορίες για τη πλειοψηφία των αριθμητικών τιμών που υπολογίστηκαν καθώς και για όλες τις παραμέτρους που τέθηκαν υπό εξέταση.

**Πίνακας 10:** Ονομαστικά οι παράμετροι εξόδου που εξετάστηκαν στην ανάλυση ευαισθησίας.

A.A	Δεδομένα Εξόδου	Μονάδες Μέτρησης
1	CODE, tot	g COD.m-3
2	COD, par	g COD.m-3
3	COD, sol	g COD.m-3
4	Snh	g N.m-3
5	Saa	kgCOD/m3
6	Sfa	kgCOD/m3
7	Sva	kgCOD/m3
8	Sbu	kgCOD/m3
9	Spro	kgCOD/m3
10	Sac	kgCOD/m3
11	Qgas	/

**Πίνακας 11:** Ονομαστικά οι παράμετροι οι οποίοι συμμετείχαν για τον επηρεασμό των τιμών των 11 παραμέτρων εξόδου που προαναφέρθηκαν.

A.A	Παράμετροι	Μονάδες Μέτρησης
1	Kdis	d <sup>-1</sup>
2	khyd_ch	d <sup>-1</sup>
3	khyd_pr	d <sup>-1</sup>
4	khyd_li	d <sup>-1</sup>
5	Kmsu	d <sup>-1</sup>
6	kSsu	kgCODm <sup>-3</sup>
7	Kmaa	d <sup>-1</sup>
8	kSaa	kgCODm <sup>-3</sup>
9	Kmfa	d <sup>-1</sup>
10	kSfa	kgCODm <sup>-3</sup>
11	Kmpro	d <sup>-1</sup>
12	kSpro	kgCODm <sup>-3</sup>
13	Kmac	d <sup>-1</sup>
14	kSac	kgCODm <sup>-3</sup>
15	kmh2	d <sup>-1</sup>
16	kSh2	kgCODm <sup>-3</sup>
17	kdecXsu	d <sup>-1</sup>
18	kdecXaa	d <sup>-1</sup>
19	kdecXfa	d <sup>-1</sup>
20	kdecXc4	d <sup>-1</sup>
21	kdecXpro	d <sup>-1</sup>
22	kdecXac	d <sup>-1</sup>
23	kdecXh2	d <sup>-1</sup>

Στο παρακάτω διάγραμμα βλέπουμε με φθίνουσα σειρά, τις πέντε σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν τις μεταβλητές εξόδου στη πλειοψηφία των περιπτώσεων και οι οποίες είναι οι:  $k_{decXac}$ ,  $k_{Sfa}$ ,  $k_{decXh2}$ ,  $k_{decXfa}$  και  $k_{mh2}$ .

Τα  $k_{decXac}$ ,  $k_{decXh2}$  και  $k_{decXfa}$  ως ποσοστά αποσύνθεσης πρώτης τάξης, είναι παραμέτροι που σχετίζονται με το προπιονικό οξύ. Πιο συγκεκριμένα αυτές είναι κάποιες από τις βασικές παραμέτρους κατά σειρά μεταβλητότητας, οι οποίες μπορούν γενικά να προσαρμοστούν από έναν αριθμό συνθηκών σταθερής κατάστασης ή από ένα μόνο δυναμικό πείραμα. Αυτά τα στοιχεία βοηθούν στην καλύτερη λειτουργία της οξικογένεσης, δηλαδή την ευκολότερη μετατροπή των υδατανθράκων και λιπαρών οξέων σε απλούστερες ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους, οι οποίες θα μπορούν να αφομοιωθούν με περισσότερη ευκολία από τους μικροοργανισμούς.

Το  $k_{mh2}$  αφορά την παράμετρο της ύπαρξης του υδρογόνου στην διεργασία της αναερόβιας χώνευσης. Το υδρογόνο είναι ένα συστατικό το οποίο χρησιμοποιείται από του μεθανογενετικούς υδρογονοχρήστες ως δότη ηλεκτρονίων. Με απλά λόγια βοηθάει στον σχηματισμό μεθανίου από το οξικό οξύ διασπάζοντας το προπιονικό οξύ που παράγεται κατά την οξικογένεση.

Το  $k_{Sfa}$  είναι η παράμετρος που δηλώνει το ρυθμό με τον οποίο καταναλώνονται τα λιπαρά οξέα. Η χρήση του κατά την αναερόβια υδρόλυση είναι να εξισορροπεί το ισοζύγιο της ενέργειας που καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς συγκριτικά με αυτή που δαπνάνεται και αποθηκεύεται.

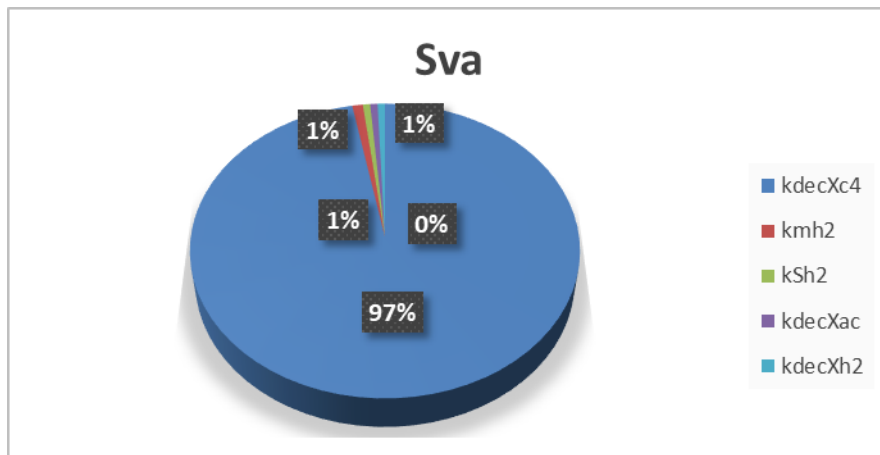
Με βάση τα παραπάνω μπορεί κανείς να καταλάβει την σημασία των 5 αυτών παραμέτρων που προέκυψαν από την ανάλυση ευαισθησίας.



**Διάγραμμα 2:** Οι παράμετροι οι οποίοι επηρεάζουν περισσότερο τους δείκτες ευαισθησίας των δεδομένων εξόδου.

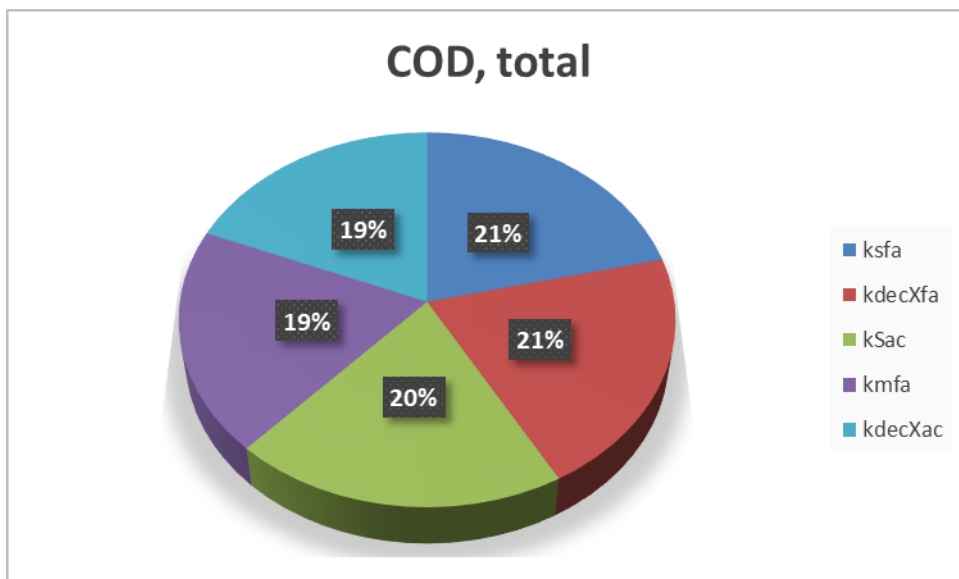
Για κάθε μια μεταβλητή εξόδου και για λόγους κυρίως απλοποίησης των παρατηρήσεων, επιλέχθηκαν από τις 23 παραμέτρους οι 5 σημαντικότερες που προέκυψαν από την ανάλυση ευαισθησίας. Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις, γίνεται μια σύγκριση των πέντε σημαντικότερων παραμέτρων, όπου με τη χρήση ποσοστών διαφαίνεται ο βαθμός σημαντικότητας του σε σχέση με το ποια από αυτές επηρεάζει περισσότερο τις μεταβλητές εξόδου. Τέλος, επισημαίνεται ότι μια παράμετρος που συγκαταλέγεται στην πρώτη 5αδα του πίνακα σημαντικότητας, μπορεί να επηρεάζει πολύ ή λιγότερο συγκριτικά με τις υπόλοιπες 4. Επιλέχθηκαν για λόγους συντόμευσης, μερικά παραδείγματα από τους δείκτες που προέκυψαν και διαφαίνονται παρακάτω.

Αρχικά, στο **Διάγραμμα 3** παρατηρούμε ότι η βασικότερη παράμετρος που επηρεάζει το συνολικό βαλερικό οξύ (Sva) της εξόδου είναι το kdecXc4 με πολύ μεγάλη διαφορά, συγκριτικά με τα υπόλοιπα 4 στοιχεία τα οποία επηρεάζουν με ποσοστά επί ίσης όρη τη συγκεκριμένη μεταβλητή. Το ποσοστό 97% για το kdecXc4 και τα ποσοστά 1% και 0.874% για τα kshh2, ksh2, kdecXac και kdecXh2, υποδηλώνουν όπως προαναφέρθηκε, ότι αλλάζοντας τις τιμές έστω μόνο του kdecXc4, δύναται να φτάσουμε σε επιθυμητά επίπεδα βαθμονόμησης του, ενώ σε αντίθετη περίπτωση αυτό δεν θα ίσχυε καθώς το kdecXc4 θεωρείται εξαιρετικά σημαντικό.



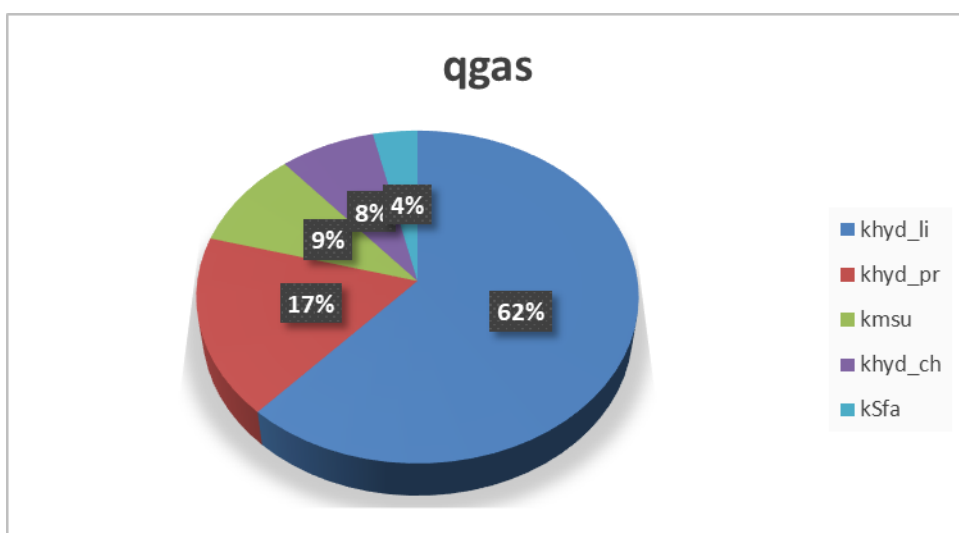
**Διάγραμμα 3:** Ιεράρχηση των 5 παραμέτρων ως προς το ποια επηρεάζει παραπάνω τη μεταβλητή Sva.

Όσον αφορά το συνολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD, total), γίνεται αντιληπτό ότι η κατανομή του βαθμού σημαντικότητας ανάμεσα στις πέντε παραμέτρους είναι ομοιόμορφη. Αυτό πρακτικά σημαίνει πως, οι αυξομειώσεις των τιμών για το καθένα, δύναται να επηρεάσει τα αποτελέσματα εξόδου στον ίδιο βαθμό περίπου.



**Διάγραμμα 4:** Ιεράρχηση των 5 παραμέτρων για το βαθμό επηρεασμού της μεταβλητής COD,tot.

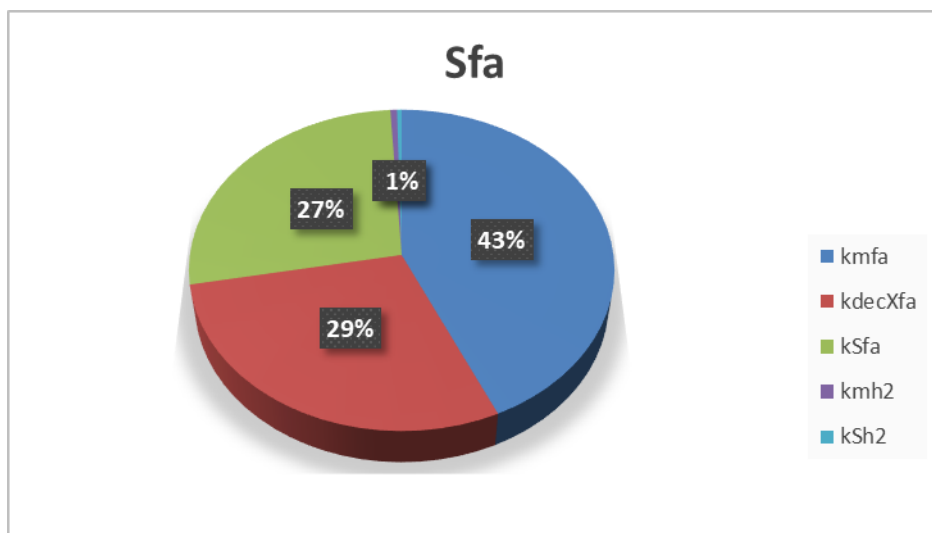
Η παραγωγή του βιοαερίου (qgas) επηρεάζεται περισσότερο από τη σταθερά khyd\_li η οποία εκφράζει το ρυθμό με τον οποίο υδρολύονται τα λιπίδια, ενώ η δεύτερη παράμετρος που ξεχωρίζει σε σχέση με τις άλλες, είναι το khyd\_pr το οποίο υποδεικνύει την ταχύτητα με την οποία υδρολύονται οι πρωτεΐνες. Οι υπόλοιπες 3 παράμετροι kmsu, khyd-ch και kSfa έχουν μικρότερο ρόλο συμμετοχής, που όμως είναι αρκετά σημαντικός μιας και συγκαταλέγονται στις σημαντικές παραμέτρους για το βιοαέριο.



