

Masterproef

Modelgebaseerde studie van N₂O- en NO-emissies bij autotrofe stikstofverwijdering in korrelslibreactoren

Studiegebied

Industriële wetenschappen en technologie

Opleiding

Master in de industriële wetenschappen:
chemie

Promotoren

dr. ir. Stijn Van Hulle, Howest
Prof. dr. ir. Eveline Volcke, Ugent

Academiejaar

2010-2011

Jos Callens

Woord vooraf

Lectori salutem!

Men zegt wel eens, kennissen is het meervoud van kennis. Inderdaad, zonder de samenwerking en steun van andere mensen zou deze masterproef niet geworden zijn, wat die nu is. Het is dan ook niet meer dan normaal enkele van deze mensen in het bijzonder te bedanken. Ik heb de kans gekregen begeleid te worden door twee waarlijk inspirerende promotors, zowel intellectueel als persoonlijk.

Bedankt Eveline voor je gastvrijheid en je talloze opbouwende adviezen. Je gedrevenheid en in het bijzonder je kritische geest tijdens onze ontmoetingen en de vele correspondentie via email zullen me altijd bijblijven. Ik wens je in de toekomst nog veel succes toe met het verder uitbouwen van de vakgroep Biosysteemtechniek.

Stijn. Bedankt voor het vertrouwen dat je in me hebt gesteld en de vrijheid die je me gegeven hebt langsheen de weg die we tezamen hebben afgelegd. Ik apprecieer de bescheiden manier waarop je me telkens wat nieuws wou bijbrengen. Je was er altijd voor me wanneer ik je nodig had, ondanks je drukke agenda. Onze talloze gesprekken, de autoritten van en naar Gent, de sms'jes, en zoveel meer maakten het voor mij een onvergetelijke, aangename en warme ervaring en een eer om met jou te mogen samenwerken. Ik wens je alle voorspoed toe in de verdere uitbouw van je leven. Bedankt voor alles.

Bedankt, Kris, voor de begeleiding en feedback je me gegeven hebt zowel in Gent als in de vele emails. Veel succes met het verdere verloop van je doctoraat.

Ook alle collega's en vrienden wil ik bedanken voor de tijd die we in onze jeugdige jaren samen hebben doorgebracht. De vele toffe momenten tezamen in school, de naschoolse activiteiten , het kameraadschap zullen me altijd bijblijven.

Om af te sluiten wil ik aan mijn ouders mijn dank betuigen. Jullie hebben me de kans en de omgeving aangeboden die nodig was om me te verdiepen in het studeren. De warme 'thuis' waarin ik altijd thuiskom is onschatbaar van waarde en daarvoor wil ik jullie uit de grond van mijn hart bedanken.

Vervolgens rest mij nog enkel te zeggen : Veel leesplezier!

Jos Callens

1 juni 2011

Abstract

This contribution deals with NO and N₂O emissions during autotrophic nitrogen removal in a granular sludge reactor. Two possible model scenarios describing the emission of NO and N₂O associated by autotrophic ammonium oxidizers have been compared in a simulation study of a granular sludge reactor for one-stage partial nitrification-anammox. The influence of the bulk oxygen concentration, granule size, reactor temperature and ammonium load on the NO and N₂O emissions has been assessed. The simulation results indicate that the maximum emission of greenhouse gases coincides with the region for optimal anammox conversion.

Inhoudstafel

INLEIDING	1
1. HOOFDSTUK PROBLEMATIEK.....	3
1. Broeikaseffect	3
2. Broeikasgassen	5
2.1 Soorten.....	5
2.1.1. CO ₂	6
2.1.2. CH ₄	8
2.1.3. N ₂ O.....	8
2.1.4. H ₂ O.....	10
2.1.5. CFK's	10
2.2 Global Warming Potential.....	10
3. Normen en reglementering	11
3.1. Onrechtstreekse maatregelen.....	12
3.2. Pollution Swapping.....	12
4. Algemene werking biologische stikstofverwijdering	13
5. Overzicht broeikasgasemissies in klassieke RWZI.....	14
6. Overzicht van lachgasproducerende processen bij biologische stikstofverwijdering.....	15
6.1. Autotrofe nitrificatie	15
6.2. Anaërobe denitrificatie.....	16
6.3. Heterotrofe nitrificatie en aërobe denitrificatie	17
6.4. Chemodenitrificatie	17
6.5. Selectie procesparameters	17
7. Nieuwe ontwikkelingen in biologische	afwaterzuivering
18	
7.1. Partiële nitrificatie	18
7.1.1. Principe.....	18
7.1.2. SHARON-proces.....	19
7.1.3. Procesconfiguratie.....	20
7.2. ANAMMOX.....	20

7.3. Autotrofe stikstofverwijdering in korrelslibreactoren	21
2. HOOFDSTUK	23
MODELBESCHRIJVING	23
1. Inleiding.....	23
2. Modelleren van biologische processen.....	24
2.1. Modelleren van ammonium -en nitrietoxidatie en stikstofgasvorming.....	24
2.2. Modelleren van NO- en N ₂ O-emissies.....	24
3. Stoichiometrie.....	27
4. Reactiekinetiek	29
5. Interfasetransport	31
5.1 Massaoverdrachtssnelheid	31
5.2 Massaoverdrachtscoëfficiënt.....	32
5.3. Verzadigingsconcentratie	33
5.4. Diffusiecoëfficiënten	33
5.5. Henry coëfficiënten	33
6. Temperatuursafhankelijkheid	35
6.1. Invloed van temperatuur op massaoverdrachtssnelheden.....	35
6.2. Invloed van temperatuur op groeisnelheid	35
6.3 Invloed van temperatuur op affiniteitsconstanten	36
7. Reactorbeschrijving	39
7.1. simulatieparameters en influentcondities.....	39
7.2 Instellingen numerieke parameters voor simulatie.....	40
8. overzicht gebruikte softwarepaketten	41
8.1. Aquasim software	41
8.2 WEST® simulatiesoftware	41
8.3 SPSS software	41
3. HOOFDSTUK	42
SIMULATIERESULTATEN	42
1. Inleiding.....	42
2. Invloed van procesparameters	43
2.1. Invloed van aëratiedebiet	43
2.2. Invloed van stikstofbelading.....	46
2.3. invloed van temperatuur.....	48

2.4. invloed van korrelgrootte	50
3. Sensitiviteitsanalyse	51
4. Patroonherkenning in de simulatieresultaten	54
4.1. Resultaten	55
4.2. Interpretatie van de verkregen resultaten	56
5. Implementatie van NO en N₂O productie in WEST	57
6. Besluit	58

Lijst van symbolen en afkortingen

$C_{G,i}^0$	concentratie van de component i in de gasfase bij referentiedruk (mol.m ⁻³)
$C_{i,i}^*$	verzadigingsconcentratie van de component van de component i in de vloeistoffase (mol.m ⁻³)
ρ_{H_2O}	dichtheid van zuiver water, gelijkgesteld aan de dichtheid van de vloeistoffase
A_R	oppervlakte van de doorsnede van de reactor (m ²),
D_i	diffusiecoëfficiënt voor de reactiecomponent i
H_L	vloeistofhoogte in de reactor (m)
S_α^F	de relatieve sensitiviteit van variabele F ten opzichte van variaties van parameter α
T_{ref}	referentietemperatuur (K)
V_{m,H_2O}	Molair volume van oplossing (m ³ .mol ⁻¹)
p^0	atmosfeerdruk (Pa), 101325 Pa
Φ_G^{in}	volumetrisch influent gasdebiet (m ³ .d ⁻¹)
Anammox	Anaërobe ammoniumoxidatie
AOB	Ammoniumoxiderende bacteriën
AWZI	Afvalwaterzuiveringsinstallatie
CANON	Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite
CFK	Chloor-fluor-koolwaterstof
$C_{i,i}$	concentratie van component i in vloeistoffase (mol.m ⁻³)
$C_{i,i}^*$	verzadigingsconcentratie van component i in vloeistoffase (mol.m ⁻³)
COD	Chemical oxygen demand
CSTR	Continuous stirred tank reactor
$C_{X,AOB}$	Concentratie aan AOB (g.m ⁻³)
$C_{X,NOB}$	Concentratie aan NOB (g.m ⁻³)
DO	Opgeloste zuurstofconcentratie in de vloeistoffase (g.m ⁻³)
E_{act}	Activeringsenergie (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
ETS	Emission trade scheme
FISH	Fluorescence in situ hybridisation
g	graviteitsconstante, 9.81 m.s ⁻²
GWP	Global warmth potential
H_i	Henrycoëfficiënt voor de reactiecomponent i
i_{NXB}	Stikstofgehalte biomassa (g N g ⁻¹ COD)
IPCC	Intergovernmental panel on climate change
K_{a_i}	massaoverdrachtscoëfficiënt van component i (d ⁻¹)
$K_{NH_4, AOB}$	Verzadigingsconstante voor ammonium (AOB)
$K_{NO, AOB}$	Verzadigingsconstante voor NO (AOB)

$K_{NO_2, AOB}$	Verzadigingsconstante voor nitriet (AOB)
$K_{NO_2, NOB}$	Verzadigingsconstante voor nitriet (NOB)
$K_{O_2, AOB}$	Verzadigingsconstante voor zuurstof (AOB)
$K_{O_2, NOB}$	Verzadigingsconstante voor zuurstof (NOB)
NOB	Nitrietoxiderende bacteriën
$q_{max, AOB}$	Snelheidsconstante voor reactie scenario 2 (AOB) (d^{-1})
$q_{max, NOB}$	Snelheidsconstante voor reactie scenario 2 (NOB) (d^{-1})
R	Universele gasconstante, $8.3145 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
SAT	Store and treat
SBR	Sequencing batch reactor
SHARON	Single reactor high activity ammonia removal over nitrite
S_i	Concentratie aan component i als substraat ($g \text{ COD } m^{-3}$)
STOWA	Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
T	Temperatuur (K)
TNH	Totale ammoniakale stikstof
TNO ₂	Totale nitrietstikstof
TR_i	De massaoverdrachtssnelheid van de gasfase naar de vloeistoffase voor een verbinding i
UV	ultraviolet
$v_{G,s}$	Superficiële gassnelheid ($m \cdot s^{-1}$)
X	Biomassa (AOB, NOB of Anammox)
X_{AN}	Biomassa Anammox
X_{AOB}	Biomassa AOB
X_i	Molfractie (oplosbaarheid van de component i)
X_{N_2O}	Molfractie oplosbaarheid van N ₂ O
X_{NO}	Molfractie oplosbaarheid van NO
X_{NOB}	Biomassa NOB
Y_{AOB}	Celopbrengstcoëfficiënt voor AOB ($g \text{ COD } g^{-1} \text{ N}$)
Y_{NOB}	Celopbrengstcoëfficiënt voor NOB ($g \text{ COD } g^{-1} \text{ N}$)
z	Ruimtecoördinaat in de korrel (mm)
Θ	Arrheniusconstante (K^{-1})
$\mu (T)$	maximale specifieke groeisnelheid bij actuele temperatuur T (K)
$\mu_{max, AN}$	Maximum specifieke groeisnelheid van Anammox (d^{-1})
$\mu_{max, AOB}$	Maximum specifieke groeisnelheid van AOB (d^{-1})
$\mu_{max, NOB}$	Maximum specifieke groeisnelheid van NOB (d^{-1})

Lijst van figuren

Figuur 1: Broeikasewffect.....	3
Figuur 2: Evolutie van de atmosferische concentratie van de drie belangrijkste broeikasgassen gedurende de laatste 2000 jaar (IPCC, 2001)	4
Figuur 3: Aandeel(%) van methaan, lachgas, F-gassen en CO ₂ in de totale broeikasgasemissie in Vlaanderen in 2006.....	5
Figuur 4: Aandeel(%) van de verschillende sectoren in de totale broeikasgasemissie in Vlaanderen in 2006	5
Figuur 5: Aandeel(%) van de verschillende sectoren in de CO ₂ -emissie in Vlaanderen in 2006	6
Figuur 6: (links) Cylisch verloop atmosferische koolstofdioxideconcentratie (periode: 1 jaar)	7
Figuur 7: (rechts) Stijgende atmosferische koolstofdioxideconcentratie(periode: 100 jaar)	7
Figuur 8: Aandeel(%) van de verschillende sectoren in N ₂ O-emissie in Vlaanderen in 2006	9
Figuur 9: Katalytische cyclus van N ₂ O-ontleding (bron: ECN, 2008)	9
Figuur 10: Stikstofemissie in de landbouw naar lucht en water, gevisualiseerd met behulp van het 'hole in the pipe' model.....	12
Figuur 11: Broeikasgasemissie in rwzi	15
Figuur 12: Reductie van nitraat (denitrificatie)	16
Figuur 13: Procesparameters bepalend voor mate van lachgasemissie (bron: Kampschreur, 2010).....	17
Figuur 14: Schematische voorstelling beluchting en koolstofadditie bij nitrificatie/denitrificatie	18
Figuur 15: Groeisnelheden van AOB en NOB bij verschillende temperaturen.....	19
Figuur 16: Stikstofcyclus bij nitrificatie, denitrificatie en anammox.....	21
Figuur 17: Biomassadistributieprofiel van sferische korrel (links)	22
Figuur 18: Fish-analyse van korrelslib (rechts)	22
Figuur 19: Schematische weergave lachgasproductie	27
Figuur 20: Interfasetransport in de reactor tussen vloeistoffase en gasfase.....	31
Figuur 21: Maximale groeisnelheden van AOB, NOB en anammox bij verschillende temperaturen.....	36
Figuur 22: Schematische weergave van gemodelleerde reactor	39
Figuur 23: Numerieke parameterinstelling voor rekenalgoritme	40
Figuur 24: DO in functie van beluchtingsdebiet.....	43
Figuur 25: Ammoniakale vormen in vloeistoffase in functie van DO (scenario A).....	44
Figuur 26: Steady state flux van N ₂ O, NO en N ₂ in functie van DO (scenario A)	45
Figuur 27: Steady state flux van N ₂ O, NO en N ₂ in functie van DO (scenario B)	45
Figuur 28: NO en N ₂ O flux in effluent en afgassing (boven: scenario A, onder: scenario B)	46
Figuur 29: Invloed van ammonium influentconcentratie op steady state N ₂ en N ₂ O productie (scenario B)	47

Figuur 30: Invloed van ammonium influentconcentratie op steady state N_2 en N_2O productie (scenario A)	47
Figuur 31: Invloed van temperatuur op steady state N_2 en N_2O productie (scenario A)...	49
Figuur 32: Invloed van temperatuur op steady state N_2 en N_2O productie (scenario B)...	49
Figuur 33: Invloed van korrelgrootte op steady state N_2 en N_2O productie (scenario A) ..	50
Figuur 34: Invloed van korrelgrootte op steady state N_2 en N_2O productie (scenario B) ..	51
Figuur 35: Scree plot.....	55
Figuur 36: Component plot	55
Figuur 37: Clustervorming.....	56
Figuur 38: Configuratie in WEST.....	57

Lijst van tabellen

Tabel 1: GWP-waarde van belangrijkste broeikasgassen (bron: IPCC, 2006)	11
Tabel 2: Petersenmatrix.....	27
Tabel 3: Proceskinetiek.....	30
Tabel 4: Diffusiecoëfficiënten bij verschillende temperaturen	33
Tabel 5: Henrycoëfficiënten bij verschillende temperaturen.....	34
Tabel 6: Oplosbaarheid van O ₂ , N ₂ , N ₂ O en NO bij verschillende temperaturen	34
Tabel 7: Maximale groeisnelheid bij verschillende temperaturen.....	36
Tabel 8: Affiniteitsconstanten bij verschillende temperaturen	38
Tabel 9: Criteria voor mate van significantie voor relatieve sensitiviteit	52

INLEIDING

Het doel van een afvalwaterzuiveringsinstallatie (AWZI) is, zoals de naam het zegt, zuiveren van water. Dit betekent een positieve impact voor het milieu. Maar er moet worden verder gedacht dan dat. AWZI creëert immers ook een negatieve milieu-impact, met name door de uitstoot van de broeikasgassen lachgas, methaan en CO₂. (STOWA, 2010). De stijgende trend van broeikasgasemissie gedurende de laatste paar honderd jaar leidt tot klimaatverandering, wat enkele ernstige gevolgen kan hebben voor de mensheid. Bovendien is er ook een economische stimulans om de broeikasgasemissiebronnen van een AWZI in kaart te brengen en te reduceren. AWZI zijn immers gebonden aan bepaalde internationale protocols en regulaties, waarvan in de toekomst wordt verwacht dat die mogelijks boetes opleggen bij te hoge broeikasgasemissiewaarden.

Stikstof in huishoudelijk afvalwater wordt momenteel vrijwel uitsluitend biologisch verwijderd door conventionele nitrificatie en denitrificatie. In se bestaat de conventionele manier om biologisch stikstof te verwijderen uit een ruimte voor denitrificatie en één voor nitrificatie. In de nitrificatieruimte wordt ammonium in aërobe condities geoxideerd naar nitraat. Via recirculatie wordt een groot deel water-slibmengsel dat het gevormde nitraat bevat, naar de denitrificatieruimte gebracht. Het andere niet gerecirculeerde deel gaat naar een bezinker, zodat slib en gezuiverd afvalwater kan worden gescheiden van elkaar. Het grootste deel van dat slib wordt ook gerecirculeerd naar de denitrificatieruimte. Het andere deel wordt behandeld (geperst) en afgevoerd, en het water afkomstig van die behandeling wordt eveneens gerecirculeerd naar de denitrificatieruimte. Daar gebeurt de eigenlijke stikstofverwijdering: nitraat wordt omgezet in anaërobe condities naar stikstofgas, maar ook NO en lachgas worden daar gevormd. De laatste jaren zijn een aantal nieuwe biologische methoden ontwikkeld die minder afhankelijk zijn van organisch substraat van het afvalwater om een goed stikstofverwijderingsrendement (>85%) te bekomen. Het idee ontstond om het recirculatiewater, dat tussen 15% en 30% van het initiële stikstofgehalte bevat, te behandelen met deze nieuwe biologische methoden om zo de strengere effluenteisen tegemoet te komen.

In deze context wordt autotrofe stikstofverwijdering toegelicht. In de praktijk wordt deze techniek reeds her en der toegepast. Het is echter aanbevolen deze nieuwe trend van stikstofverwijdering te evalueren op vlak van duurzaamheid alvorens deze grootschaals te implementeren. In dit opzicht moet in het bijzonder aandacht worden besteed aan de mate waarin lachgasemissie zich voordoet. In deze materie is tot op heden, anno 2011, geen sluitend antwoord te vinden op de vraag welke mechanismen en welke procescondities doorslaggevend zijn om deze emissie tot een minimum te beperken.

Een aanzienlijk deel van dit werk werd ingenomen door simulaties van lachgasemissie in een korrelbedreactor waarin autotrofe stikstofverwijdering plaatsvindt. Aan de hand van die simulaties werd getracht meer inzicht te verwerven in de invloed van temperatuur, beluchting, influentconcentraties ammonium, en korrelgrootte op de resulterende

lachgasemissie. Er werden 2 verschillende scenario's beschouwd voor de mogelijke vorming van NO en N₂O. Bij het ene worden de elektronen die nodig zijn voor de reductie van nitriet tot NO, gehaald uit de oxidatie van ammonium en bij het tweede scenario is de oorsprong van deze elektronen de oxidatie van biomassa. Indien het zou mogelijk zijn door middel van aanpassing van procescondities de lachgasemissie te beperken in dit proces, zonder in te boeten aan stikstofverwijderingsrendement, dan zou dit een bijkomend argument opleveren om deze nieuwe biologische methode van stikstofverwijdering te beschouwen als een valabele optie in de zoektocht naar alternatieven om de nieuwe effluenteisen te behalen.

1. Hoofdstuk

Problematiek

Stikstofverwijdering uit afvalwater brengt onvermijdelijk lachgasproductie met zich mee. Lachgas is echter een broeikasgas en de emissie moet dus worden beperkt. Dit hoofdstuk is er om het begrip broeikasgas en de enkele belangrijke gerelateerde begrippen daaromtrent nog eens op te frissen. Ook is er een sectie voorzien die het licht werpt op de Belgische wetgeving aangaande normen en reglementering betreffende lachgasemissie anno 2011.

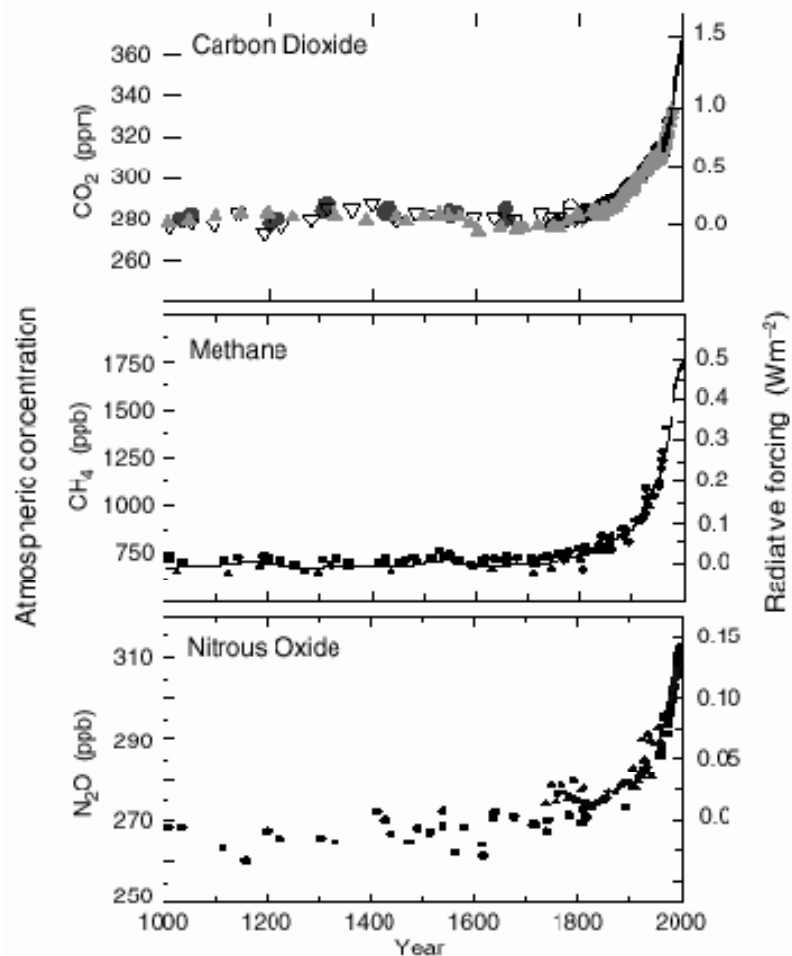
1. BROEIKASEFFECT

Het spectrum van zonlicht bestaat onder meer uit ultraviolet en zichtbaar licht. De atmosfeer van onze aarde is voor een groot deel transparant voor deze inkomende zonnestraling met korte golflengte. Bij het invallen van deze straling op de aarde vindt absorptie plaats. Hierbij ontstaat warmte, die onder de vorm van infraroodstraling terug wordt uitgezonden doorheen de atmosfeer naar de ruimte. De atmosfeer bevat enkele gassen die de eigenschap bezitten dit licht met lange golflengtes te kunnen absorberen en eventueel terug te sturen naar het aardoppervlak. Deze gassen zorgen er dus voor dat de warmte niet meer kan ontsnappen. Ze fungeren analoog als het glas in een broeikas en worden zodoende broeikasgassen genoemd. Indien deze broeikasgassen niet aanwezig zouden zijn, dan was de gemiddelde temperatuur van het aardoppervlak ongeveer -18°C , in plaats van de nu geldende $+15^{\circ}\text{C}$. (Gore, 2006) Met andere woorden, broeikasgassen zijn noodzakelijk voor de mens.



Figuur 1: Broeikaseffect

Van enkele broeikasgassen, namelijk CO_2 , CH_4 , N_2O , CFK's en O_3 is een grote toename van de atmosferische concentratie vastgesteld vanaf de 18^{de} eeuw. (zie onderstaande figuur) Deze toename zorgt -bijna zeker- voor een bijkomende opwarming van de atmosfeer. Bovendien is deze toename haast volledig toe te schrijven aan menselijke activiteit, met de verbranding van fossiele brandstoffen als voornaamste oorzaak (Van Rensbergen et al. 1992). De gevolgen op lange termijn van een stijgende temperatuur op aarde zijn momenteel nog moeilijk te voorspellen. Toch merkt men nu al aan de levende lijve enkele korte -termijengevolgen zoals de meer en meer frequente extreme weerspatronen of de eerste zwaluw van het jaar die zich telkens vroeger aandient.

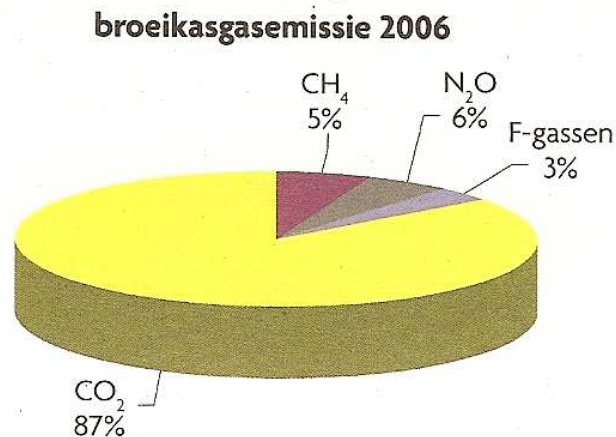


Figuur 2: Evolutie van de atmosferische concentratie van de drie belangrijkste broeikasgassen gedurende de laatste 2000 jaar (IPCC, 2001)

2. BROEIKASGASSEN

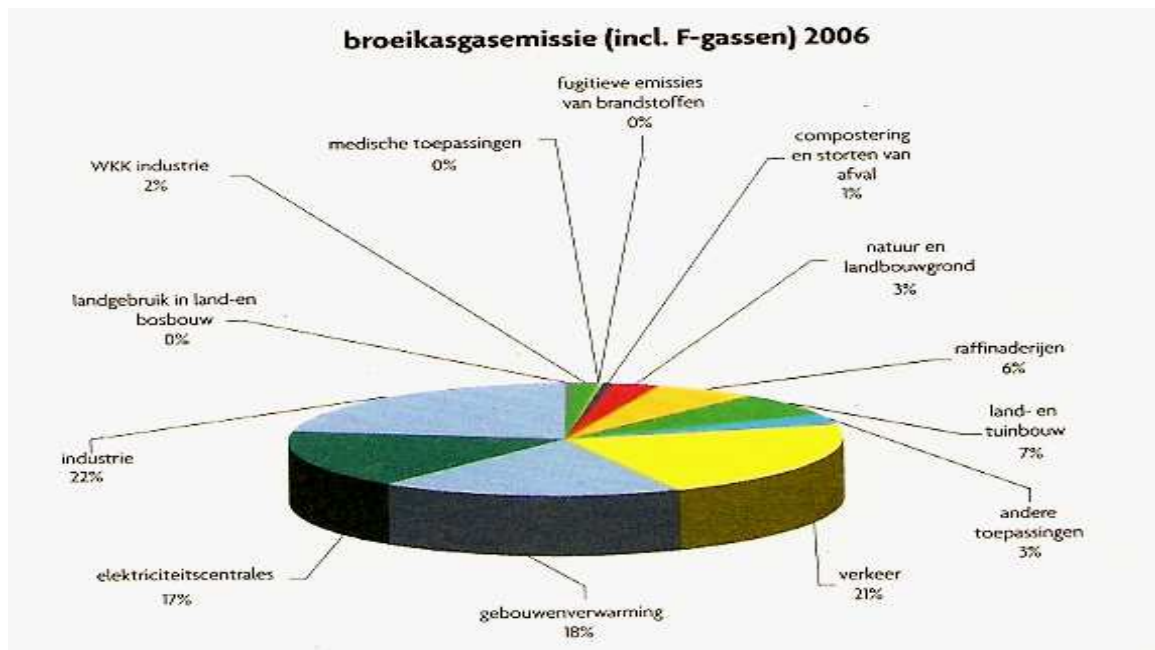
2.1 SOORTEN

De voornaamste natuurlijke broeikasgassen zijn waterdamp, koolstofdioxide, methaan en lachgas. Daarnaast dragen stoffen als chloorfluorkoolwaterstoffen (CFK's) en hun vervangproducten (HFK's, PFK's) en zwavelhexafluoride eveneens bij tot het broeikasemissie. (anoniem, 2007a)



Figuur 3: Aandeel(%) van methaan, lachgas, F-gassen en CO₂ in de totale broeikasgasemissie in Vlaanderen in 2006

Grote hoeveelheden broeikasgassen worden geëmitteerd in de atmosfeer door de industrie, het verkeer, verwarming voor gebouwen en elektriciteitscentrales. Zoals te zien op onderstaand cirkeldiagram.

