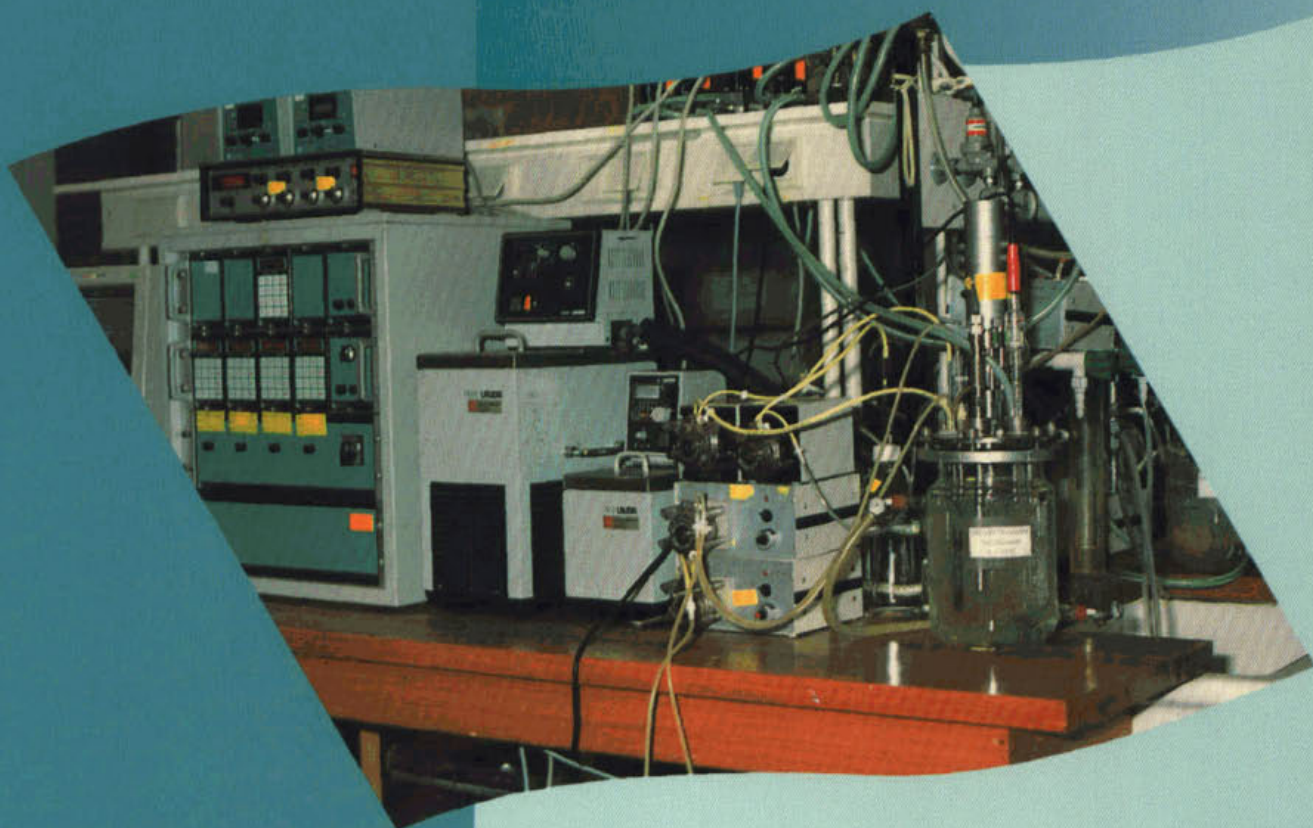


Stikstofverwijdering bij lage BZV/N-verhouding

*Stikstofeliminatie via nitriet
in de hoofdstroom van actiefslibprocessen*



Stikstofverwijdering bij lage BZV/N-verhouding

*Stikstofeliminatie via nitriet
in de hoofdstroom van actiefslibprocessen*

97 34

Arthur van Schendelstraat 816
Postbus 8090, 3503 RB Utrecht
Telefoon 030 232 11 99
Fax 030 232 17 66

Publicaties en het publicatie-
overzicht van de STOWA kunt u
uitsluitend bestellen bij:

Hageman Verpakkers BV
Postbus 281

2700 AC Zoetermeer
tel. 079 - 361 11 88
fax 079 - 361 39 27

o.v.v. ISBN- of bestelnummer en
een duidelijk afleveradres.