**Διάγραμμα 5:** Ιεράρχηση των 5 παραμέτρων ως προς το ποια επηρεάζει παραπάνω τη μεταβλητή qgas.

Για την παρακάτω γραφική που απεικονίζει τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν τα λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας (LCFA), είναι εμφανές ότι η σταθερά kmfa η οποία δηλώνει το ρυθμό με τον οποίο καταναλώνονται αυτά τα λιπαρά οξέα, επηρεάζει αρκετά παραπάνω από τις υπόλοιπες τέσσερις παραμέτρους με συνολικό ποσοστό 43%. Τα επόμενα στην ιεράρχηση είναι το kdecXfa, kSfa και kSh2, ενώ το kmh2 που είναι η σταθερά που υποδηλώνει τη ταχύτητα κατανάλωσης του υδρογόνου βρίσκεται οριακά στη λίστα των πέντε σημαντικότερων, μιας και το ποσοστό επηρεασμού του είναι κάτω από 1%.

Συνοψίζοντας, η ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου είναι απαραίτητη προκειμένου να μπορέσει να εξεταστεί η σταθερότητα του. Για το σκοπό αυτό εξετάστηκαν διάφοροι παράμετροι, μέσω μεταβολών των σταθερών του μοντέλου, για να γίνει τελικά μια αξιολόγηση της μεταβολής των αποτελεσμάτων σε κάθε αλλαγή. Ωστόσο, μέσα από τη βιβλιογραφία και από δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο MATLAB-Simulink, βρέθηκε ένας συνδυασμός με παραμέτρους που δεν έβγαίνουν σημαντικές π.χ. το kdis, khvd, kmaa κτλ, ο οποίος αυξάνει την απόδοση των δεικτών υδρόλυσης, αμμωνιοποίησης και οξεογένεσης. Λόγου χάρη, τα kdis και khvd συνεισφέρουν στην ομαλοποίηση της παραγωγής του βιοαερίου και κατ' επέκταση βελτίωσε το δείκτη της αμμωνιοποίησης. Ακόμα, με τη χρησιμοποίηση του kmsu, επιτεύχθηκε η καλύτερη δυνατή ποσότητα εύκολα βιοδιασπάσιμης οργανικής ύλης (SS), με συνεπακόλουθο το διαλυτό COD να ομαλοποιείται.



**Διάγραμμα 6:** Ιεράρχηση των 5 παραμέτρων ως προς το ποια επηρεάζει παραπάνω τη μεταβλητή Sfa.

### 4.3 Ρύθμιση και επαλήθευση μοντέλου αναερόβιας υδρόλυσης

Με τον όρο βαθμονόμηση, εννοούμε μια διαδικασία μέσα από την οποία εκτιμώνται οι τιμές των παραμέτρων σε ένα μοντέλο, με σκοπό τη προσαρμογή των στοιχείων εξόδου του (outputs), ως προς το



συνολικό άθροισμα των στοιχείων εισόδου (inputs), σε ένα αντίστοιχο μαθηματικό μοντέλο προσομοίωσης.

Συνολικά εξετάστηκαν τρία διαφορετικά σετ σεναρίων τα οποία φαίνονται στο παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 12:** Χαρακτηριστικά των τριών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.

Πείραμα	Υδραυλικός χρόνος παραμονής(θ)	Θερμοκρασία χωνευτή(οC)
1ο	4	30
2ο	2	30
3ο	2	15

Ειδικότερα, στη παρούσα διπλωματική εργασία η ρύθμιση του μοντέλου βασίστηκε στο 2<sup>ο</sup> σετ πειραματικών δεδομένων, με χρόνο παραμονής  $\theta_c=2$  μέρες και θερμοκρασία χωνευτή στους 30°C και τα αποτελέσματα του οποίου φαίνονται πινακοποιημένα παρακάτω. Με απλά λόγια, αυτό που συμβαίνει σε πρωτογενές στάδιο στη βαθμονόμηση του μοντέλου είναι, με τη μέθοδο των δοκιμών, να αλλάζουμε τις τιμές για ορισμένες από τις σημαντικές παραμέτρους του μοντέλου αλλά και άλλων παραμέτρων που στη πορεία διαφάνηκε ότι επηρεάζουν ορισμένα στοιχεία εξόδου. Έπειτα, ο κύριος στόχος της διαδικασίας είναι να βρούμε παρόμοια αποτελέσματα σε σχέση με τα πειραματικά, και με βάση των τελικών τιμών των παραμέτρων που θα προκύψουν να υλοποιήσουμε τα υπόλοιπα σεναρία. Από την βαθμονόμηση του 2<sup>ου</sup> σεναρίου προέκυψαν οι παρακάτω τιμές των παραμέτρων :

**Πίνακας 13:** Τελικές τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση και επικύρωση των σεναρίων του μοντέλου.

A.A	Παράμετροι	Μονάδες Μέτρησης	Τιμή
1	k_dec_Xac	d-1	0.02
2	k_dec_Xfa	d-1	0.02
3	k_dec_Xaa	d-1	0.02
4	kdis_35	d-1	0.5
5	khyd_35	d-1	0.15
6	K_S_su	kgCOD.m-3	0.27
7	K_S_aa	kgCOD.m-3	0.1
8	K_S_fa	kgCOD.m-3	0.8
9	K_S_c4	kgCOD.m-3	0.1
10	K_S_pro	kgCOD.m-3	0.1
11	K_S_ac	kgCOD.m-3	0.16
12	kmsu_35	d-1	10
13	kmaa_35	d-1	80
14	kmh2_35	d-1	30

Όπως φαίνεται από το παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται οι μεταβολές των σημαντικότερων μεταβλητών εκροής της πρωτοβάθμιας ιλύος του συστήματος, καθ' όλη τη διάρκεια της αναερόβιας υδρόλυσης. Το πρώτο σημείο που είναι άξιο αναφοράς, είναι οι μειωμένες ποσότητες που παρουσιάζονται στα πτητικά στερεά του μοντέλου ADM1 σε σύγκριση με αυτές που εξέρχονται από τα πειραματικά αποτελέσματα, πράγμα που υποδηλώνει τη πολλαπλάσια φθορά του οργανικού φορτίου λόγω της κατανάλωσης του από τις διεργασίες που συντελούν οι μικροοργανισμοί στο πείραμα. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της οξικογένεσης και της οξεογένεσης, ένα σημαντικό τμήμα από τον οργανικό άνθρακα τυγχάνει απομάκρυνσης με τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), πράγμα που δικαιολογεί και τη μείωση των πτητικών στερεών. Ακόμα, παρατηρούμε μεγαλύτερη καταστροφή των VSS στα πειραματικά αποτελέσματα με ένα ποσοστό γύρω στο 32%, και αυτό αποτελεί μια διαπίστωση ότι η διεργασία της μεθανογένεσης πραγματοποιείται για θερμοκρασία 30°C, ασχέτως του μικρού χρόνου παραμονής.

Επιπρόσθετα, γίνεται αντιληπτή και μια πολύ μικρή αύξηση της αμμωνίας (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) και του διαλυτού COD. Για την αύξηση της αμμωνίας δίνεται ως επεξήγηση η υδρόλυση των πρωτεϊνών, οι οποίες όμως χρειάζονται μεγάλους χρόνους παραμονής για να μπορέσουν να πετύχουν τον επιθυμητό ρυθμό διάσπασης τους σε μικρές μοριακές αλυσίδες. Το VSS που είναι άμεσα συνυφασμένα με τη μεθανογένεση και κατ'επέκταση με το ρυθμό με τον οποίο τα μεθανογόνα βακτήρια παράγουν μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), είναι μια διαδικασία που γίνεται σχετικά αργά και απαιτεί αρκετό χρονικό διάστημα για να πετύχει τη μέγιστη απόδοση της. Εν κατακλείδι συμπεραίνουμε, ότι για τις περισσότερες μεταβλητές εξόδου, οι διαφορές ανάμεσα στις δυο περιπτώσεις στη πλειοψηφία τους έχουν ποσοστό απόκλισης κάτω από 10% το οποίο θεωρείται ικανοποιητικό.

**Πίνακας 14:** Σύγκριση των λειτουργικών παραμέτρων εξόδου για το 2ο σενάριο μετά από τη βαθμονόμηση του.

2	Μονάδες Μέτρησης	Μοντέλο ADM1	Πειραματικά αποτελέσματα	Μεταβολή
pH	/	6.96	6.55	5.92%
TSS	mg/L	17339	16127	6.99%
VSS	mg/L	16887	11434	32.29%
COD <sub>tot</sub>	mg/L	26214	26042	0.66%
COD <sub>sol</sub>	mg/L	3095	3188	-3.00%
NH <sub>4</sub>	mg/L	287	291	-1.39%

**Πίνακας 15:** Δείκτες απόδοσης του συστήματος του 2ου σεναρίου.

Σενάριο 2	Μονάδες Μέτρησης	Μοντέλο ADM1	Πειραματικά αποτελέσματα	Μεταβολή
Απόδοση υδρόλυσης	mg ΔCODs / gr TSSin	79	78	0.98%
Απόδοση οξεογένεσης	mgCOD <sub>VFAS</sub> /grTSSin	54	41	23.76%
Αμμωνιοποίηση	mg ΔNH <sub>4</sub> + /gr TSSin	9	9	0.13%

Στο **Πίνακα 15** παρουσιάζονται οι αποδόσεις του συστήματος για το 2<sup>ο</sup> σενάριο προσομοίωσης, κατά τη διαδικασία βαθμονόμησης του. Παρατηρείται μια αρκετά καλή απόδοση της υδρόλυσης, λόγω της τιμής του pH που είναι κοντά στο 7 (ουδέτερες τιμές pH), και αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αναερόβια υδρόλυση είναι άμεσα σχετιζόμενη με την αλκαλικότητα. Ωστόσο, λόγω της ταυτόχρονης ύπαρξης του φαινομένου της οξεογένεσης μέσα στην αναερόβια δεξαμενή, δύναται να εμφανισθεί μια αντίστροφη σχέση των τιμών του pH σε σχέση με τη δυναμική της υδρόλυσης, Έτσι, είναι συνετό να διατυπώσουμε ότι από τη μια η διεργασία της οξεογένεσης μειώνει το pH, αλλά από την άλλη η αλκαλικότητα της ιλύος έχει την ικανότητα να επαναφέρεται σε πιο ουδέτερες τιμές.

Στη συνέχεια, εφόσον αποφασίστηκαν οι τελικές τιμές των παραμέτρων, προχωρήσαμε στο αμέσως επόμενο βήμα που είναι η επαλήθευση (validation) του μοντέλου. Σε αυτή τη διαδικασία, κρατήσαμε σταθερές τις τιμές των παραμέτρων από το **Πίνακα 13** που προέκυψαν, αλλάζοντας μόνο τον υδραυλικό χρόνο παραμονής και τη θερμοκρασία. Ο σκοπός είναι να γίνει ένας έλεγχος και για τα υπόλοιπα 2 σενάρια προσομοίωσης, δηλαδή έλεγχος για το αν ισχύουν και εδώ οι τιμές των παραμέτρων που βρήκαμε μέσω της βαθμονόμησης.

Αρχικά, για την επικαιροποίηση του μοντέλου στο 1<sup>ο</sup> σενάριο, βλέπουμε ότι υπάρχει μια υπέρμετρη αύξηση του COD<sub>sol</sub>, και αυτό οφείλεται εν μέρη στην διεργασία της υδρόλυσης των πρωτεϊνών, άρα στο μοντέλο υποθέσαμε μεγαλύτερη κατανάλωση του διαλυτού COD από τους μικροοργανισμούς που λαμβάνουν μέρος στην αναερόβια υδρόλυση. Μια ακόμα παρατήρηση είναι ότι υπάρχει μια αισθητή αύξηση των VS στα πειραματικά αποτελέσματα, πράγμα που μας δείχνει ότι υπερεκτιμήσαμε τη δραστηριότητα των μεθανογενών βακτηρίων, με αποτέλεσμα η ταχύτητα της διεργασίας της μεθανογένεσης από τους εν λόγω μικροοργανισμούς να εμφανίζεται πολύ μεγαλύτερη απ' όσο θα έπρεπε να ήταν κανονικά. Τέλος, παρατηρούμε ότι και για τους τρεις δείκτες απόδοσης έχουμε μειωμένη αποτελεσματικότητα συγκριτικά με το 2ο σενάριο (υπήρχαν ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες), και αυτό οφείλεται στην αύξηση του χρόνου παραμονής των στερεών στην δεξαμενή αναερόβιας χώνευσης που έχει ως επακόλουθο να παραχθούν ανεπιθύμητα για τη διαδικασία που εξετάζουμε παραπροϊόντα(δύναται να επηρεάσουν τις διεργασίες αμμωνιοποίησης, μεθανογένεσης κτλ), καθώς και στην υπέρμετρη κατανάλωση στοιχείων και ενώσεων από τους μικροοργανισμούς.