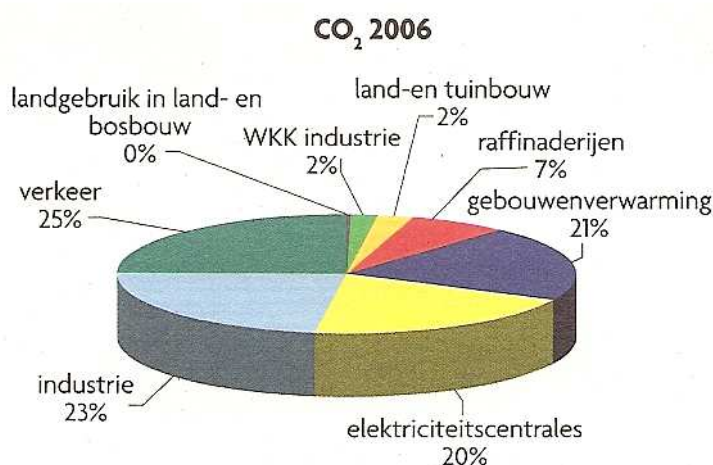


Figuur 4: Aandeel(%) van de verschillende sectoren in de totale broeikasgasemissie in Vlaanderen in 2006

2.1.1. CO₂

Van de antropogene emissies van broeikasgassen is CO₂ veruit de belangrijkste: 60% van de toename van het broeikaseffect sedert de pre-industriële periode wordt eraan toegeschreven.

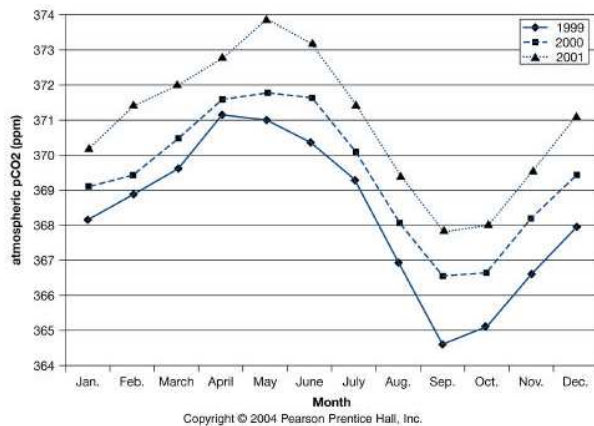
Meer dan 90% van de CO₂-emissie is afkomstig van de aanwending van fossiele brandstoffen (Van Rensbergen et al, 2006). De overige emissie is voornamelijk afkomstig van de productie van cement, kalk en dolomiet en pyrolyse van huishoudelijk afval.



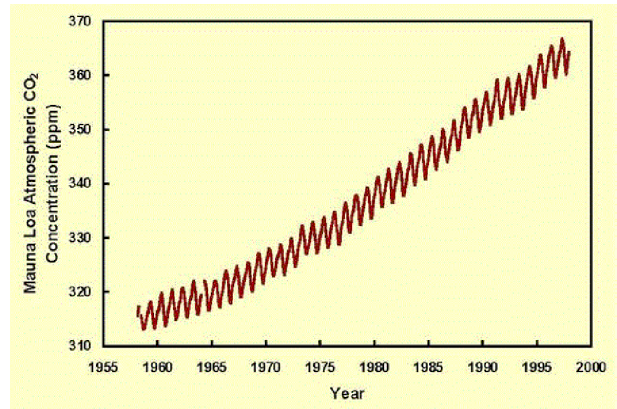
Figuur 5: Aandeel(%) van de verschillende sectoren in de CO₂-emissie in Vlaanderen in 2006

Koolstof kan in organische ofwel anorganische vorm voorkomen. CO₂, HCO₃⁻, CaCO₃, H₂CO₃ en CH₄ zijn voorbeelden van moleculen met anorganische koolstof. Organische koolstof wordt vooral teruggevonden in organismen, levend of dood. Er is een continue 2-weg flow van koolstof tussen anorganische en organische vorm. Anorganisch gebonden C wordt via fotosynthese omgezet naar organisch gebonden C. En bij respiratie (zowel aëroob als anaëroob) wordt organische C omgezet naar anorganische C. In conventionele RWZI vindt er zowel aërobe respiratie als anaërobe methanogenese plaats. Aërobe respiratie treedt op bij de nitrificatiestap, en anaërobe methanogenese bij de denitrificatie. Het methaan die wordt gevormd, wordt in vele gevallen opgevangen en verbrand om warmte te genereren voor verwarming van gebouwen of voor de standhouding van het gistingproces van slib.

De 2 systemen zijn in de natuur aan elkaar gekoppeld, hoe meer CO₂ aanwezig in de atmosfeer, hoe meer fotosynthese er plaatsvindt. Met andere woorden, er ontstaat een steady-state situatie voor de CO₂-concentratie in de atmosfeer. Hoewel, in de winter is er meer CO₂ aanwezig, aangezien respiratie en decompositie meer CO₂ vrijstellen dan er door fotosynthese kan worden gefixeerd, en vice versa in de zomer. Vandaar de cyclische vorm in figuur 6 en de zaagtandvorm in de Figuur 7.



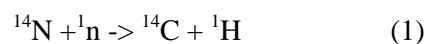
Figuur 6: (links) Cylisch verloop atmosferische koolstofdioxideconcentratie (periode: 1 jaar)



Figuur 7: (rechts) Stijgende atmosferische koolstofdioxideconcentratie(periode: 100 jaar)

Wanneer nu echter bovenop de CO₂-emissie afkomstig van respiratie ook nog eens in grote mate fossiele brandstoffen worden verbrand, leidt dit tot een toename van CO₂-concentratie in de atmosfeer.

Hoe kan men zeker weten dat de toename van atmosferische CO₂-concentratie te wijten is aan fossiel CO₂? Hiervoor vergelijkt men de verhouding ¹⁴C/¹²C in hout van oude bomen met dit van recente bomen. ¹⁴C wordt gevormd in de atmosfeer door kosmische straling:



Fossiele brandstof bevat praktisch geen ¹⁴C meer, aangezien ¹⁴C een halfwaardetijd van 5730 jaar heeft. Uit onderzoek blijkt dat de ¹⁴C/¹²C-verhouding tussen 1860 en 1960 met 3% gedaald is (Vandecasteele et al, 2006).

Het is niet zo dat alle CO₂ geëmitteerd door antropogene bronnen in de atmosfeer accumuleert. Terrestrische systemen nemen deels deze CO₂ op door fotosynthese. Oceanen absorberen ook CO₂, waarna de opgeloste CO₂ verdwijnt uit de oceaan door neerslaan als kalksteen of koraal. Echter, deze "natuurlijke buffer" is niet onuitputtelijk en kan niet alle fossiele CO₂ herbergen. Hierdoor vindt dus in zekere mate accumulatie plaats van CO₂ in de atmosfeer.

Van de antropogene emissie van broeikasgassen is CO₂ veruit de belangrijkste. De voornaamste oorzaak is de oxidatie van koolstof bij de verbranding van fossiele energiedragers. Hierover wat meer uitleg.

De CO₂-productie kan geschat worden met de zogenaamde "top-down" benadering. Als men weet hoeveel van een fossiele brandstof er werd verbrand, dan kan men via de specifieke koolstofinhoud van die fossiele brandstof een betrouwbare schatting maken van de hoeveelheid CO₂ die hierbij wordt geëmitteerd. Ongeacht dus via welk proces er wordt verbrand. Correcties voor onvolledige verbranding worden daarna ingevoerd.

Voor iedere brandstofcategorie wordt dus een gemiddeld koolstofgehalte bepaald per energie-eenheid. Het koolstofgehalte wordt bepaald scheikundige analyse van diverse stalen. Voor eenzelfde energie-inhoud heeft steenkool het hoogste koolstofgehalte, daarna olieproducten en daarna aardgas. Hieruit kan men besluiten dat verbranding van aardgas minder bijdraagt tot CO₂-emissie dan verbranding van eenzelfde hoeveelheid steenkool.

Niet alle koolstof wordt geoxideerd tijdens het verbrandingsproces. Een deel ervan blijft achter als as, of komt door een onvolledige verbranding terecht in het milieu. Men schat dat koolstof voor 99% oxideert tijdens verbrandingsprocessen.

Wanneer men het gewicht geoxideerde C berekend heeft, kan men overgaan naar hoeveelheid geëmitteerde C door vermenigvuldiging met 44/12 (overgang van C naar CO₂).

Bij de verbranding van 1 kg steenkool komt ongeveer 2,6 kg CO₂ vrij. Dit is enkel de CO₂ die vrijkomt na verbranding. Indien men redeneert volgens de 'Well To Wheel'-methodiek moet men nog alle CO₂ die ontstaat door opsporen, winnen, transporteren en opslaan hierbij rekenen. Naar schatting moet men dan 2,6 kg vermenigvuldigen met 6/5.

2.1.2. CH₄

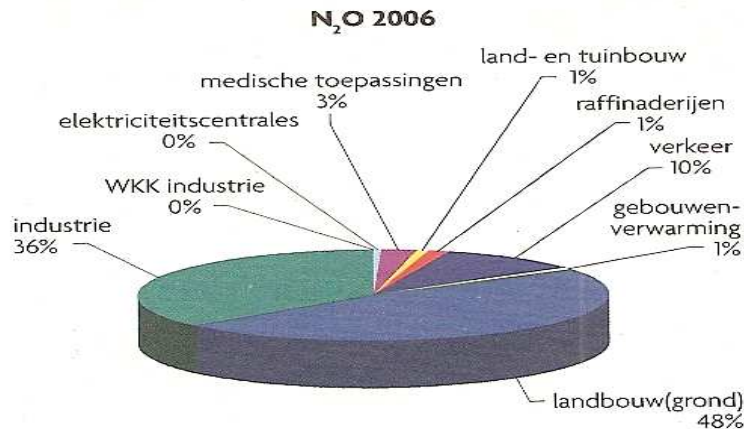
De mate waarin methaan wordt geëmitteerd is grotendeels afhankelijk van de aard van het emitterende proces. Dit in tegenstelling tot CO₂ waar de emissie kan gerelateerd worden aan het koolstofgehalte van de verbruikte brandstof, ongeacht het verbrandingsproces zelf. De voornaamste methaanbronnen zijn intensieve veeteelt, rijstproductie, verbranding van biomassa, microbiologische activiteit (zoals bijvoorbeeld op stortplaatsen) en gaslekken bij de winning en transport van aardgas (Vandecasteele et al, 2006). Momenteel is de methaanconcentratie in de atmosfeer 151% gestegen sinds 1750 en het hoogst in 400.000 jaar (Brennan et al, 2005).

2.1.3. N₂O

Lachgasemissiebronnen kunnen worden opgedeeld in antropogene bronnen of natuurlijke bronnen. Er wordt geschat dat één derde van de totale lachgasemissie wordt veroorzaakt door antropogene bronnen. Lachgasemissie door biologische afvalwaterzuivering zorgt voor 3% van de totale antropogene lachgasemissie, maar is wel een significante factor (26%) in de totale broeikasgasfootprint van de totale waterketen, zijnde de som van drinkwaterproductie, watertransport en afvalwater en slibbehandeling (Frijns et al, 2008).

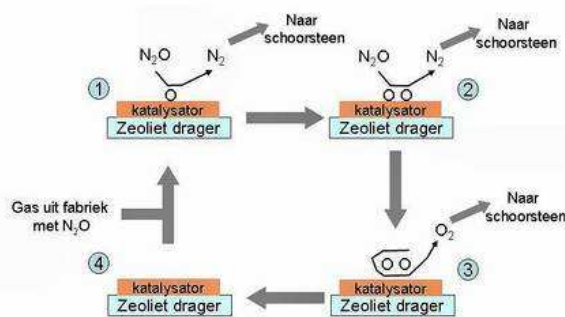
In de natuur wordt lachgas voornamelijk gevormd door bacteriële denitrificatie van nitraat uit in bodem en water. Lachgas diffundeert vervolgens uit bodem en water naar de atmosfeer, waar het zich kan gedragen als broeikasgas.

Mensgerelateerde bronnen voor de productie van N₂O zijn voornamelijk landbouw, industrie (zoals synthese van salpeterzuur, caprolactam en adipinezuur) en verkeer. In figuur 1 wordt een overzicht gegeven van het aandeel van de verschillende sectoren in lachgasemissie in Vlaanderen (Vandecasteele et al, 2006).



Figuur 8: Aandeel(%) van de verschillende sectoren in N₂O-emissie in Vlaanderen in 2006

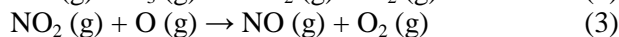
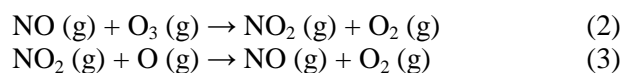
In Vlaanderen werd in de periode 1990-2005 een reductie van 13% aan lachgas productie bereikt. Dit is vooral te wijten aan het feit dat in de industrie een reductie van 23% aan lachgasemissie werd gerealiseerd in die periode, voornamelijk door het gebruik van reductiekatalysatoren die lachgas omzetten naar O₂ en N₂. In onderstaande figuur wordt het principe kort uitgelegd.



Figuur 9: Katalytische cyclus van N₂O-ontleding (bron: ECN, 2008)

In de eerste stap ontbindt lachgas in stikstofgas en een zuurstofmolecule onder invloed van een katalysator. Stikstofgas ontsnapt via de schoorsteen en moleculaire zuurstof blijft gebonden aan de katalysatormateriaal. In een volgende stap gebeurt hetzelfde voor een tweede lachgasmolecule. Daarna reageren beide zuurstofatomen op de katalysator met elkaar, waardoor zuurstof wordt gevormd die ontsnapt via de schoorsteen, zodat het katalysatoroppervlak terug vrij is.

Als luchtverontreinigende component is lachgas van weinig belang, aangezien het inert en nagenoeg niet toxisch is. Het draagt echter wel bij tot het broeikaseffect. Bovendien breekt het de ozonlaag af. Wanneer lachgas na vele jaren de stratosfeer bereikt, wordt het door UV-straling deels omgezet in NO_x. Nu zorgt NO_x in de troposfeer voor extra ozon, zowel dicht bij het oppervlak van de aarde als in de hogere luchtlagen. Maar in de stratosfeer echter zal NO_x de afbraak van ozon katalyseren volgens onderstaand mechanisme (Prins, 2011):



2.1.4. H₂O

Waterdamp is het meest abundante broeikasgas in de atmosfeer. De concentratie in de troposfeer wordt voornamelijk bepaald door de daar heersende temperatuur. Hoe warmer, hoe meer waterdamp er dus aanwezig zal zijn in de atmosfeer. Dit mechanisme kan het broeikaseffect dus nog versterken. Aan de andere kant zal er bij hogere waterdampconcentratie in de lucht meer wolkenvorming plaatsvinden, waardoor inkomende zonnestraling in hogere mate wordt weerkaatst naar de ruimte (Brennan et al, 2005).

2.1.5. CFK's

Emissie van CFK's zijn volledig antropogeen van oorsprong. Ze dragen bij tot het broeikaseffect in de troposfeer en de vernietiging van de ozonlaag in de stratosfeer. Sinds het Montreal protocol (1987) is de CFK-productie grotendeels verdwenen. Niettemin, aangezien het zeer stabiele moleculen betreft, zullen deze nog vele jaren accumuleren in de atmosfeer (Nebel & Wright, 2000).

2.2 GLOBAL WARMING POTENTIAL

Om de gevolgen van emissies van diverse broeikasgassen te kunnen vergelijken met elkaar, maakt men gebruik van "Global Warming Potential(GWP)". Hiertoe wordt de toename van het broeikaseffect tengevolge van een eenheidsemissie van een broeikasgas becijferd en gerelateerd aan dit van een eenheidsemissie van CO₂. Men kan dan de emissie van een broeikasgas uitdrukken in CO₂-equivalenten door de emissie te vermenigvuldigen met de bijhorende GWP.

De toename van het broeikaseffect ten gevolge van een eenheidsemissie van een broeikasgas is afhankelijk van de resulterende verhoging van de atmosferische concentratie en de levensduur van het beschouwde gas. Bovendien speelt een indirecte factor ook een niet te verwaarlozen rol in dit verhaal, namelijk de mogelijkheid dat het beschouwde gas via chemische reacties andere broeikasgassen kan creëren, die op hun beurt ook bijdragen aan het broeikaseffect. Het aldus veroorzaakte broeikaseffect berekent men dan over een bepaald tijdsinterval. De keuze van het tijdsinterval is belangrijk. Neem bijvoorbeeld een kortlevend gas met een sterk broeikaseffect versus een langlevend gas met klein broeikaseffect. Dan zal op lange termijn laatstgenoemde een grotere bijdrage leveren tot de toename van het broeikaseffect. Ter volledigheid werd in de onderstaande tabel gegeven van de belangrijkste broeikasgassen met bijhorende GWP. Het belang van lachgas als broeikasgas bij afvalwaterzuivering wordt hierbij dan ook duidelijk.

Tabel 1: GWP-waarde van belangrijkste broeikasgassen (bron: IPCC, 2006)

	Levensduur (jaar)	GWP-waarde		
Tijdshorizon (jaar)		20	100	500
CO ₂	120	1	1	1
CH ₄	10	63	21	9
N ₂ O	150	270	290	190

3. NORMEN EN REGLEMENTERING

Om de broeikasgasemissie te reduceren werd in 1997 het Kyoto - protocol ondertekend door 187 landen. Hierbij verplichtten de deelnemende landen er zich toe hun broeikasgasemissie te doen dalen in de periode 2008-2012 ten opzichte van 1990. De broeikasgassen die worden beschouwd zijn CO₂, CH₄, N₂O, HFC, PFC en SF₆. De 15 deelstaten die toen deel uitmaakten van de Europese Unie werden verplicht tot een reductie van 8%. Doordat er onderlinge verschillen zijn in de lidstaten op vlak van economische ontwikkeling, broeikasgasemissies en mogelijkheid tot reductie, werd ervoor geopteerd de lasten onevenredig te verdelen. Voor België betekende dit een emissiereductie van 7.5%.

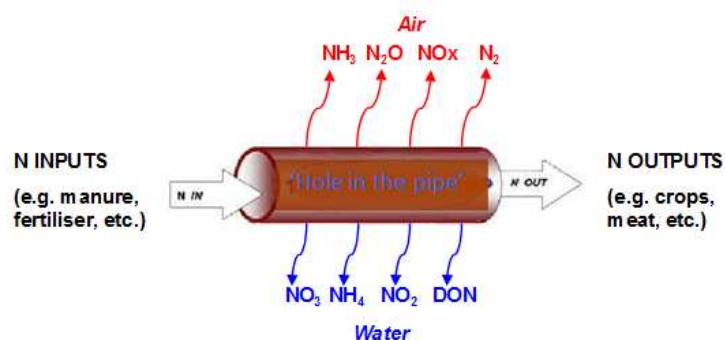
Om deze nationale emissiereducties te behalen kunnen de Europese lidstaten zelf een strategie en beleidsmaatregelen ontwikkelen. Daarnaast legt de Europese Unie ook verschillende richtlijnen op die rechtstreeks of onrechtstreeks broeikasgasemissie moet beperken. De speerpunt wat betreft klimaatbeleid van de Europese Unie inzake de sectoren industrie en energie, is het ETS (Emission Trading Scheme). In dit systeem worden emissies van de grootste puntbronnen beperkt tot een bepaalde limiet. Er zijn slechts een beperkt aantal emissierechten gecreëerd door de EU en verdeeld onder de verschillende installaties die hiervoor in aanmerking komen. Iedere installatie die in aanmerking komt, moet jaarlijks evenveel emissierechten inleveren als ze uitgestoten heeft. Dat impliceert dat beheerders van dergelijke installaties voor de keuze staan: ofwel hun emissies verlagen ofwel emissierechten opkopen van andere exploitanten, wat een dure, en bovendien niet duurzame oplossing is. Momenteel valt enkel CO₂ onder het ETS. Er zijn reeds concrete plannen om in 2012 hervormingen door te voeren in het systeem. Vanaf dan zullen meer sectoren en broeikasgassen worden opgenomen in de emissiehandel, waaronder ook lachgas. In december 2009 werd in Kopenhagen opnieuw een klimaatconferentie gehouden. Het was de bedoeling om afspraken te maken over de reductie van broeikasgassen na de Kyoto-periode 2008-2012, maar er werd nog geen nieuw verdrag gesloten.

3.1. ONRECHTSTREEKSE MAATREGELEN

Nu zijn er echter wel reglementeringen die onrechtstreeks lachgasemissie beïnvloeden. In dit verband wordt de Europese Kaderrichtlijn Water nader toegelicht. Deze richtlijn moet ervoor zorgen dat de kwaliteit van oppervlaktewater en grondwater in Europa tegen 2015 van goede kwaliteit is. In dit kader worden beheerders van RWZIs strenge stikstofeffluenteisen opgelegd. De Vlareem stelt als doel 75% stikstofverwijdering. Dit resulteerde de laatste jaren in een verbeterde stikstofverwijdering in RWZIs maar ook tot verhoogde lachgasemissie. Dit is logisch, aangezien een hoger stikstofverwijderingsrendement wordt vaak behaald wordt met een extra denitrificatiestap, die gebruik maakt van anoxische zones en lage opgeloste zuurstofconcentraties. Dit is een voorbeeld van ' pollution swapping.'

3.2. POLLUTION SWAPPING

Pollution swapping refereert naar een neveneffect van milieugerelateerde beleidsvoering en maatregelen, namelijk de ongewenste stijging van emissie van een pollutant, bij daling van emissie van een targetpolluent. Dit fenomeen treedt vaak op omdat de focus van beleidsvoering dikwijls te nauw is. Dit kan worden begrepen via onderstaande figuur (Anoniem 2007 b).



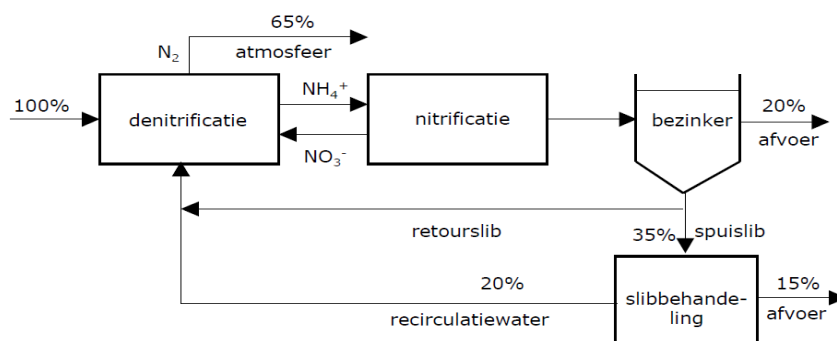
Figuur 10: Stikstofemissie in de landbouw naar lucht en water, gevisualiseerd met behulp van het 'hole in the pipe' model

Dit model symboliseert de stikstofcyclus in de landbouw, maar hetzelfde denkpatroon kan worden gebruikt voor rioolwaterzuivering. Input in het systeem gebeurt via bemesting. Output is dan de oogst, voorgesteld door gewassen en vlees. Daartussenin gebeuren er allerlei microbiële omzettingen, binnenin de pijp. Tijdens deze omzettingen komen er verschillende nevenproducten en tussenproducten vrij, doorheen "gaten" van de pijp. Als men nu via wetgeving een "gat" in de pijp probeert te dicht, zal dit bijna uitsluitend leiden tot een verhoogde flux doorheen de andere "gaten", behalve indien de totale input verminderd wordt, en/of de totale output vergroot wordt. Men moet hierbij in gedachte houden dat niet iedere lekkage in gelijke mate schade toebrengt aan het milieu. Er kan bijvoorbeeld worden van uitgegaan dat lekkage van ammoniak naar de lucht meer schade zal toebrengen per mol N, dan lekkage van nitraat in de oppervlaktewaters. De kunst bestaat er in te weten hoe schadelijk iedere lekkage is zodanig dat er een beleid kan worden gestipuleerd die de totale milieuschade door de lekkages minimaliseert. Op dit

vlak moet echter, zoals reeds eerder aangehaald, nog veel onderzoek worden verricht. Bij beleidsvoering mag men dus niet vergeten een totaalbeeld voor ogen te houden indien men een echte reductie van milieuschade door broeikasgasemissie wenst te verhinderen. Een betere balans in globale stikstofverdeling, verstandig gebruik van meststoffen, minder vleesconsumptie zou een goede start zijn. Ook moet men opletten met het enkel in acht nemen van CO₂-emissiebeperking, zoals nu veelal het geval is. Zo zou men de beluchting in nitrificatieruimtes proberen te beperken, wat een verlaagde energievraag met zich meebrengt, en dus minder fossiele brandstof moet worden aangewend wat zo een verlaagde CO₂ emissie zou teweegbrengen. Maar er een zuurstoftekort in de nitrificatiestap leidt eveneens tot verhoogde lachgasemissie. Dit illustreert nog maar eens de complexiteit van het zoeken naar doeltreffende maatregelen.

4. ALGEMENE WERKING BIOLOGISCHE STIKSTOFVERWIJDERING

Hoewel er vele mogelijke uitvoeringen zijn, is de meest gebruikte manier om stikstof te verwijderen uit afvalwater een gecombineerde nitrificatie- denitrificatie, schematisch weergegeven in onderstaande figuur. In de nitrificatieruimte wordt ammonium in aërobe condities geoxideerd naar nitraat. Via recirculatie wordt een groot deel water-slibmengsel dat het gevormde nitraat bevat, naar de denitrificatieruimte gebracht. Het andere niet gerecirculeerde deel gaat naar een bezinker, zodat slib en gezuiverd afvalwater kan worden gescheiden van elkaar. Het grootste deel van dat slib wordt ook gerecirculeerd naar de denitrificatieruimte. Het andere deel wordt behandeld (geperst) en afgevoerd, en het water afkomstig van die behandeling wordt eveneens gerecirculeerd naar de denitrificatieruimte. Daar gebeurt de eigenlijke stikstofverwijdering: nitraat wordt daar omgezet in anoxische condities naar stikstofgas, maar ook NO en lachgas worden daar gevormd. Denitrificatieruimtes worden soms voor nitrificatieruimtes geplaatst, aangezien denitrificatie gebeurt met heterotrofen en in de denitrificatieruimte organisch substraat beschikbaar is dat reeds aanwezig was in het influent. In figuur 5 worden ook procentueel de stikstofstromen weergegeven. Ongeveer 65% van de initiële stikstofbelasting wordt omgezet in stikstofgas. Stikstof wordt ook geassimileerd door heterotrofen, die bij slibafvoer mee verdwijnen. Een andere fractie verdwijnt gewoon via het gezuiverde afvalwater, aangezien het verwijderingsrendement nooit 100% is.