ISBN 90.5773.003.0

Inhoudsopgave

	Ten geleide	
	Samenvatting	1
1	Inleiding.....	3
2	Doelstelling en aanpak.....	7
3	Het verwijderen van nitriet door denitrificerende bacteriën	9
3.1	Inleiding.....	9
3.2	Materialen en Methoden	11
3.2.1	Uitvoering van de activiteitsmetingen	11
3.2.2	Modellering.....	13
3.3	Resultaten en discussie	18
3.3.1	Resultaten van de activiteitsmetingen	18
3.3.2	Resultaten van de modeleringsberekeningen.....	22
3.4	Bespreking van de resultaten	27
4	Het toevoeren van ammoniumoxideerders aan actief slib gecombineerd met een korte aërobe slijbleeftijd.....	29
4.1	Inleiding.....	29
4.2	Materialen en Methoden	31
4.2.1	Uitvoering van de laboratoriumproeven	31
4.2.2	Berekeningsmethode.....	33
4.3	Resultaten en discussie	34
4.3.1	Resultaten van de laboratoriumproeven	34
4.3.2	Resultaten van de berekeningen	39
4.4	Bespreking van de resultaten	41
5	Evaluatie en conclusies.....	43
	Literatuur	45
	Symbolen.....	47
	Afkortingen.....	49

Ten geleide

Na omzetting van organische en anorganische stikstof door micro-organismen naar ammonium, is nitrificatie en denitrificatie *de* klassieke route voor stikstofverwijdering. De nitrificatie - de oxydatie van ammonium naar nitraat - is een uniek biochemisch proces, waarvoor naar verwachting geen alternatieven zullen zijn.

Anders ligt dit voor de denitrificatie, waarvoor bij de klassieke route een koolstofbron als elektronen-donor nodig is. In theorie is een BZV/N-verhouding van 2 in de aanvoer van de beluchtingstank voldoende voor een volledige denitrificatie, hoewel de praktijk veiligheidshalve een verhouding van 3 à 4 aanhoudt.

Door verschillende oorzaken kan in een zuiveringsproces de BZV/N-verhouding te laag zijn, zodat voor een goede stikstofverwijdering extra koolstofbron gedoseerd moet worden, een kostenverhogende factor, mede door de toenemende slibproductie.

In het thans voorliggende rapport is de haalbaarheid van twee alternatieve routes voor de koolstof-denitrificatie onderzocht. De eerste route betreft het verwijderen van nitriet door denitrificerende bacteriën, dit door snelle afwisseling van aërobe en anoxische condities, of door het relatief laag houden van de opgeloste-zuurstofconcentratie. Bij de andere route gaat het om het toevoeren van ammonium-oxideerders in combinatie met een relatief korte aërobe slibleeftijd.

Het onderzoek werd door het bestuur van de STOWA ondergebracht bij de Technische Universiteit Delft, Kluyverlaboratorium voor Biotechnologie (projectteam bestaande uit dr.ir. M.C.M. van Loosdrecht en ir. H. van Veldhuizen). Het project werd namens de STOWA begeleid door een commissie bestaande uit ir. C. Kerstens (voorzitter), ir. M.M.A. Bentvelsen, ir. B.A. Bult, mw. dr. M.M.A. Ferdinandy, dr.ir. A. Klapwijk, ing. A.A.J.C. Schellen, ir. P.C. Stamperius en ir. A. Mulder (technisch secretaris).

Utrecht, september 1997

De directeur van de STOWA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

Samenvatting

Vanwege de verscherpte effluenteisen voor stikstof in 1998 zal een aantal rioolwaterzuiveringsinrichtingen in Nederland een tekort aan BZV ten behoeve van de denitrificatie ondervinden. Een methode om van dit tekort aan BZV geen hinder te ondervinden is gebruik te maken van de nitrietroute in de hoofdstroom van actiefslibprocessen. Dit levert een besparing van 40% op het verbruik van BZV ten behoeve van de denitrificatie.

Voor het verkrijgen van de nitrietroute in de hoofdstroom van actiefslibprocessen heeft het opleggen van stressfactoren, zoals pH of specifiek remmende stoffen, geen blijvend effect vanwege adaptatie. Methoden voor het verkrijgen van de nitrietroute waarbij geen adaptatie optreedt zijn de volgende:

- het verwijderen van nitriet door denitrificerende bacteriën en
- het toevoeren van ammoniumoxideerders in combinatie met een relatief korte aërobe slibleeftijd.

Het verwijderen van nitriet door denitrificerende bacteriën is gebaseerd op het laag houden van de nitrietconcentratie door een efficiënte denitrificatie op basis van nitriet. Dit kan door snelle afwisseling van aërobe en anoxische condities of door het relatief laag houden van de opgeloste-zuurstofconcentratie. De haalbaarheid van het realiseren van de nitrietroute door het toepassen van een lage opgeloste-zuurstofconcentratie wordt in dit rapport besproken.

Bij een lage opgeloste-zuurstofconcentratie ontstaan er zuurstofarme zones in het centrum van actiefslibvlokken. Daardoor kan er zowel nitrificatie als denitrificatie in de vlokken optreden. Als gevolg hiervan kan het gevormde nitriet direct worden gedenitrificeerd, zodat de nitrietroute ontstaat. Metingen in een dergelijke zone met een lage opgeloste-zuurstofconcentratie in rwzi Holten hebben aangetoond dat nitrificatie en denitrificatie simultaan optreden. Bovendien hebben metingen aan actief slib aangetoond dat diffusielimitatie voor zuurstof en dus zuurstofuitputting optreedt in actiefslibvlokken, waardoor simultane nitrificatie en denitrificatie kan optreden. De maximale omzettingssnelheden van nitriet door nitrificeerders en denitrificeerders zijn ongeveer gelijk, waardoor de lokale condities bepalen waarin nitriet wordt omgezet.