**Πίνακας 16:** Δείκτες απόδοσης του συστήματος του 1ου σεναρίου.

1	Μονάδες Μέτρησης	Μοντέλο ADM1	Πειραματικά αποτελέσματα	Μεταβολή
pH	/	6.89	7.01	-1.67%
TSS	mg/L	15283	18015	-17.88%
VSS	mg/L	14874	12116	18.54%
COD <sub>tot</sub>	mg/L	22084	23785	-7.70%
COD <sub>sol</sub>	mg/L	1706	2351	-37.79%
NH <sub>4</sub>	mg/L	378	307	18.77%

**Πίνακας 17:** Σύγκριση των λειτουργικών παραμέτρων εξόδου για το 1ο σενάριο μετά από τη επικαιροποίηση του.

Σενάριο 1	Μονάδες Μέτρησης	Μοντέλο ADM1	Πειραματικά αποτελέσματα	Μεταβολή
Απόδοση υδρόλυσης	mg ΔCODs / gr TSSin	12	40	-69.65%
Απόδοση οξεογένεσης	mgCOD <sub>VFAS</sub> /grTSSin	11	-	-
Αμμωνιοποίηση	mg ΔNH <sub>4</sub> + /gr TSSin	15	10	56.65%

Το 3<sup>ο</sup> σενάριο προσομοίωσης του μοντέλου είχε συνολικό χρόνο παραμονής 2 ημέρες και θερμοκρασία στον αναερόβιο χωνευτή 15°C. Οι παρακάτω πίνακες δείχνουν τις μεταβολές μερικών από τα βασικότερα δεδομένα της εκροής του μοντέλου (outputs), καθώς και τους τρεις δείκτες απόδοσης που εξετάστηκαν. Μια πρώτη εικόνα αναφορικά με τους δείκτες είναι ότι αυτός της αμμωνιοποίησης διατηρείται και για τις δυο περιπτώσεις που συγκρίνουμε σε πολύ χαμηλά επίπεδα και αυτό ευθύνεται κυρίως στη χαμηλή θερμοκρασία των 15°C, η οποία δεν επιτρέπει την υπέρμετρη δράση (αργές ταχύτητες στο ρυθμό της κινητικής τους) των μικροοργανισμών που μετέχουν στην αμμωνιοποίηση, δηλαδή τη διαδικασία κατά την οποία οι οργανικές ενώσεις που περιέχουν ανόργανο άζωτο, μετατρέπονται σε αμινοξέα, πρωτεΐνες, συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων των βακτηρίων ή ακόμα και μυκήτων σε NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Ακόμα, φαίνεται ότι οι τιμές των VSS στα πειραματικά αποτελέσματα είναι μικρότερες κατά 35.43% στην έξοδο του συστήματος, πράγμα που μαρτυρά ότι οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στη διεργασία της ζύμωσης με τις συνθήκες που υπήρχαν στα εργαστηριακά πειράματα και απομακρύνουν περισσότερο ποσοστό οργανικού φορτίου σε σχέση με το μαθηματικό μοντέλο προσομοίωσης που εφαρμόσαμε. Αυτό μας δίνει ως ένδειξη ότι έγινε υπερεκτίμηση του μοντέλου, όσο αφορά τη παραγωγή των πτητικών στερεών. Τέλος, υποεκτιμάται η παραγωγή του βιοαερίου, καθώς παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση στο μοντέλο συγκριτικά με τα εργαστηριακά δεδομένα. Η υποεκτίμηση πολύ πιθανό, οφείλεται στη θερμοκρασία μιας και από τη βιβλιογραφία συστήνονται ως ιδανικές συνθήκες για τη παραγωγή βιοαερίου οι θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 30-38°C (Πηγή: Πανεπιστήμιο Κύπρου, Φεβρουάριος 2021).

**Πίνακας 18:** Σύγκριση των λειτουργικών παραμέτρων εξόδου για το 1ο σενάριο μετά από τη επικαιροποίηση του.

3	Μονάδες Μέτρησης	Μοντέλο ADM1	Πειραματικά αποτελέσματα	Μεταβολή
pH	/	7.08	6.82	3.72%
TSS	mg/L	15245	16127	-5.78%
VSS	mg/L	14991	9680	35.43%
COD <sub>tot</sub>	mg/L	22771	22393	1.66%
COD <sub>sol</sub>	mg/L	2444	2022	17.28%
NH <sub>4</sub>	mg/L	176	179	-1.73%

**Πίνακας 19:** Σύγκριση των λειτουργικών παραμέτρων εξόδου για το 1ο σενάριο μετά από τη επικαιροποίηση του.

Σενάριο 3	Μονάδες Μέτρησης	Μοντέλο ADM1	Πειραματικά αποτελέσματα	Μεταβολή
Απόδοση υδρόλυσης	mg ΔCODs / gr TSSin	49	35	41.60%
Απόδοση οξεογένεσης	mgCOD <sub>VFAS</sub> /grTSSin	29	37	-21.78%
Αμμωνιοποίηση	mg ΔNH <sub>4</sub> + /gr TSSin	3	5	-41.67%

#### 4.4 Προσομοίωση λειτουργίας μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης για διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνο παραμονής

##### 4.4.1. Γενικά στοιχεία

Για την συγκεκριμένη μονάδα αναερόβιας υδρόλυσης, έγινε διερεύνηση αναφορικά με το πως επιδρά η θερμοκρασιακή μεταβολή, καθώς και ο χρόνος παραμονής των λυμάτων στην αναερόβια δεξαμενή. Πιο συγκεκριμένα, προσομοιωθήκαν 5 βασικά σενάρια για θερμοκρασίες 15, 20, 25, 30 και 35°C, αλλά και για ένα εύρος υδραυλικών χρόνων παραμονής (SRT) από 1 μέχρι και 4 ημέρες, οι οποίες για διευκόλυνση της διαδικασίας χωρίστηκαν ανά 12 ώρες. Μέσα από τους πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν, καταφέραμε να συνάψουμε συμπεράσματα, σχετικά με το πως επιδρούν τα προαναφερθέντα στους δείκτες απόδοσης της αναερόβιας υδρόλυσης, αμμωνιοποίησης, οξεογένεσης, αλλά και για τις υπόλοιπες λειτουργικές παραμέτρους των δεδομένων εξόδου του μοντέλου που εξετάζονται.

**Πίνακας 20:** Τα Χαρακτηριστικά των τριών σεναρίων προσομοίωσή που εξετάστηκαν.

Σενάρια προσομοίωσης	Συνολικός Υδραυλικός Χρονος Παραμονής σε Ημέρες	Θερμοκρασία (°C)
1ο	Από 1 μέχρι 4 ημέρες	T=15°C
2ο	Από 1 μέχρι 4 ημέρες	T=20°C
3ο	Από 1 μέχρι 4 ημέρες	T=25°C
4ο	Από 1 μέχρι 4 ημέρες	T=30°C
5ο	Από 1 μέχρι 4 ημέρες	T=35°C

##### 4.4.2. Θερμοκρασία μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης T=15°C

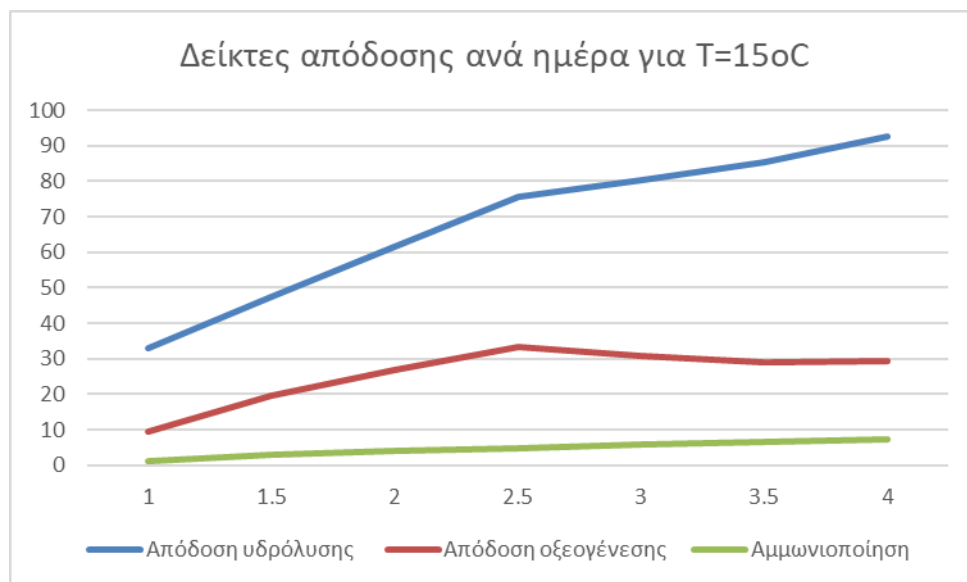
Αρχικά, στο **Πίνακα 21** βλέπουμε το πως μεταβάλλονται οι τιμές των παραμέτρων εξόδου, μετά από την αναερόβια υδρόλυση της πρωτοβάθμιας ιλύς για χρόνους παραμονής μεταξύ 1-4 ημέρες. Μια γενική εικόνα που παρουσιάζεται είναι ότι τα TSS, VSS και το συνολικό COD μειώνονται αυξανόμενου του χρόνου παραμονής, σε αντίθεση με την αμμωνία και το διαλυτό COD τα οποία αυξάνονται κατά 83.4% και 52.4% αντίστοιχα.

Η μειωμένη ποσότητα των VSS της πρωτοβάθμιας λάσπης, οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη της δραστηριότητας των μεθανογενών μικροοργανισμών. Επίσης, αναφορικά με τις συγκεντρώσεις του CODsol και του NH4 παρατηρούνται να έχουν μια αυξητική τάση σε μεγάλο βαθμό συγκριτικά με τις αρχικές τους τιμές, λόγω της αναερόβιας υδρόλυσης που υποβάλλονται οι πρωτεΐνες. Εν συνεχεία, από την υδρόλυση που πραγματοποιείται στο σωματιδιακό COD, έχει ως συνεπακόλουθο να αυξάνεται το διαλυτό COD, και άρα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το CODsol καταναλώνεται από διάφορους μικροοργανισμούς/βακτήρια που λειτουργούν σε αναερόβιες συνθήκες.

**Πίνακας 21:** Τα ποσοστά απόκλισης των λειτουργικών παραμέτρων της κάθε ημέρας, συγκριτικά με τις τελικές τιμές από την τελική βαθμονόμηση του μοντέλου για θερμοκρασία 15°C.

Υδραυλικός χρόνος Παραμονής	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
TSS	18909	18688	18471	18263	18067	17877	17692
VSS	18457	18236	18019	17812	17617	17427	17243
CODtot	27427	27410	27398	27389	27221	27066	26964
CODsol	2214	2492	2770	3038	3131	3230	3374
NH4	139	168	189	207	224	240	255
pH	7	6	6	7	7	7	7

Με τη βοήθεια του **Διαγράμματος 7** γίνεται αντιληπτό ότι με την πάροδο του υδραυλικού χρόνου παραμονής, όλοι οι δείκτες παρουσιάζουν αυξητική τάση. Την πιο ραγδαία και ταυτόχρονα σημαντική άνοδο την εκδηλώνει ο δείκτης της απόδοσης υδρόλυσης, αφού από την 1<sup>η</sup> ημέρα μέχρι τη 4<sup>η</sup> ημέρα έχει τις υψηλότερες τιμές και την μεγαλύτερη αύξηση την 4<sup>η</sup> ημέρα, κατά την οποία βλέπουμε η τιμή της να είναι τρεις φορές μεγαλύτερη συγκριτικά με την αρχική της τιμή. Αυτό μαρτυρά ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες και μικρούς χρόνους παραμονής η διεργασία της υδρόλυσης επιτελείται σε πολύ πιο αργούς ρυθμούς, η ταχύτητα των οποίων υπερπολλαπλασιάζεται με τη πάροδο του χρόνου. Όσον αφορά τον δείκτη της οξεογένεσης, την 1<sup>η</sup> ημέρα έχει τη μικρότερη τιμή της συγκριτικά με τις υπόλοιπες ημέρες, φτάνοντας στο "ταβάνι" της στις 2.5 ημέρες, διατηρώντας μέχρι τη τελευταία μέρα του σεναρίου πάνω κάτω την ίδια τιμή. Γενικά, η οξεογενεση έχει μια μικρή και σταθερή αυξητική πορεία από την αρχή μέχρι το ενδιάμεσο της προσομοίωσης, και επο εκεί και έπειτα διατηρεί το ρυθμό της απόδοσης της στα ίδια επίπεδα, χωρίς καμία αισθητή αλλαγή. Επιπρόσθετα, ο δείκτης απόδοσης της αμμωνιοποίησης, έχει τις μικρότερες τιμές καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι διεργασίες της νιτροποίησης, απονιτροποίησης και αζωτοδέσμευσης που συμβάλλουν στον κύκλο του αζώτου, βρίσκονται στα αρχικά τους στάδια και χρειάζονται αρκετές μέρες για, να μπορούν να γίνουν πλήρως λειτουργικές (να μπορεί να γίνει η μετατροπή των οργανικών ενώσεων που περιέχουν άζωτο σε πρωτεΐνες, αμινοξέα, αμμωνία κτλ.).



Διάγραμμα 7: Μεταβολές των δεικτών απόδοσης του μοντέλου για σενάριο προσομοίωσης στους 15°C.

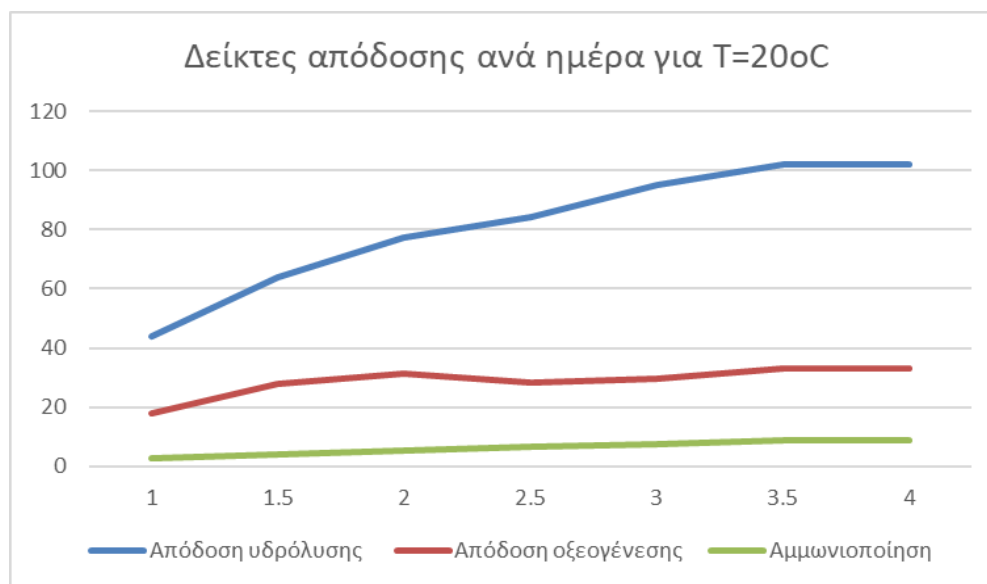
#### 4.4.3. Θερμοκρασία μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης T=20°C

Με τη χρήση του παρακάτω πίνακα διαπιστώνουμε ότι κανένα δεδομένο εξόδου δεν παραμένει στάσιμο, αλλά απεναντίας έχουμε αισθητές αυξομειώσεις. Αναλυτικότερα, τα TSS, VSS και CODtotal μειώνονται κατά 7.12%, 7.3% και 2.38% αντίστοιχα. Αντιθέτως, τα CODsol και NH4 αυξάνονται σε μεγαλύτερη συχνότητα με ποσοστά που φτάνουν το 46.47% και 71.25% σε σχέση με τις αρχικές τους τιμές.