Figuur 11: Schematische voorstelling configuratie van conventionele stikstofverwijdering (Temminck, 2007)

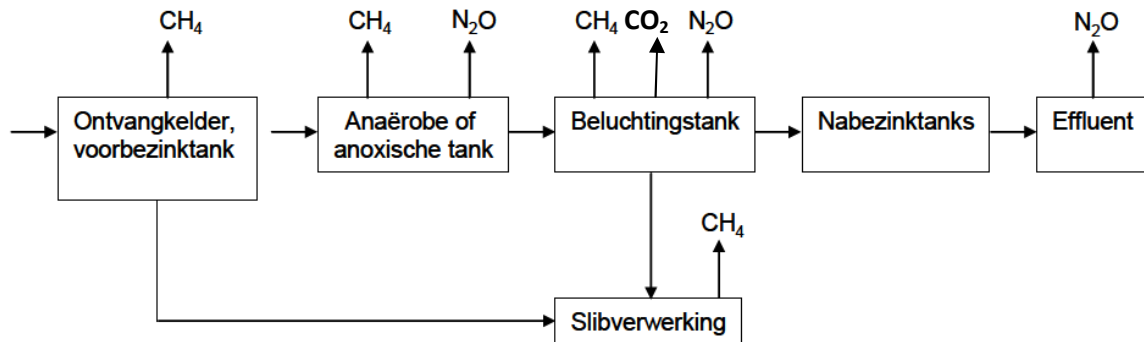
5. OVERZICHT BROEIKASGASEMISSIES IN KLASSIEKE RWZI

Tijdens de behandeling van afvalwater bestaat de mogelijkheid tot vorming van broeikasgassen, voornamelijk koolstofdioxide, methaan en lachgas. De gevormde koolstofdioxide uit biomassa echter, wordt verondersteld niet bij te dragen tot het broeikaseffect aangezien het hier short cycle CO₂ betreft. Short cycle CO₂ is afkomstig van de omzetting van organisch materiaal, niet van de verbranding van fossiele brandstoffen en er wordt van uitgegaan dat deze terug wordt gefixeerd in biomassa. Een AWZI heeft verschillende oorzaken van CO₂-emissie. Een eerste zijn de reeds genoemde biologische processen (aërobe en anaërobe respiratie). Een tweede is de energievoorziening van de AWZI voor verlichting, beluchting, opwarming van de gistingstanks,... Deze vergt ook de verbranding van een koolstofbron. Deze kan bestaan uit een fossiele brandstof. Vele AWZI gebruiken momenteel nog elektriciteit afkomstig van kolen, gas of olie. Een andere mogelijkheid is de aanwending van het geproduceerde methaan tijdens de anaërobe respiratie. Dit zorgt voor een afname in de totale CO₂-emissie van een AWZI. Immers, indien het gevormde methaan niet zou worden aangewend als energiebron, zou dit gewoon ontsnappen via de atmosfeer vanuit de tanks en zo ook bijdragen tot de broeikasemissie én de energieproductie moet dan nog gedragen worden door fossiele brandstof. Een derde oorzaak zijn allerlei off-site emissies. Hierbij wordt bijvoorbeeld gerekend de eventuele toevoeging van methanol om het denitrificatieproces te ondersteunen of het toevoegen van basen om de pH te controleren in de reactoren. Bovendien hangt de CO₂-productie ook grotendeels af van hoe de AWZI is opgebouwd. Wordt er een aërobe of anaërobe behandeling uitgevoerd? Is er een tweede, anaërobe, nabehandeling? Is er een tank voorzien voor de gisting van het gevormde slib? Verschillende studies werden al uitgevoerd om de processen en configuraties te achterhalen met de minste broeikasgasuitstoot. Om enkele cijfers te geven: Voor eenzelfde stroom afvalwater dat behandeld wordt, komt bij aërobe behandeling 3265 kg CO₂ equivalenten per dag vrij, bij anaërobe behandeling 6623 en bij hybride 7640 (Bani Shahabadi et al, 2009). Zo poneert het ene onderzoek dat de combinatie van een aërobe reactor met een anaërobe digester met recovery van het methaan de best mogelijke oplossing is. Een ander artikel houdt het dan weer op een anaërobe reactor (Keller et al, 2003). Indien het de lezer nog niet was opgevallen: eenduidigheid over dit onderwerp is er voorlopig nog niet.

Methaan wordt vooral geproduceerd in de riolen en gedurende de slibbehandeling. Aangezien lachgas een GWP van 290 heeft, zijn slechts kleine emissiewaarden ongewenst. Er moet nog veel onderzoek besteed worden aan de oorzaken en omvang van N₂O-emissies in afvalwaterzuiveringsstations.

Van het totale antropogene N₂O-emissie is 3.2% afkomstig van afvalwaterzuiveringsstations. Dit komt overeen met 1,3% van de totale N₂O-emissie. (IPCC, 2001) Of nog, N₂O-emissie van afvalwaterbehandeling draagt voor 26% bij tot de totale broeikasgasemissie (CO₂, CH₄ en N₂O) van de waterketen, bestaande uit de

drinkwaterproductie, watertransport en afvalwater- en slib behandeling (Frijns et al, 2008). In dit werk werd gefocust op lachgasemissie bij autotrofe stikstofverwijdering in korrelslibreactoren. Een schematisch overzicht van de broeikasgasemissie bij RWZI's is gegeven in onderstaande figuur.



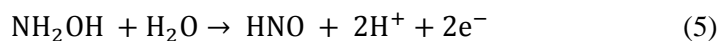
Figuur 11: Broeikasgasemissie in RWZI

6. OVERZICHT VAN LACHGASPRODUCERENDE PROCESSEN BIJ BIOLOGISCHE STIKSTOFVERWIJDERING

In dit onderdeel worden de microbiologische processen bij stikstofverwijdering toegelicht waarvan verwacht wordt dat ze gepaard gaan met een significante mate van lachgasvorming, met name autotrofe nitrificatie, anaërobe denitrificatie, heterotrofe nitrificatie, aërobe denitrificatie en chemodenitrificatie. Belangrijk hierbij is in gedachte te houden dat lachgasemissie bij biologische afvalwaterzuivering meer en meer als een operationele kwestie in plaats van intrinsiek probleem wordt beschouwd. Dit omdat de laatste jaren meer en meer inzicht werd verkregen in de achterliggende processen.

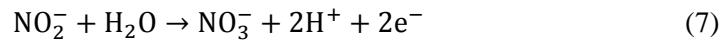
6.1. AUTOTROFE NITRIFICATIE

Volledige autotrofe nitrificatie (ammonium naar nitraat) vindt plaats in 2 stappen, uitgevoerd door 2 verschillende soorten aërobe micro-organismen. De eerste stap is de nitritatie, die wordt uitgevoerd door Nitrosobacteriën (*Nitrosoma*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus* en *Nitrosobibrio*). Hierbij wordt ammonium geoxideerd naar het intermediair hydroxylamine en vervolgens naar nitriet volgens (Lengeler et al., 2002):



Bij deze reactie is HNO een aan een enzym gebonden intermediair. Onder bepaalde omstandigheden kan HNO worden omgezet lachgas en NO. (Anderson en Levine, 1995).

De tweede stap in de nitrificatie is de nitratatie, uitgevoerd door de Nitrobacteriën (*Nitrobacter*, *Nitrospira*, *Nitrospina* en *Nitrococcus*):



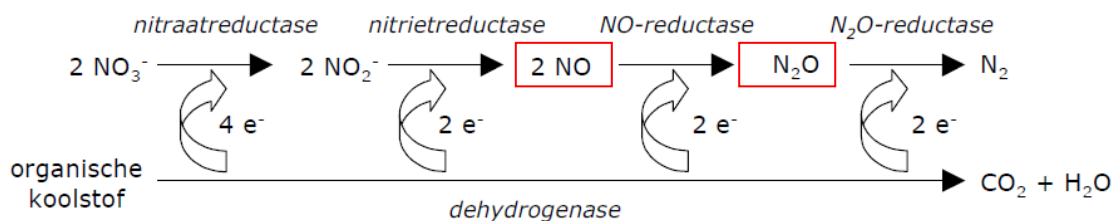
Van deze stap wordt verondersteld dat die geen NO of N₂O produceert.

6.2. ANAËROBE DENITRIFICATIE

Onder denitrificatie wordt verstaan reductie van nitraat naar N₂. Denitrificatie wordt uitgevoerd door facultatieve heterotrofen. De totale reactievergelijking van denitrificatie is als volgt:



Hierbij is het belangrijk op te merken dat een volledige denitrificatie van nitraat naar stikstofgas bestaat uit een opeenvolging van 4 reductiestappen, waarbij elke reductiestap wordt gekatalyseerd door verschillende enzymes:



Figuur 12: Reductie van nitraat (denitrificatie)

NO en N₂O zijn dus intermediairen die niet vrijkomen wanneer iedere stap even snel en in gelijke mate plaatsvindt. Bovendien zijn niet alle denitrificerende bacteriën in staat iedere reductiestap uit te voeren. Zo kunnen bepaalde bacteriën enkel nitraat naar nitriet omzetten. Ook is ieder katalyserend enzym in verschillende mate gevoelig voor invloedsfactoren zoals zuurstof en temperatuur. Het is ook bekend dat vele denitrificeerders facultatief zijn. Indien dus zuurstof aanwezig is, zullen deze bacteriën zuurstof gebruiken als terminale elektronenacceptor, aangezien dat energetisch gezien het meest voordelig is. Hierbij zal verdere reductie van stikstof niet verder plaatsvinden zodat de intermediairen niet meer wegreageren. Dit zorgt ervoor dat in de praktijk vaak NO en N₂O wordt gevormd tijdens denitrificatie, voornamelijk dus bij procescondities waarbij toch zuurstof aanwezig is of wanneer te weinig organisch substraat beschikbaar is.

6.3. HETEROTROFE NITRIFICATIE EN AËROBE DENITRIFICATIE

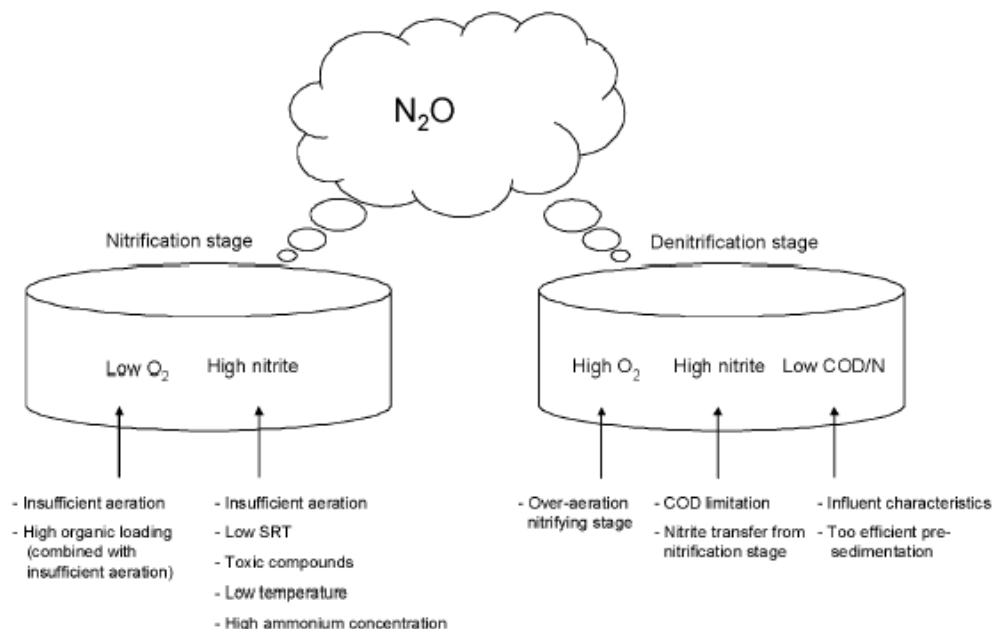
Ammonium kan ook geoxideerd worden door heterotrofen. Meestal is het eindproduct nitriet, maar ook lachgas en stikstofgas kan worden gevormd. Omdat heterotrofe nitrificatie geen energie oplevert blijven deze micro-organismen afhankelijk van organisch substraat. Hun specifieke activiteit is 100 tot 1000 maal kleiner dan die van autotrofe nitrificeerders (Van Niel *et al.*, 1993). Er wordt verondersteld dat heterotrofe nitrificatie bijna niet voorkomt in klassieke stikstofverwijdering, behalve wanneer de sibleeftijd extreem laag is en de CZV/N -verhouding >10. Dezelfde heterotrofe nitrificeerders kunnen bovendien ook aëroob denitrificeren, waarbij eveneens lachgas kan ontstaan (Kuenen en Robertson, 1984).

6.4. CHEMODENITRIFICATIE

Een deel van de NO en N₂O emissie bij nitrificatie kan worden verklaard door chemodenitrificatie. Hierbij reageert hydroxylamine via een zuiver chemisch proces met nitriet tot lachgas en NO, dus zonder tussenkomst van biologische omzettingsprocessen.

6.5. SELECTIE PROCESPARAMETERS

Onderstaande figuur geeft een overzicht weer van de voornaamste parameters die invloed hebben op lachgasemissie bij een conventionele stikstofverwijdering. Bij nitrificatie zijn een lage zuurstofconcentratie en een hoge nitrietconcentratie de indicators voor een hoge lachgasemissie. Bij denitrificatie zijn dit een hoge zuurstofconcentratie, een lage nitrietconcentratie en een lage CVZ/N verhouding.



Figuur 13: Procesparameters bepalend voor mate van lachgasemissie (bron: Kampschreur, 2010)

7. NIEUWE ONTWIKKELINGEN IN BIOLOGISCHE AFWATERZUIVERING

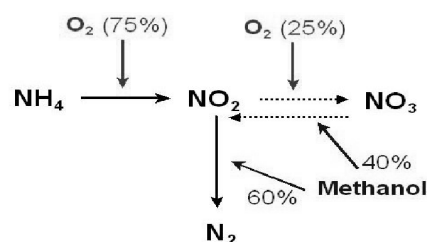
7.1. PARTIËLE NITRIFICATIE

7.1.1. PRINCIPE

Wanneer ammonium wordt omgezet naar nitriet, maar verdere omzetting naar nitraat wordt verhinderd, spreekt men over partiële nitrificatie. In andere termen: er vindt wel nitritatie plaats, maar geen nitratatie. Wanneer alle ammonium wordt omgezet naar nitriet en vervolgens dat nitriet wordt omgezet naar stikstofgas, spreekt men over SHARON. Partiële nitrificatie is ideaal om te combineren met Anammox. Aangezien er geen nitraat gevormd wordt en indien het nitrificatieproces maar 50% ammonium oxideert, vormt dit immers de ideale voeding voor Anammoxbacteriën die nitriet en ammonium ongeveer in 1:1 verhouding omzetten naar stikstofgas. In dit werk werd geprobeerd lachgasemissie te simuleren voor een gecombineerd partiële nitritatie- Anammoxproces. Daarom wordt dit proces hieronder eerst bondig toegelicht. SHARON is een nauwer begrip dan partiële nitrificatie, aangezien SHARON enkel één mogelijkheid is om partiële nitrificatie te bereiken, namelijk via aanpassen van reactortemperatuur (30-40°C), neutrale pH en slibretentietijd van 1 dag. Andere reeds gekende strategieën om nitrietaccumulatie tijdens nitrificatie te bekomen zijn:

- regeling van opgeloste zuurstofconcentratie. Aangezien nitrietoxiderende bacteriën sensitiever zijn voor zuurstoflimitatie dan ammoniumoxiderende bacteriën zal bij lage opgeloste zuurstofconcentratie nitrietaccumulatie optreden (Garrido et al. 1997).
- regeling van zuurtegraad. Nitrietoxideerders zijn sensitiever dan ammoniumoxideerders voor vrije ammonium en vrije HNO_2 . Indien de pH wordt verhoogd (meer vrije ammonium) of verlaagd (meer vrij HNO_2) zal inhibitie van nitrietoxideerders plaatsvinden (Anthonisen et al., 1976).

In vergelijking met conventionele stikstofverwijdering biedt partiële nitrificatie significante voordelen. Er wordt 30% minder slib geproduceerd en 20% minder koolstofdioxide geëmitteerd. Doordat tot nitriet in plaats van nitraat wordt geoxideerd is er minder beluchtingsenergie nodig. Bovendien moet 40% minder COD in de vorm van externe koolstofbron worden toegevoegd voor denitrificatie (Kampschreur et al., 2008). Dit wordt geïllustreerd in onderstaande figuur:



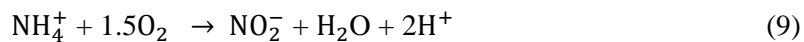
Figuur 14: Schematische voorstelling beluchting en koolstofadditie bij nitrificatie/denitrificatie

7.1.2. SHARON-PROCES

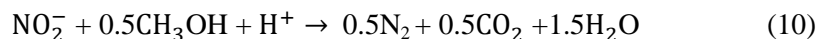
Bij SHARON wordt zoveel mogelijk ammonium omgezet naar nitriet, en vervolgens zoveel mogelijk nitriet gedenitrificeerd naar stikstofgas. Een andere vorm van stikstofverwijdering, waar doorheen wat nog volgt in dit werk wordt rond gewerkt, is een 50/50 omzetting van ammonium naar nitriet en vervolgens wordt het nog niet omgezette ammonium en het gevormde nitriet omgezet door Anammox naar stikstofgas.

Slibretourwater heeft een relatief hoge temperatuur en een hoge ammoniumconcentratie zodat het uitermate geschikt is voor behandeling met dit proces. Ook wordt percolaat (Ganigue et al., 2007) en centraat (Rosenthal et al., 2009) in de praktijk soms behandeld met dit proces.

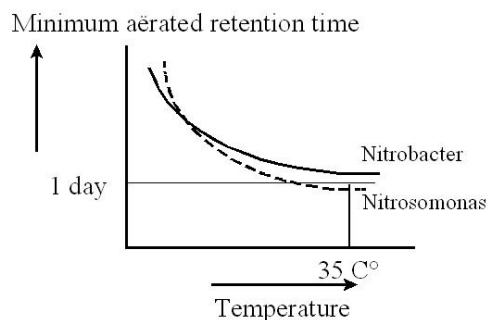
Het SHARON (stable high ammonia removal over nitrite) proces steunt op partiële nitrificatie waar de aangevoerde ammonium naar nitriet wordt geoxideerd:



Periodiek wordt de beluchting gedesactiveerd en een externe koolstofbron toegevoegd (bijvoorbeeld methanol) zodat het nitriet kan worden gedenitrificeerd door heterotrofen. Het gevormde nitriet wordt omgezet naar stikstofgas volgens onderstaande vergelijking:



In onderstaande figuur wordt geïllustreerd hoe verdere oxidatie naar nitraat wordt verhinderd door een reactortemperatuur te hanteren die zich situeert rond de 35°C en de slibretentietijd kort te houden (typisch 1 dag). NOB (*Nitrobacter*) worden zo sneller uitgespoeld dan ze kunnen worden gevormd aangezien de groeisnelheid van NOB lager is dan die van AOB (*Nitrosomas*) bij temperaturen bij 25°C of hoger.



Figuur 15: Groeisnelheden van AOB en NOB bij verschillende temperaturen

7.1.3. PROCESCONFIGURATIE

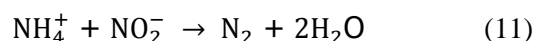
Bij partiële nitrificatie wordt hoofdzakelijk gekozen voor CSTR (continuous stirred tank reactor). Andere mogelijkheden zijn SBR (Sequencing Batch Reactors) en SAT (Store And Treat), maar dit valt buiten het bestek van dit eindwerk. Bij CSTR kan er geopteerd worden voor een éénreactorsysteem of een tweereactorsysteem (Volcke E.I.P., 2006).

- bij éénreactorsystemen wordt gebruik gemaakt van periodieke aëratie, waarbij de duur van de periode wordt bepaald door de pH in de tank. Indien de pH te zuur wordt, dan wordt de beluchting stopgezet en een externe koolstofbron toegevoegd zodat denitrificatie wordt geïnitieerd.
- bij tweereactorsystemen is de ene tank belucht, waar nitrificatie naar nitriet plaatsvindt, en de andere tank anoxisch. Aan de anoxische tank wordt continu koolstofbron toegevoegd zodat denitrificatie kan plaatsvinden. Tussen de 2 tanks wordt afvalwater gerecirculeerd.

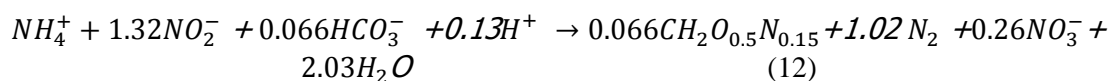
Hierbij wordt de keuze voornamelijk bepaald door de beschikbare ruimte, de ammoniumconcentratie en het totaalvolume van het te behandelen afvalwater. Bij hoge concentraties ammonium wordt bij éénreactorsystemen de te installeren beluchting oneconomisch en bij hoge volumes de benodigde ruimte zo groot dat een lage verblijftijd nog moeilijk gegarandeerd kan worden. Bij dergelijke afvalstromen wordt dan beter geopteerd voor een tweereactorsystemen. Beide mogelijkheden werden in de praktijk reeds succesvol geïmplementeerd.

7.2. ANAMMOX

In het Anammox proces wordt ammonium geoxideerd onder anoxische omstandigheden met nitriet als elektronacceptor waarbij stikstofgas wordt gevormd. Zie onderstaande reactie:

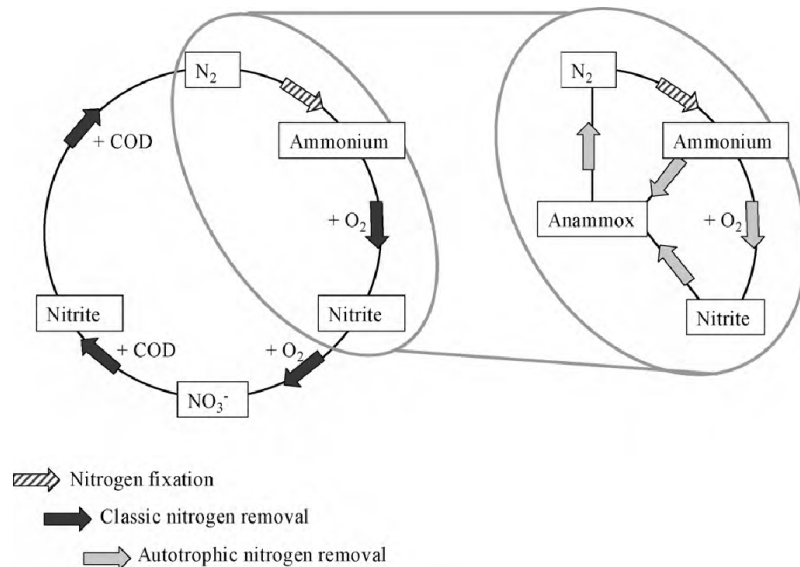


Bacteriën die Anammox uitvoeren, halen ook nog reducerend vermogen uit de oxidatie van nitriet zodoende CO_2 te fixeren in biomassa. Hierbij wordt nitraat gevormd. Een kleine fractie nitraat in afvalwater die werd ontdaan van stikstof via Anammox is dus onvermijdelijk. Onderstaande uitdrukking geeft de totale stoichiometrische reactie weer van anaërobe ammoniumoxidatie op basis van massabalansen over een anammox aangerijkte cultuur opgekweekt in een SBR (van Dongen et al., 2001).



Ammonium en nitriet worden dus op bijna equimolaire basis gebruikt. Dit is de reden waarom Anammox zich ertoe leent om gecombineerd te worden met een partiële nitrificatie. Hierbij wordt verwezen naar het CANON proces (Autotrophic Nitrogen Removal

Over Nitrite, Slikers et al., 2003) dat hieronder verder wordt toegelicht. Onderstaande figuur toont schematisch de stikstofcyclus voor nitrificatie-denitrificatie en Anammox.



Figuur 16: Stikstofcyclus bij nitrificatie, denitrificatie en anammox

7.3. AUTOTROFE STIKSTOFVERWIJDERING IN KORRELSLIBREACTOREN

CANON is een proces waarbij stikstofverwijdering bereikt wordt door zowel aërobe nitritatie door AOB als anaërobe ammoniumoxidatie door Anammox bacteriën te laten plaatsvinden in dezelfde reactor.

Het principiële voordeel van een gecombineerd proces is de plaatsbesparing en besparing in het aantal reactoren die moet worden aangekocht. Helaas vormt dit meteen ook het voornaamste principiële nadeel. Bij éénreactorconfiguraties waarbij 2 reacties simultaan plaatsvinden, worden procescondities gekozen op basis van een compromis, waarbij optimale condities voor beide processen wordt nagestreefd. Bij gescheiden processen kunnen voor iedere reactor de procescondities worden ingesteld die optimaal zijn voor het desbetreffende proces.

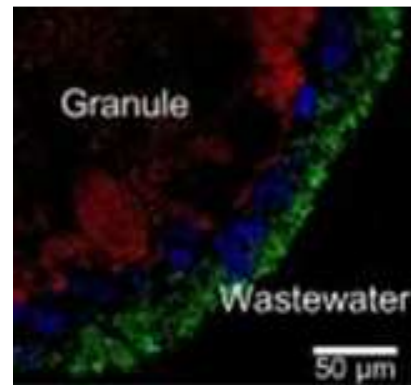
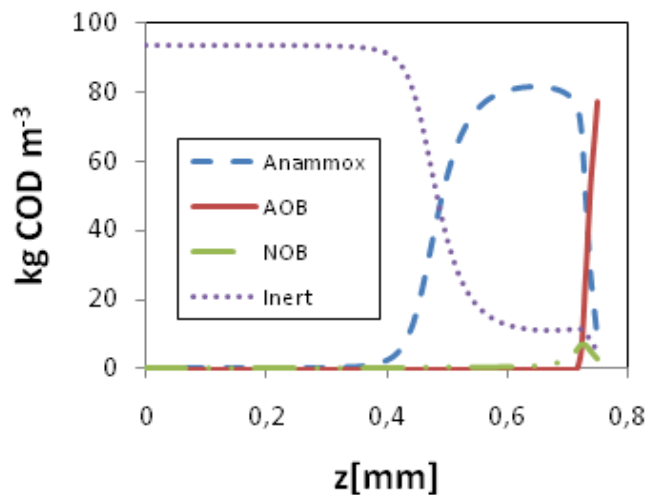
Partiële nitrificatie - Anammox kent verschillende significante voordelen ten opzichte van klassieke stikstofverwijdering. Beluchtungskosten zijn lager door partiële nitrificatie. Minder slib wordt geproduceerd, denitrificatie gebeurt autotroof waardoor externe koolstofbronadditie overbodig wordt en bovendien wordt CO₂ gefixeerd in biomassa, in tegenstelling tot klassieke denitrificatie, waarbij CO₂ in de atmosfeer wordt geëmitteerd. Nadelen echter zijn de lange verdubbelingstijd van Anammoxbacteriën (10-15 dagen). Hierdoor neemt de opstart van dergelijke korrelslibreactoren veel tijd in beslag en is de herstelperiode na een processtoring ook aanzienlijk.

Met behulp van korrelslib worden benodigde aërobe en anaërobe zones gecreëerd. Nitritatie speelt zich af in de oxische buitenste laag van de korrel en anaërobe ammoniumoxidatie in de anoxische binnenste laag (Nielsen et al., 2005).