Uit modelstudies blijkt dat bij lage zuurstofconcentraties zuurstofuitputting optreedt in actiefslibvlokken, terwijl nitriet en nitraat geen diffusielimitatie ondervinden. Bij deze condities kan hierdoor de nitrietroute plaatsvinden tijdens simultane nitrificatie/denitrificatie. De optimale opgeloste-zuurstofconcentratie voor het simultaan bedrijven van de nitrificatie en de denitrificatie in actief slib is ongeveer 0,2 mg/l. Onder deze condities zal ongeveer 90% van de stikstofverwijdering plaatsvinden via nitriet.

Bij het toevoeren van ammoniumoxideerders in combinatie met een relatief korte aërobe slibleeftijd spoelen nitrietoxideerders uit als gevolg van de korte aërobe slibleeftijd; de ammoniumoxideerders kunnen zich handhaven omdat ze continu toegevoerd worden. De mate van ammoniumconversie wordt hierbij bepaald door de

aërobe slibleeftijd en door de hoeveelheid ammoniumoxideerders die wordt toegevoerd. De ammoniumoxideerders die worden toegevoerd zijn afkomstig van een SHARON reactor, waarin het warme, ammoniumrijke water uit de slibgisting wordt behandeld. Deze methode kan uiteraard alleen toegepast worden als er een SHARON reactor op de rwzi aanwezig is. Om de haalbaarheid van deze methode vast te stellen dienden twee vragen te worden beantwoord:

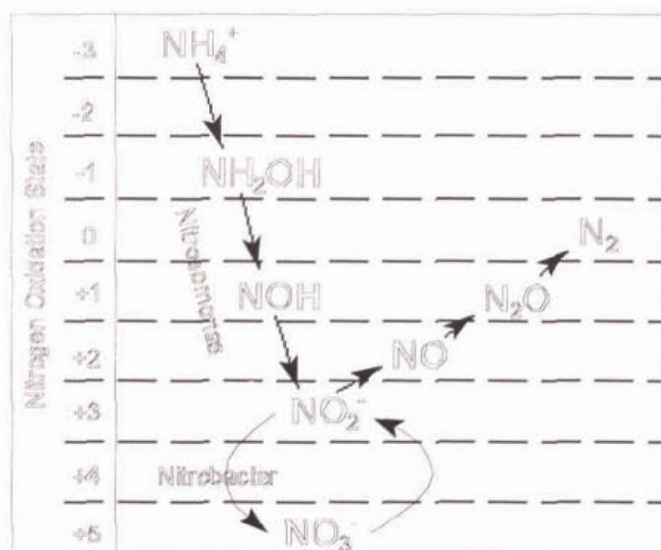
- zijn de ammoniumoxideerders, gekweekt in de SHARON reactor, in staat zich te handhaven in actief slib;
- hoe groot is de vereiste aërobe slibleeftijd en hoeveel ammoniumoxideerders moeten worden toegevoerd om voldoende nitrificatie te realiseren.

De eerste vraag werd beantwoord via een laboratoriumexperiment. Ammoniumoxiderende organismen (*Nitrosomonas sp.*), in suspensie gekweekt in een 2-liter reactor bij 35°C, werden op het laboratorium continu ingevoerd in een 2-liter actiefslibreactor met een temperatuur van 15°C en een slibleeftijd van 4 dagen. Deze continue inoculatie leidde in de actiefslibreactor tot een waarneembare toename van de ammoniumomzetting. Uit activiteitsmetingen bleek dat de activiteit in de reactor lager was dan verwacht op grond van de invoer van ammoniumoxideerders. Deze verlaagde activiteit bleek niet het gevolg te zijn van slechte retentie van de organismen in het slib of van zuurstoflimitatie in de actiefslibvlokken, maar van het grazen van protozoa, die ammoniumoxideerders consumeerden.

De tweede vraag werd beantwoord door middel van modelstudies. Om door middel van het toevoeren van ammoniumoxideerders in combinatie met korte aërobe slibleeftijden de nitrietroute te verkrijgen in actief slib moet de aërobe slibleeftijd lager zijn dan de kritische aërobe slibleeftijd voor nitrietoxideerders, bij 15°C ongeveer 1,3 dagen. Om voldoende ammoniumoxideerders te kweken dient de minimale hoeveelheid ammonium die daarvoor in de SHARON reactor ingevoerd wordt groter te zijn dan het te nitrificeren ammoniumgehalte in de actiefslibinrichting. Dit is alleen mogelijk als er extra ammonium van buiten de rwzi in de nitrificatiereactor wordt ingevoerd.