Τα αποτελέσματα του 1<sup>ου</sup> και 2<sup>ου</sup> σεναρίου προσομοίωσης είναι σχεδόν πανομοιότυπα, μιας και όλοι οι δείκτες απόδοσης παρουσιάζουν πανομοιότυπα χαρακτηριστικά με μικρές αλλαγές στις τιμές τους. Ωστόσο, δυο σημαντικές διαφορές που υπάρχουν είναι ότι οι τιμές στο 2<sup>ο</sup> σενάριο όσον αφορά το δείκτη απόδοσης της υδρόλυσης είναι ελαφρώς μεγαλύτερες συγκριτικά με το 1<sup>ο</sup>, και ο ρυθμός παραγωγής της οξεογένεσης δημιουργεί από τη 2<sup>η</sup> μέχρι την 4<sup>η</sup> ημέρα μια μικρή καμπή (μικρή καμπύλη), πράγμα που στο 1<sup>ο</sup> σενάριο δεν είναι τόσο εμφανές. Από τα παραπάνω, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η αποδόση της υδρόλυσης, συναντά ευνοϊκότερες συνθήκες προκειμένου να λειτουργήσει με μεγαλύτερη ένταση και σε μικρότερο χρονικό διάστημα.

Πίνακας 22: Τα ποσοστά απόκλισης των λειτουργικών παραμέτρων της κάθε ημέρας, συγκριτικά με τις τελικές τιμές από την τελική βαθμονόμηση του μοντέλου για θερμοκρασία 20°C.

Υδραυλικός χρόνος Παραμονής	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
TSS	18740	18439	18158	17893	17638	17405	17405
VSS	18288	17987	17707	17443	17188	16955	16955
CODtot	27413	27396	27286	27066	26933	26759	26759
CODsol	2426	2811	3076	3209	3416	3553	3553
NH4	163	192	216	239	260	280	280
pH	7	6	7	7	7	7	7



**Διάγραμμα 8:** Μεταβολές των δεικτών απόδοσης του μοντέλου για σενάριο προσομοίωσης στους 20°C.

#### 4.4.4. Θερμοκρασία μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης T=25°C

Οι λειτουργικές παραμέτροι και γι' αυτό το σενάριο προσομοίωσης έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά με τα προαναφερθέντα. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι οι δείκτες του pH είναι κοντά στις ουδέτερες συνθήκες πράγμα που ευνοεί την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που μετέχουν στις διαδικασίες της υδρόλυσης, οξεογένεσης και αμμωνιοποίησης, που συνεπάγεται καλύτερη αποδοτικότητα του συστήματος μας.

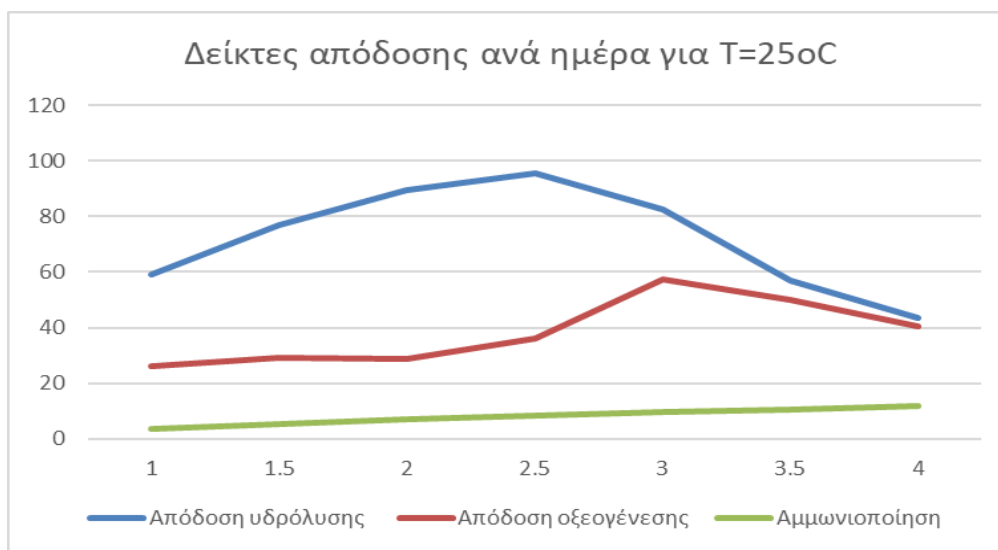
**Πίνακας 23:** Τα ποσοστά απόκλισης των λειτουργικών παραμέτρων της κάθε ημέρας, συγκριτικά με τις τελικές τιμές από την τελική βαθμονόμηση του μοντέλου για θερμοκρασία 25°C.

Υδραυλικός χρόνος Παραμονής	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
TSS	18508	18118	17755	17440	17204	16984	16750
VSS	18056	17667	17305	16990	16752	16530	16295
COD <sub>tot</sub>	27399	27220	26988	26682	26117	25326	24749
COD <sub>sol</sub>	2723	3063	3314	3429	3179	2681	2415
NH <sub>4</sub>	186	220	250	277	299	319	340
pH	7	7	7	7	7	7	7

Στο **Διάγραμμα 9** βλέπουμε ότι ο η υδρόλυσης για όλη τη χρονική περίοδο που εξετάζουμε διατηρεί τιμές μεγαλύτερες σε σχέση με τους υπόλοιπους δύο δείκτες. Πιο συγκεκριμένα, στα μέσα της προσομοίωσης (2.5<sup>η</sup> ημέρα) φτάνει στο ζενίθ των τιμών του, αφού έχει προηγηθεί μια σταθερή αύξηση



από την αρχική του τιμή, και εν συνεχεία η αποδοτικότητα του οδηγείται σε κατακόρυφη πτώση. Αυτό μας επιδεικνύει ότι η αναερόβια υδρόλυση είναι αποτελεσματική για πολύ μικρό χρονικό διάστημα και γι' αυτό η διεργασία της θα πρέπει να συντελείται σε διάστημα 1 έως 3 ημέρες το πολύ. Ακολούθως, για το δείκτη της οξεογένεσης, διαφαίνεται να χαράσσει μια σταθερή πορεία, για να φτάσει τελικά στα υψηλότερα του επίπεδα την 3<sup>η</sup> ημέρα, πράγμα που σημαίνει ότι η οξεογένεση έχει πιο αργές ταχύτητες από την υδρόλυση και η αποτελεσματικότητά της διαρκεί πολύ λιγότερο, μιας και μετά την 3<sup>η</sup> ημέρα παρατηρούμε να υπάρχει μια φθίνουσα τάση στις τιμές της. Τέλος, η αμμωνιοποίηση διατηρείται σε πολύ χαμηλά ποσοστά καθ' όλη τη διάρκεια της προσομοίωσης με πολύ αργούς ρυθμούς ανάπτυξης, γεγονός που μαρτυρά την απαίτηση για υδραυλικούς χρόνους παραμονής πέρα των 4 ημερών για να φτάσει τα επιθυμητά επίπεδα.



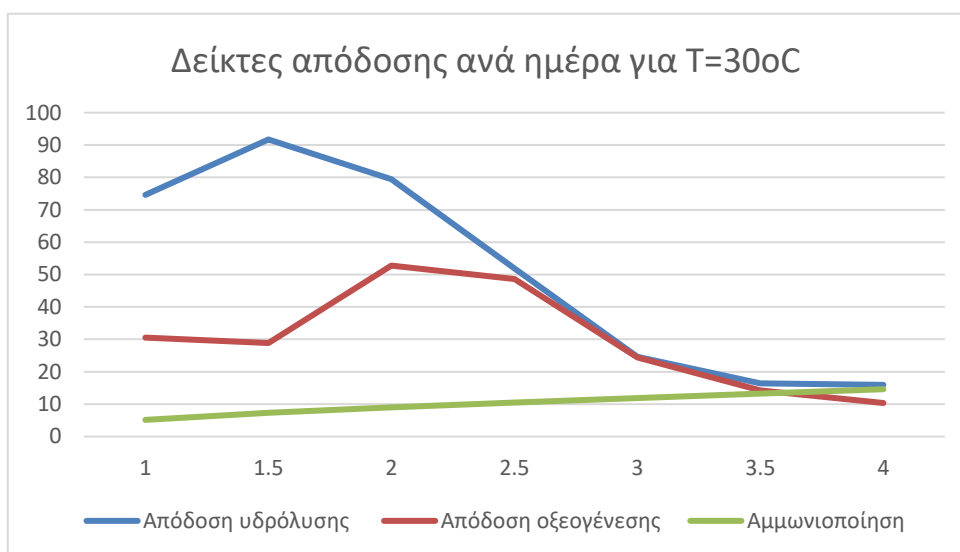
**Διάγραμμα 9:** Μεταβολές των δεικτών απόδοσης του μοντέλου για σενάριο προσομοίωσης στους 25°C.

#### 4.4.5. Θερμοκρασία μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης T=30°C

**Πίνακας 24:** Τα ποσοστά απόκλισης των λειτουργικών παραμέτρων της κάθε ημέρας, συγκριτικά με τις τελικές τιμές από την τελική βαθμονόμηση του μοντέλου για θερμοκρασία 30°C.

Υδραυλικός χρόνος Παραμονής	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
TSS	18205	17702	17338	17016	16703	16388	16085
VSS	17754	17252	16886	16562	16248	15932	15629
CODtot	27294	26957	26236	25271	24323	23744	23332
CODsol	3021	3355	3118	2583	2052	1893	1885
NH4	213	255	288	317	345	372	397
pH	7	7	7	7	7	7	7

Ο δείκτης της υδρόλυσης διατηρεί και σε αυτό το σενάριο την πρωτοκαθεδρία του όσον αφορά τις υψηλότερες τιμές απόδοσης, με τη διαφορά ωστόσο να έγκειται στο γεγονός ότι φτάνει στη μέγιστη του τιμή μόλις την 1.5<sup>η</sup> ημέρα της προσομοίωσης και από εκεί και πέρα να παρουσιάζει μια απότομη πτώση την 2.5<sup>η</sup> ημέρα. Αυτό μας δείχνει ότι από τη μια η αυξημένη θερμοκρασία βοηθά στην αύξηση της κινητικής των μικροοργανισμών, αλλά από την άλλη δημιουργεί μια ανισοκατανομή στους ρυθμούς ανάπτυξης των μικροοργανισμών που μετέχουν στη προσομοίωση. Έπειτα, βλέπουμε ότι η οξεογένεση φτάνει τη κορυφή της απόδοσης της την 2<sup>η</sup> ημέρα, ενώ την 4<sup>η</sup> ημέρα παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές ακόμα και από την αμμωνιοποίηση, πράγμα που δεν ίσχυε μέχρι προτίνος. Τέλος, οι τιμές της αμμωνιοποίησης είναι βελτιωμένες σε αυτό το σενάριο, γεγονός που προσδίδει βάσεις στη διατύπωση ότι οι υψηλές θερμοκρασίες σε συνδυασμό με ένα μεγάλο χρόνο παραμονής, προσφέρουν ιδανικές συνθήκες στα βακτήρια που συμμετέχουν στην νιτροποίηση και απονιτροποίηση.



**Διάγραμμα 10:** Μεταβολές των δεικτών απόδοσης του μοντέλου για σενάριο προσομοίωσης στους 30°C.

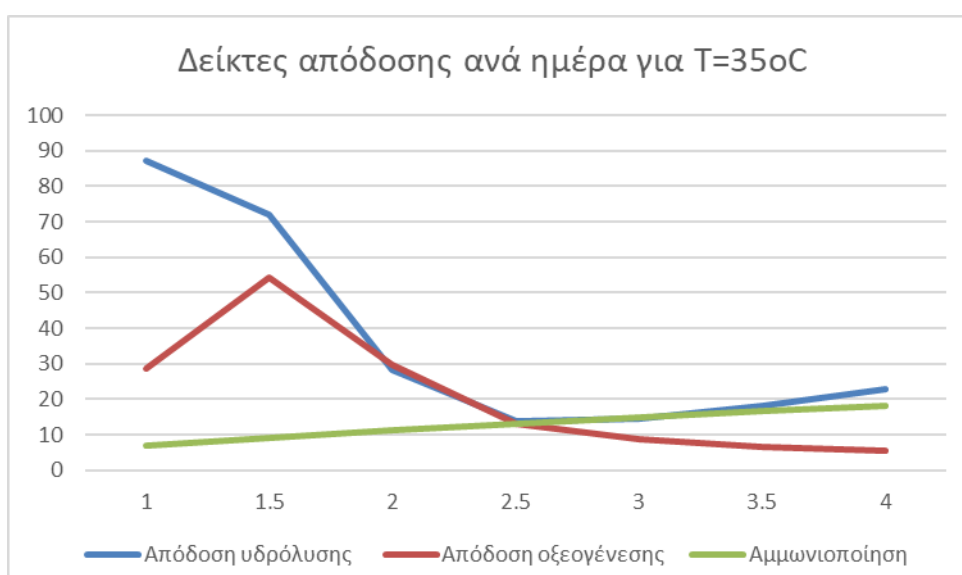
#### 4.4.6. Θερμοκρασία μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης T=35°C

Τα δυο χαρακτηριστικά σχόλια που μπορεί να γίνουν για τα αποτελέσματα του 3<sup>ου</sup> σεναρίου είναι: το γεγονός ότι οι τιμές του pH που παρουσιάζονται είναι στο σύνολο τους οι καλύτερες συγκριτικά με τα προηγούμενα 4 σενάρια και διατηρούνται σε τιμές πολύ κοντά του 7 (ουδέτερο διάλυμα). Για το λόγο αυτό καταλήγουμε στη διατύπωση ότι για σε υψηλότερες θερμοκρασίες επιτυγχάνεται καλύτερη εξισορρόπηση του pH, αφού δημιουργούνται τα επιθυμητά όρια της αλκαλικότητας που πρέπει να επικρατούν στις αναερόβιες συνθήκες. Η δεύτερη παρατήρηση έχει κάνει με το CODsol το οποίο σε αντίθεση με τα προηγούμενα 4 σενάρια μειώνεται αντί να αυξάνεται.