Nitriet oxiderende bacteriën (NOB) kunnen zich ook handhaven in de reactor. Dergelijke bacteriën zetten nitriet om in nitraat in aanwezigheid van zuurstof en zullen dus te vinden zijn daar waar nitrietvormende AOB zich bevinden, aan de buitenkant van de korrel. Nitraatproductie is echter ongewenst. Bijgevolg moet NOB groei zoveel mogelijk worden voorkomen. In de reactor vindt competitie plaats tussen:

- AOB en NOB voor zuurstof
- AOB en Anammox voor ammonium
- NOB en Anammox voor nitriet

Deze interacties resulteren in een desbetreffende biomassadistributie van de korrel, te zien op onderstaande figuur.



Figuur 17: Biomassadistributieprofiel van sferische korrel (links)

Figuur 18: Fish-analyse van korrelslib (rechts)

De zuurstofconcentratie in deze één-reactorsystemen speelt dus een sleutelrol in de uiteindelijke biofilmdistributie. Een te hoog zuurstofgehalte zal nitrietoxidatie in de hand werken en inhibeert bovendien Anammoxgroei. Indien de zuurstofconcentratie te laag is, zal er te weinig nitriet worden gevormd voor anammox. Onderstaande figuur toont de biomassadistributieprofiel van een korrel, bekomen via een FISH-analyse (fluorescence in situ hybridisation). De groene laag duidt de AOB aan, de blauwe de NOB en de rode zijn de Anammoxbacteriën (Vlaeminck et al., 2010). In dit eindwerk werd een dergelijk korrelslibmodel geëvalueerd op vlak van emissie van lachgas en NO. In de volgende hoofdstukken komen de beschrijving van het model en de resultaten aan bod.

Modelbeschrijving

1. INLEIDING

Modellering van biologische afvalwaterbehandelingsprocessen is de laatste jaren een zeer actief onderzoeksdomein, gezien de talloze publicaties omtrent dit onderwerp. De intrede van de computer in de onderzoekswereld speelde hierin een grote rol. De rekenkracht die men zo ter beschikking kreeg, zorgde ervoor dat complexe wiskundige berekeningen plots wel op een aanvaardbaar tijdsbestek konden worden uitgevoerd. Iedere dag opnieuw wordt gewerkt aan de ontwikkeling van nieuwe modellen of de optimalisatie van reeds bestaande modellen, gebaseerd op nieuwe bevindingen op vlak van procesdynamiek. Echter, modelontwikkeling wordt steeds tegengewerkt door een gebrek aan kennis over de achterliggende, vaak complexe, biologische processen, zoals nitrificatie en denitrificatie. Ook de hydrodynamica van de reactoren, denk maar aan het al dan niet perfect homogeen zijn van de reactorinhoud of transportdelays van in -en outputstromen, is een aspect dat ervoor zorgt dat simulaties niet altijd nauw aansluiten met de praktijk. Niettemin vindt modellering van biologische afvalwaterbehandelingsprocessen haar praktische toepasbaarheid in verscheidene toepassingen, zoals:

- verbeteren van inzicht in onderliggende biochemische processen
- vormgeving en exploitatie van afvalwaterzuiveringsinstallaties
- training van operatoren en procesingenieurs

In dit werk werd gebruik gemaakt van een model dat in eerste instantie werd opgesteld om *meer inzicht te verkrijgen in het gedrag van een korrelslibreactor bij autotrofe stikstofverwijdering*. Een inherent probleem aan 'verklarende' modellen is dat ze vaak niet het doel bereiken waarvoor ze dienen, namelijk het ten volle vatten van de plaatsvindende processen. Vaak is het te hoog gegrepen om de optredende processen adequaat te verklaren met het opgestelde model. Bijgevolg moeten dergelijke modellen worden beschouwd als een bijeenraapsel van hypothesen of aannames die in hun totaalbeeld een aanneembare uitleg vormen inzake procesgedrag. Concreet houdt dit in dat zolang er geen experimentele gegevens voorhanden zijn waarbij het model faalt in het verklaren ervan, het model wordt beschouwd als 'juist'. Het 'juist' zijn van het model houdt echter geenszins in dat het model correct is, in termen van stoichiometrie en reactiekinetiek. Het aanvaarden van een hypothese betekent nooit dat de hypothese is

bewezen, wel dat het niet mogelijk was die hypothese te weerleggen aan de hand van de op die moment beschikbare experimentele waarden (Dochain & Vanrolleghem, 2001).

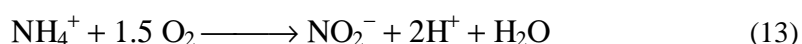
2. MODELLEREN VAN BIOLOGISCHE PROCESSEN

Alle reactiemechanismen en reactiekinetiek is gebaseerd op Volcke et al. (2010) en Mampaey (2010).

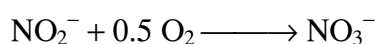
2.1. MODELLEREN VAN AMMONIUM -EN NITRIETOXIDATIE EN STIKSTOFGASVORMING

De oxidatie van ammonium en nitriet werd gemodelleerd op basis van onderstaande reactievergelijkingen. De anammoxreactie is deze waarbij ammonium en nitriet worden omgezet naar stikstofgas.

Reactie 1: aerobe ammoniumoxidatie



Reactie 2: aerobe nitrietoxidatie



Reactie 3: Anammoxreactie

2.2. MODELLEREN VAN NO- EN N₂O-EMISSIONS

Wanneer influent met een lage organische belasting en hoge stikstofbelasting wordt genitrificeerd, dan zullen het voornamelijk autotrofe AOB zijn die hiervoor verantwoordelijk zijn. Tijdens de nitrificatie is het mogelijk dat er NO en N₂O wordt gevormd. Deze emissies worden niet beschouwd als hoofdmechanisme voor NO vorming. (Yu et al., 2010), zodoende dat in dit model nitrificatie door autotrofe AOB niet wordt beschouwd als een bron van NO of N₂O emissie. Anammox bacteriën worden eveneens verondersteld geen NO of N₂O bron te zijn. (Yu et al., 2010).

Zoals reeds eerder aangehaald, werd in dit werk een model, om NO en N₂O emissie te voorspellen bij autotrofe stikstofverwijdering in een korrelslibreactor, gebruikt dat ontstaan is uit de combinatie van twee bestaande, recente, modellen:

- autotrofe stikstofverwijdering in een korrelslibreactor (Volcke et al., 2010)
- NO en N₂O productie bij autotrofe stikstofverwijdering door AOB (Mampaey et al., submitted)

Het hoofdmechanisme voor NO en N₂O vorming is een onvolledige denitrificatie door autotrofe AOB. NO en N₂O worden gevormd via onderstaande opeenvolgende reacties:

- 1) oxidatie van ammonium naar nitriet door autotrofe AOB
- 2) oxidatie van nitriet naar nitraat door autotrofe NOB

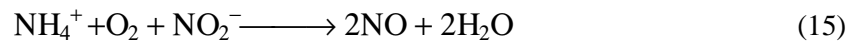
- 3) reductie van nitriet naar NO door autotrofe AOB
- 4) reductie van NO naar N₂O door autotrofe AOB

Voor de reductiereacties 3 en 4 worden twee scenario's beschouwd. In scenario A wordt ammonium geoxideerd tot nitriet, waarbij de vrijkomende elektronen worden aangewend voor de reductiereactie. In scenario B is het biomassa van AOB die optreedt als elektronendonor, zodat NO- en N₂O-productie gepaard gaat met biomassa-afname.

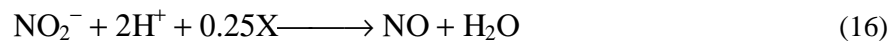
Onderstaand schema geeft een overzicht van de reactievergelijkingen op molbasis.

Reactie 4: reductie van nitriet naar NO

Scenario A: ammonium als elektronendonor

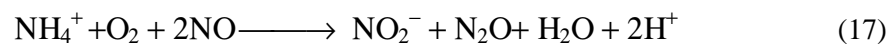


Scenario B: biomassa als elektronendonor

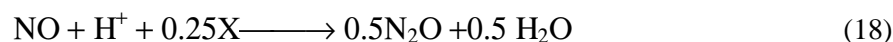


Reactie 5: reductie van NO tot N₂O

Scenario A: ammonium als elektronendonor



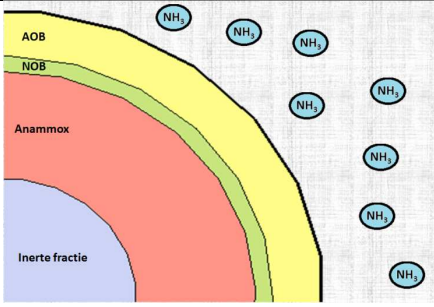
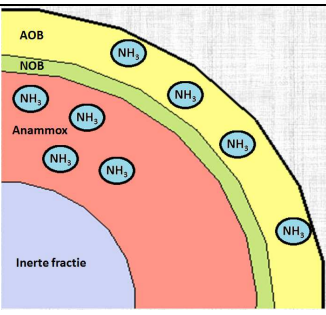
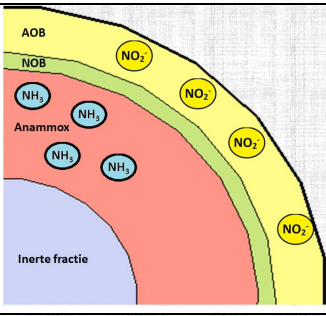
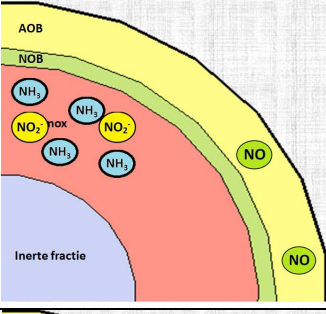
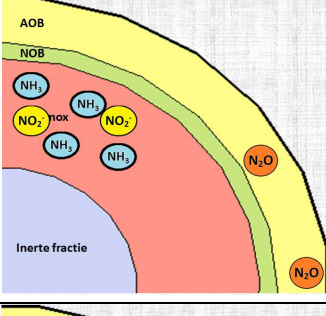
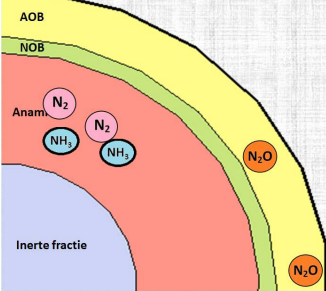
Scenario B: biomassa als elektronendonor

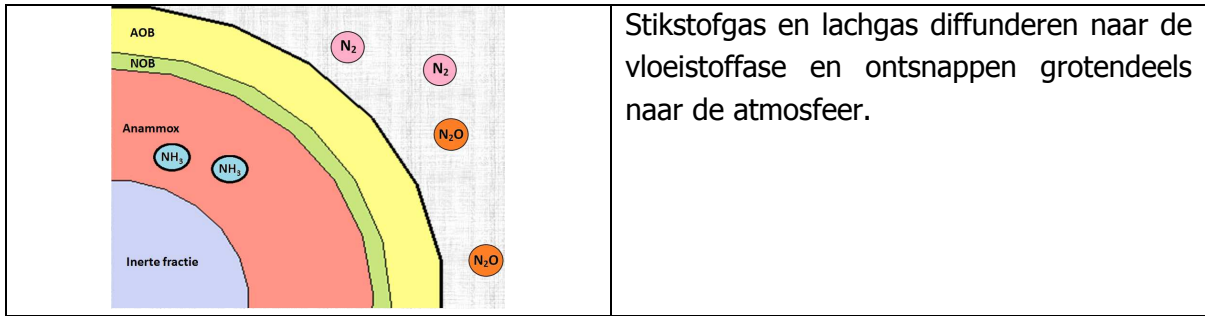


Hierbij wordt voor voor zowel AOB als NOB uitgegaan van CH_{1.8}O_{0.5}N_{0.2} als brutoformule voor de biomassa, (X), (Volcke, 2006).

Voor de afleiding van bovenstaande stoichiometrische reactievergelijkingen uit de corresponderende redox-halfreacties wordt verwezen naar Beuckels B. (2010).

In onderstaande figuur worden de verschillende stappen in de lachgasvorming visueel weergegeven.

	<p>De kwartdoorsnede van een korrel wordt voorgesteld, bestaande uit AOB, NOB, anammox en inerte fractie. Ammonium bevindt zich in het omgevende afvalwater.</p>
	<p>Ammonium diffundeert doorheen de korrel naar de AOB en de Anammox-laag.</p>
	<p>Ammonium wordt door de autotrofe AOB omgezet naar nitriet.</p>
	<p>Nitriet diffundeert deels naar de Anammoxlaag en een ander deel wordt gereduceerd naar NO door AOB. De elektronen die hiervoor nodig zijn, zijn afkomstig van ofwel biomassa ofwel ammonium.</p>
	<p>NO wordt gereduceerd naar N₂O door AOB.</p>
	<p>Nitriet en ammonium worden omgezet naar stikstofgas door de Anammoxbacteriën.</p>



Figuur 19: Schematische weergave lachgasproductie

3. STOICHIOMETRIE

De stoichiometrie van het korrelslibmodel is gebaseerd op Volcke et al. (2010), uitgebreid met de reactiestoichiometrie om NO en lachgas te vormen, gebaseerd op Mampaey et al. (2011). Bij het opstellen van de stoichiometrische matrix werden volgende veronderstellingen gedaan:

- enkel biomassa van AOB wordt gebruikt als reductor voor NO_2^- of NO . Biomassa van NOB of anammox neemt dus niet af bij scenario A.
- de celopbrengstcoëfficiënt van AOB voor ammonium is gelijk voor alle reactiestappen waarin ze betrokken zijn; namelijk oxidatie van ammonium en reductie van NO_2^- of NO

Naast vorming van lachgas en NO, groei van AOB, NOB en Anammox is ook aërobe en anoxische endogene respiratie beschouwd voor het afsterven van de bacteriën. Dit proces houdt in dat baciën hun celreserves aanspreken in het voorzien en onderhoud van cellulaire biomassa, bij onvoldoende beschikbaarheid van substraat.

Tabel 2: Petersenmatrix

A ij	i comp onent →	S_{NH} [gN m ⁻³]	S_{NO_2} [gN m ⁻³]	S_{NO_3} [gN m ⁻³]	S_{O_2} [gO ₂ m ⁻³]	S_{N_2} [gN m ⁻³]	S_{NO} [gN m ⁻³]	S_{N_2O} [gN m ⁻³]	X_{AOB} [gCO D m ⁻³]	X_{NOB} [gCO D m ⁻³]	X_{AN} [gCO D m ⁻³]	X_I [gCO D m ⁻³]	Proces- snelhei d * _j
	j proces ↓												
<i>Ammonium oxidatie</i>													
	groei	$-1/Y_{AOB}$ $-i_{NXB}$	$1/Y_{AOB}$		$1-3.43/Y_{AOB}$				1				$\mu_{G,AOB}$
	aerobic end resp	i_{NXB} $i_{NXI} * f_{XI}$			$-(1-f_{XI})$				-1			f_{XI}	$\mu_{ER,AOB}^0$

anoxic (NO ₂ ⁻) end resp	i_{NXB}^- $i_{NXI}^- * f_{XI}$	$-(1-f_{XI})/1$.71			$(1-f_{XI})/1$.71				-1		f_{XI}	$*_{ER,AOB}^N$ O_2	
anoxic (NO ₃ ⁻) end resp	i_{NXB}^- $i_{NXI}^- * f_{XI}$		$-(1-f_{XI})/2$.86		$(1-f_{XI})/2$.86				-1		f_{XI}	$*_{ER,AOB}^N$ O_3	
<i>nitriet oxidatie</i>													
groei	$-i_{NXB}$	$-$ $1/Y_{NO}$ B	$1/Y_{NOB}$	$1-1.14/$ Y_{NOB}						1		$*_{G,NOB}$	
aerobic end resp	i_{NXB}^- $i_{NXI}^- * f_{XI}$			$-(1-f_{XI})$						-1	f_{XI}	$*_{ER,NOB}^O$ 2	
anoxic (NO ₂ ⁻) end resp	i_{NXB}^- $i_{NXI}^- * f_{XI}$	$-(1-f_{XI})/1$.71			$(1-f_{XI})/1$.71					-1	f_{XI}	$*_{ER,AOB}^N$ O_2	
anoxic (NO ₃ ⁻) end resp	i_{NXB}^- $i_{NXI}^- * f_{XI}$		$-(1-f_{XI})/2$.86		$(1-f_{XI})/2$.86					-1	f_{XI}	$*_{ER,NOB}^N$ O_3	
<i>anammoX</i>													
groei	$-1/Y_{AN}^-$ i_{NXB}	$-$ $1/Y_{AN}$ $-$ $1/1.14$ 4	$1/1.14$		$2/Y_{AN}$.	$*_{G,AN}$	
aerobic end resp	i_{NXB}^{AN-} $i_{NXI}^- * f_{XI}$			$-(1-f_{XI})$..	f_{XI}	$*_{ER,AN}^{O_2}$
anoxic (NO ₂ ⁻) end resp	i_{NXB}^{AN-} $i_{NXI}^- * f_{XI}$	$-(1-f_{XI})/1$.71			$(1-f_{XI})/1$.71					-1	f_{XI}	$*_{ER,AOB}^N$ O_2	
anoxic (NO ₃ ⁻) end resp	i_{NXB}^{AN-} $i_{NXI}^- * f_{XI}$		$-(1-f_{XI})/2$.86		$(1-f_{XI})/2$.86						..	f_{XI}	$*_{ER,AN}^{NO}$ 3
<i>N₂O productie</i>													
Sc. A Nitrite to NO	$-1/Y_{AOB}$ $-i_{NXB}$	$-$ $1/Y_{AO}$ B		$1-2.29/$ Y_{AOB}		$2/Y_{AOB}$				1		$*_{reduction}$ NO,A	
Sc. A NO to N ₂ O	$-1/Y_{AOB}$ $-i_{NXB}$	$1/Y_{AO}$ B		$1-2.29/$ Y_{AOB}		$-$ $2/Y_{AOB}$	$2/Y_{AOB}$			1		$*_{reduction}$ N2O,A	
Sc. B Nitrite to NO	i_{NXB}	-1.75				1.75				-1		$*_{reduction}$ NO,B	
Sc. B NO to	i_{NXB}					-1.75	1.75			-1		$*_{reduction}$ N2O,B	

N ₂ O												
compos ition matrix												
gCOD/un it comp	0	-3.43	-4.57	-1	-1.71	-2.86	-2.29	1	1	.	.	
gN/unit comp	1	1	1	0	1	1	1	i_{NXB}	i_{NXB}	i_{NXB}^{AN}	i_{NXT}	

4. REACTIEKINETIEK

Voor limiterende omstandigheden (zuurstof, ammonium, nitriet en NO) vertrekt men van een kinetiek die gebaseerd is op verzadiging. Bij scenario A is kinetische snelheid voor de vorming van NO gelimiteerd door zuurstof, ammoniak en nitriet. Bij scenario A is kinetische snelheid voor de vorming van N₂O gelimiteerd door zuurstof, ammoniak en NO. Bij scenario B is kinetische snelheid voor de vorming van NO gelimiteerd door nitriet. Bij scenario B is kinetische snelheid voor de vorming van N₂O gelimiteerd door NO.

Op basis van de kinetische uitdrukkingen kan men al afleiden dat een hoge nitrietconcentratie een verhoogde productie van N₂O en NO zal teweegbrengen. Dit komt overeen met de experimentele waarnemingen van Kampschreur et al 2009.

Ook kan er al worden voorspeld dat er bij deze eenreactorsystemen altijd een zekere mate van productie van N₂O en NO zal zijn doordat er altijd een zeker deel van de nitrificerende biomassa in de korrels zich in zuurstofarme of anoxische omgeving zal bevinden. Zoals reeds besproken leidt een anoxische omgeving bij AOB tot productie van N₂O en NO. Wanneer er dus bijna geen zuurstof meer in de reactor is, wordt daarbovenop een surplus aan productie van N₂O en NO verwacht door een nog groter deel AOB die zich in anoxische omstandigheden bevindt.

Merk op dat voor scenario B de mechanistische achtergrond nog niet is achterhaald. Voor deze snelheidsconstante werd aangenomen dat ze de helft is van de maximum specifieke groeisnelheid. Voor de verzadigingsconstante van AOB voor NO werd een waarde aangenomen in dezelfde grootteorde als voor de andere verzadigingsconstanten.

Kinetische en stoichiometrische parameters en reactiekinetiek voor alle reacties werd overgenomen uit het korrelslibmodel. Tabel 1 bevat de stoichiometrische matrix voor autotrofe stikstofverwijdering die werd geïmplementeerd in Aquasim. De overeenkomstige processnelheden en stoichiometrische en kinetische parameters worden gegeven in tabellen 2 en 3:

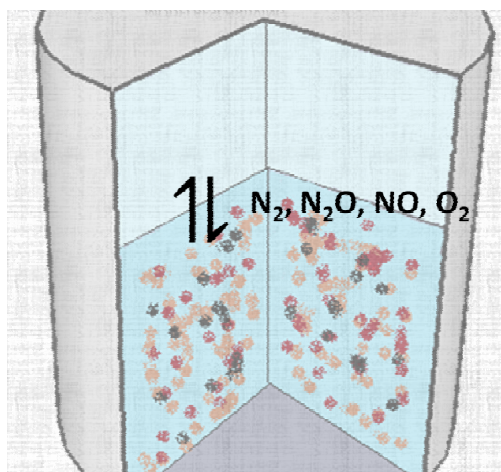
Opmerking: De simulatietijd werd telkens ingesteld op 10000 dagen. Dit is betrekkelijk veel maar noodzakelijk om een steady state te verkrijgen in het systeem. Echter, in de bulk zal na reeds enkele tientallen dagen geen grote veranderingen meer worden waargenomen, maar in de biofilm zelf treden wel degelijk gedurende lange tijd nog veranderingen op. Dit kan men verklaren door de competitie die plaatsvindt tussen de verschillende bacteriën in die biofilm. Bij limiterende omstandigheden (bijvoorbeeld zuurstof) is de competitie nog meer uitgesproken en zal de benodigde tijd voor steady state toenemen. Bij alle simulaties werd steady state bereikt na 10000 dagen.

Tabel 3: Proseskinetiek

j process ↓	
• G,AOB	$\mu_{max}^{AOB} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^{AOB} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH}^{AOB} + S_{NH}} \cdot X_{AOB}$
• ER,AOB ^{O2}	$b^{AOB} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^{AOB} + S_{O_2}} \cdot X_{AOB}$
• ER,AOB ^{NO2}	$b^{AOB} \cdot \eta \cdot \frac{K_{O_2}^{AOB}}{K_{O_2}^{AOB} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{S_{NO_2} + S_{NO_3}} \cdot X_{AOB}$
• ER,AOB ^{NO3}	$b^{AOB} \cdot \eta \cdot \frac{K_{O_2}^{AOB}}{K_{O_2}^{AOB} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{S_{NO_2} + S_{NO_3}} \cdot X_{AOB}$
• G,NOB	$\mu_{max}^{NOB} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^{NOB} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2}^{NOB} + S_{NO_2}} \cdot X_{NOB}$
• ER,NOB ^{O2}	$b^{NOB} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^{NOB} + S_{O_2}} \cdot X_{NOB}$
• ER,NOB ^{NO2}	$b^{NOB} \cdot \eta \cdot \frac{K_{O_2}^{NOB}}{K_{O_2}^{NOB} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{S_{NO_2} + S_{NO_3}} \cdot X_{NOB}$
• ER,NOB ^{NO3}	$b^{NOB} \cdot \eta \cdot \frac{K_{O_2}^{NOB}}{K_{O_2}^{NOB} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{S_{NO_2} + S_{NO_3}} \cdot X_{NOB}$
• G,AN	$\mu_{max}^{AN} \cdot \frac{K_{O_2}^{AN}}{K_{O_2}^{AN} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH}^{AN} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2}^{AN} + S_{NO_2}} \cdot X_{AN}$
• ER,AN ^{O2}	$b^{AN} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2}^{AN} + S_{O_2}} \cdot X_{AN}$
• ER,AN ^{NO2}	$b^{AN} \cdot \eta \cdot \frac{K_{O_2}^{AN}}{K_{O_2}^{AN} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{S_{NO_2} + S_{NO_3}} \cdot X_{AN}$
• ER,AN ^{NO3}	$b^{AN} \cdot \eta \cdot \frac{K_{O_2}^{AN}}{K_{O_2}^{AN} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{S_{NO_2} + S_{NO_3}} \cdot X_{AN}$
• reduction NO,A	$q_{max}^{AOB} \cdot \frac{C_{O_2}}{K_{O_2}^{AOB} + C_{O_2}} \cdot \frac{C_{NH_3}}{K_{NH_3}^{AOB} + C_{NH_3}} \cdot \frac{C_{HNO_2}}{K_{HNO_2,AOB} + C_{HNO_2}} \cdot C_{X,AOB}$
• reduction N2O	$q_{max}^{AOB} \cdot \frac{C_{O_2}}{K_{O_2}^{AOB} + C_{O_2}} \cdot \frac{C_{NH_3}}{K_{NH_3}^{AOB} + C_{NH_3}} \cdot \frac{C_{NO}}{K_{NO,AOB} + C_{NO}} \cdot C_{X,AOB}$
• reduction NO,B	$q_{max}^{AOB} \cdot \frac{C_{HNO_2}}{K_{HNO_2,AOB} + C_{HNO_2}} \cdot C_{X,AOB}$
• reduction N2O,B	$q_{max}^{AOB} \cdot \frac{C_{NO}}{K_{NO,AOB} + C_{NO}} \cdot C_{X,AOB}$

5. INTERFASETRANSPORT

In het model dat werd gebruikt wordt uitgegaan van een perfect gemengde CSTR. De reactor bestaat, zoals schematisch weergegeven in bovenstaande figuur, uit een vloeistoffase met korrelslib en een gasfase. De vloeistoffase wordt doorborreeld door de gasstroom. Tussen beide fasen vindt massaoverdracht plaats voor N_2 , N_2O , NO en O_2 , schematisch voorgesteld in onderstaande figuur.



Figuur 20: Interfasetransport in de reactor tussen vloeistoffase en gasfase

Het belang van de uitbreiding van de reactor met een gasfasecompartiment blijkt uit het volgende. In eerste instantie werd het model, oorspronkelijk bedoeld voor modellering van autotrofe stikstofverwijdering in een korrelslibreactor (Volcke et al., 2010) uitgebreid met een model voor NO -en N_2O -productie bij autotrofe stikstofverwijdering door AOB (Mampaey et al., 2010). Met dit model werden enkele verkennende simulaties uitgevoerd voor een reactor bestaande uit enkel een vloeistoffase, conform met Volcke et al. Niettegenstaande er goede simulatieresultaten bekomen werden voor het model met autotrofe stikstofverwijdering in dergelijke reactoren, was dit voor het samengestelde model echter niet het geval. De productie van NO en N_2O werd significant overschat. Dit omdat het gevormde NO in de vloeistoffase bleef en zo de kans kreeg om verder gereduceerd te worden naar lachgas. Als een gasfase wordt toegevoegd aan de reactor en zo massatransport mogelijk wordt, zal, wegens de slechte oplosbaarheid van NO in water, NO snel overgaan van de vloeistoffase naar de gasfase en zo ontsnappen naar de atmosfeer. Bij Volcke et al. was dit geen probleem aangezien er geen reactieve intermediairen beschouwd werden.