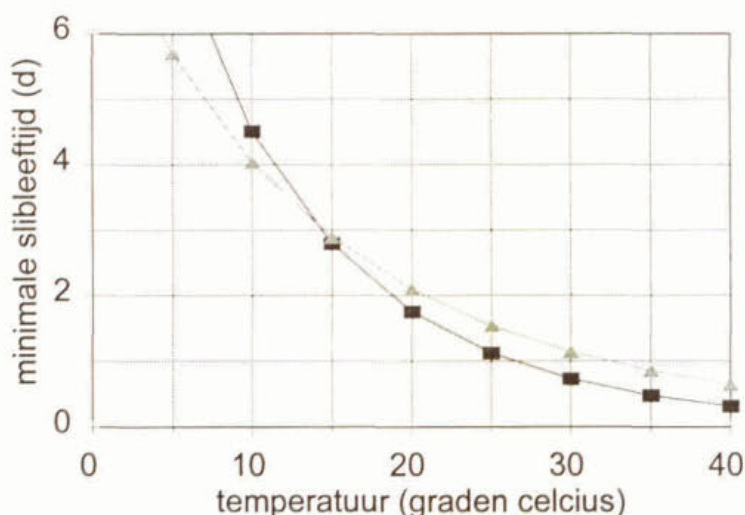
1 Inleiding

In 1998 zullen de effluenteisen van rioolwaterzuiveringsinrichtingen in Nederland met betrekking tot stikstofverwijdering verscherpt worden tot een maximum van 10 mg N_{tot}/l voor rwzi's met een ontwerpcapaciteit > 20,000 v.e. Om aan deze eis te kunnen voldoen zal een aantal rwzi's een tekort aan organisch koolstof (BZV) hebben voor de benodigde denitrificatie als gevolg van een te lage BZV/N-verhouding. De BZV/N-verhouding kan verbeterd worden door het toevoegen van BZV in de vorm van bijvoorbeeld methanol of door het verkleinen van de stikstofvracht in het influent. Een andere methode is het verlagen van de BZV-consumptie voor de biologische stikstofverwijdering. Door het gebruik van het ANAMMOX proces is in het geheel geen koolstof nodig voor het biologisch verwijderen van stikstof (STOWA, 1996b). Dit proces is echter nog onvoldoende ontwikkeld voor toepassing, maar kan in de toekomst van belang zijn voor een efficiënte stikstofverwijdering. De BZV-behoefte voor stikstofverwijdering kan echter ook verminderd worden door gebruik te maken van de zogenaamde nitrietroute. Om de haalbaarheid van een aantal methoden te onderzoeken heeft de STOWA een drietal haalbaarheidsonderzoeken laten uitvoeren binnen het project "Stikstofverwijdering bij lage BZV/N". Het onderhavige rapport is een weergave van het project dat de mogelijkheid van stikstofverwijdering via de nitrietroute in de hoofdstroom van een actiefslibproces onderzoekt. Bij de nitrietroute wordt ammonium geoxideerd tot nitriet, dat vervolgens tot stikstofgas wordt gereduceerd. Het voordeel hiervan is een theoretische besparing van 25% zuurstof voor de nitrificatie en 40% BZV voor de denitrificatie. Dit staat geïllustreerd in figuur 1. Omzetting van nitriet in stikstofgas kost 3 reductie-equivalenten in plaats van 5 voor de omzetting van nitraat in stikstofgas.



Figuur 1 Nitrificatie en denitrificatie als functie van de oxidatietoestanden

De praktische haalbaarheid van dit voordeel is al aangetoond in eerdere STOWA onderzoeken met behulp van de SHARON reactor (STOWA, 1996a) en de membraan-bioreactor (STOWA, 1995) voor behandeling van warme, stikstofrijke retourstromen uit slibgistingsinstallaties. Het principe van deze processen is echter niet direct toepasbaar in de hoofdstroom van actiefslibprocessen omdat daar andere condities gelden. In de eerste plaats is de ammoniumconcentratie veel lager (50 - 100 mg N/l). In de tweede plaats is de temperatuur lager zodat de verhoudingen tussen de maximale reaktiesnelheden van ammoniumoxideerders en nitrietoxideerders anders ligt (zie figuur 2). Bij hoge temperatuur is de omzetting van ammonium in nitriet door *Nitrosomonas sp.* sneller dan de omzetting van nitriet in nitraat door *Nitrobacter sp.* Door het instellen van een aërobe slibleeftijd waarbij de nitrietoxideerders net uitspoelen is het mogelijk de nitrietroute te verkrijgen.



Figuur 2 De minimaal benodigde aërobe slibleeftijd als functie van de temperatuur voor de ammoniumoxideerders (■) en de nitrietoxideerders (▲)

In de hoofdstroom van een actiefslibproces is dit echter niet mogelijk omdat de temperatuur lager is, waardoor de verhouding van de snelheden anders komt te liggen, zoals te zien in figuur 2.