**Πίνακας 25:** Τα ποσοστά απόκλισης των λειτουργικών παραμέτρων της κάθε ημέρας, συγκριτικά με τις τελικές τιμές από την τελική βαθμονόμηση του μοντέλου για θερμοκρασία 35°C.

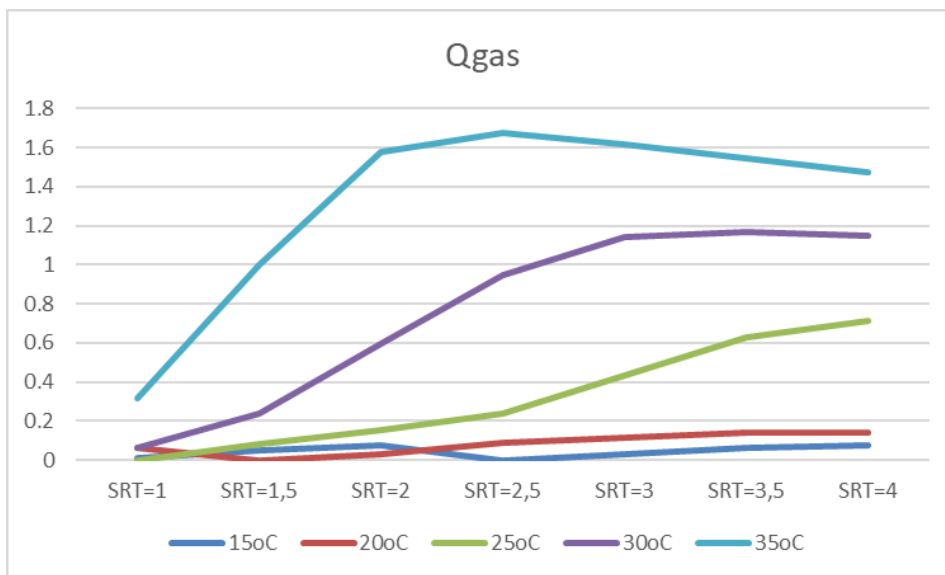
Υδραυλικός χρόνος Παραμονής	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
TSS	17815	17297	16860	16420	16002	15620	15271
VSS	17365	16845	16405	15963	15546	15164	14815
CODtot	27019	26036	24602	23734	23195	22758	22381
CODsol	3265	2973	2121	1842	1859	1931	2020
NH4	246	292	331	369	404	436	466
pH	7	7	7	7	7	7	7

Στο **Διάγραμμα 11** βλέπουμε μια αισθητή διαφορά σε σύγκριση με τα προηγούμενα 2 σενάρια, αφού η αποδόση της υδρόλυσης από την 1<sup>η</sup> ημέρα παρουσιάζει τη μέγιστη της τιμή, ακολουθώντας στη συνέχεια μετά το πέρας της 1.5<sup>ης</sup> ημέρας μια ραγδαία μείωση των τιμών της, η οποία μείωση ομαλοποιείται μέχρι τη 4<sup>η</sup> ημέρα. Η απότομη αυτή μείωση φέρνει τη κινητική της υδρόλυσης στα ίδια επίπεδα με αυτά της αμμωνιοποίησης, πράγμα που συμβαίνει για πρώτη φορά. Υπενθυμίζουμε ότι η απόδοση της αμμωνιοποίησης και για τα 3 σενάρια έχει τον πιο αργό ρυθμό μεταβολής των τιμών της αλλά και τις χαμηλότερες τιμές, λόγω του ότι η νιτροποίηση και απονιτροποίηση κατά την διάρκεια των οποίων πραγματοποιείται ο κύκλος του αζώτου και κατ'επέκταση μέσα από τις διεργασίες η παραγωγή αέριας αμμωνίας, χρειάζονται μεγαλύτερους χρόνους παραμονής στην αερόβια δεξαμενή για να φτάσουν στα μέγιστα επίπεδα απόδοσης τους. Γι' αυτό στο διάγραμμα διαφαίνεται η σταθερή και αργή ανάπτυξη των δεικτών απόδοσης της αμμωνιοποίησης. Τέλος, η απόδοση της οξεογένεσης παρουσιάζεται μεγαλύτερη την 1.5<sup>η</sup> ημέρα, για να ακολουθήσει με τη σειρά της μιας μεγάλης μείωσης η οποία της επιφέρει την τελευταία ημέρα της προσομοίωσης τη χαμηλότερη τιμή, σε σχέση με τους υπόλοιπους 2 δείκτες.



**Διάγραμμα 11:** Μεταβολές των δεικτών απόδοσης του μοντέλου για σενάριο προσομοίωσης στους 35°C.

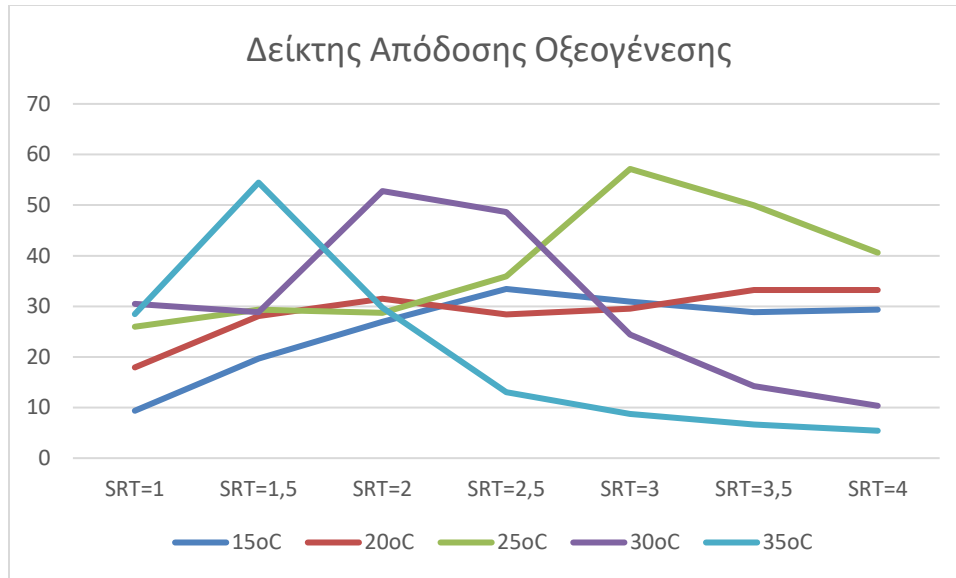
#### 4.4.7. Συγκριτικά αποτελέσματα για το κάθε σενάριο ανά ημέρα



**Διάγραμμα 12:** Μεταβολές της παραγωγής του βιοαερίου σε κάθε σενάριο.

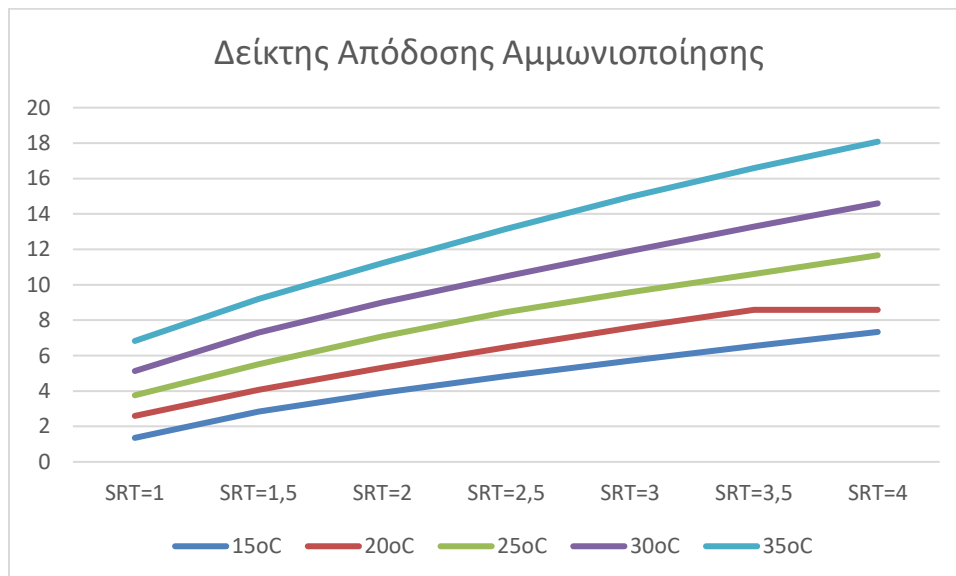
Όπως μπορούμε να διακρίνουμε με μεγάλη ευκολία, το βιοαέριο παράγεται σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες στους 35°C, ενώ με ικανοποιητική αλλά μικρότερη ένταση στους 30°C. Επιπλέον, στο 1<sup>ο</sup> σενάριο (θερμοκρασία 15°C), παρατηρούνται οι μικρότερες ποσότητες βιοαερίου, φτάνοντας μέχρι την 2.5<sup>η</sup> ημέρα σε μηδαμινές ενδείξεις. Με βάση το παραπάνω διάγραμμα, συμπεραίνουμε ότι οι ευνοϊκές συνθήκες για να παραχθεί όσο το δυνατό περισσότερο βιοαέριο, είναι οι σχετικά μεγάλες θερμοκρασίες οι οποίες κυμαίνονται γύρω στους 30-35°C και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής που κυμαίνεται ανάμεσα στις 2.5-3 ημέρες, ο οποίος όμως δεν θα πρέπει να υπεκφεύγει κατά πολύ τις 4-6 ημέρες γιατί μετά θα συντελεστεί αναερόβια χώνευση στα λύματα και όχι αναερόβια υδρόλυση. Τέλος, για συνθήκες με θερμοκρασίες κάτω των 20°C, η παραγωγή του βιοαερίου κρίνεται απειροελάχιστη.

Στο **Διάγραμμα 12** βλέπουμε το πως μεταβάλλεται ο δείκτης απόδοσης της οξεογένεσης στα πέντε διαφορετικά σενάρια που προσομοιώθηκαν. Η μεγαλύτερη τιμή της οξεογένεσης παρατηρείται την 3<sup>η</sup> ημέρα για το σενάριο των 25°C, ενώ η χαμηλότερη τιμή εμφανίζεται στους 35°C τη 4<sup>η</sup> ημέρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τους 35°C μέχρι την 1.5<sup>η</sup> ημέρα παρουσιάστηκαν αρκετά υψηλές τιμές, οι οποίες όμως με την πάροδο του χρόνου υπέστησαν κατακόρυφη μείωση. Για τις θερμοκρασίες που είναι μικρότερες των 25°C, βλέπουμε να υπάρχουν πολύ μικρές μεταβολές στις τιμές τους καθ' όλη την διάρκεια. Από τα παραπάνω, διατυπώθηκε το συμπέρασμα ότι για μεγάλες θερμοκρασίες ανω των 30°C και για χρόνο παραμονής ο οποίος να μην ξεπερνά τις 2 ημέρες πετυχαίνουμε πολύ ευνοϊκές συνθήκες, αλλά υπέρβαση του χρονικού περιθωρίου που προαναφέρθηκε, συνεπάγεται τη απότομη μείωση της αποτελεσματικότητας της οξεογένεσης.

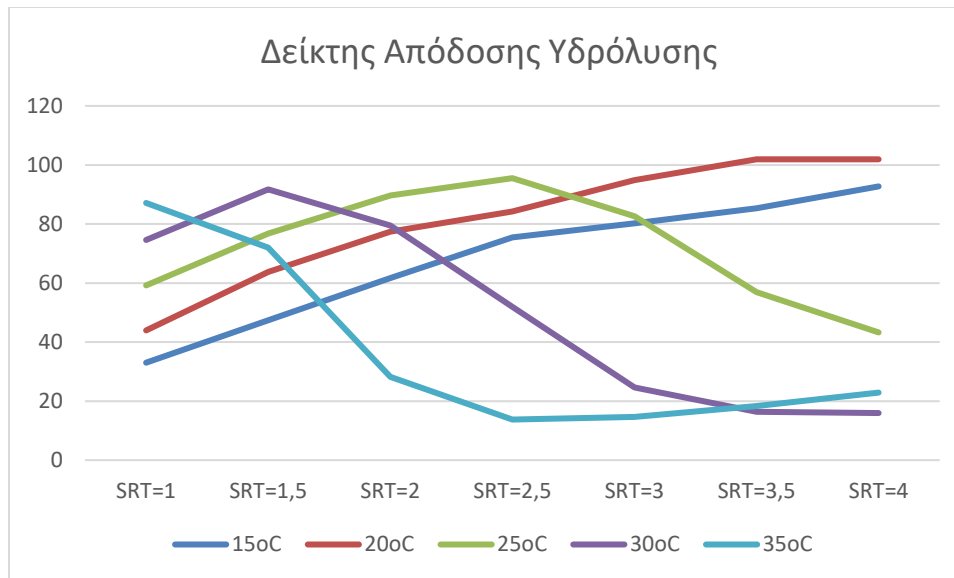


**Διάγραμμα 13:** Μεταβολές στο δείκτη απόδοσης της οξεογένεσης.

Η αμμωνιοποίηση όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, θέλει πολύ περισσότερες από τις 4 ημέρες για να μπορέσει να γίνει πλήρως αποτελεσματική και να επιτύχουμε τα επιθυμητά αποτελέσματα. Εντούτοις, μια γενική παρατήρηση που προκύπτει από το **Διάγραμμα 14** είναι ότι πέραν του χρόνου παραμονής που είναι και ο κύριος παράγοντας που την επηρεάζει, εξαρτάται και σε μεγάλο βαθμό από την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί μιας και βλέπουμε ότι οι σημαντικότερες τιμές της, εμφανίζονται στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες (30-35°C), οι οποίες αυξάνονται με αργό και σταθερό ρυθμό.



**Διάγραμμα 14:** Μεταβολές στο δείκτη απόδοσης της αμμωνιοποίησης



**Διάγραμμα 15:** Μεταβολές στο δείκτη απόδοσης της υδρόλυσης.

Επιπλέον, ο τρίτος δείκτης που εξετάσαμε είναι αυτός της απόδοσης της αναερόβιας υδρόλυσης. Βλέπουμε ότι οι ιδανικότερες συνθήκες για να μεγιστοποιηθεί η απόδοση της, είναι να υπάρχει μια θερμοκρασία περίπου στους 20°C, η οποία σε συνδυασμό με τον αυξανόμενο υδραυλικό χρόνο παραμονής δημιουργούν τις συνθήκες οι οποίες έχουν ως συνεπακόλουθο η κινητική της υδρόλυσης να αυξάνεται με αρκετά ικανοποιητική ταχύτητα. Αντιθέτως, για θερμοκρασίες ανω των 25°C, συμπεραίνουμε ότι τις πρώτες 2 ημέρες ο δείκτης παρουσιάζει υψηλές τιμές, όμως μετά ξεκινά μια καθοδική πορεία η οποία ομαλοποιείται τη 4<sup>η</sup> ημέρα .