5.1 MASSAOVERDRACHTSSNELHEID

De massaoverdrachtssnelheid van de gasfase naar de vloeistoffase voor een verbinding i (TR_i) wordt beschreven door:

$$TR_i = K_{La_i} \cdot (C_{l,i}^* - C_{l,i}) \quad (19)$$

waarbij geldt:

K_{1a_i} = massaoverdrachtscoëfficiënt van component i (d^{-1})

$C_{1,i}^*$ = verzadigingsconcentratie van component i in vloeistoffase ($mol.m^{-3}$)

$C_{1,i}$ = concentratie van component i in vloeistoffase ($mol.m^{-3}$)

5.2 MASSAOVERDRACHTSCOËFFICIËNT

Voor zuurstof kan de massaoverdrachtscoëfficiënt worden berekend met behulp van de superfiële gassnelheid, $v_{G,s}$. Indien $v_{G,s}$ lager dan $0.1 m.d^{-1}$ wordt verondersteld, dan zijn de bellen voldoende groot (diameter 6 mm) en wordt voldaan aan de volgende correlatie (van der Lans, 2000):

$$K_{1a_{O_2}}(293.15K) = 0.6 \cdot v_{G,s} \quad (20)$$

De berekening van de massaoverdrachtscoëfficiënt voor zuurstof bij een andere temperatuur $T(K)$ dan $293.15K$ wordt beschreven in het onderstaande hoofdstuk 'Temperatuursafhankelijkheid':

De superfiële gassnelheid, $v_{G,sr}$ is de verhouding van het volumetrisch influent gasdebiet en de oppervlakte van de doorsnede van de reactor. In een bellenkolom moet de drukafhankelijkheid ook in rekening worden gebracht. Indien wordt verondersteld dat de druk aan de bovenkant van de reactor gelijk is aan atmosferedruk, dan geldt: (van der Lans, 2000):

$$v_{G,s} = \frac{\Phi_G^{in}}{A_R} \cdot p^0 \cdot \frac{\ln\left(1 + \frac{\rho_{H_2O} \cdot g \cdot H_L}{p^0}\right)}{\rho_{H_2O} \cdot g \cdot H_L} \quad (21)$$

Met:

Φ_G^{in} = volumetrisch influent gasdebiet ($m^3.d^{-1}$)

A_R = oppervlakte van de doorsnede van de reactor (m^2), $36.615 m^2$

p^0 = atmosferedruk (Pa), $101325 Pa$

ρ_{H_2O} = dichtheid van zuiver water, gelijkgesteld aan de dichtheid van de vloeistoffase

g = graviteitsconstante, $9.81 m.s^{-2}$

H_L = vloeistofhoogte in de reactor, $13.65m$ (reactor, $500 m^3$, cilindervormig) waarvoor hoogte twee keer zo lang als diameter)

Voor N_2 , N_2O en NO kan de massaoverdrachtscoëfficiënt worden gerelateerd aan die van zuurstof volgens onderstaande relatie:

$$K_{1a_i} = K_{1a_{O_2}} \cdot \frac{\sqrt{D_i}}{\sqrt{D_{O_2}}} \quad (22)$$

Met:

D_i = diffusiecoëfficiënt voor de reactiecomponent i

D_{O_2} = diffusiecoëfficiënt voor O_2

5.3. VERZADIGINGSCONCENTRATIE

Op basis van de Henry coëfficiënt van de desbetreffende component (H_i), die in een onderstaande paragraaf berekend worden, wordt de verzadigingsconcentratie in de vloeistoffase bepaald die in evenwicht is met de gasfase.

$$H_i \equiv \frac{C_{G,i}^0}{C_{l,i}^*} \quad (23)$$

Met:

$C_{G,i}^0$ = concentratie van de component i in de gasfase bij referentiedruk (mol.m^{-3})

$C_{l,i}^*$ = verzadigingsconcentratie van de component van de component i in de vloeistoffase (mol.m^{-3})

5.4. DIFFUSIECOËFFICIËNTEN

Temperatuur heeft invloed op diffusiecoëfficiënten. De volgende waarden werden gevonden in de literatuur, en als dusdanig gebruikt tijdens het simuleren.

Tabel 4: Diffusiecoëfficiënten bij verschillende temperaturen

waarde ($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	25°C	30°C	35°C	40°C	referentie
D_{N_2}	1,70	2,20	2,70	3,24	Zelfde verondersteld als O_2
D_{O_2}	1,70 (4)	2,20 (1)	2,70 (5)	3,24 (3)	
D_{N_2O}	1,88	1,93	2,34	2,61	(2)
D_{NO}	1,88	1,93	2,34	2,61	Zelfde verondersteld als N_2O

(1) Hao et al. (2002)

(2) Tamimi et al. (1996)

(3) <http://diffusion.wikidot.com/values:oxygen>

(4) Jovancivec V. et al. (1987)

(5) interpolatie op basis van de waarden van 30 en 40 °C

5.5. HENRY COËFFICIËNTEN

De wet van Henry stelt dat de oplosbaarheid van een gas in een vloeistof recht evenredig is met de druk die het gas uitoefent op die vloeistof.

De Henrycoëfficiënten die werden gebruikt in het model, werden hieronder getabelleerd.

Tabel 5: Henrycoëfficiënten bij verschillende temperaturen

Waarde (-)	25°C	30°C	35°C	40°C
H_{N_2}	57,75	61,17	64,25	66,90
H_{O_2}	29,42	31,56	33,55	35,34
H_{N_2O}	1,45	1,66	1,87	2,09
H_{NO}	19,43	20,81	22,09	23,26

Bovenstaande waarden werden als volgt bekomen:

$$H_i \equiv \frac{C_{G,i}^0}{C_{l,i}^*} = \frac{p^0}{R \cdot T} \cdot \frac{V_{m,H_2O}}{X_i} \quad (25)$$

Met:

$$\begin{aligned} V_{m,H_2O} &= \text{molair volume van oplossing} \\ &= \text{molair volume van water (m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \\ &= \frac{0,018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{995 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} = 0,018 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

X_i = molfractie (oplosbaarheid van de component i)

R = universele gasconstante, 8.3145

T = temperatuur (K)

p^0 = atmosferdruk (Pa), 101325 Pa

Tabel 6: Oplosbaarheid van O₂, N₂, N₂O en NO bij verschillende temperaturen

symbool	25°C	30°C	35°C	40°C
S_{O_2}	0,00002501	0,00002293	0,00002122	0,00001982
S_{N_2}	0,00001274	0,00001183	0,00001108	0,00001047
S_{N_2O}	0,0005068	0,0004367	0,0003805	0,0003348
S_{NO}	0,00003786	0,00003477	0,00003222	0,00003012

bron: Gevantman (2002)

6. TEMPERATUURSAFHANKELIJKHEID

Temperatuursafhankelijkheid werd in rekening gebracht voor diffusiecoëfficiënten en Henrycoëfficiënten (reeds beschreven in vorig hoofdstuk), massaoverdrachtscoëfficiënten, groeisnelheden en affiniteitsconstanten.

6.1. INVLOED VAN TEMPERATUUR OP MASSAOVERDRACHTSSNELHEDEN

Massaoverdracht is afhankelijk gemaakt van de temperatuur op volgende manier:

$$K_L a_{O_2}(T) = K_L a_{O_2}(293.15K) \cdot \Theta^{T-293.15} \quad (26)$$

Waarbij Θ gelijk is aan 1.024 (Tchobanoglous en Burton, 1991).

6.2. INVLOED VAN TEMPERATUUR OP GROEISNELHEID

Kinetiek van groei van bacteriën wordt beïnvloed door veel fysicochemische en biologische factoren. Hierbij wordt gedacht aan (Dochain en vanrolleghem, 2001):

- substraatconcentratie en productconcentratie
- pH
- temperatuur
- opgeloste zuurstofconcentratie
- inhibitoren (oa. zouten)

Een mogelijke manier om deze beïnvloedende factoren te vertalen in een wiskundige uitdrukking voor specifieke groeisnelheid, is via het gebruik van Monod- termen en inhibitietermen. Temperatuursinvloed op biologische activiteit wordt vaak gemodelleerd met behulp van een Arrhenius-type vergelijking:

$$\mu(T) = \mu(T_{ref}) \cdot e^{\Theta(T-T_{ref})} \quad (27)$$

Met:

$\mu(T)$ = maximale specifieke groeisnelheid bij actuele temperatuur T (K)

$\mu(T_{ref}, AOB) = 1.36 \text{ d}^{-1}$, bij 30°C en pH 7 (Hellinga et al., 1999)

$\mu(T_{ref}, NOB) = 0.79 \text{ d}^{-1}$, bij 30°C en pH 7 (Hellinga et al., 1999)

$\mu(T_{ref}, AN) = 0.052 \text{ d}^{-1}$ bij 30°C en pH 7 (Strous et al., 1998)

T_{ref} = referentietemperatuur (K)

Θ = Arrheniusconstante (K^{-1})

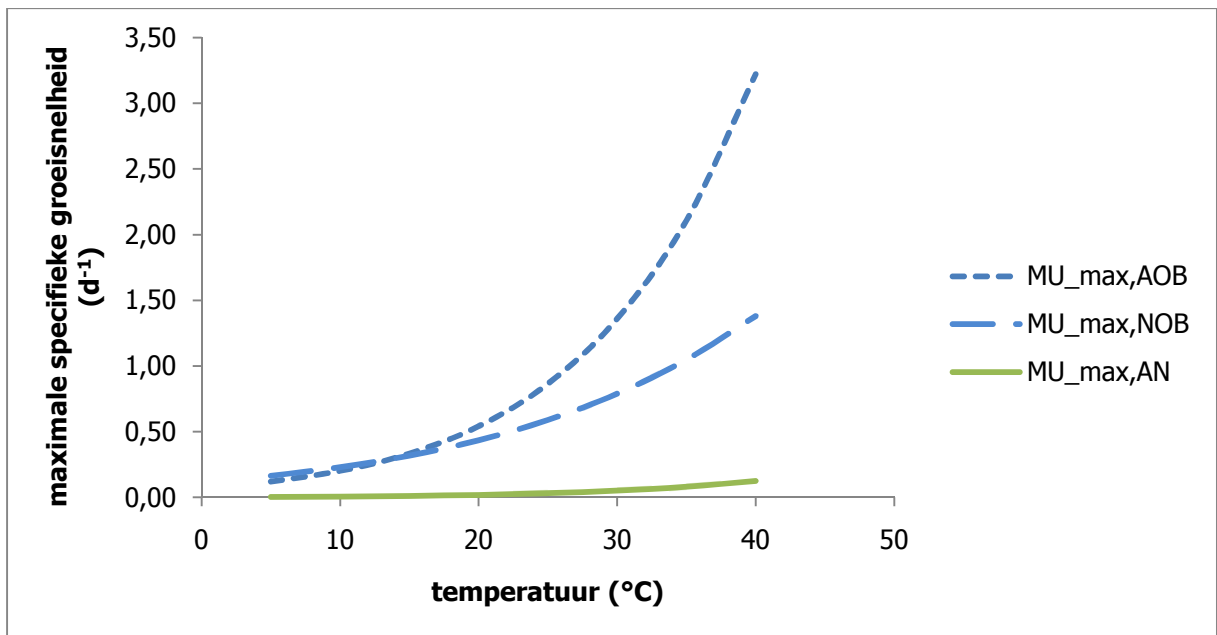
De Arrheniusconstante wordt berekend met behulp van de activeringsenergie (E_{act}) van de te beschouwen autotroof: $\Theta = \frac{E_{act}}{R \cdot T_{ref}}$ (28)

Met:

R = universele gasconstante ($8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

$E_{act}^{AOB} = 68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $E_{act}^{NOB} = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $E_{act}^{AN} = 70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

analoog met Jetten et al., (1999)



Figuur 21: Maximale groeisnelheden van AOB, NOB en anammox bij verschillende temperaturen

Bovenstaande figuur toont de relatie van de temperatuur en de maximale specifieke groeisnelheden voor AOB, NOB en Anammox. Uit de grafiek ziet men dat voor lage temperaturen, de NOB in het voordeel zijn tegenover de AOB. In een korrelslibreactor is het dus aangewezen de procesvoering niet bij dergelijke temperaturen te laten plaatsvinden. Anammox heeft bij eender welke temperatuur een relatief lage groeisnelheid.

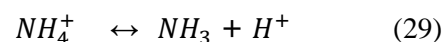
Tabel 7: Maximale groeisnelheid bij verschillende temperaturen

Temperatuur (°C)	$\mu_{\max, \text{AOB}}$	$\mu_{\max, \text{NOB}}$	$\mu_{\max, \text{AN}}$
25	0,86	0,59	0,033
30	1,36	0,79	0,052
35	2,11	1,05	0,082
40	3,22	1,38	0,126

6.3 INVLOED VAN TEMPERATUUR OP AFFINITEITSCONSTANTEN

Voor ammoniak:

Ammoniakale stikstof is aanwezig in zowel geprotoneerde vorm als ammoniak, waarbij de onderlinge verdeling bepaald wordt door de zuurtegraad en bovendien ook temperatuur.



De totale hoeveelheid aanwezige ammoniakale stikstof, zowel geprotoneerd als niet geprotoneerd is dus:

$$[TNH] = [NH_3] + [NH_4^+] \quad (30)$$

Nu is er geweten dat enkel de niet geprotoneerde vorm gebruikt kan worden als substraat bij biologische omzettingsprocessen. Om hiermee rekening te houden, wordt de Monod-term aangepast. De Monodterm voor ammoniaklimitatie ziet er als volgt uit:

$$\frac{[TNH]}{[TNH] + K_{TNH}} \quad (31)$$

Maar eigenlijk zou die moeten zijn:

$$\frac{[NH_3]}{[NH_3] + K_{NH_3}} \quad (32)$$

Omdat enkel $[TNH]$ geweten is, moet toch gewerkt worden met de eerste vorm, maar wat wel mogelijk is, is het temperatuursafhankelijk maken van K_{TNH} , zodanig dat er, bij elke temperatuur, geldt:

$$\frac{[TNH]}{[TNH] + K_{TNH}} = \frac{[NH_3]}{[NH_3] + K_{NH_3}} \quad (33)$$

De temperatuursafhankelijkheid van de evenwichtsreactie wordt als volgt uitgedrukt:

$$K_e(T) = \frac{[NH_3] \cdot [H^+]}{[TNH] - [NH_3]} = \frac{[NH_3] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} = e^{\frac{-6344}{T+273.15}} \quad (\text{Anthonisen et al., 1976}) \quad (34)$$

$$K_{NH_3} = \frac{K_e \cdot K_{TNH}}{[H^+] + K_e}, \text{ te berekenen bij } 34^\circ\text{C en pH } 7$$

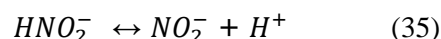
$$\text{zodat er geldt: } K_{NH, AOB}(T, \text{pH } 7) = K_{NH_3, AOB} \cdot \frac{[H^+] + K_e}{K_e} = 1 \cdot \frac{10^{-7} + e^{\frac{-6344}{T+273.15}}}{e^{\frac{-6344}{T+273.15}}}$$

$$\text{analoog voor: } K_{NH, AN}(T, \text{pH } 7) = K_{NH_3, AN} \cdot \frac{[H^+] + K_e}{K_e} = 0.03 \cdot \frac{10^{-7} + e^{\frac{-6344}{T+273.15}}}{e^{\frac{-6344}{T+273.15}}}$$

met $K_{NH_3, AOB, 34^\circ\text{C}, \text{pH } 7} = 1$; Kampschreur, 2007) $K_{NH_3, AN, 30^\circ\text{C}, \text{pH } 7} = 0.03$; aangenomen, zodanig dat de ratio $K_{AOB, NH} : K_{AN, NH}$ ongeveer gelijk is als in Hao et al., 2002)

Voor nitriet:

Mutatis mutandis wordt de Monodterm voor nitriet aangepast:



De temperatuursafhankelijkheid van deze evenwichtsreactie wordt als volgt uitgedrukt:

$$K_e(T) = \frac{[NO_2^-] \cdot [H^+]}{[HNO_2]} = e^{\frac{-2300}{T+273.15}} \quad (\text{Athonissen et al., 1976}) \quad (36)$$

$$K_{HNO_2} = \frac{K_{NO_2} \cdot [H^+]}{K_e + [H^+]}$$

$$\text{zodat er geldt: } K_{NO_2,AOB}(T, pH 7) = K_{HNO_2,AOB} \cdot \frac{[H^+] + K_e}{K_e} = 8 \cdot \frac{10^{-7} + e^{\frac{-2300}{T+273.15}}}{e^{\frac{-2300}{T+273.15}}}$$

$$\text{analoog: } K_{NO_2,NOB}(T, pH 7) = K_{HNO_2,NOB} \cdot \frac{[H^+] + K_e}{K_e} = 3 \cdot \frac{10^{-7} + e^{\frac{-2300}{T+273.15}}}{e^{\frac{-2300}{T+273.15}}}$$

$$\text{analoog: } K_{NO_2,AN}(T, pH 7) = K_{HNO_2,AN} \cdot \frac{[H^+] + K_e}{K_e} = 0.005 \cdot \frac{10^{-7} + e^{\frac{-2300}{T+273.15}}}{e^{\frac{-2300}{T+273.15}}}$$

met $K_{HNO_2,AOB,34^\circ C, pH 7} = 8$; Kampschreur, 2007;

$K_{HNO_2,NOB,34^\circ C, pH 7} = 3$; Kampschreur, 2007)

$K_{HNO_2,AN,30^\circ C, pH 7} = 0.005$; aangenomen, zodanig dat de ratio $K_{NOB,NO_2} : K_{AN,NO_2}$ ongeveer gelijk is als in Hao et al., 2002)

Onderstaand overzicht geeft de gebruikte waarden van de affiniteitsconstanten terug die gebruikt werden in de simulaties.

Tabel 8: Affiniteitsconstanten bij verschillende temperaturen

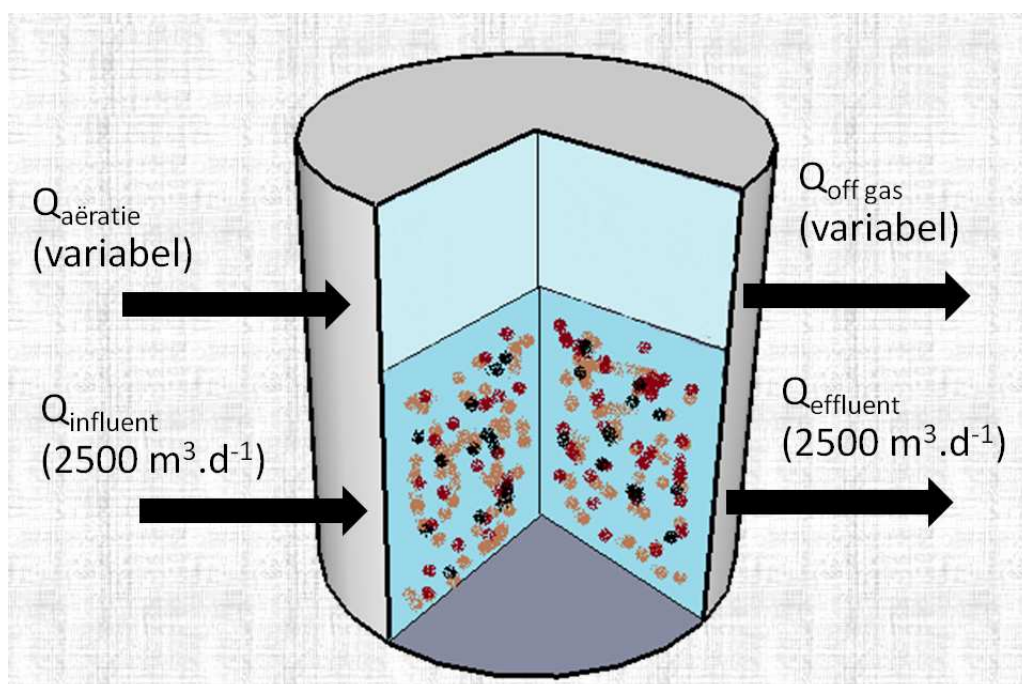
temperatuur(°C)	25	30	35	40
K(NH ₄ ,AOB)	1,856	1,310	0,936	0,677
K(NH ₄ ,AN)	0,043	0,030	0,021	0,015
K(NO ₂ ,AOB)	6,3818	7,2475	8,1968	9,2340
K(NO ₂ ,AN)	0,0044	0,0050	0,0057	0,0064
K(NO ₂ ,NOB)	0,0264	0,0300	0,0339	0,0382

7. REACTORBESCHRIJVING

7.1. SIMULATIEPARAMETERS EN INFLUENTCONDITIES

Een eendimensioneel biofilmmodel werd gebruikt om het gedrag van een korrelslibreactor te beschrijven, waarbij enkel radiale gradiënten werden beschouwd. Het model werd geïmplementeerd in Aquasim.

Het totale reactorvolume beslaat 500m³. Op onderstaande figuur kan men de reactorsamenstelling zien: 300 m³ vloeistoffase (voorgesteld door onderste, donkerblauwe fase), 100 m³ korrels (voorgesteld door stippen in de vloeistoffase) en 100 m³ gasfase (voorgesteld door bovenste, lichtblauwe fase).



Figuur 22: Schematische weergave van gemodelleerde reactor

Sferische biomassakorrels hebben initieel een straal van 0.01mm en groeien tot een steady state waarde waarbij geldt dat het aantal korrels zodanig werd berekend, via onderstaande vergelijking, dat de reactor telkens 100 m³ deeltjes bevat, zowel actieve biomassa als inerte materie, komende van de endogene respiratie.

$$n \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 = 100 \text{ m}^3 \quad (37)$$

met:

- n = aantal korrels
- r = straal korrels

De zuurtegraad werd ter vereenvoudiging constant verondersteld (pH =7). De beluchting werd geregeld door het aanleggen van een beluchtingsstroom ($Q_{aeratie}$ op bovenstaande figuur), waarbij massatransport tussen vloeistoffase en gasfase werd beschouwd. Het debiet van de beluchtingsstroom werd dan gevarieerd om de invloed van beluchting na te gaan.

De beluchtingsstroom bestaat uit 21 V% zuurstof en 79V% stikstof.

De biofilm porositeit werd constant verondersteld ($\epsilon_w = 0.8$). Deze waarde wordt bepaald door de beginfracties van componenten waaruit de biofilm bestaat ($\epsilon_{X,AOB}^{ini}=0.1$; $\epsilon_{X,NOB}^{ini}=\epsilon_{X,AN}^{ini}=0.05$; $\epsilon_{X,I}^{ini}=0$).

Het influent bestaat vooral uit ammonium. Ook kleine hoeveelheden nitriet en nitraat zijn aanwezig in het influent om numerieke foutmeldingen te vermijden, komende van de kinetiek van de endogene respiraties. Geen koolstof in het influent zorgt ervoor dat heterotrofe groei niet wordt beschouwd. Verder werd het influentdebiet constant gehouden op $2500 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$.

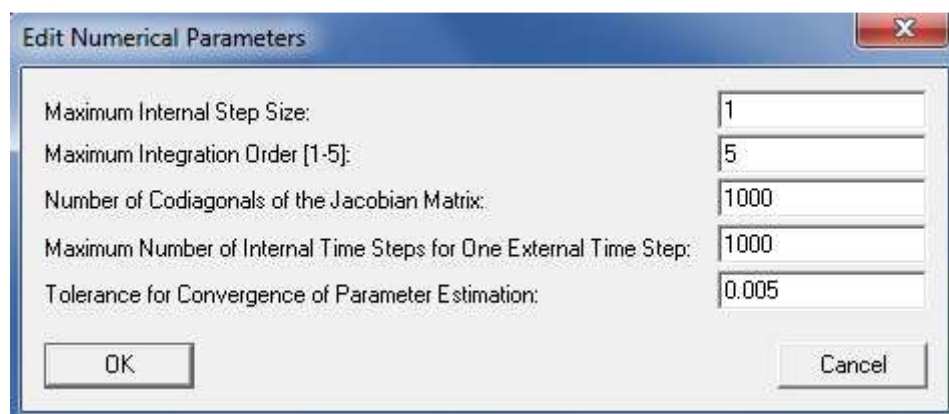
De retentietijd kan dan als volgt worden berekend:

$$\frac{\text{reactorvolume}}{\text{influentdebiet}} = \frac{400 \text{ m}^3}{2500 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}} = 3 \text{ u } 50 \text{ min.}$$

Dit is een relatief lage retentietijd wanneer wordt vergeleken met literatuur (Sliekers et al., 2002).

7.2 INSTELLINGEN NUMERIEKE PARAMETERS VOOR SIMULATIE

De numerieke parameters in Aquasim werden voor alle simulaties ingesteld zoals weergegeven in onderstaande figuur. Voor het rekenalgoritme wordt verwezen naar DASSL (Petzold, 1983).



Figuur 23: Numerieke parameterinstelling voor rekenalgoritme

8. OVERZICHT GEBRUIKTE SOFTWAREPAKETTEN

8.1. AQUASIM SOFTWARE

Aquasim is een programma wordt gebruikt door onderzoekers om een geschikt model te vinden voor het systeem die ze onderzoeken. Eens een model geïmplementeerd is, kunnen simulatiestudies worden uitgevoerd, parameters kunnen worden geschat met behulp van experimentele data en schatting van de onzekerheid op voorspellingen kan worden gedaan. Aquasim leent er zich vooral toe om natuurlijke aquatische systemen te modelleren. Het is zeer gebruiksvriendelijk en intuïtief te gebruiken. Verschillende compartimenten kunnen worden gemodelleerd en verbonden met elkaar door middel van zogenaamde 'links'. In dit werk is er interfasetransport (via diffusive link) van een vloeistofcompartiment (mixed reactor 1) naar een luchtcompartiment (mixed reactor 2). In ieder compartiment worden de geldende processen gedefinieerd, en indien nodig geacht, ook geactiveerd. Uiteindelijke resultaten kunnen worden geplott en eventueel worden opgeslagen om nadien te manipuleren via andere softwareprogramma's zoals Microsoft Office, Excel. Voor de simulaties werd gebruik gemaakt van versie 'Aquasim2.1_biopatch'. Aquasim is eigendom van EAWAG. Voor meer info wordt verwezen naar: <http://www.aquasim.eawag.ch/>

8.2 WEST® SIMULATIESOFTWARE

WEST is een gebruiksvriendelijk modellerings -en simulatieplatform en een krachtig hulpmiddel om afvalwaterzuiveringsinstallaties te ontwerpen. Snelle simulaties, sensitiviteitsanalyse, snelle opzet van de configuraties en een overzichtelijke interface zijn slechts enkele van de vele voordelen die dit softwarepakket te bieden heeft. Bovendien is het programma uitgerust met een uitgebreide procesbibliotheek, die naast de actiefslibprocessen en bezinkers ook SBR, MBR en zoveel meer bevat. Een model editor, die een Petersenmatrix editor bevat, zorgt voor een overzichtelijke samenvatting van de actieve processen van het gebruikte model. Additionele modules voor efficiënte modelcalibratie, sensitiviteitsanalyse en parameterschatting zijn alsook beschikbaar. WEST is eigendom van MOST FOR WATER. Voor meer info wordt verwezen naar: <http://www.mostforwater.com/EN/index.php>

8.3 SPSS SOFTWARE

SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) is een computerprogramma dat ontworpen is voor statistische doeleinden. Data kan worden ingegeven, bewerkt en geanalyseerd. SPSS is eigendom van IBM. Voor meer info wordt verwezen naar: <http://www.spss.com/>

Simulatiere resultaten

1. INLEIDING

Nadat het hierboven uitgevoerd beschreven model werd geïmplementeerd in Aquasim, kon het simulatiewerk worden aangevangen. Gezien de beperkte beschikbare tijd, ontstond de noodzaak te kiezen wat er moest worden gesimuleerd.