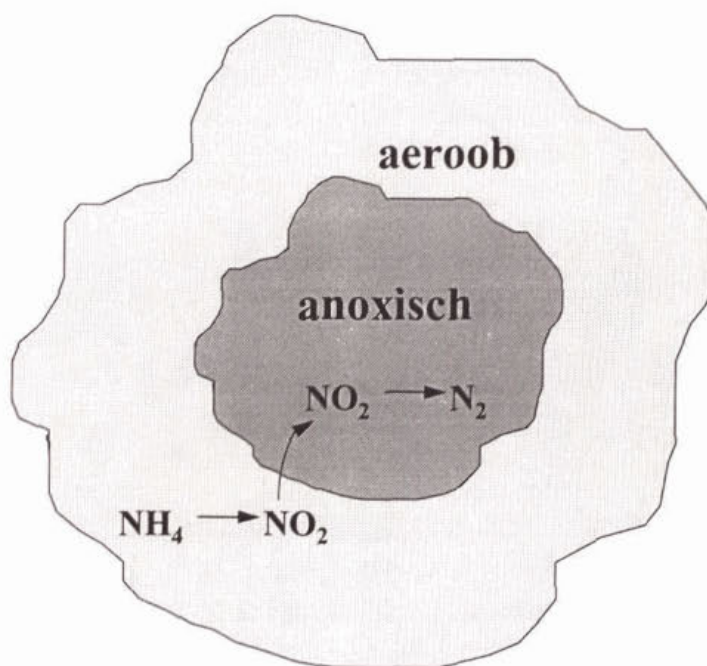
Uitgaande van de bestaande kennis zijn er nog twee reële opties voor het verkrijgen van de nitrietroute in de hoofdstroom van actiefslibprocessen:

1. Het continu verwijderen van nitriet door denitrificeerders.
2. Het toevoeren van ammoniumoxideerders gecombineerd met een relatief korte aërobe slibleeftijd.

Ad 1. Zoals al aangegeven in een eerder verschenen STOWA rapport (STOWA 1995) levert het op opleggen van stressfactoren, zoals pH en selectief remmende stoffen slechts tijdelijk gewin op, omdat er na enige tijd adaptatie

optreedt. Indien nitriet continu uit het systeem verwijderd kan worden, zou handhaving van de nitrietroute gegarandeerd zijn. Verwijdering van nitriet door denitrificerende bacteriën is in dit geval de meest voor de hand liggende methode (STOWA, 1995). Dit kan geschieden door snelle afwisseling van aërobe en anoxische condities, zoals is aangetoond door van Benthum et al. (1997). Met afwisselend een half uur beluchten en niet beluchten werd gedurende een maand de nitrietroute gehandhaafd in een airliftsysteem met biofilms. Verwijdering van nitriet door denitrificerende bacteriën kan ook door het relatief laag houden van de opgeloste-zuurstofconcentratie (DO). Hierdoor ontstaat er een anoxische zone in het binnenste van actiefslibvlokken, zoals geïllustreerd in figuur 3.

Voor het stimuleren van de nitrietroute kan het best gedacht worden in termen van substraatcompetitie tussen nitrietoxideerders en nitrietreducerders. Dit betekent dat de competitie wordt bepaald door de omzettingssnelheden van beide organismen. Bij afnemende opgeloste-zuurstofconcentratie zal een groter deel van de vlok anoxisch zijn hetgeen leidt tot een geringere nitrificatie en een hogere denitrificatie. Bij een bepaalde DO zal er sprake zijn van een juiste balans tussen beide conversies en een optimale stikstofverwijdering optreden.



Figuur 3 Schematische weergave van de situatie in een actiefslibvlok bij een lage opgeloste-zuurstofconcentratie

- Ad 2. Zoals hiervoor al is genoemd kan door middel van het SHARON proces op eenvoudige wijze ammonium afkomstig van retourstromen van slibgistinginstallaties worden verwijderd via de nitrietroute. Het effluent van dit proces wordt daarna geloosd op de hoofdzuivering. Hiermee worden grote hoeveelheden ammoniumoxideerders aan het slib toegevoerd. Indien deze

actief blijven in de zuivering kan bij een relatief korte aërobe sibleeftijd nitrificatie tot nitriet worden verkregen. In dat geval is het mogelijk om de aërobe sibleeftijd zo in te stellen dat wel ammoniumoxidatie optreedt, maar geen nitrietoxidatie.

2 Doelstelling en aanpak

Dit onderzoek maakt deel uit van het project van de STOWA waarin wordt gezocht naar methoden om het tekort aan BZV voor een vergaande stikstofverwijdering op te heffen. Een mogelijkheid hiervoor is het realiseren van de nitrietroute in de hoofdstroom van actiefslibprocessen, waardoor er theoretisch een maximale besparing van 40% op het verbruik van BZV voor denitrificatie mogelijk is. Voor het verkrijgen van de nitrietroute in de hoofdstroom van actiefslibprocessen bestaan twee reële opties, namelijk:

- Het continu verwijderen van nitriet door denitrificerende bacteriën
- Het toevoeren van ammoniumoxideerders gecombineerd met een relatief lage slibleeftijd.