## 4.5 Προσομοίωση λειτουργίας ΕΕΛ με μονάδα αναερόβιας υδρόλυσης για την επεξεργασία πρωτοβάθμιας ιλύος

### 4.5.1 Εισαγωγή

Στην συγκεκριμένη σειρά σεναρίων πραγματοποιείται σύγκριση των εκροών μεταξύ μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων πλήρους κλίμακας η οποία προσομοιώνεται με το ολοκληρωμένο μοντέλο της IWA, Benchmark Simulation Model No. 2 (BSM2), και της αντίστοιχης εγκατάστασης στην οποία προστίθεται μονάδα αναερόβιας υδρόλυσης και στην συνέχεια πάχυνση για την επεξεργασία της πρωτοβάθμιας ιλύος. Η μονάδα της αναερόβιας υδρόλυσης προσομοιώνεται χρησιμοποιώντας τις λειτουργικές και στοιχειομετρικές παραμέτρους που προέκυψαν από την ανάλυση ευαισθησίας και την ρύθμιση του μοντέλου που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας. Σκοπός της συγκεκριμένης σειράς είναι να μελετήσουμε την επίδραση της μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης σε μια ολοκληρωμένη εγκατάσταση και την δυνατότητα της συγκεκριμένης μονάδας να εμπλουτίσει την

βιολογική βαθμίδα με αρκετό οργανικό υλικό ώστε να αντικαταστήσει την προσθήκη άνθρακα του σεναρίου αναφοράς.

#### 4.5.2 Σενάριο αναφοράς (ΣΑ)

Όπως έχει αναφερθεί πιο πάνω, για την προσομοίωση της λειτουργίας μιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων πλήρους κλίμακας χρησιμοποιείται το Benchmark Simulation Model No. 2 (BSM2). Η ΕΕΛ, όπως παρουσιάζεται μέσω του μοντέλου BSM2, αποτελείται από δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης και σύστημα ενεργού ιλύος πέντε διαμερισμάτων. Στην είσοδο του βιοαντιδραστήρα βρίσκονται δύο ανοξικές δεξαμενές σε σειρά ακολουθούμενες από τρεις αερόβιες δεξαμενές συνδυάζοντας έτσι τις διεργασίες νιτροποίησης και απονιτροποίησης με στόχο την επίτευξη βιολογικής αφαίρεσης αζώτου σε εγκαταστάσεις πλήρους κλίμακας. Ο βιοαντιδραστήρας ακολουθείται από δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης (ΔTK) και μονάδα πάχυνσης για την επεξεργασία της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας λάσπης. Ακολουθεί η μονάδα αναερόβιας χώνευσης (ADM1) και η μονάδα της αφυδάτωσης, ενώ τα στραγγίδια από της επιμέρους υπομονάδες της ΕΕΛ οδηγούνται στην είσοδο της πρωτοβάθμιας καθίζησης. Η διάταξη των μονάδων της εγκατάστασης που προσομοιώνει το μοντέλο BSM2 παρουσιάζεται στο Σχήμα 1 .

Οι προσομοιώσεις πραγματοποιούνται σε δυναμικές συνθήκες με διάρκεια 609 ημέρες:

- Οι πρώτες 245 ημέρες εξασφαλίζουν μια περίοδο σταθεροποίησης σε δυναμικές συνθήκες και
- Οι επόμενες 364 ημέρες αποτελούν τον ένα χρόνο για τον οποίο γίνεται η αξιολόγηση της επίδοσης της εγκατάστασης.

Οι μέσες τιμές των ποιοτικών χαρακτηριστικών των ανεπεξέργαστων λυμάτων στην είσοδο της εγκατάστασης αναγράφονται στον **Πίνακα 26**:

Πίνακας 26: Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Ανεπεξέργαστων Λυμάτων.

Μεταβλητή	Τιμή	Μονάδα Μέτρησης
SI	27	g COD / m <sup>3</sup>
SS	58	g COD / m <sup>3</sup>
XI	92	g COD / m <sup>3</sup>
XS	363	g COD / m <sup>3</sup>
XBH	50	g COD / m <sup>3</sup>
XBA	0	g COD / m <sup>3</sup>
XP	0	g COD / m <sup>3</sup>
SO	0	g N / m <sup>3</sup>
SNO	0	g N / m <sup>3</sup>
SNH	23	g N / m <sup>3</sup>
SND	5.65	g N / m <sup>3</sup>
XND	16.13	g N / m <sup>3</sup>
SALK	7	mol HCO <sub>3</sub> / m <sup>3</sup>
TSS	380.34	g COD / m <sup>3</sup>
TEMP	14.85	°C

Τα αποτελέσματα περιλαμβάνουν τα χαρακτηριστικά της εκροής, καθώς και τα κριτήρια αξιολόγησης της απόδοσης της εγκατάστασης του BSM2, τα οποία παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω:

### 1. Δείκτης Ποιότητας Εκροής (EQI)

Στον υπολογισμό του EQI συμμετέχουν τα φορτία εξόδου των συστατικών που έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην ποιότητα του αποδέκτη, με συντελεστές βαρύτητας που φαίνονται στην **Εξίσωση 4.1**:

$$EQI = \frac{1}{t_{obs} \cdot 1000} \int_{t=245 \text{ days}}^{t=609 \text{ days}} \left( 2 \cdot TSS_e(t) + COD_e(t) + 2BOD_e(t) + 30S_{NKj,e}(t) + 10S_{NO,e}(t) \right) Q_e(t) \cdot dt \quad 4.1$$

### 2. Δείκτης Ολικού Λειτουργικού Κόστους (OCI)

$$OCI = AE + PE + 3 \cdot SP + 3 \cdot EC + ME - 6MET_{prod} + HE_{net} \quad 4.2$$



Όπου:

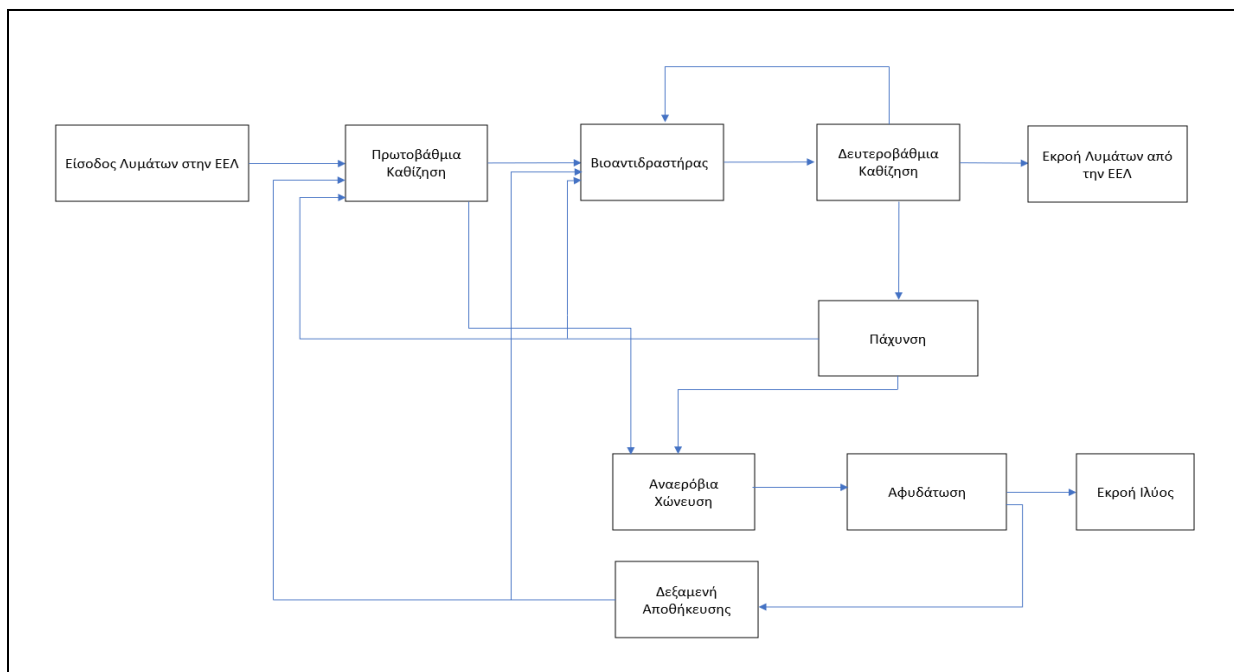
- η ενέργεια αερισμού ( $AE$ ),
- η ενέργεια άντλησης ( $PE$ ),
- η ενέργεια ανάμιξης ( $ME$ ),
- η ενέργεια θέρμανσης ( $HE_{net}$ ),
- η παραγόμενη ιλύς προς διάθεση ( $SP$ ),
- οι δόσεις εξωτερικού άνθρακα ( $EC$ ) και
- η παραγωγή μεθανίου ( $MET_{prod}$ )

### 3. Παραβιάσεις Ορίων Εκροής

Τα όρια που δεν πρέπει να υπερβαίνονται στην έξοδο της εγκατάστασης παρουσιάστηκαν στον **Πίνακα 27**:

Πίνακας 27: Όρια στην έξοδο της εγκατάστασης (Alex et al, 2008).

Μεταβλητή	Όριο
Ntot	18 g N / m <sup>3</sup>
CODtot	100 g COD / m <sup>3</sup>
SNH	4 g N / m <sup>3</sup>
TSS	30 g SS / m <sup>3</sup>
BOD5	10 g BOD / m <sup>3</sup>

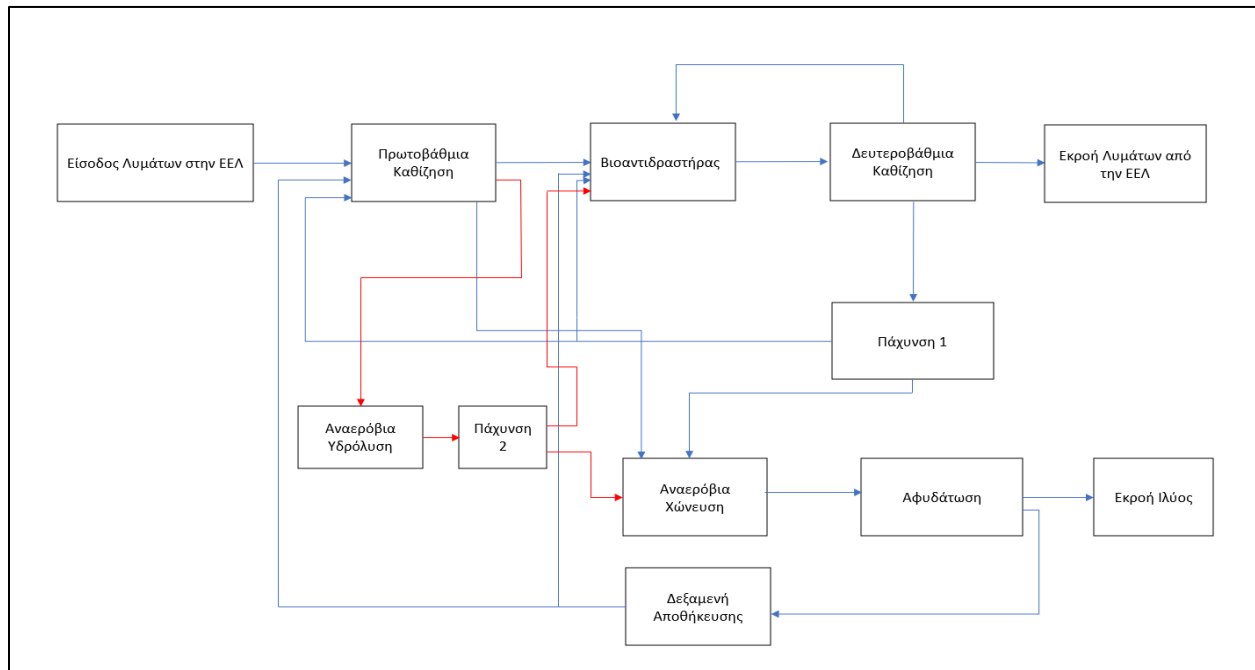


**Σχήμα 1:** Διάταξη του μοντέλου Benchmark Simulation Model 2 (BSM2)

#### 4.5.2 Σενάριο εφαρμογής αναερόβιας υδρόλυσης

Για την προσομοίωση αυτή χρησιμοποιείται αντίστοιχα το μοντέλο BSM2, στο οποίο εντάσσεται μονάδα αναερόβιας υδρόλυσης για την επεξεργασία της πρωτοβάθμιας ιλύος. Συγκεκριμένα, η λάσπη από την μονάδα πρωτοβάθμιας καθίζησης οδηγείται στην μονάδα αναερόβιας υδρόλυσης με υδραυλικό χρόνο παραμονής ( $\theta$ ) δύο ημερών και θερμοκρασία λειτουργίας 25°C. Στην συνέχεια πραγματοποιείται πάχυνση της ιλύος και τα στραγγίδια της, πλούσια σε οργανικό υλικό, οδηγούνται στην πρώτη ανοξική δεξαμενή του βιοαντιδραστήρα, ενώ η παχυμένη πρωτοβάθμια λάσπη ακολουθεί την πορεία προς την αναερόβια χώνευση.

Η διάταξη των μονάδων της εγκατάστασης BSM2 με την αναερόβια υδρόλυση παρουσιάζεται στο **Σχήμα 2**.