Deze studie omvat enkele duidelijk gedefinieerde doelen waarrond werd gewerkt:

- nagaan van invloed van ammoniumbelasting, aëratiedebiet, korrelgrootte en temperatuur op steady -statewaarden van het proces en hierbij vergelijken van de twee mogelijke vormingsscenario's
- vergelijken van verkregen resultaten met reeds bestaande simulatiestudies en experimentele resultaten
- sensitiviteitsanalyse rond lachgasemissie bij optimale stikstofverwijdering
- PCA (principal component analyse)
- uitbreiding van bestaand model in WEST (wordt besproken in apart hoofdstuk)

Wat werd er **niet** uitgewerkt:

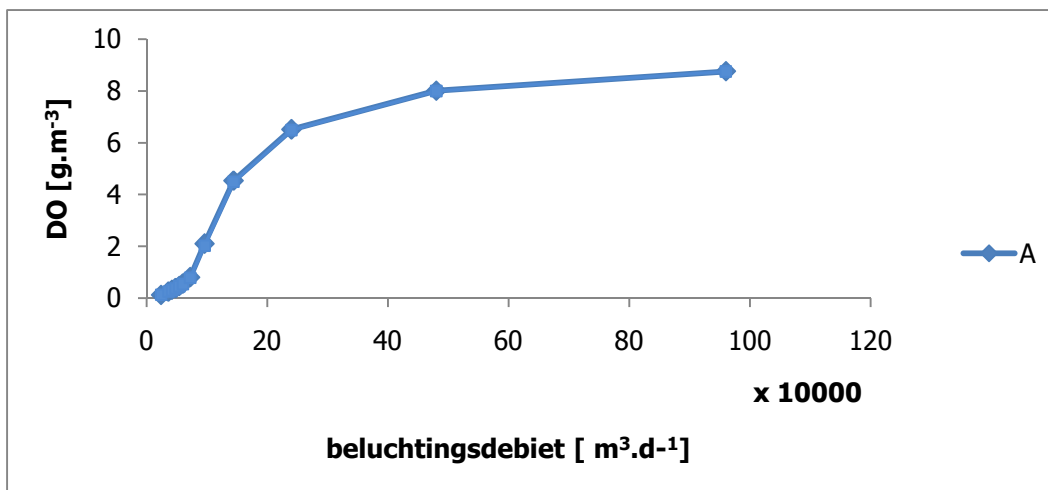
- dynamische simulaties, hoewel deze zeker hun nut zouden gehad hebben bij vergelijken van de mogelijke vormingsscenario's, aangezien deze zich bij dynamische omstandigheden in grotere mate zich differentiëren van elkaar, zoals blijkt uit reeds uitgevoerde analoge simulaties door Mampaey et al.(2011)
- invloed van retentietijd werd niet nagegaan.

Bij het bespreken van de resultaten wordt duidelijk een onderscheid gemaakt tussen de eigenlijke bespreking van de bekomen resultaten en de discussie, waarin eventuele interpretaties of mogelijke verklaringen worden aangereikt.

2. INVLOED VAN PROCESPARAMETERS

2.1. INVLOED VAN AËRATIEDEBIET

Figuur 24 toont de relatie tussen het beluchtingsdebiet en de resulterende zuurstofconcentratie in de vloeistoffase. Er wordt terloops nog eens vermeld dat het gas dat wordt gebruikt om de beluchting te simuleren, bestaat uit 79% stikstofgas en 21% zuurstofgas. Logischerwijze: hoe hoger het debiet waarmee wordt belucht, hoe hoger de resulterende DO. Een lineair verband is het echter niet. Zuurstof is, weliswaar afhankelijk van de temperatuur, beperkt oplosbaar in water, zodat de curve zal afvlakken bij hoge beluchtingsdebieten naar 8 g.m^{-3} . Voor scenario A en B is er amper verschil te merken in de curves. Minimale verschillen zijn te wijten aan het feit dat bij scenario B geen zuurstof wordt gebruikt ter oxidatie van het ammonium bij lachgasproductie, in tegenstelling tot scenario A.

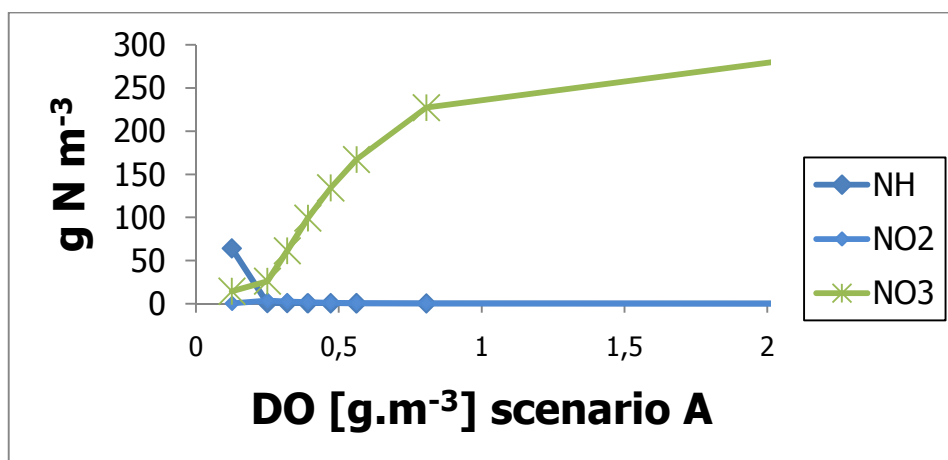


Figuur 24: DO in functie van beluchtingsdebiet

Figuur 25 toont de stikstof distributie in de vloeistoffase in functie van opgeloste zuurstofconcentratie. Dit is interessant om inzicht te krijgen in de stikstofvormen van het systeem. De influentconcentratie is 300 mg N.l^{-1} . Indien er geen interfasetransport zou worden beschouwd, zou dit betekenen dat indien de vloeistofconcentraties NH_3 , NO_2^- , NO_3^- , N_2O , NO en N_2 zou worden opgeteld, iedere liter vloeistoffase 300 mg N bevat. Er is in het gebruikte systeem wel interfasetransport, dus de redenering wordt hierdoor wat anders. In deze figuur zou het enigszins misleidend zijn de concentratie stikstofgas in de vloeistoffase voor te stellen, in het opzicht een overzicht te verkrijgen van de stikstofstromen. Aangezien het geproduceerde stikstofgas niet geheel meer is opgelost in de vloeistoffase en bovendien omdat er een deel wel opgeloste stikstofgas afkomstig is van het beluchtingsgas. Alsook NO -en lachgasconcentraties in de vloeistoffase worden op onderstaande figuur dus niet voorgesteld.

Bij lage DO (0.1 g.m^{-3}) is er voornamelijk niet gereageerd ammonium en een kleine fractie nitraat terug te vinden. Naarmate DO toeneemt, neemt ammoniumconcentratie gestaag

af tot nihil en stijgt de nitraatfractie. De nitrietconcentratie blijft ongeveer constant en heel klein. Voor hogere DO dan 2 g.m^{-3} werd de data niet geplot, aangezien daar quasi alle stikstof aanwezig was als nitraat. Scenario A en B geven zeer analoge resultaten.



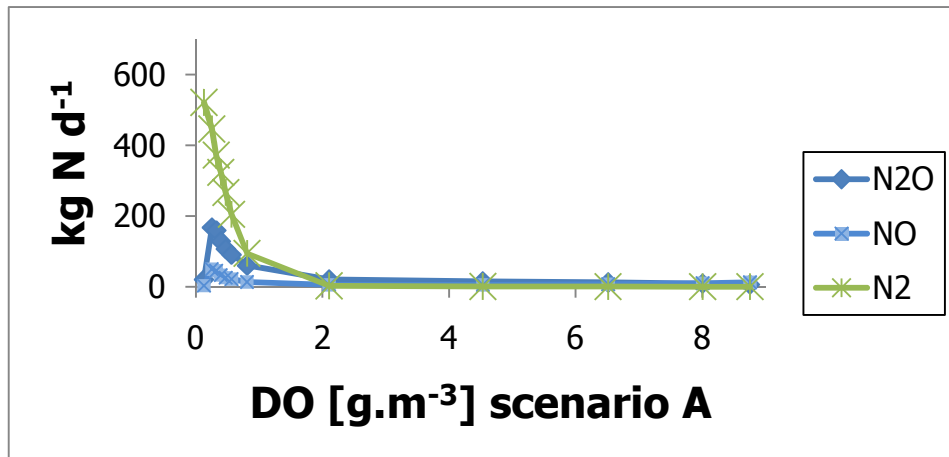
Figuur 25: Ammoniakale vormen in vloeistoffase in functie van DO (scenario A)

Figuur 26 en 27 tonen hoeveel lachgas, stikstofgas en NO er worden gevormd per dag. Het influent bevat 300 mg N l^{-1} . Wanneer het influentdebiet 2500 m^3 per dag bedraagt, dan geeft dit een toevoer van 700 kg N per dag. Analoge resultaten werden bekomen voor beide scenario's. Bij lage DO ($0.1\text{-}0.3 \text{ mg l}^{-1}$) vindt maximale stikstofproductie plaats. Bij scenario A is er geen maximum te zien omdat niet werd gesimuleerd voor DO lager dan 0.1 mg l^{-1} . Wanneer DO toeneemt, neemt de concentratie stikstofgas, NO en lachgas gestaag af.

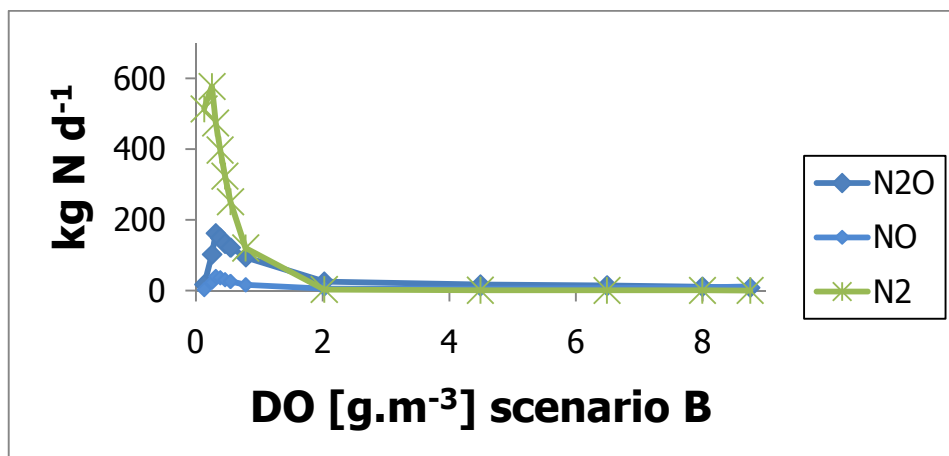
De verklaring hiervoor is als volgt: In de korrel treedt competitie op tussen AOB, NOB en anammox voor ruimte en substraat. Zuurstof heeft de sleutelrol wat betreft competitie tussen AOB en NOB. Beiden hebben een affiniteit voor zuurstof, maar AOB in grotere mate dan NOB. Anammox wordt geïnhibeerd door zuurstof en vergt voor groei strikt anoxische omstandigheden. De essentie van een goede performantie van autotrofe stikstofverwijdering ligt hem dus voor een groot deel in een bedrijfsvoering met juiste opgeloste zuurstofconcentratie. Een lage zuurstofconcentratie zal ervoor zorgen dat NOB worden weggeconcentreerd uit de korrel door de AOB. Maar indien te weinig zuurstof aanwezig is, zal een belangrijk deel van de ammonium niet kunnen worden geoxideerd. Daarentegen zal een hoge zuurstofconcentratie ervoor zorgen dat NOB ook in dergelijke mate aanwezig zijn in de granulen, dat het gevormde nitriet bijna volledig zal worden omgezet naar nitraat in plaats van het gewenste stikstofgas. Er zal dus een optimum te vinden zijn voor de stikstofomzetting naar stikstofgas.

Maximale lachgas -en NO-productie gebeurt bij een DO waarvoor maximale stikstofverwijdering plaatsvindt. Dit is ongewenst, aangezien men voor exploitatie van afvalwaterzuivering altijd zal opteren voor die DO waarbij maximale stikstofverwijdering plaatsvindt.

Vandaar dat het interessant wordt om de invloed van andere procesparameters zoals korrelgrootte, temperatuur en stikstofbelading ook na te gaan. Misschien dat die ons in staat stellen om de maxima van stikstofverwijdering en lachgasproductie te laten plaatsvinden bij verschillende DO.



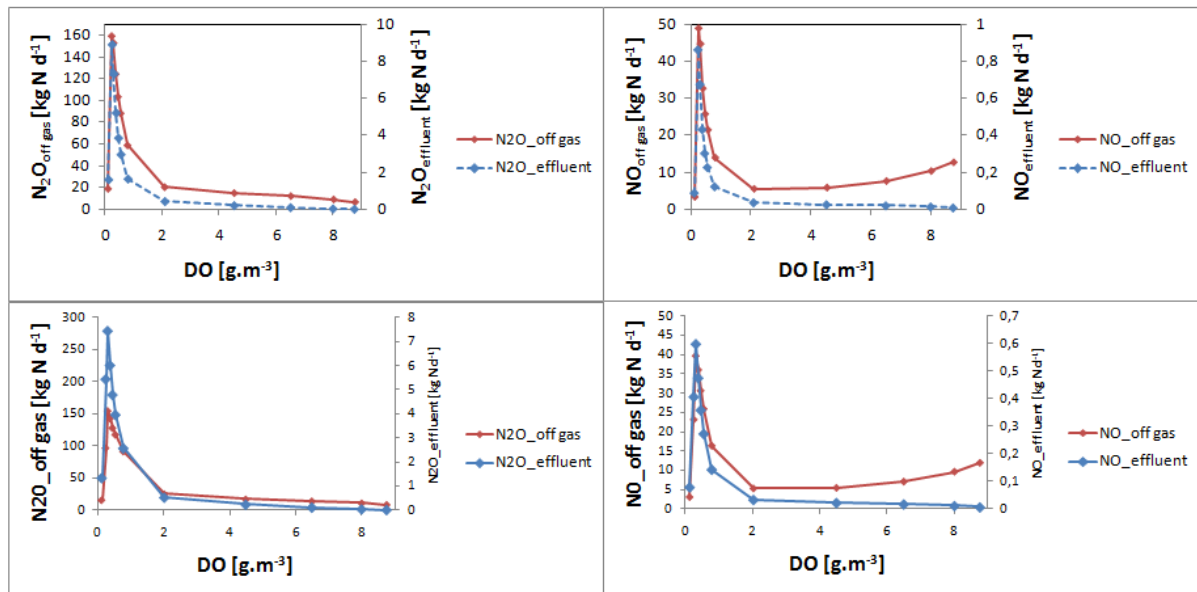
Figuur 26: Steadystate flux van N₂O, NO en N₂ in functie van DO (scenario A)



Figuur 27: Steadystate flux van N₂O, NO en N₂ in functie van DO (scenario B)

Figuur 28 bevat de steady state flux van lachgas en NO in de gasfase en vloeistoffase in functie van de DO. Per dag is er een gesimuleerde toevoer van 700 kg N. Gezien de kleine oplosbaarheid van lachgas en NO in de vloeistoffase, zal het voornaamste deel overgaan naar de gasfase en zo ontsnappen naar de atmosfeer en mogelijks ageren als broeikasgas.

Meer dan 92% van het geproduceerde lachgas en meer dan 97% van het geproduceerde NO is aanwezig in de uitgaande gasstroom.



Figuur 28: NO en N₂O flux in effluent en afgassing (boven: scenario A, onder: scenario B)

Vuistregel: Een lage DO (<0.5 mg.l⁻¹) moet worden gehanteerd voor een goed stikstofverwijderingsrendement.

2.2. INVLOED VAN STIKSTOFBELADING

Er werd gekozen voor 4 verschillende ammoniuminfluentconcentraties: 100, 300, 500 en 1000 mg N l⁻¹. Ter info: stedelijk afvalwater bevat ongeveer 50 tot 60 mg N.l⁻¹. Voor percolaatwater van stortplaatsen vindt men waarden terug tot 5000 mg N.l⁻¹. (Wiesmann et al., 1994). In de praktijk kan men niet kiezen welke influentconcentratie van ammonium men binnenkrijgt.

Met betrekking tot stikstofgasproductie kan worden gesteld: Maximale stikstofverwijderingsefficiëntie kan worden verbeterd bij lagere stikstofbelading, op voorwaarde dat een geschikte DO wordt gehanteerd.

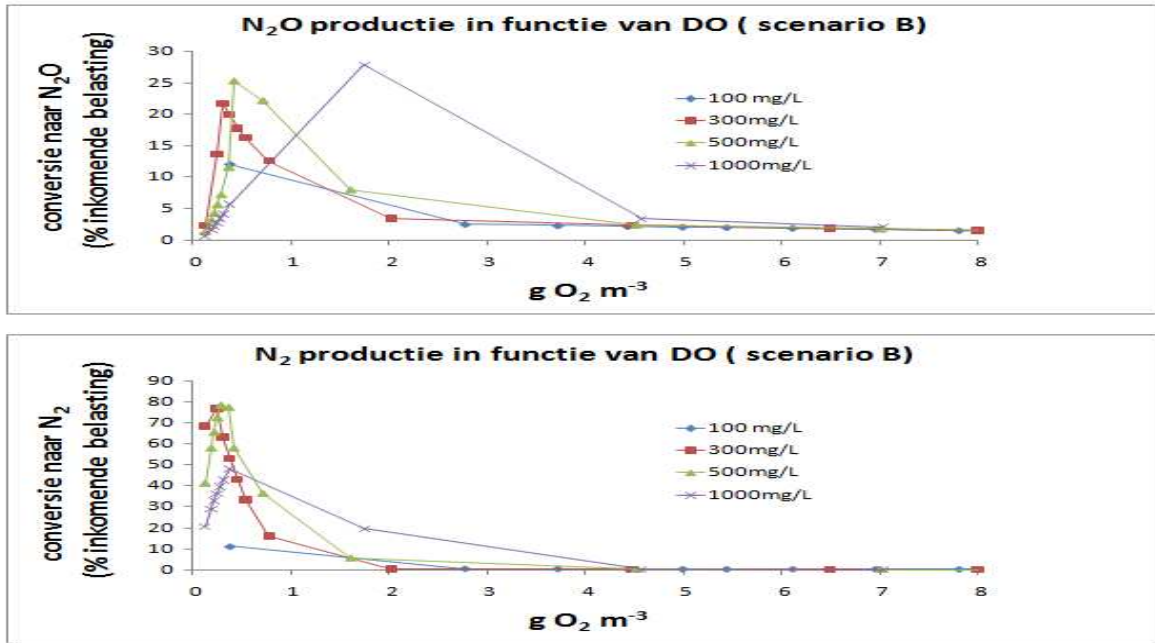
Dit kan worden begrepen als volgt: Een hogere stikstofverwijderingsefficiëntie wordt verkregen door een lagere conversie naar lachgas bij DO <0.5 mg.L⁻¹ of nitraat bij DO > 0.5 mg.L⁻¹. Wanneer een hogere stikstofbelading wordt gesimuleerd, is het nodig om het beluchtingsdebiet ook te verhogen voor een optimale stikstofverwijdering, aangezien meer ammonium moet worden geoxideerd om vervolgens te worden omgezet naar N₂ door Anammox.

Met betrekking tot lachgasproductie wordt gesteld: Hoe hoger de ammoniumconcentratie in het influent, hoe hoger het maximale percentage lachgasemissie en hoe hoger de DO waarbij dit optimum is gelegen.

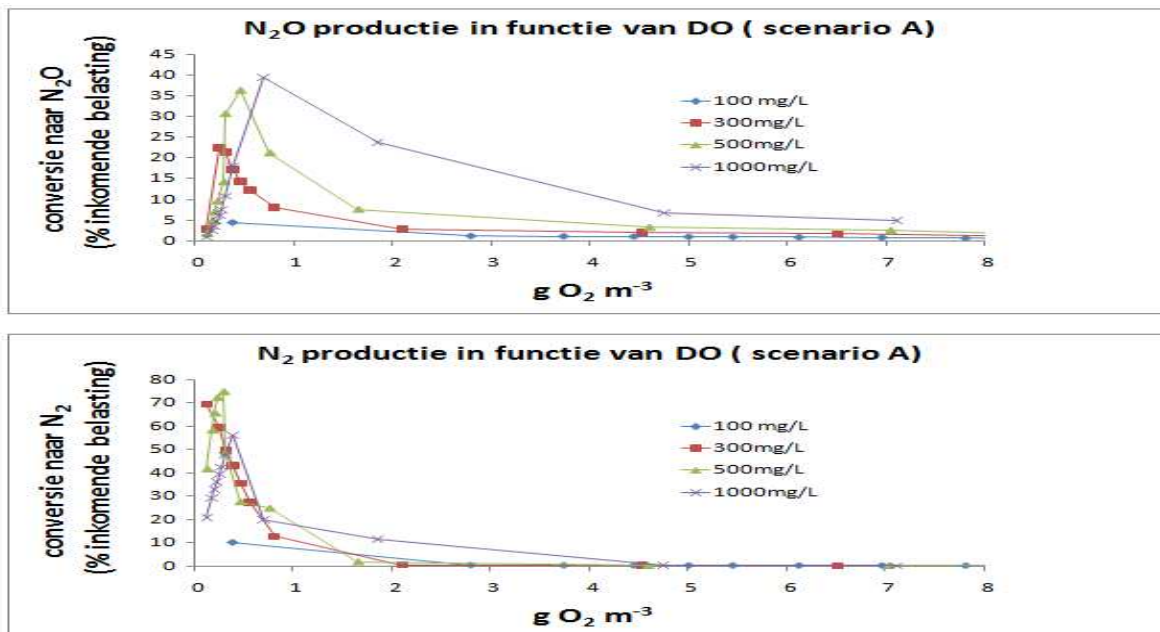
Een opmerking die hier zeker op z'n plaats is: in de figuren zijn percentages lachgasconversie te vinden van 40%. Dit is wel heel hoog en het wordt verwacht dat in de praktijk veel lagere waarden aan de orde zijn. Aan de numerieke waarden van de uitgevoerde simulaties moet geen te groot belang worden gehecht gezien het gebruikte model dat werd gebruikt om te simuleren, nog niet werd gecalibreerd. In de praktijk werd lachgasemissie tot maximaal 6% gemeten (Desloover, 2011). Modelaanpassing is dus zeker nog nodig. Kwalitatieve conclusies blijven wel aan de orde.

Op basis van deze set simulaties kan het volgende worden geconcludeerd:

vuistregel: Hoge stikstofloads zijn te vermijden, aangezien deze het maximale stikstofverwijderingsrendement negatief beïnvloeden en daarenboven een hoge mate van lachgasproductie kunnen teweegbrengen.



Figuur 29: Invloed van ammonium influentconcentratie op steady state N₂ en N₂O productie (scenario B)



Figuur 30: Invloed van ammonium influentconcentratie op steady state N₂ en N₂O productie (scenario A)

2.3. INVLOED VAN TEMPERATUUR

Er werd gesimuleerd bij 4 temperaturen: 25°C, 30°C, 35°C en 40°C. In de praktijk is het niet evident te werken bij de eventueel geprefereerde temperatuur voor optimale procesperformantie, behalve wanneer digesterwater wordt behandeld. Dergelijke waterstromen hebben een temperatuur van ongeveer 30°C. De temperatuur van het influent is grotendeels afhankelijk van de herkomst en onderhevig aan seizoenale fluctuaties. Het is natuurlijk altijd wel mogelijk om de reactor constant te houden op een bepaalde temperatuur, maar dit zal de exploitatiekosten doen toenemen en zal bovendien zorgen voor een surplus aan CO₂-uitstoot.

Met betrekking tot stikstofgasproductie geldt: Hoe hoger de temperatuur, hoe hoger de efficiëntie van stikstofverwijdering bij een lage DO (<0.3 mg.L⁻¹). Bij hogere DO geldt dat hogere temperatuur gepaard gaat met lagere mate van stikstofverwijdering.

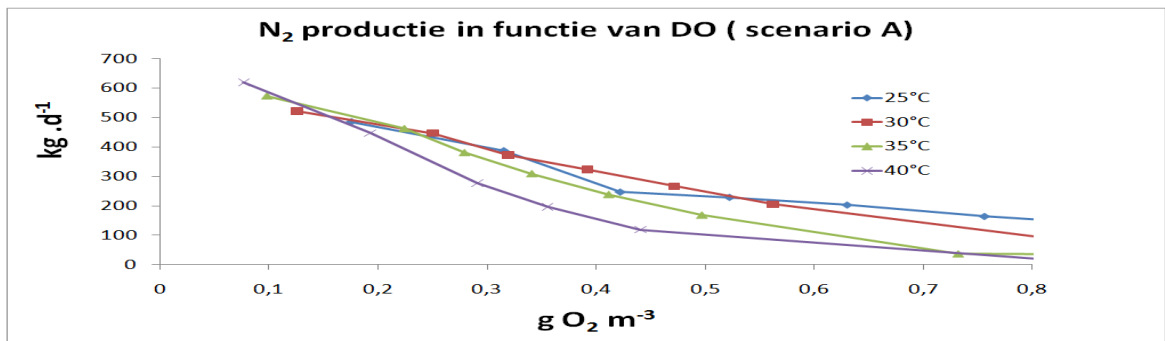
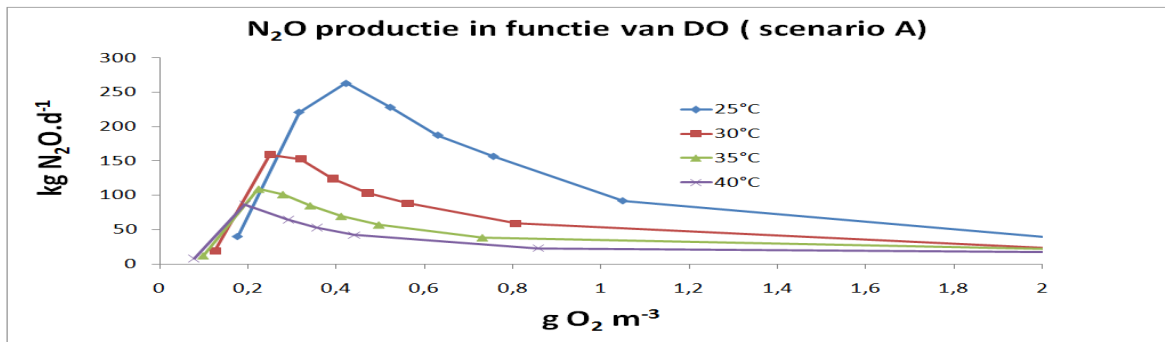
Dit wordt verklaard door het feit dat Anammoxbacteriën een optimale groeitemperatuur hebben rond de 40°C. Bovendien zal een dalende temperatuur tot gevolg hebben dat de zuurstof dieper zal doordringen in de biofilm, zodat de anoxische zone van de biofilm wordt gelimiteerd, zodat Anammoxbacteriën minder plaats hebben om zich te vestigen.

Met betrekking tot lachgasproductie kan worden gesteld: Voor eenzelfde DO geldt: hoe hoger de temperatuur, hoe lager de lachgasproductie. Bovendien zal voor hogere temperaturen de maximale lachgasproductie te vinden zijn bij lagere DO.