Dit onderzoek heeft tot doel de haalbaarheid van beide methoden te onderzoeken door middel van laboratoriumonderzoek, metingen aan slib uit rwzi's en modelstudies.

Met betrekking tot het continu verwijderen van nitriet door denitrificeerders werd gekeken naar de mogelijkheid van het aanleggen van lage opgeloste-zuurstofconcentraties. Ten behoeve hiervan werd een modelmatige studie uitgevoerd met behulp van een reactie-diffusiemodel voor actiefslibvlokken. Cruciale aspecten in het model zijn experimenteel onderbouwd door metingen aan slib uit rwzi's.

Met betrekking tot de tweede optie werden twee aspecten onderzocht. In de eerste plaats werd door middel van laboratoriumproeven onderzocht of de ammoniumoxideerders, gekweekt in een SHARON proces, in staat zijn zich te handhaven in een actiefslibproces met andere condities. In de tweede plaats werd de theoretische haalbaarheid van de nitrificatie in actief slib met geïnoculeerde ammoniumoxideerders en een kortere aërobe slibleeftijd bepaald door middel van modelstudies.

3 Het verwijderen van nitriet door denitrificerende bacteriën

3.1 Inleiding

Zoals al aangegeven in het eerste hoofdstuk lijkt volgens een eerder STOWA-rapport (1995) de enige mogelijkheid om de nitrietroute in actief slib te krijgen, zonder dat er na enige tijd adaptatie optreedt, het wegvangen van nitriet. Een manier om dit te bewerkstelligen is het aanleggen van lage zuurstofconcentraties, zodat nitrificatie en denitrificatie simultaan optreden. Voor het stabiel opereren bij lage zuurstofconcentraties zou gebruik gemaakt kunnen worden van NADH-electrodes (Nørgaard et al., 1993)

Garrido et al. (1996) toonden aan dat er bij een lage zuurstofconcentratie in biofilm-reactoren nitrietophoping plaatsvindt tot zo'n 50% van de omgezette ammonium. Deze nitrietophoping is volgens de auteurs een gevolg van de lagere affiniteitsconstante voor zuurstof van de ammoniumoxideerders ($K_{O_2}^{AO}$) ten opzichte van de nitrietoxideerders ($K_{O_2}^{NO}$). Nitrietophoping bij lage opgeloste zuurstofconcentraties in een reactor met gesuspenderde groei werd waargenomen door Hanaki et al. (1990).

Onderzoek met micro-electrodes heeft laten zien dat in biofilms ook nitrietophoping kan plaatsvinden, alhoewel buiten de biofilm alleen nitraat wordt waargenomen. (D. de Beer, pers. comm.) Actiefslibvlokken zijn in dit opzicht vergelijkbaar met biofilms omdat zowel in biofilms als in vlokken diffusiegradiënten aanwezig zijn.

De reden voor de nitriet-ophoping bij lage zuurstofspanning zou kunnen samenhangen met het vaak in de literatuur gerapporteerde verschil tussen ammoniumoxideerders en nitrietoxideerders in affiniteiten voor zuurstof. Dit resulteert bij lage zuurstofspanningen in grotere ammoniumoxidatiesnelheden ten opzichte van de nitrietoxidatiesnelheden. Tabel 1 geeft een overzicht van de gerapporteerde waarden voor de affiniteitsconstanten van de ammoniumoxideerders en de nitrietoxideerders. Hieruit blijkt dat de gerapporteerde waarden de trend vertonen dat de verzadigingsconstante voor *Nitrosomonas sp.* kleiner is dan voor *Nitrobacter sp.*

Bij lage zuurstofspanning kan ook denitrificatie optreden waardoor nitrificatie en denitrificatie simultaan plaatsvinden, zoals geïllustreerd in figuur 3. In de praktijk is dit wellicht al enigszins het geval in de zogenaamde simultane nitrificatie/denitrificatiezones. Metingen in de rwzi Holten (Overijssel), die een dergelijke simultane zone heeft met een opgeloste-zuurstofconcentratie van circa 0,2 mg/l, hebben aangetoond dat zowel nitrificatie als denitrificatie optreden in één zone. Tijdens een meetsessie van twee dagen was de ammoniumoxidatiesnelheid in deze zone gemiddeld van 1,8 mg N/(l.h) terwijl de denitrificatiesnelheid in dezelfde zone

gemiddeld 2,2 mg N/(l.h) was (Van Veldhuizen, 1996). Er kan dus zo'n 2 mg N/(l.h) totaal verwijderd worden.