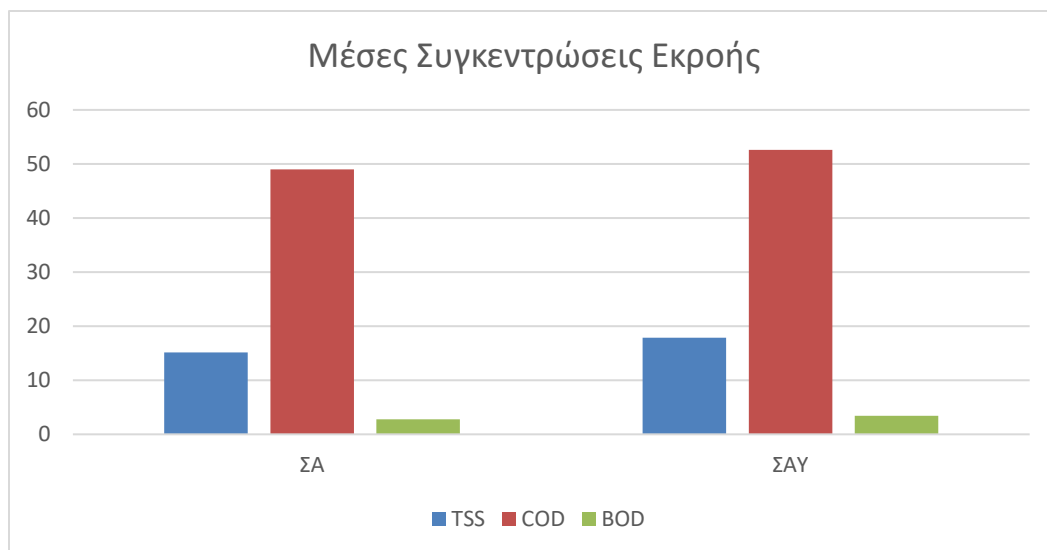
**Σχήμα 2:** Διάταξη του τροποποιημένου μοντέλου Benchmark Simulation Model 2 (BSM2) με αναερόβια υδρόλυση για επεξεργασία πρωτοβάθμιας ιλύος.

#### 4.5.3 Αποτελέσματα προσομιώσεων

##### Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Εκροής

Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων για τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του υγρού στην έξοδο της εγκατάστασης παρουσιάζονται στην επόμενη σελίδα (Διάγραμμα 16). Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των στραγγιδίων που προέρχονται από τη μονάδα πάχυνσης που προστέθηκε, και τα οποία οδηγούνται στο πρώτο ανοξικό διαμέρισμα.

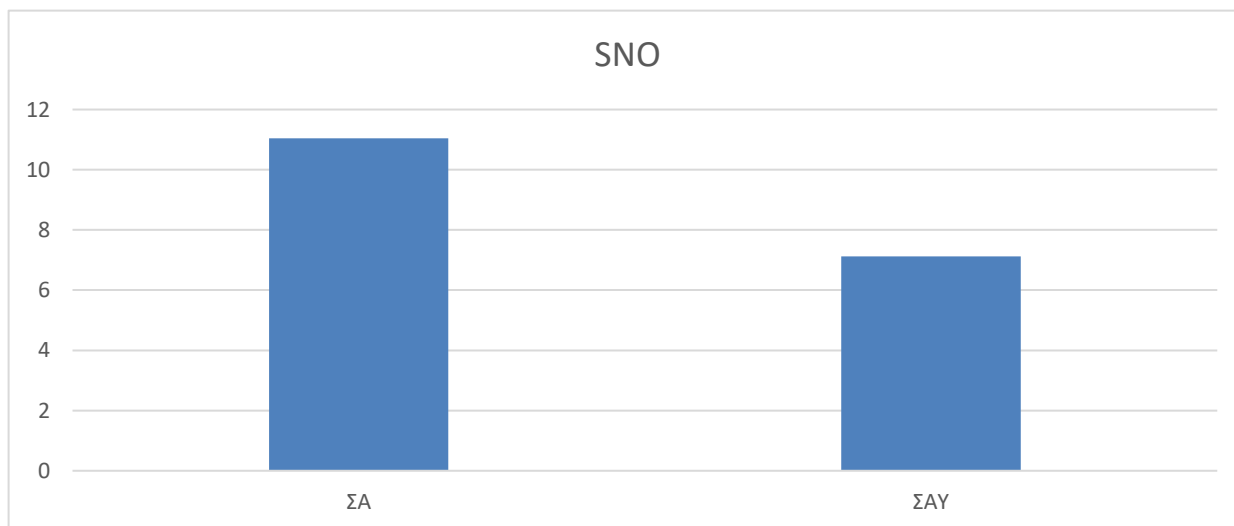
Αρχικά, η πρώτη παρατήρηση που μπορεί να γίνει για το παρακάτω πίνακα είναι η αυξημένη ποσότητα του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου(COD) που διαφαίνεται στο ΣΑΥ, αλλά και η ελαφρώς μεγαλύτερη του Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνου(BOD). Το COD όπως είναι γνωστό, αποτελεί το καταλληλότερο μέτρο που μας δείχνει το οργανικό φορτίο που περιέχεται στα λύματα. Ο συνδυασμός της μέτρησης του COD με τη μέτρηση του BOD, είναι δυνατό να μας αναδείξει αν υπάρχουν ή όχι τοξικές συνθήκες ή ακόμα και παρουσία δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων οργανικών ενώσεων. Η απάντηση στο πιο πάνω δίνεται από τον λόγο του COD/BOD, ο οποίος και αποτελεί ένα δείκτη που απεικονίζει το ποσοστό της τοξικότητας στα λύματα. Δηλαδή, όσο ο λόγος των δυο πλησιάζει τη τιμή της μονάδας, τόσο ευκολότερα βιοδιασπάσιμο με συμβατικές(βιολογικές ) επεξεργασίες χαρακτηρίζεται το απόβλητο. Σε αντίθετη περίπτωση, το απόβλητο θεωρείται δύσκολα βιοδιασπάσιμο και είναι αναγκαία η προσθήκη χημικών, προκειμένου παραχθεί μια ισχυρή οξείδωση για να φέρουμε το διάλυμα στα επιθυμητά επίπεδα. Στη περίπτωση των 2 σεναρίων που προαναφέρθηκαν, ο λόγος από το ΣΑΥ είναι πιο κοντά στη μονάδα συγκριτικά με το ΣΑ, πράγμα που μας δείχνει ότι οι συνθήκες στο ΣΑΥ είναι πιο ευνοϊκές.



**Διάγραμμα 16:** Μέσες συγκεντρώσεις στην εκροή για των 2 σεναρίων που εφαρμόστηκαν.

Σύγκριση με σενάριο αναφοράς και έμφαση σε απονιτροποίηση.

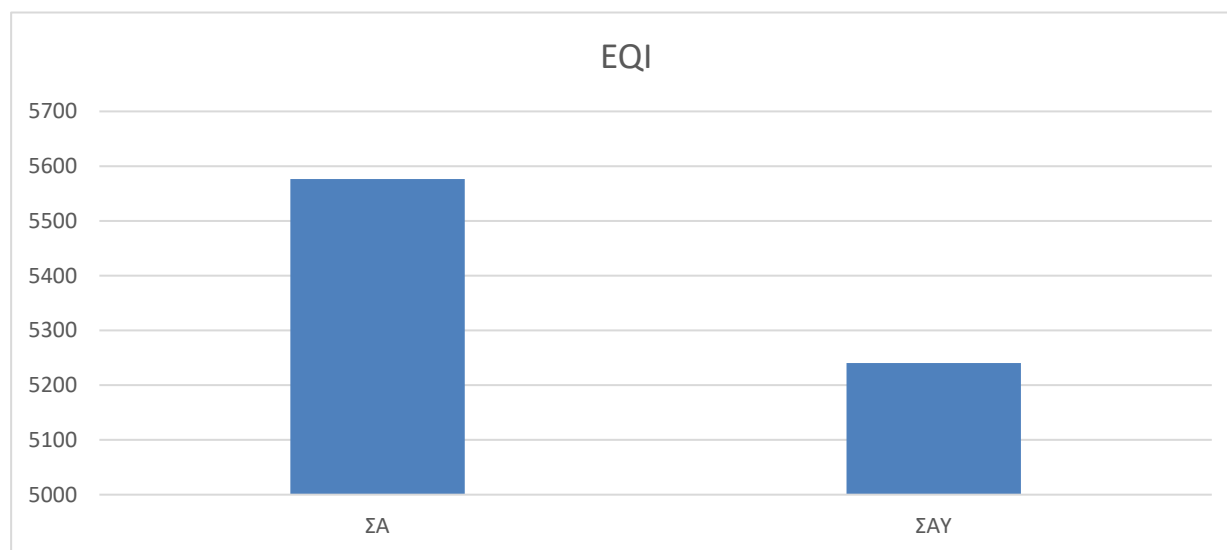
Από το **Διάγραμμα 17** είναι έκδηλό να διατυπωθεί ότι υπάρχει μείωση του νιτρικού αζώτου (SNO), αφού με το 2<sup>ο</sup> σενάριο της αναερόβιας υδρόλυσης, βελτιώθηκε η διεργασία της απονιτροποίησης. Ειδικότερα, με την αναερόβια υδρόλυση διεγέρθηκε περαιτέρω ο μεταβολισμός των οργανοτροφικών ετεροτροφικών χημικοσυνθετικών μικροοργανισμών που υπάρχουν στην αναερόβια δεξαμενή, όπου υπό τις συνθήκες έλλειψής διαλυμένου οξυγόνου(DO) αλλά και της ταυτόχρονης παρουσίας νιτρικού άλατος, επιτυγχάνεται η αναγωγή των νιτρικών σε μοριακό άζωτο N<sub>2</sub> (απονιτροποίηση).



**Διάγραμμα 17:** Συγκεντρώσεις των νιτρικών που εμφανίζεται στην εκροή των 2 σεναρίων που εφαρμόστηκαν.

### Δείκτης Ποιότητας Εκροής

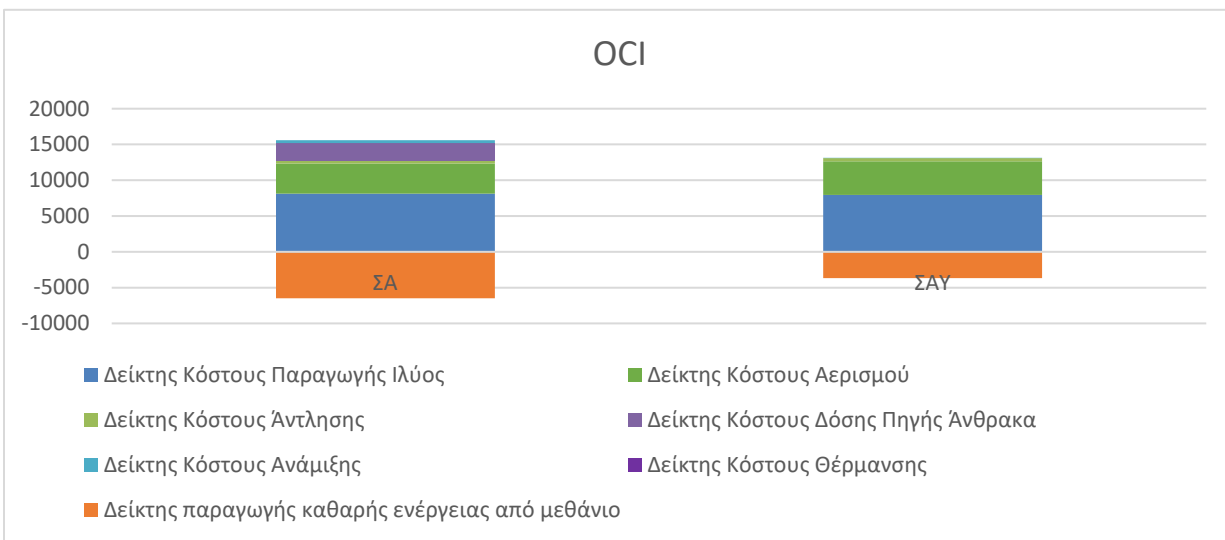
Ο δείκτης ποιότητας εκροής υιοθετήθηκε για πρώτη φορά, ως μια αναφορά για να συγκριθεί η επίδραση των διαμορφώσεων των διαδικασιών ενεργού λάσπης και των τοπικών συνθηκών που επικρατούν σε μια ΕΕΛ, σχετικά με τις αποδόσεις των εκάστοτε διαδικασιών που ελέγχονται. Για την εύρεση των παραπάνω δεικτών, χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα τα λύματα εξόδου και από τα δυο προσομοιωμένα σενάρια. Το γενικό συμπέρασμα είναι ότι η ποιότητα των λυμάτων εκροής βελτιώνεται στο σενάριο όπου έγινε η αναερόβια υδρόλυση(ΣΑΥ).



Διάγραμμα 18: Δείκτης Ποιότητας Εκροών για τα 2 σενάρια.

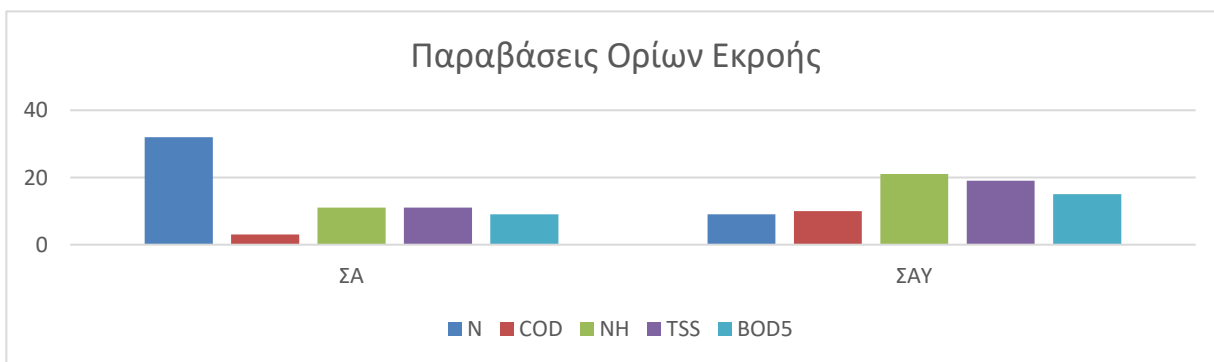
### Δείκτης Κόστους Λειτουργίας

Όσον αφορά τα κόστη λειτουργίας για τις δυο μονάδες, συμπεραίνουμε ότι είναι ισορροπημένα μιας και η διαφορά του τελικού κόστους είναι απειροελάχιστη. Επιπλέον, οι μεγάλες διαφορές που εντοπίζονται στη κοστολόγηση είναι η μεγαλύτερη μείωση του κόστους λόγω της παραγωγής καθαρής ενέργειας από μεθάνιο στο ΣΑ, αλλά και οι μηδαμινές χρεώσεις στο ΣΑΥ για το κόστο θέρμανσης και κόστο ανάμιξης. Τέλος, η τιμή για το κόστο παραγωγής ιλύος φαίνεται να είναι ελάχιστο μεγαλύτερη στο ΣΑ.