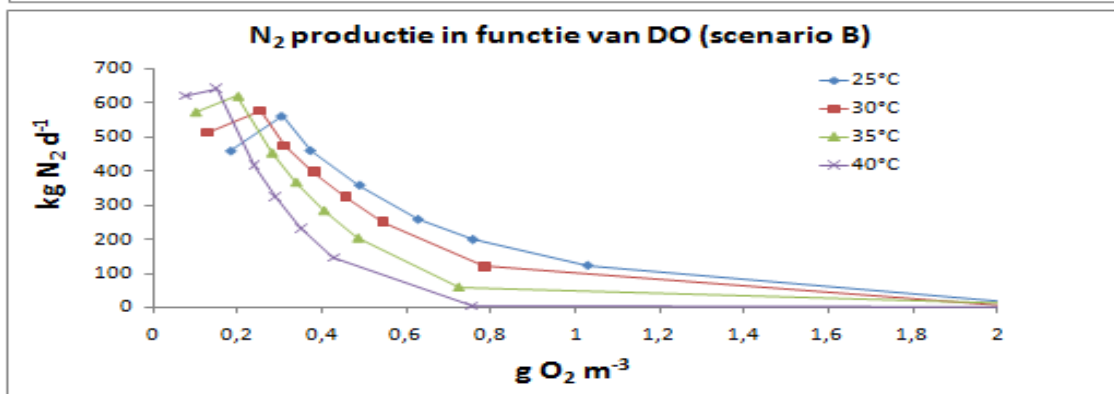
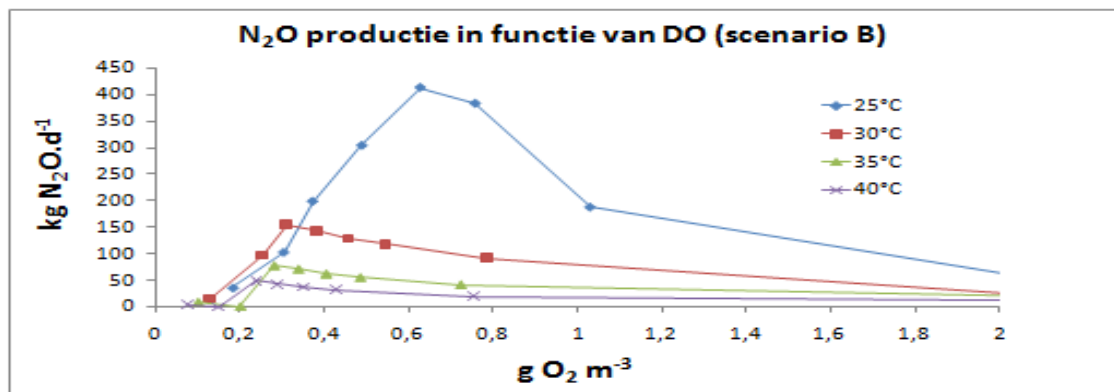
Scenario A en scenario B verschillen van elkaar in lachgasproductie: Scenario A toont overall een lagere lachgasproductie dan scenario B voor eenzelfde temperatuur.

Er wordt vastgesteld dat autotrofe stikstofverwijdering bij lage temperaturen (>25°C) gevoelig meer lachgas zal produceren dan bij hogere temperaturen. In West-Europa zijn influenttemperaturen van 20°C en minder business as usual. Zeker in de winter zal dus in belangrijke mate lachgasemissie plaatsvinden. Inderdaad, er werd reeds een lachgasmeting uitgevoerd op een klassieke stikstofverwijderingsproces en wees uit dat zeer hoge lachgasemissie optrad 's winters (STOWA, 2010).

vuistregel: Hoge reactortemperatuur gaat bij lage DO gepaard met een goede stikstofverwijdering en een lage mate van lachgasproductie. Lage reactortemperaturen geven snel aanleiding tot verhoogde mate van lachgasemissie.



Figuur 31: Invloed van temperatuur op steady state N₂ en N₂O productie (scenario A)



Figuur 32: Invloed van temperatuur op steady state N₂ en N₂O productie (scenario B)

2.4. INVLOED VAN KORRELGROOTTE

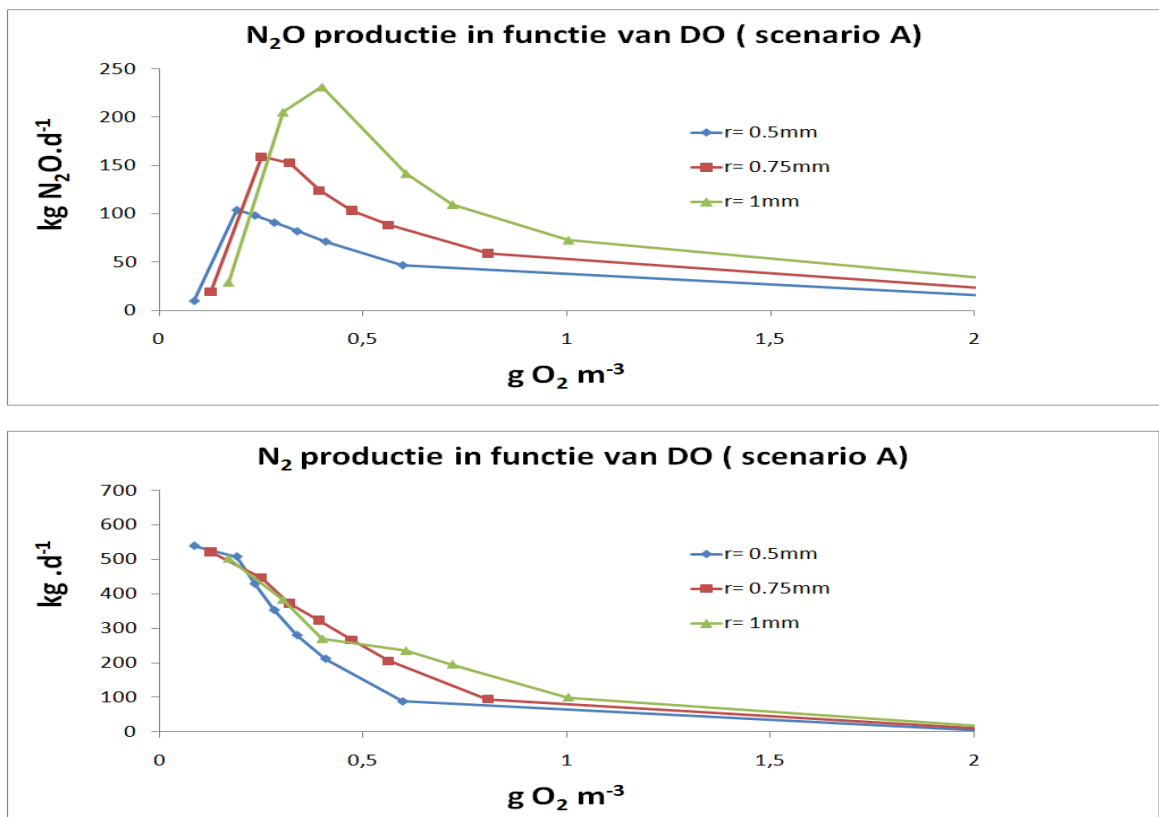
De straal van de gemodelleerde sferische korrels werd als volgt gevarieerd tussen de waarden: 0.5; 1; 1.5 mm. In werkelijkheid kan men de korrelgrootte laten variëren door de bezinkingstijden aan te passen. Kortere bezinktijd betekent dat enkel de grotere korrels snel genoeg kunnen bezinken om onderaan de reactor te accumuleren.

Met betrekking tot stikstofgasproductie kan worden gesteld: De maximale stikstofverwijderingsefficiëntie hangt niet af van de grootte van de korrels, indien ze groot genoeg zijn om optimale Anammoxactiviteit toe te laten en wanneer voldoende nitriet beschikbaar is. Een dikkere biofilm betekent geen verbeterde stikstofverwijdering, aangezien grotere korrels doorgaans bestaan uit een relatief groter deel inerte fractie wat een verlaagde volumetrische activiteit van de biofilm met zich meebrengt, zodat een hogere DO nodig is om optimale stikstofverwijdering te bereiken.

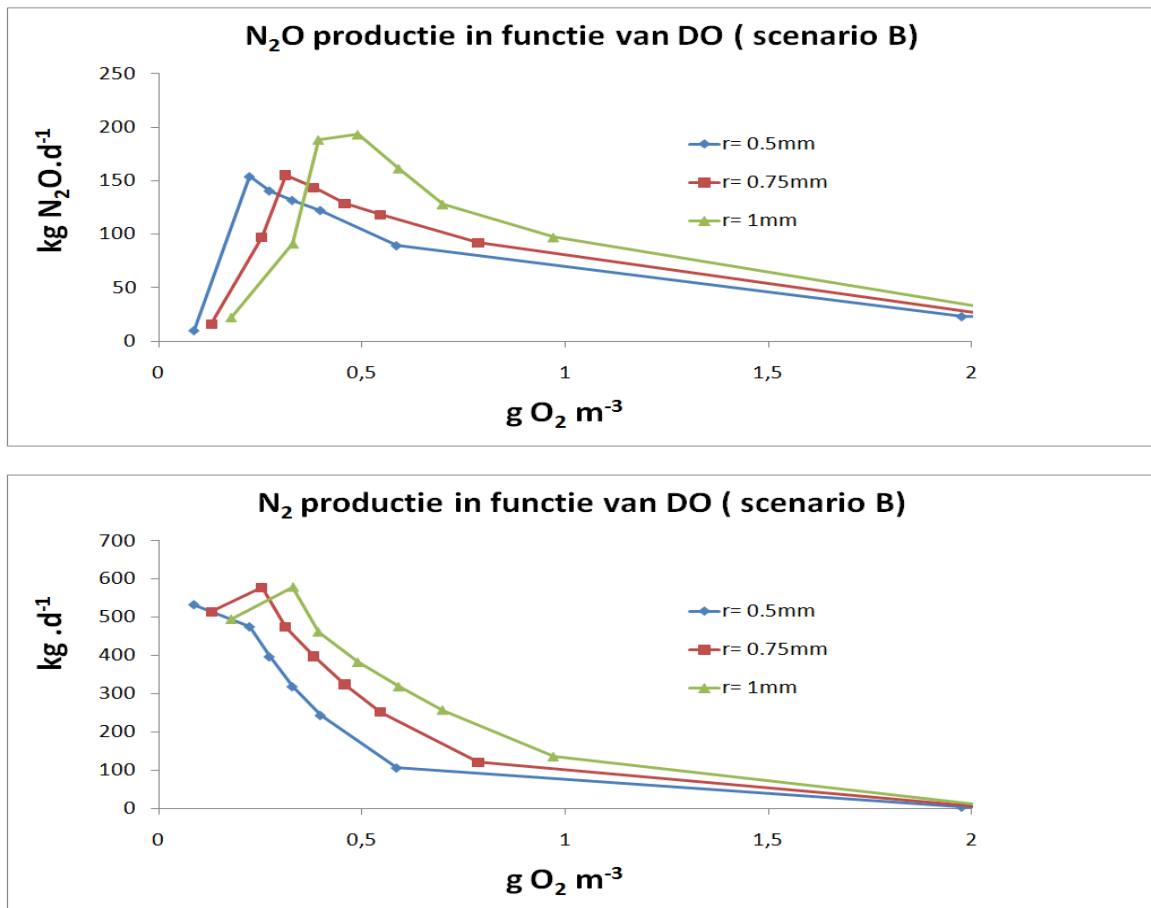
Met betrekking tot lachgasproductie wordt geconcludeerd: Wanneer de korrelgrootte groter wordt, zal maximale lachgasproductie ook stijgen en plaatsvinden bij hogere DO.

Dit kan worden verklaard als volgt: wanneer de korrelgrootte toeneemt, is een hogere DO-gradiënt nodig om diep genoeg te kunnen diffunderen in de biofilm om de volledige AOB laag te kunnen bereiken, zodat voldoende nitriet wordt geproduceerd en zo een significante mate van lachgasproductie kan plaatsvinden.

vuistregel: Grotere korrels impliceren een verhoogde lachgasproductie en een hogere benodigde DO om een optimale stikstofverwijdering te behalen.



Figuur 33: Invloed van korrelgrootte op steady state N₂ en N₂O productie (scenario A)



Figuur 34: Invloed van korrelgrootte op steady state N₂ en N₂O productie (scenario B)

3. SENSITIVITEITSANALYSE

In een relatieve sensitiviteitsanalyse gaat men na in welke mate het resultaat van een studie wordt bepaald door de verandering van een parameter. (De Pauw et al., 2006). Op deze manier worden die parameters geïdentificeerd die doorslaggevend zijn in de zoektocht de procescondities te optimaliseren. In deze studie werd nagegaan welke parameters een grote invloed hadden op de concentratie stikstofgas, lachgas en NO in de gasfase en de concentratie stikstofgas, lachgas, NO, zuurstof, ammoniak, nitriet en nitraat in de vloeistoffase. Dit voor beide scenario's voor NO en lachgasproductie. De lokale sensitiviteitsanalyse werd uitgevoerd voor scenario A bij condities waarbij optimale stikstofverwijdering plaatsvindt voor het referentiescenario (DO = 0.2 g.m⁻³ ; korrel diameter 0.75 mm ; 300 mg.L⁻¹ ammonium influent ; 30°C).

De definitie van de relatieve sensitiviteit van variabele F ten opzichte van variaties van parameter α met voorwaartse verschillen:

$$S_{\alpha}^F = \frac{\% \text{ verandering van } F}{\% \text{ verandering van } \alpha} = \frac{\frac{\Delta F}{F}}{\frac{\Delta \alpha}{\alpha}} \quad (38)$$

waarbij als perturbatie telkens 0.1% van de oorspronkelijke waarde werd genomen. De perturbatiefactor moet zo worden gekozen dat de lineariteitsvoorwaarde behouden blijft.

Tabel 9: Criteria voor mate van significantie voor relatieve sensitiviteit

$ S_{\alpha}^F $	Betekenis (Jiang et al., 2005)
$x < 0.25$	Niet beïnvloedbaar
$0.25 < x < 1$	Gemiddeld beïnvloedbaar
$1 < x < 2$	Sterk beïnvloedbaar
$2 < x$	Extreem beïnvloedbaar

Er kan worden geconcludeerd uit onderstaande samenvattende tabel dat beide scenario's gevoelig zijn voor dezelfde parameters, namelijk de maximale groeisnelheden en affiniteitsconstanten van AOB en Anammox. Bovendien is het vooral de concentratie lachgas en NO in de gasfase en de concentratie lachgas, NO en nitriet in de vloeistoffase waarvoor relatieve sensitiviteitsfuncties worden gevonden die significant verschillend zijn van 0. Dit impliceert dat voor modelcalibratie vooral deze concentraties moeten worden gemeten.

Tabel 10: Resultaten sensitiviteitsanalyse

	gas						vloeistof					
	S_N2	S_N2O	S_NO	S_O2	S_N2	S_N2O	S_NH	S_NO	S_NO2	S_NO3		
A												
TMU, Max, NOB	0	3,75E-05	7,13E-05	0	0	4,66E-05	1,56E-05	5,62E-05	6,16E-05	0		
<(O2, NOB)	0	5,01E-05	7,13E-05	0	0	4,66E-05	1,56E-05	5,62E-05	6,16E-05	0		
<(NO2, NOB)	0	-0,00014	-0,00014	-7,9E-05	0	-0,00014	0	-0,00014	-0,00015	0		
TMU, Max, AOB	0,000902	-0,46323	-0,51559	-0,52177	0,009236	-0,45322	-0,0638	-0,51556	-0,53659	0,052431		
<(O2, AOB)	-0,000015	0,426797	0,471749	0,416919	-0,00759	0,426803	0,050967	0,471801	0,485092	-0,0525		
<(NH4, AOB)	-2,2E-05	0,009328	0,010409	0,01041	-0,00015	0,009326	0,001387	0,010376	0,010803	-0,00104		
<(NO2, AOB)	0,000989	-0,79633	-0,86443	0,037667	0,010031	-0,79683	-0,02738	-0,86439	0,117542	0,046821		
q, max, AOB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
<(NO, AOB)	-4,3E-05	-0,13959	0,850532	0,001669	-0,00042	-0,13965	0,006312	0,85058	-0,00135	-0,00201		
TMU, Max, AN	0,001033	-0,76032	-0,82572	0,054513	0,010562	-0,75081	-0,03842	-0,82572	-0,78373	0,053054		
<(O2, AN)	0,000739	-0,5038	-0,55352	0,03862	0,007484	-0,5088	-0,03041	-0,55352	-0,52517	0,029505		
<(NO2, AN)	-5,4E-05	0,041637	0,045271	-0,00469	-0,00058	0,041634	0,001541	0,045274	0,042566	-0,00402		
<(NH4, AN)	0	0,000414	0,000428	0	0	0,000403	3,12E-05	0,00045	0,000431	-5,9E-05		
B												
TMU, Max, NOB	0,001457	-0,86631	-0,90499	0,024625	0,014913	-0,86631	-0,10754	-0,90501	-0,77096	0,073685		
<(O2, NOB)	0,001022	-0,58364	-0,61299	0,025602	0,010492	-0,58362	-0,0771	-0,61295	-0,52264	0,043707		
<(NO2, NOB)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
TMU, Max, AOB	0,001621	-0,86918	-0,54311	-0,53641	0,015564	-0,86917	-0,14151	-0,54312	-0,4894	0,087906		
<(O2, AOB)	-0,00135	0,755882	0,5007	0,472795	-0,01374	0,755867	0,114338	0,500646	0,449959	-0,08242		
<(NH4, AOB)	-3,3E-05	0,016115	0,010154	0,000948	-0,00027	0,016124	0,002624	0,010224	0,009123	-0,00162		
<(NO2, AOB)	0,001327	-0,85543	-0,85955	0,014729	0,013635	-0,85544	-0,09515	-0,85953	0,1245	0,064187		
q, max, AOB	-0,00139	1,04653	0,031136	-0,0155	-0,01417	1,046529	0,09984	0,031107	-0,13	-0,06686		
<(NO, AOB)	0	-0,15035	0,837265	0	0	-0,15034	-0,0007	0,837309	0	0		
TMU, Max, AN	0,001457	-0,86631	-0,90499	0,024625	0,014913	-0,86631	-0,10754	-0,90501	-0,77096	0,073685		
<(O2, AN)	0,001022	-0,58364	-0,61299	0,025602	0,010492	-0,58362	-0,0771	-0,61295	-0,52264	0,043707		
<(NO2, AN)	-8,7E-05	0,053576	0,052946	-0,00378	-0,00091	0,053566	0,006955	0,052895	0,041377	-0,00056		
<(NH4, AN)	0	0,000375	0,000474	0	0	0,00039	5,74E-05	0,000436	0,000369	-7E-05		

4. PATROONHERKENNING IN DE SIMULATIERESULTATEN

Wanneer alle resultaten van de uitgevoerde simulaties worden beschouwd, dan is het niet evident hierin patronen te herkennen. Niet iedere parameter, zoals zuurstofgehalte of korrelgrootte heeft evenveel invloed op het uiteindelijke resultaat en bovendien kunnen verschillende invloeden onderling gecoreleerd zijn.

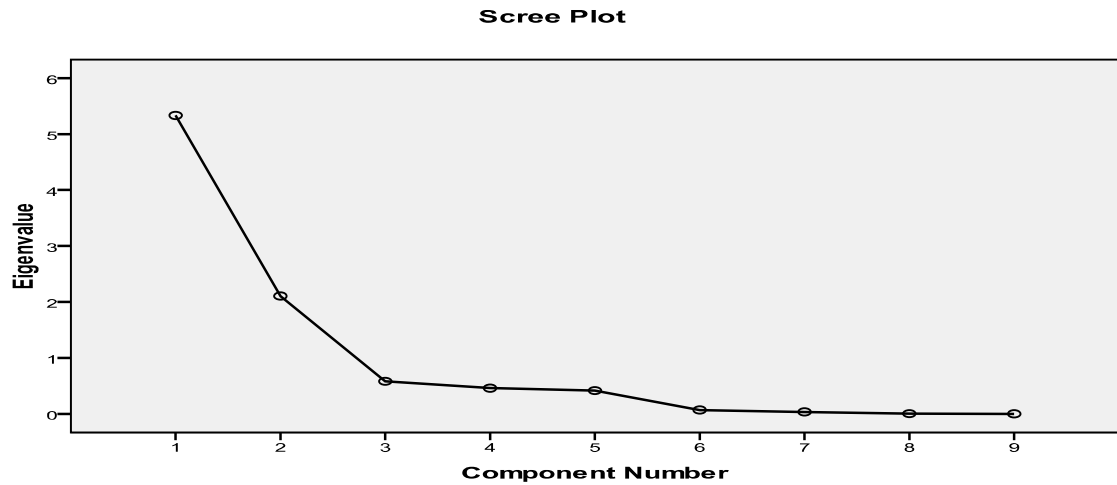
Recente publicaties wijzen erop dat deze grote hoeveelheden data makkelijker kunnen gevat worden door gebruik te maken van bepaalde statistische technieken, zoals PCA. (Gut et al., 2007). Hiermee wordt data gereduceerd zodanig dat er zo weinig mogelijk informatie, of in statistische termen, varantie, verloren gaat. Het opzet van hoofdcomponentanalyse (PCA, Principle Component Analysis) bestaat erin uit de beginset variabelen lineaire combinaties te construeren, die hoofdcomponenten worden genoemd. Dergelijke patroonherkenning kan worden uitgevoerd met gevorderde statistische softwarepakketten. In dit werk werd gebruik gemaakt van SPSS. De lineaire combinatie wordt, zoals gezegd, zodanig gekozen dat zoveel mogelijk variantie wordt verklaard. De eerste hoofdcomponent verklaart dus de meeste variantie, gevolgd door een tweede, enzovoort. Bovendien zijn de hoofdcomponenten lineair onafhankelijk van elkaar. Wanneer de hoofdcomponenten werden bepaald, wordt gekeken uit welke oorspronkelijke variabelen ze zijn samengesteld. Dit kan worden gezien in de component score coefficient matrix of, grafisch, in de loading plot. Hierbij hoopt men dat die set variabelen een betekenis hebben.

Wanneer nu de twee belangrijkste hoofdcomponenten worden gebruikt als assen, kan men iedere simulatie een plaats geven in deze tweedimensionele ruimte en bovendien kunnen clusters worden geïdentificeerd. Wanneer beslist moet worden hoeveel componenten moeten worden in rekening gebracht, zonder dat er teveel informatie verloren gaat, kan men de toevlucht zoeken tot enkele criteria die vaak worden gehanteerd. In dit werk werd gebruik gemaakt van het Kaiser criterium, waarbij enkel hoofdcomponenten beschouwd worden met een eigenwaarde groter dan 1 (Kaiser, 1960).

Een screeplot geeft een overzicht van de eigenwaardes van de hoofdcomponenten. De dataset die werd gebruikt voor de PCA, werd toegevoegd als Bijlage 1 achteraan dit werk. Deze bevat de steady state resultaten van de concentraties van alle ammoniakale vormen in de vloeistoffase van alle uitgevoerde simulaties.

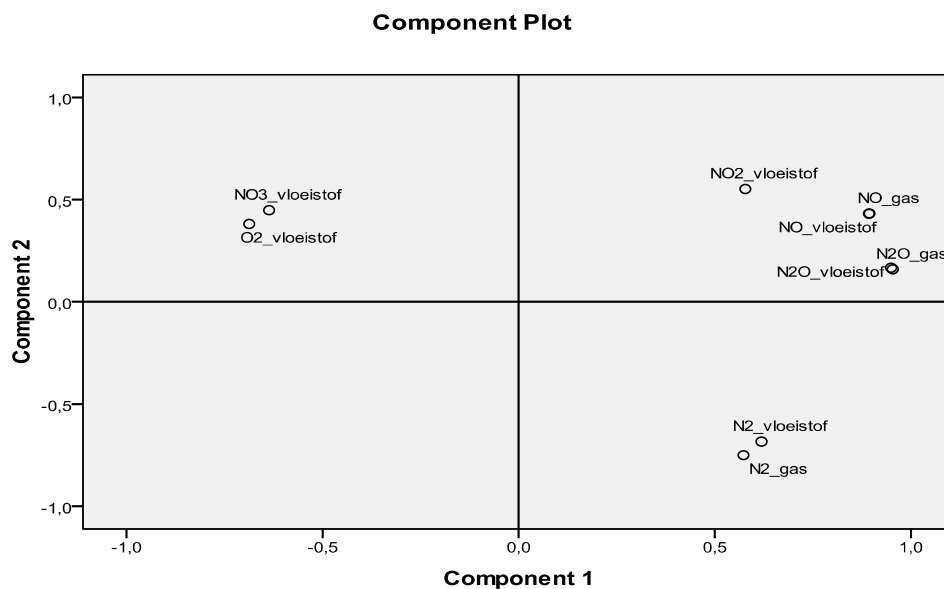
4.1. RESULTATEN

Onderstaande figuur geeft de scree plot weer. Volgens het Kaiser criterium worden er 2 hoofdcomponenten weerhouden.



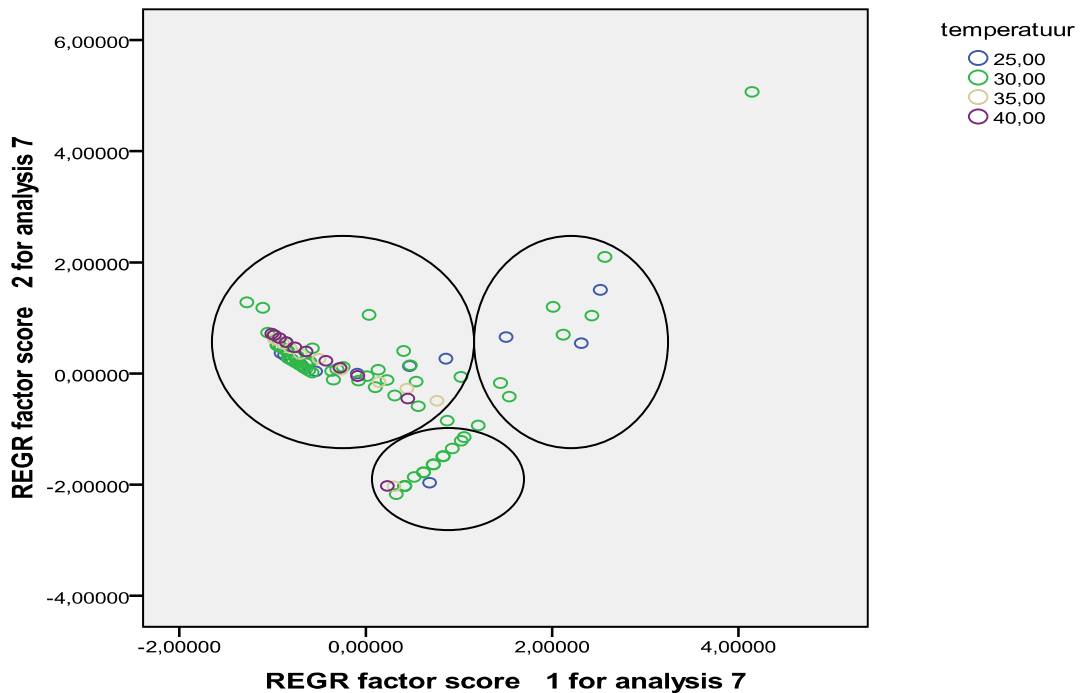
Figuur 35: Scree plot

Onderstaande figuur toont de component plot, een grafische voorstelling van de loadings van de hoofdcomponenten.



Figuur 36: Component plot

Onderstaande figuur toont de clustervorming op basis van de 2 hoofdcomponenten.