De metingen in de rwzi Holten waren er echter niet op gericht vast te stellen of de stikstofverwijdering in de laagbeluchte zone via nitriet of nitraat verliep. Uit de verschillende metingen blijkt echter dat er bij lage zuurstofspanningen zowel nitrietophoping als ook simultane nitrificatie en denitrificatie optreden. Onder deze condities is er dus een grote waarschijnlijkheid voor het optreden van de stikstofverwijdering via nitriet (zie figuur 3).

Tabel 1 Overzicht van de gerapporteerde waarden van de affiniteitsconstanten voor zuurstof van ammoniumoxideerders en nitrietoxideerders.

$K_{O_2}^{AO}$	$K_{O_2}^{NO}$	referentie	Opmerkingen / Conditie
	0,34	Boon and Laudelot (1962)	20°C
	0,48	„	29°C
	0,72	„	35°C
0,6	1,8	Garrido et al. (1996)	30°C
0,32		Hanaki (1990)	25°C
0,16	0,54	Hunik, 1993	intrinsieke waarden
0,03-0,48	0,7-3,5	Laanbroek et al. (1993)	
0,3		Loveless and Painter (1968)	20°C, Reinculture
0,25		Peeters et al. (1969)	Reinculture
	1,84	„	Reinculture, d.m.v. respirometrie
	2,46	„	Reinculture, d.m.v. amperometrie
	0,83	„	Reinculture, d.m.v. micro-calorimetrie
0,5	0,29	Tanaka et al., 1981	D.m.v. respirometrie, gesuspendeerd
0,75	0,68	„	D.m.v. respirometrie, op drager
0,3	1,1	Wiesman	20°C
0,03-0,75	0,29-3,5	bereik van de gerapporteerde waarden	

De competitie voor nitriet tussen nitrificeerders en denitrificeerders is afhankelijk van de omzetsnelheden van nitriet door zowel de nitrificeerders als de denitrificeerders. Deze snelheden zijn afhankelijk van de lokale condities. Bij afnemende opgeloste-zuurstofconcentratie zal een groter deel van de vlok anoxisch zijn, hetgeen leidt tot een geringere nitrificatie en een hogere denitrificatie. Daarnaast kan diffusie van de stikstofcomponenten, met name naar locaties met andere lokale condities, hierin ook een rol spelen.

Om de waarschijnlijkheid van de nitrietroute te bepalen werd een model-studie uitgevoerd met behulp van een reactie-diffusiemodel voor actiefslibvlokken. Cruciale aspecten van dit model zijn experimenteel onderbouwd door metingen aan actief slib. De volgende aspecten zijn onderzocht in experimenten op het laboratorium:

- de affiniteitsconstanten voor zuurstof van ammoniumkoxideerders en nitrietoxideerders;
- de verhouding tussen reductie- en oxidatiesnelheden van nitriet;
- de denitrificatiesnelheden van nitriet en nitraat bij gelijktijdige aanwezigheid van beiden.

Met het reactie-diffusiemodel werd inzicht verschaft in de mate waarin de nitrietroute onder bepaalde condities bewerkstelligd kan worden en welke factoren hierin een rol spelen. Het doel van het reactie-diffusiemodel is te analyseren in hoeverre het in theorie mogelijk is dat de nitrietroute plaatsvindt in actiefslibvlokken. Hierbij werd ook de invloed van de opgeloste-zuurstofconcentratie en de hydraulische verblijftijd vastgesteld. Bovendien werd de gevoeligheid van een aantal parameters en instellingen bepaald.

Bij het opzetten van een reactie-diffusiemodel komt de vraag naar voren hoe de actiefslibvlokken moeten worden beschreven. Actief slib bestaat niet uit een waterfase met daarin solide deeltjes met een vaste diameter, maar het is ook geen homogeen fluïdum. De actiefslibmodellen van IAWQ gaan echter wel uit van een homogene fase en gebruiken daarbij 'apparent' waarden voor kinetische constanten om voor de niet homogeniteit te corrigeren. Dat er geen sprake is van een homogene fase blijkt onder andere uit de discrepantie tussen affiniteitsconstanten die worden gerapporteerd uit de praktijk en uit metingen op het laboratorium. Bij de modellering werd uitgegaan van actiefslibvlokken met een open structuur waarin diffusie plaatsvindt.

3.2 Materialen en methoden

3.2.1 Uitvoering van de activiteitsmetingen

Het slib voor alle metingen was afkomstig van rioolwaterzuiveringsinrichting Berkel (Hoogheemraadschap van Delfland). Het werd genomen uit de retourslibleiding van de Carroussel.