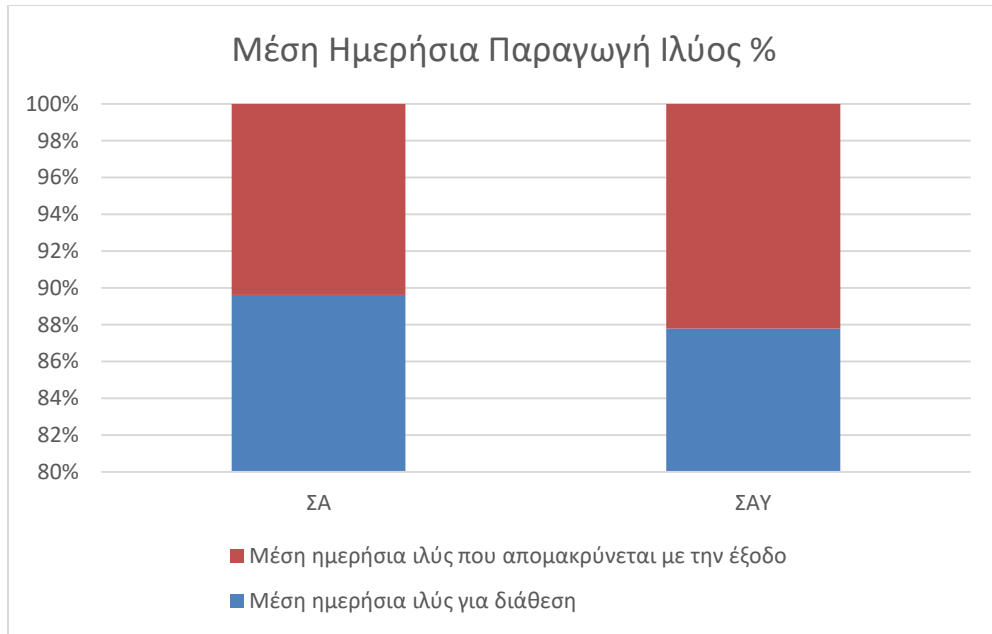


**Διάγραμμα 19:** Δείκτες κόστους λειτουργίας αναλυτικά.

Αναφορικά με την αποτελεσματικότητα του συστήματος ως προς τη ποσότητα της λάσπης που απομακρύνεται από το σύστημα, βλέπουμε ότι για το ΣΑΥ αυτό το ποσοστό είναι μεγαλύτερο. Αυτό διευκολύνει την διαδικασία της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, αφού τα λύματα που θα επανακυκλοφορήσουν στην εγκατάσταση θα έχουν στη σύσταση τους λιγότερα στερεά σωματίδια(καθιζάνοντα, κολλοειδή, αιωρούμενα σωματίδια). Αυτό συνεπάγεται με την αύξηση του ρυθμού της κινητικής των μικροοργανισμών που δρουν μέσα στις δεξαμενές αναερόβιων συνθηκών, μιας και θα συναντούν περισσότερες εύκολες βιοδιασπάσιμες ενώσεις που χρησιμοποιούν ως τροφή.



**Διάγραμμα 20:** Τα Όρια Εκροής που παραβιάζονται κατά τη διάρκεια των σεναρίων.



**Διάγραμμα 21:** Τα ποσοστά διάθεσης και απομάκρυνσης της ιλύς ανά ημέρα για τα 2 σενάρια.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η αξιολόγηση του μοντέλου ADM1 της IWA για την προσομοίωση της λειτουργίας μονάδων αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος. Η αξιολόγηση πραγματοποιήθηκε μέσω κατάλληλης κατάστρωσης και εφαρμογής του μαθηματικού μοντέλου ADM1, ρύθμισής και επαλήθευσής του με βάση τα αποτελέσματα πειραματικών διατάξεων αναερόβιας υδρόλυσης πρωτοβάθμιας ιλύος προγενέστερης διπλωματικής εργασίας. Μετά την επαλήθευσή του το μοντέλο εφαρμόστηκε για μία σειρά από προσομοιώσεις προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής στην απόδοση μίας μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος. Τέλος τα αποτελέσματα της προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκαν για τη σύγκριση δύο εναλλακτικών σεναρίων (με και χωρίς μονάδα αναερόβιας υδρόλυσης) εφαρμογής του μαθηματικού μοντέλου ολοκληρωμένης προσομοίωσης της λειτουργίας εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων BSM2.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα των ανωτέρω προσομοιώσεων συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Το ADM1 αποτελεί ένα μαθηματικό μοντέλο το οποίο έχει πρωτογενώς δημιουργηθεί για την προσομοίωση μονάδων αναερόβιας χώνευσης της ιλύος. Οι διεργασίες υδρόλυσης και οξεογένεσης ως πρώτα στάδια του αναερόβιου μεταβολισμού περιγράφονται επαρκώς στο μοντέλο και συνεπώς επί της αρχής το μοντέλο είναι κατάλληλο και για την προσομοίωση συστημάτων αναερόβιας υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος.
- Ένα προβληματικό σημείο είναι η έλλειψη ευρέως αποδεκτών εξισώσεων περιγραφής της θερμοκρασιακής εξάρτησης των σχετικών διεργασιών για θερμοκρασίες χαμηλότερες από 35°C.
- Με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας διαπιστώθηκε ότι οι σημαντικότερες κινητικές παράμετροι του μοντέλου οι οποίες επηρεάζουν τις διεργασίες παραγωγής πτητικών λιπαρών οξέων είναι οι  $k_{dis}$ ,  $k_{hyd}$ ,  $K_{decXac}$ ,  $k_{Sfa}$ ,  $k_{decXh2}$ ,  $k_{decXfa}$ ,  $k_{msu}$ ,  $k_{maa}$  και  $k_{mh2}$ .
- Η ρύθμιση του μοντέλου έγινε για τιμές των ταχυτήτων υδρόλυσης και οξεογένεσης αρκετά μεγαλύτερες από αυτές που προτείνονται για τυπικά συστήματα αναερόβιας χώνευσης.
- Η επαλήθευση του μαθηματικού μοντέλου ήταν αρκετά ικανοποιητική ως προς τα χαρακτηριστικά εξόδου της μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης με τις προβλέψεις του μοντέλου, ωστόσο, να υπερεκτιμούν την παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων και κυρίως του οξικού οξέος σε σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα.
- Η αύξηση του χρόνου παραμονής της μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης υδρόλυσης, με την εξάρτηση αυτή όμως να επηρεάζεται ιδιαίτερα από τη θερμοκρασία. Για θερμοκρασίες έως 20°C η βέλτιστη τιμή του χρόνου παραμονής είναι 4 ημέρες, ενώ για θερμοκρασίες άνω των 30°C η αντίστοιχη τιμή είναι 1,5<sup>η</sup> ημέρα.
- Η κατασκευή και λειτουργία μίας μονάδας αναερόβιας υδρόλυσης ιλύος σε μία εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων είναι μία αξιολογη λύση με την οποία παράγεται επαρκής ποσότητα εύκολα βιοδιασπάσιμου οργανικού άνθρακα βελτιώνοντας έτσι την απονιτροποίηση στη γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται καλύτερη ποιότητα εκροής, χαμηλότερο κόστος λειτουργίας λόγω της αποφυγής της ανάγκης χρήσης χημικών στη βιολογική βαθμίδα και μείωση των υπερβάσεων των ορίων της τελικής εκροής.



## Βιβλιογραφία

- Angelidaki I, Ellegaard L, Ahring B. K, Springer Verlag Berlin Heidelberg 2003 – Applications of the Anaerobic Digestion Process, In Advances in Biochemical Engineering and Biotechnology.
- Appels L., Bayens J. ,Dewil R. ,Degreve J. 2008 – Ultrasonically enhanced anaerobic digestion of waste activate sludge, International Journal of Sustainable Engineering, 1 (2), 94-104.
- Arianna Catenacci, Matteo Grana, Fransesca Malpei, Elena Ficara, Milano 2021 – Optimizing ADM1 Calibration and Input Characterization for Effective Co-Digestion Modelling.
- Batsone D. J, I.Angelidaki, J. Keller, S.V Kalyuzhnyi, S.G Pavlostathis, W.T.M. Sanders, H. Siegrist, V.A. Vavilin, A. Rozzi, May 2002 - Water Science Technology, The IWA Anaerobic Digestion Model Number 1.
- Brigitte K. Ahring, December 2011 - Biomethanation II (Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology).
- Costantinos Noutsopoulos, Elena Koumaki, Vasileios Sarantopoulos, Daniel Mamais, Athens – Analytical and mathematical assessment of emerging pollutants fate in a river.
- C. Rosen, D. Vrecko, K.V. Gernaey, M.N. Pons and U. Jeppsson, Slovenia 2002 – Implementing ADM1 for plant-wide benchmark simulation in MATLAB/Simulink.
- Gerardi M, 2003 – The microbiology of anaerobic digesters, Wastewater Microbiology Series.
- Giraldo Gomez, Pavlostathis 1991 – Kinetics of anaerobic Treatment: Wat. Sci. Tech. 24(8):35-59
- IWA (International Water Association) 2002 – Anaerobic Digestion Model No1 (ADM1), Scientific and Technical Report No. 13, IWA Publishing, London UK.
- J. Rajesh Banu 2019 – Anaerobic Digestion, Published in 2019.
- Mahmoud N., Gijzen H., Lettinga G., Zeeman G. 2004 – Anaerobic stabilisation and conversion of biopolymers in primary sludge-effect of temperature and sludge retention time.
- Monod J.,1949 – The growth of bacterial culture. Ann. Rev. Microbiol. 3, 371-376.
- Miron Y., Lettinga G., Zeeman G., Van Lier J.B 1999 – The role of sludge retention time in the hydrolysis

and acidification of lipids carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems.

Rosen, C and Jeppsson U – Aspects on ADM1 Implementation within the BSM2 Framework

Sihuang Xie, Faisal I. Hai, Xinmin Zhan, Wenshan Guo, Hao H. Ngo, William E. Price, Long D. Nghiem, Australia and Ireland, 2016 – Anaerobic co-digestion: A critical review of mathematical modelling for performance optimization.

Tim Pullen, June 2020 – Anaerobic Digestion – Making Biogas – Making Energy: The Earth scan Expert Guide 1st Edition.

WEF (Water Environment Federation), 1996 – Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants, Water Environment Federation.

Αλέξανδρος Κελεσιδης, Αθήνα Μάρτιος 2017 - Εναλλακτικές μέθοδοι διαχείρισης ιλύος από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και επιλογή του βέλτιστου σεναρίου με χρήση πολυκριτηριακής ανάλυσης.

Ανδρέας Ανδρεαδάκης, Μαρίνα Πανταζίδου, Αντώνης Σταθόπουλος, Αθήνα 2008 – Περιβαλλοντική Τεχνολογία.

Βενετσανέας Ν, 2012, Ανάπτυξη Διβαθμίου Συστήματος Βιοτεχνολογικής Παραγωγής Υδρογόνου και Μεθανίου από Απόβλητα Τυροκομείου. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Δημήτρης Ανδρεαδάκης, Αθήνα Ιούνιος 2017 - Διερεύνηση της επίδρασης της Θερμοκρασίας στην απόδοση συστημάτων υδρόλυσης της πρωτοβάθμιας ιλύος.

Κόκκινος Ηλίας, Ιούλιος 201 - Διεπιστημονικό – Διατμητικό, πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών <<Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων>>, <<Ανάπτυξη Μαθηματικού Μοντέλου Αναερόβιας Χώνευσης Ιλύος>>.

Κόνιδας Κωνσταντίνος, 2022 - Παραγωγή βιοαερίου μέσα από την αναερόβια χώνευση σύμμεικτων αστικών στερεών αποβλήτων.

Μαμάης Δ – Μυτιλήνη 1996, Διαχείριση υγρών αποβλήτων 2, Πανεπιστήμιο Αιγαίου – Τμήμα Περιβάλλοντος.

Μάντζιουρας, 2010 - Βελτιστοποίηση διβάθμιων συστημάτων αναερόβιας πέψης ιλύος μέσω της προσθήκης μετάλλων – Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών.

Μιχάλης Φουντουλάκης - Μάιος 2009, Αναερόβια Επεξεργασία, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Εργαστήριο Διαχείρισης Στερεών Υπολειμμάτων & Υγρών Αποβλήτων.

N. Σγούντζου, Πάτρα 2017 - Κινητική της ανάπτυξης των μικροοργανισμών μέσω της βιοαποδόμησης των τοξικών ρύπων μέσα σε πορώδη μέσα.

Παπαδόπουλος N - Αθήνα 2011, Ανάπτυξη της μαθηματικής προσομοίωσης των συστημάτων της αναερόβιας πέψης της λάσπης – Μεταπτυχιακή διατριβή στο Διεπιστημονικό – Διατμητικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών <<Επιστήμη και Τεχνολογία των Υδατικών Πόρων>> .

-Παπαγεωργίου N - Αθήνα Μάρτιος 2011, Αξιολόγηση Εναλλακτικών Μεθόδων Ανάλυσης Ευαισθησίας Μοντέλου Ευτροφισμού.

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Διάλεξη 8 - Δευτεροβάθμια ή Βιολογική Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων, Τμήμα Βιοχημείας και Βιοτεχνολογίας.

Πανεπιστήμιο Κύπρου – Φεβρουάριος 2021, Παραγωγή βιοαερίου στην Κύπρο, Προκλήσεις και προοπτικές.

Πολυμερού Ελένη – Αθήνα 2016, Διερεύνηση της επίδρασης του χρόνου παραμονής στερεών στην αναερόβια υδρόλυση της πρωτοβάθμιας ιλύος.

Σιούλας Κωνσταντίνος, Teodorita Al Seadi, Dominik Rutz, Heinz Prassl, Michael Kottner, Tobias Finsterwalder, Sike Volk, Rainer Janssen – Εγχειρίδιο βιοαερίου, Δημοσίευση από το Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας.

Τριδήμας Σ., Αθήνα 2000 – Βιολογική υδρόλυση πρωτοβάθμιας ιλύος και παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων, Δ.Π.Μ.Σ << Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων>>, ΕΜΠ.

Χρίστος Ιωαννίδης, Οκτώβριος 2019 - Μελέτη της επίδρασης των χαρακτηριστικών των λυμάτων στην απόδοση εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων μέσω μαθηματικής προσομοίωσης.