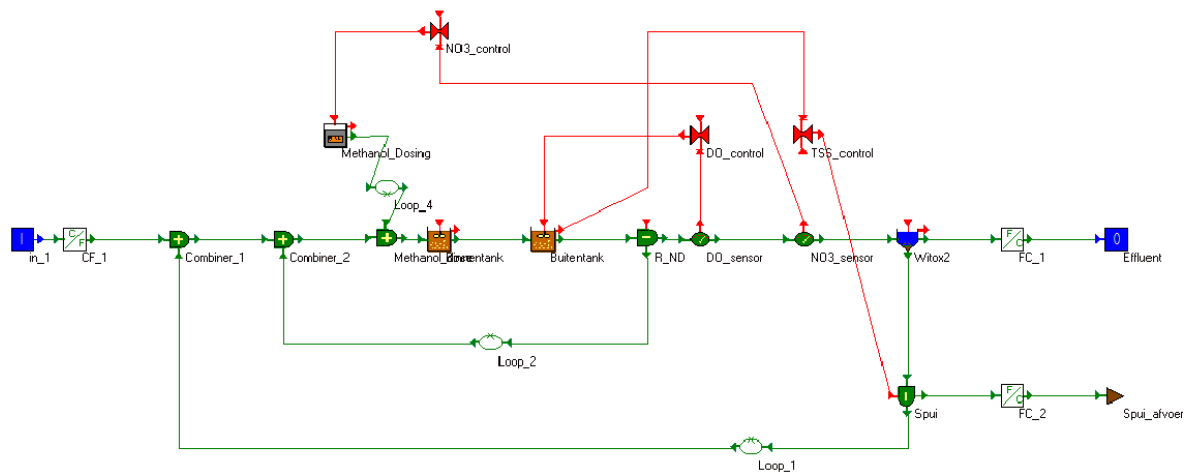
Figuur 37: Clustervorming

4.2. INTERPRETATIE VAN DE VERKREGEN RESULTATEN

Uit de PCA die werd uitgevoerd op alle gegevens van alle uitgevoerde simulaties, kan het volgende worden besloten: 3 clusters worden onderscheiden. Een eerste scoort hoog in nitraatgehalte en zuurstofgehalte. Inderdaad, beiden zijn gecorreleerd met elkaar. Indien een hoog zuurstofgehalte heerst in de vloeistof, zullen de NOB zich kunnen handhaven in de biofilm en daardoor ontstaat een verhoogde nitraatproductie. Een tweede groep is die met een hoge stikstofgasproductie. Deze groep bevat dus de resultaten die gewenst zijn. Een derde groep is die met verhoogde nitrietconcentratie in de vloeistof die gepaard gaat met NO -en lachgasproductie. Reeds meermaals werd aangetoond dat nitriet een zeer belangrijke factor is in de productie van lachgas. Dit komt hier terug naar voor.

5. IMPLEMENTATIE VAN NO EN N₂O PRODUCTIE IN WEST

De twee mogelijke scenario's die werden beschouwd voor lachgas en NO productie werden ook geïmplementeerd in een reeds bestaand model voor klassieke gecombineerde nitrificatie/denitrificatie voor stikstofverwijdering in WEST. Enkele verkennende steady state simulaties werden reeds uitgevoerd en gelijkaardige resultaten werden bekomen voor stikstofverwijdering en lachgasemissie. Onderstaande figuur toont de configuratie aan van het model dat werd uitgebreid.



Figuur 38: Configuratie in WEST

6. BESLUIT

Dit werk situeert zich in het onderzoek naar NO en N₂O-emissie bij autotrofe stikstofverwijdering in een korrelslibreactor. Simuleren van dergelijke processen biedt voordelen op vlak van tijdswinst en economische haalbaarheid ten opzichte van experimenteel werk. Tot heden is geen weet van een soortgelijke simulatiestudie bij autotrofe stikstofverwijdering in korrelslibreactoren. Twee mogelijke scenario's, geassocieerd met de vorming van NO en N₂O door autotrofe ammoniumoxiderende bacteriën, werden beschouwd in een simulatiestudie. De invloed van zuurstofconcentratie, korrelgrootte, reactortemperatuur en influentconcentratie ammonium werd nagegaan. Samenvattend kan worden gesteld dat de maximale emissie van lachgas grotendeels samenvalt met de regio waar alsook optimale anammoxconversie plaatsvindt. Er werd geen significant verschil opgemerkt tussen beide scenario's. Bij sommige simulaties werd een maximale lachgasproductie van 25% van de binnenkomende stikstof gevonden. Dit is veel hoger dan de, weliswaar, weinige experimentele data die momenteel beschikbaar is. Het model moet dus nog worden aangepast en gecalibreerd. Hoe dan ook, de kwalitatieve resultaten blijven hierbij wel overeind. De korrelgrootte moet groot genoeg zijn om optimale anammoxactiviteit niet te limiteren. Indien de korrel te groot is, wordt lachgasproductie wel in de hand gewerkt. Temperatuur blijkt ook een belangrijke invloed te hebben op broeikasgasproductie. Hoe hoger de temperatuur, hoe hoger de stikstofverwijderingsefficiëntie en hoe lager de lachgasemissie. Het overgrote deel van de NO en N₂O-emissie zijn aanwezig in de afgevoerde gassen en niet in het effluent, door de beperkte oplosbaarheid van beide gassen. Hierdoor kunnen ze ageren als broeikasgas.

In de toekomst wordt verwacht dat emissienormen voor lachgasemissie zullen worden opgelegd aan waterzuiveringsinstallaties. Dit model kan dan, eens gecalibreerd, ook haar toepassing vinden in de ontwikkeling van die emissienormen. Idealiter zou iedere afvalwaterzuiveringsinstallatie dan via dit model worden geëvalueerd op vlak van potentiële lachgasemissie en vervolgens een aantal lachgasemissiecredits worden toegekend. Dit zou in ieder geval al een meer waardevolle optie zijn dan de vooropgestelde emissiefactor van 0.5% van de inkomende stikstofbelading die wordt omgezet naar lachgas, vooropgesteld door het IPCC (2006).

Om het juiste scenario te identificeren wordt verwacht dat dynamische simulaties de uitkomst bieden. Dit is dan ook zeker een aspect dat verder kan worden uitgewerkt in de toekomst. Algemeen gezien, kan het gebruikte model toegepast worden voor niet alleen korrelslibreactoren en autotrofe stikstofverwijdering maar ook voor klassieke stikstofverwijdering. Een ander zeer interessante toepassing wordt gevonden in de Computational fluid dynamics (CFD). De hydrodynamica van de reactoren, denk maar aan het al dan niet perfect homogeen zijn van de reactorinhoud of transportdelays van in- en outputstromen, is een aspect dat ervoor zorgt dat simulaties niet altijd nauw aansluiten met de praktijk. Deze beperkingen zijn inherent aan de meeste gangbare simulatieprogramma's. Maar dit is niet zo bij CFD. Indien nu het ontwikkelde model wordt geïmplementeerd in CFD, dan zouden dit een nog getrouwer beeld opleveren van de werkelijkheid.

Literatuurlijst

- Anoniem (2007a). *Lozingen in de lucht 1990-2006*. Vlaamse Milieumaatschappij. Aalst.
- Anoniem (2007b). *Analysis of European Policy Instruments*. Final Report version 21. Wageningen.
- Anthonisen A., Loehr R., Prakasam T. & Srinath E. (1976). *Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid*. Journal of the WPCF, 48(5),835–852.
- Bani Shahabadi, M., Yeryshalmi, L. & Haghghat, F. (2009) *Impact of process design on greenhouse gas generation by wastewater treatment plants*. Wat. Res., 43,2679-2687.
- Brennan, B. & Withgott, J. (2005). *Essential Environment*. Pearson. San Francisco. pp 205-209.
- Beuckels B. (2010). *Modelgebaseerde studie van NO- en N2O-emissies bij biologische stikstofverwijdering*. Thesis. Faculteit Bio ingenieurswetenschappen. Ugent.
- De Pauw D. & Vanrolleghem P. (2006). *Practical aspects of sensitivity function approximation for dynamic models*. Math. Comp. Modell. of Dyn. Sys. 12
- Desloover J., De Clippeleir H., Boeckx P., Du Laing, G., Colsen J., Verstraete W. & Vlaeminck S.E. (2011). *Floc-based sequential partial nitrification and anammox at fullscale with contrasting N₂O emissions*. Wat. Res., 45, 2811-2821.
- Dochain D. & Vanrolleghem P. (2001). *Dynamical modelling and estimation in wastewater treatment processes*. IWA publishing, London. UK.
- Frijns, J., Roorda, J. & Mulder, M. (2008). *Op weg naar een klimaatneutrale waterketen*. H2O, 10, 36-37.
- ECN. (2008). <http://www.ecn.nl/news/newsletter-nl/archief-2008/mei-2008/cri-shell/>
- STOWA. 2010. Emissies van broeikasgassen van RWZI's.
- Garrido J., van Benthum W., van Loosdrecht M. & Heijnen J. (1997). *Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor*. Biotech and Bioeng, 53:168–178.
- Gevantman L. (2002). *Solubility of selected gases in water*. In: D.R. Lie, Editor, CRC handbook of chemistry and physics, CRC Press, Boca Raton.
- Gore, A. (2006). *An inconvenient truth*. New York: Rodale.
- Ganigue R., Lopez H., Balaguer M. & Colprim J. (2007). *Partial ammonium oxidation to nitrite of highammoniumcontent urban land fill leachates*, Wat. Res., 41, 3317–3326.
- Gut L., Plaza E. & Hultman B. (2007). *Assessment of a two-step partial nitrification/Anammox system with implementation of multivariate data analysis*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 86:26-34.

- Hao, X., Heijnen, J.J. & Van Loosdrecht, M.C.M. (2002), *Model-based evaluation of temperature and inflow variations on a partial nitrification-ANAMMOX biofilm process*. *Wat. Res.*, 36, 4839-4849.
- Hellinga C., van Loosdrecht M.C.M., en Heijnen J. (1999). *Model based design of a novel process for nitrogen removal from concentrated flows*. *Math. Comput. Model. Dyn Sys.* 5 pp 351-371.
- Intergovernmental Panel on Climate Change. 2001. *Climate Change 2001: The scientific basis*. Cambridge University Press: Cambridge.
- Jetten M., Strous M., van de Pas-Schoonen K., Schalk J., van Dongen L., van de Graaf A., Logemann S., Muyzer G., van Loosdrecht M. & Kuenen J. 1999. *The anaerobic oxidation of ammonium*. *FEMS Microbiol Rev.* 22:421-437
- Jiang T., Liu X., Kennedy M., Schippers J. & Vanrolleghem P. (2005). *Calibrating a side-stream membrane bioreactor using Activated Sludge Model No. 1*. *Wat. Sci. Tech.* 52:359-367.
- Jovancivec P., Zelenay P. & Scharifker B. (1987). *Electrochim. Acta* 32, 1553.
- Kaiser, H. F. (1960). *The application of electronic computers to factor analysis*. *Educational and Psychological Measurement*, 20, 141-151.
- Kampschreur, M.J., Picioreanu, C., Tan, N.C.G., Kleerebezem, R., Jetten, M.S.M. & van Loosdrecht M.C.M. (2007). *Unraveling the source of nitric oxide emission during nitrification*. *Wat Env Res*, 79 (13), 2499-2509.
- Kampschreur M. (2010). *Dynamics of nitric oxide and nitrous oxide emission during nitrogen conversion processes*. PhD thesis.
- Kampschreur M., van der Star W., Wielders H., Mulder J., Jetten M. & van Loosdrecht M. (2008). *Dynamics of nitric oxide and nitrous oxide emission during full-scale rejectwater treatment*. *Wat. Res.*, 42, 812-826.
- Keller, J. & Hartley, K. (2003). *Greenhouse gas production in wastewater treatment: process selection is the major factor*. *Wat Sc & Techn.*, 47, 43-48.
- Kuenen, J. G. & Robertson L. (1984). *Aerobic and anaerobic nitrification/denitrification processes*. 2nd Australian Conference on biological nutrient removal from wastewater, BNR 2, Albury, Australia.
- Lengeler, J. (2002). "Biology of the prokaryotes." Blackwell Science.
- Mampaey K.E., Beuckels B., Kampschreur M.J., Kleerebezem R., van Loosdrecht M.C.M. & Volcke E.I.P. (submitted). *Modelling nitrous and nitric oxide emissions by autotrophic ammonia-oxidizing bacteria*.
- Nebel, B. & Wright, R. (2000). *Environmental Science*. Prentice Hall: New Jersey.68-74, 508-512.
- Nielsen M., Bollmann A., Sliemers O., Jetten M., Schmid M., Strous M., Schmidt I., Larsen L., Nielsen L. & Revsbech N. (2005). *Kinetics, diffusional limitation and microscale distribution of chemistry and organisms in a CANONreactor*. *FEMS Microbiology Ecology* 51 (2):247-256.

Petzold, L. (1983). A description of DASSL: A differential algebraic system solver. *Scientific Computing*, pp. 65-68. IMACS. North-Holland, Amsterdam.

Prins G. 2011. <http://www.cdbeta.uu.nl/subw/modelleren/literatuur/ozonconsumenten.PDF>

Rosenthal A., Ramalingam K., Park H., Deur A., Beckmann K., Chandran K. & Fillos J. (2009). *Anammox studies using New York city centrate to correlate performance, population dynamics and impact of toxins*. in proceedings 82nd Water Environment Federation Conf. WEFTEC. Orlando.

Sliekers O., Derwort N., Campos-Gomez J., Strous M., Kuenen J., Jetten M. (2002). *Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in a single reactor*. *Wat. Res.*, 36: 2475–2482.

Sliekers O., Third K., Abma W., Kuenen J. & Jetten M. (2003). *CANON and Anammox in a gas-lift reactor*. *FEMS Microbiology Letters*, 218:339–344.

Strous M., Heijnen J., Kuenen J., & Jetten M. (1998). *The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 50. pp. 589-596.

Tamimi A., Rinker E. & Orville C. (1994). *Diffusion Coefficients for Hydrogen Sulfide, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide in Water over the Temperature Range 293-368 K*. *J. Chem. Eng. Data*, 1994, 39 (2), pp 330–332.

Tchobanoglous G. & Burton F. (1991). *Metcalf and Eddy Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse. Series in Water resources and Environmental Engineering*. McGraw- Hill.

Temminck H., (2007). *Achtergronden van lachgasemissie door rioolwaterzuiveringsinstallaties in Nederland*. Eindrapport Senternovemproject. Wageningen Universiteit.

van der Lans R. (2000). *Advanced course on environmental biotechnology. Chapter 21: Gas-liquid interphase transport*. Syllabus. Biotechnological sciences Delft, Leiden.

van Dongen U., Jetten M., van Loosdrecht M. (2001). *The SHARON®-Anammox® process for treatment of ammonium rich wastewater*. *Wat Sci & Techn.*, 44 (1): 153–160.

Vandecasteele, C. & Block, C. (2006) *Milieuproblemen en –technologie*. Lannoo: Leuven. 7-10, 192-195.

Van Hulle S.V.H., Volcke, E.I.P., Teruel J., Donckels B., van Loosdrecht M.C.M., & Vanrolleghem P.A. (2007). *Influence of temperature and pH on the kinetics of the Sharon nitrification process*. *Journal of Chemical Technol Biotechnol.* 82:471-480.

Van Rensbergen, J. & Debruyne, W. (1992). *De antropogene emissies van broeikasgassen in België*. VITO. Mol.

Vlaeminck S., Terada A., Smets B., De Clippeleir H., Schaubroeck T., Bolca S., Demeestere L., Mast J., Boon N., Carballa M. & Verstraete W. (2010). *Aggregate Size and Architecture Determine Microbial Activity Balance for One-Stage Partial Nitrification and Anammox*. *Applied and Environmental Microbiology*, p. 900-909, Vol. 76, No. 3.

Volcke E.I.P. (2006). *Modelling, analysis and control of partial nitrification in a SHARON reactor*. PhD thesis, Ghent University, Belgium, pp. 300.

Volcke E.I.P., Picioreanu C., De Baets B. & van Loosdrecht M.C.M. (2010). *Effect of granule size on autotrophic nitrogen removal in a granular sludge reactor*. *Environ. Technol.*, 31(11), 1271-1280.

U. Wiesmann. (1994). *Biological nitrogen removal from wastewater*. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 51:113–154.

Yu R., Kampschreur M.J., van Loosdrecht M.C.M. & Chandran K. (2010). *Mechanisms and specific directionality of autotrophic nitrous oxide and nitric oxide generation during transient anoxia*. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 1.

Bijlage 1: dataset PCA

COOC_a0000	korrelgrootte	temperatuur	N2_gas	N2O_gas	NO_gas	O2_vloeistof	N2_vloeistof	N2O_vloeistof	NH_vloeistof	NO_vloeistof	NO2_vloeistof	NO3_vloeistof
100	0,75	30	899,54	0,43	0,1	0,39	14,62	0,34	0,23	0,03	0,24	83,04
100	0,75	30	899,02	0,08	0,02	2,8	14,51	0,06	0,16	0,01	0,07	97,03
100	0,75	30	899,15	0,06	0,02	3,74	14,54	0,05	0,16	0,01	0,06	97,21
100	0,75	30	899,25	0,05	0,02	4,45	14,56	0,04	0,15	0,01	0,06	97,29
100	0,75	30	899,34	0,04	0,02	5	14,57	0,03	0,15	0	0,06	97,34
100	0,75	30	899,4	0,04	0,02	5,45	14,59	0,03	0,15	0	0,06	97,37
100	0,75	30	899,5	0,03	0,02	6,12	14,61	0,02	0,15	0	0,06	97,41
100	0,75	30	899,62	0,02	0,01	6,96	14,63	0,02	0,15	0	0,06	97,45
100	0,75	30	899,75	0,01	0,01	7,8	14,66	0,01	0,15	0	0,06	97,48
100	0,75	30	899,85	0	0,01	8,48	14,68	0	0,15	0	0,06	97,5
100	0,75	30	899,92	0	0,01	8,99	14,7	0	0,15	0	0,06	97,52
100	0,75	30	899,96	0	0	9,25	14,71	0	0,15	0	0,06	97,52
300	0,75	30	919,78	0,8	0,14	0,13	18,84	0,64	64,16	0,04	0,32	14,44
300	0,75	30	911,22	4,42	1,36	0,25	17,06	3,57	0,83	0,35	3,68	26,14
300	0,75	30	907,91	3,64	1,07	0,32	16,36	2,94	0,71	0,27	2,79	61,38
300	0,75	30	905,92	2,59	0,68	0,39	15,95	2,09	0,68	0,17	1,7	99,23
300	0,75	30	904,21	1,91	0,48	0,47	15,59	1,55	0,62	0,12	1,18	134,29
300	0,75	30	902,79	1,47	0,36	0,56	15,3	1,19	0,56	0,09	0,88	167,19
300	0,75	30	900,8	0,82	0,19	0,81	14,88	0,66	0,47	0,05	0,49	227,25
300	0,75	30	899,65	0,21	0,06	2,1	14,64	0,17	0,38	0,01	0,18	283,64
300	0,75	30	899,75	0,11	0,04	4,53	14,66	0,09	0,37	0,01	0,14	286,56
300	0,75	30	899,85	0,05	0,03	6,51	14,68	0,04	0,36	0,01	0,14	287,17
300	0,75	30	899,92	0,02	0,02	8,01	14,7	0,02	0,36	0,01	0,13	287,42
300	0,75	30	899,96	0,01	0,01	8,76	14,71	0,01	0,36	0	0,13	287,5
500	0,75	30	919,79	0,79	0,14	0,12	18,84	0,64	264,11	0,04	0,32	14,45
500	0,75	30	918,98	1,58	0,3	0,18	18,68	1,28	154,12	0,08	0,69	20,57
500	0,75	30	918,46	1,99	0,39	0,2	18,57	1,61	100,63	0,1	0,92	23,28
500	0,75	30	917,9	2,39	0,49	0,23	18,45	1,93	48,19	0,12	1,16	25,74
500	0,75	30	916,52	3,16	0,73	0,29	18,16	2,56	3,53	0,18	1,78	26,67
500	0,75	30	909,48	6,18	2,76	0,31	16,69	4,99	1,29	0,7	10,76	17,23
500	0,75	30	904,24	6,13	3,37	0,46	15,6	4,95	0,66	0,86	18,53	56,97
500	0,75	30	902,83	2,7	0,79	0,76	15,31	2,18	0,8	0,2	2,09	229,68
500	0,75	30	899,9	0,65	0,17	1,66	14,69	0,52	0,65	0,04	0,47	435,37
500	0,75	30	899,85	0,17	0,06	4,6	14,69	0,13	0,59	0,02	0,24	468,77
500	0,75	30	899,93	0,06	0,04	7,04	14,7	0,05	0,58	0,01	0,22	470,63
500	0,75	30	899,96	0,02	0,03	8,27	14,71	0,02	0,58	0,01	0,22	471,08
1000	0,75	30	919,79	0,79	0,14	0,12	18,84	0,64	764,13	0,04	0,32	14,45
1000	0,75	30	918,99	1,58	0,3	0,18	18,68	1,28	654,12	0,08	0,69	20,59
1000	0,75	30	918,47	1,98	0,39	0,2	18,57	1,6	600,57	0,1	0,91	23,3
1000	0,75	30	917,94	2,36	0,49	0,23	18,46	1,91	547,91	0,12	1,15	25,81
1000	0,75	30	917,41	2,73	0,59	0,25	18,35	2,2	496,05	0,15	1,4	28,13
1000	0,75	30	916,89	3,06	0,69	0,27	18,24	2,47	444,94	0,17	1,67	30,3
1000	0,75	30	915,91	3,65	0,9	0,31	18,04	2,95	344,81	0,23	2,25	34,2
1000	0,75	30	914,14	4,59	1,33	0,39	17,67	3,71	152,41	0,34	3,62	40,47
1000	0,75	30	903,18	6,75	4,7	0,7	15,38	5,46	1,15	1,19	104,11	15,64
1000	0,75	30	901,03	2,46	0,81	1,86	14,94	1,99	1,2	0,21	2,42	550,19
1000	0,75	30	899,93	0,35	0,14	4,75	14,71	0,28	1,19	0,03	0,54	887,28
1000	0,75	30	899,96	0,13	0,09	7,11	14,71	0,1	1,18	0,02	0,48	899,01
300	0,5	30	920,51	0,4	0,07	0,09	18,99	0,32	61,9	0,02	0,16	14,63
300	0,5	30	912,91	2,89	0,7	0,19	17,41	2,34	0,86	0,18	1,67	36,49
300	0,5	30	909,24	2,35	0,56	0,23	16,64	1,9	0,72	0,14	1,34	71,65
300	0,5	30	906,53	1,9	0,45	0,28	16,08	1,54	0,61	0,11	1,07	106,5
300	0,5	30	904,47	1,52	0,36	0,34	15,65	1,23	0,52	0,09	0,85	140,72
300	0,5	30	902,9	1,19	0,28	0,41	15,32	0,96	0,44	0,07	0,67	173,98
300	0,5	30	900,71	0,65	0,15	0,6	14,86	0,52	0,36	0,04	0,37	236,67
300	0,5	30	899,65	0,16	0,04	2,03	14,64	0,13	0,27	0,01	0,12	287,07
300	0,5	30	899,76	0,08	0,03	4,49	14,66	0,06	0,26	0,01	0,1	289,24
300	0,5	30	899,85	0,04	0,02	6,49	14,68	0,03	0,26	0,01	0,1	289,73
300	0,5	30	899,93	0,01	0,02	7,99	14,7	0,01	0,26	0	0,1	289,93

300	0,5	30	899,96	0,01	0,01	8,75	14,71	0	0,26	0	0,09	290
300	1	30	918,99	1,22	0,23	0,17	18,68	0,99	66,73	0,06	0,52	14,04
300	1	30	909,48	5,71	2,33	0,3	16,69	4,61	0,86	0,59	7,94	13,37
300	1	30	905,46	5,51	2,47	0,4	15,85	4,45	0,61	0,63	9,22	39,55
300	1	30										
300	1	30	903,63	2,63	0,74	0,61	15,47	2,12	0,68	0,19	1,91	124,57
300	1	30	902,62	1,83	0,47	0,72	15,26	1,48	0,66	0,12	1,2	159
300	1	30	900,86	1,01	0,25	1	14,89	0,82	0,58	0,06	0,65	217,52
300	1	30	899,65	0,28	0,08	2,18	14,64	0,23	0,5	0,02	0,24	279,72
300	1	30	899,75	0,13	0,05	4,57	14,66	0,11	0,48	0,01	0,19	283,83
300	1	30	899,85	0,07	0,04	6,54	14,68	0,05	0,47	0,01	0,18	284,61
300	1	30	899,92	0,03	0,03	8,02	14,7	0,02	0,47	0,01	0,17	284,91
300	1	30	899,96	0,01	0,02	8,76	14,71	0,01	0,47	0	0,17	285,01
300	0,75	25	918,19	1,5	0,27	0,18	19,69	1,37	70,66	0,07	0,59	13,34
300	0,75	25	909,53	5,78	2,31	0,32	17,74	5,27	1,22	0,63	7,48	10,6
300	0,75	25	904,89	5,94	2,93	0,42	16,69	5,42	0,75	0,8	12,59	28,95
300	0,75	25	903,92	4,54	1,68	0,52	16,47	4,14	0,8	0,46	4,9	75,04
300	0,75	25	903,01	3,33	1,01	0,63	16,27	3,04	0,83	0,28	2,58	114,51
300	0,75	25	902,07	2,51	0,69	0,76	16,05	2,29	0,8	0,19	1,68	148,69
300	0,75	25	900,78	1,23	0,3	1,05	15,76	1,13	0,78	0,08	0,69	211,37
300	0,75	25	899,65	0,28	0,07	2,21	15,51	0,26	0,65	0,02	0,19	279,97
300	0,75	25	899,74	0,12	0,04	4,8	15,53	0,11	0,61	0,01	0,14	285,77
300	0,75	25	899,84	0,06	0,03	6,95	15,55	0,05	0,6	0,01	0,13	286,6
300	0,75	25	899,92	0,02	0,02	8,57	15,57	0,02	0,6	0,01	0,13	286,91
300	0,75	25	899,96	0,01	0,01	9,38	15,58	0,01	0,6	0	0,13	287,01
300	0,75	35	922,06	0,51	0,09	0,1	18,03	0,36	44,88	0,02	0,21	16,02
300	0,75	35	911,75	3,03	0,79	0,22	16,15	2,16	0,54	0,18	1,92	51,26
300	0,75	35	908,16	2,41	0,62	0,28	15,5	1,72	0,47	0,14	1,5	88,86
300	0,75	35	905,67	1,77	0,44	0,34	15,04	1,26	0,42	0,1	1,06	126,78
300	0,75	35	903,75	1,29	0,31	0,41	14,69	0,92	0,38	0,07	0,76	163,43
300	0,75	35	902,21	0,95	0,23	0,5	14,41	0,68	0,34	0,05	0,57	198,18
300	0,75	35	900,02	0,54	0,13	0,73	14,01	0,38	0,29	0,03	0,35	260,71
300	0,75	35	899,66	0,17	0,05	2,45	13,95	0,12	0,24	0,01	0,16	285,76
300	0,75	35	899,76	0,09	0,04	4,59	13,97	0,07	0,23	0,01	0,14	287,21
300	0,75	35	899,86	0,04	0,03	6,33	13,98	0,03	0,23	0,01	0,14	287,64
300	0,75	35	899,93	0,02	0,02	7,63	14	0,01	0,23	0	0,13	287,82
300	0,75	35	899,96	0,01	0,01	8,29	14	0	0,23	0	0,13	287,89
300	0,75	40	924,03	0,33	0,06	0,08	17,35	0,21	27,24	0,01	0,14	17,38
300	0,75	40	911,38	2,4	0,6	0,19	15,3	1,53	0,34	0,12	1,46	70,2
300	0,75	40										
300	0,75	40	905,04	1,34	0,33	0,29	14,27	0,85	0,27	0,07	0,81	150,54
300	0,75	40	902,99	0,98	0,24	0,36	13,94	0,62	0,24	0,05	0,6	189,08
300	0,75	40	901,41	0,7	0,17	0,44	13,68	0,45	0,22	0,03	0,44	225,7
300	0,75	40	899,6	0,32	0,08	0,86	13,39	0,2	0,18	0,02	0,23	281,36
300	0,75	40	899,67	0,15	0,05	2,7	13,4	0,09	0,16	0,01	0,15	286,85
300	0,75	40	899,77	0,08	0,04	4,62	13,42	0,05	0,16	0,01	0,14	287,76
300	0,75	40	899,86	0,04	0,03	6,16	13,43	0,02	0,15	0,01	0,14	288,08
300	0,75	40	899,93	0,01	0,02	7,32	13,44	0,01	0,15	0	0,13	288,22
300	0,75	40	899,97	0	0,01	7,91	13,45	0	0,15	0	0,13	288,28