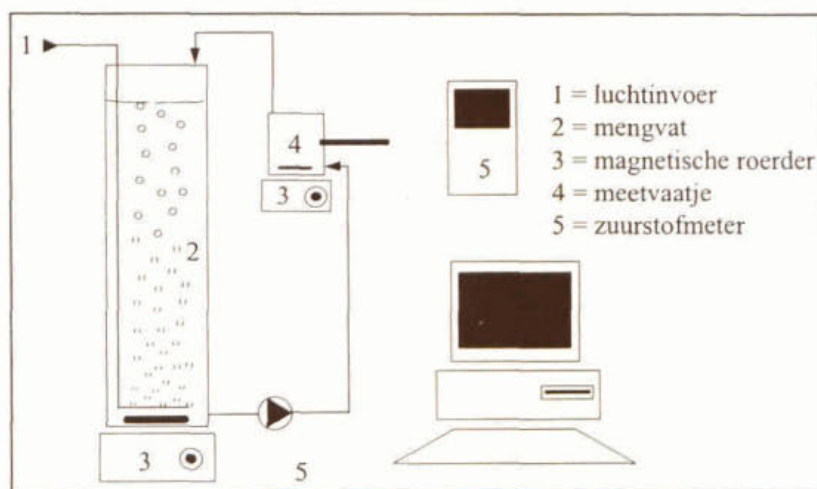
Bepaling van de affiniteitsconstanten voor zuurstof

Het slib werd gewassen met kraanwater om de substraatresten te verwijderen. Vervolgens werd 300 ml slib samen met 100 ml bufferoplossing (pH 7,5) en een overmaat NaHCO_3 in de meetopstelling gedaan, die staat weergegeven in figuur 4. De temperatuur wordt geregeld op 15°C . Het slib wordt gecirculeerd door een klein meetvatje (20 ml) waarin de zuurstofconcentratie wordt gemeten. Door het stopzetten van de circulatie kan het zuurstofverbruik in het meetvatje worden gevolgd. Dit wordt geregistreerd met behulp van het programma Biowatch. Deze meting wordt uitgevoerd voor en na het toevoegen van het substraat (ammonium of nitriet) om de bijdrage van de endogene respiratie aan het zuurstofverbruik te kunnen vaststellen.

Nitriet-reductie en oxidatietesten

De **nitrificatietesten** met nitriet werden uitgevoerd met 300 ml gewassen slib. Hieraan werd 100 ml bufferoplossing (pH 7,5) en 75 ml NaHCO_3 (0,05 M) toegevoegd. Het mengsel werd continu geroerd en belucht en de temperatuur werd geregeld op 15°C . Na toevoeging van 10 ml NaNO_2 (30 g/l) werd elk half uur een monster (10 ml) genomen, dat werd afgecentrifugeerd. Het supernatant hiervan werd

bewaard in de vriezer. Na afloop van het experiment werd de vastestofconcentratie (d.s.) bepaald door 24 uur drogen bij 100°C



Figuur 4 Schematische weergave van de meetopstelling voor de respirometrische bepaling van de affiniteitsconstanten voor zuurstof.

De **denitrificatietesten** van nitriet werden uitgevoerd met 500 ml gewassen slib. Hieraan werd 5 ml NaAc (21 g/l) toegevoegd. Het mengsel werd continu geroerd en en doorgeblazen met stikstofgas. De temperatuur werd geregeld op 15°C en de pH op 7,5. Na toevoeging van 5 ml NaNO₂ (30 g/l) werd elk kwartier een monster genomen, dat werd afgecentrifugeerd. Het supernatant hiervan werd bewaard in de vriezer. Na afloop van het experiment werd de vastestofconcentratie (d.s.) bepaald door 24 uur drogen bij 100°C

Denitrificatietesten met nitriet en nitraat

Er werden drie verschillende denitrificatietesten uitgevoerd, namelijk met:

- 1 liter slib + 1 liter influent van RWZI Berkel
- 1 liter slib + 1 liter influent van RWZI Berkel + 40 ml NaAc (21 g/l)
- 2 liter slib

In alle experimenten werd de temperatuur geregeld op 15°C en de pH op 7,5. Tevens werd er gedurende het experiment stikstofgas doorgeblazen. Na toevoeging van 20 ml (0,2 M) NaNO₂ + 20 ml (0,2 M) NaNO₃ werd er elk half uur een monster genomen, dat werd afgecentrifugeerd. Het supernatant hiervan werd bewaard in de vriezer. Na afloop van het experiment werd de vastestofconcentratie (d.s.) bepaald door 24 uur drogen bij 100°C

3.2.2 Modellerings

Opzet van reactie-diffusiemodel

Bij het opzetten van het model werd uitgegaan van gedefinieerde actiefslibvlokken met een open structuur, waarin het transport van de verschillende opgeloste componenten wordt verzorgd door diffusie. Omdat het een redelijk complex systeem betreft, worden de gemaakte aannamen hier weergegeven:

1. De slibvlok wordt beschouwd als een rond deeltje met een vaste diameter en een homogene samenstelling.
2. Steady state condities.
3. Alleen veranderingen in de opgeloste componenten worden beschouwd: groei ($\tau \sim 50\text{h}$) kan op tijdschaal van de stikstofomzettingen ($\tau \sim 0,5\text{ h}$) worden verwaarloosd.
4. Er zijn geen transportlimitaties in de waterfase, wel in de vlok. De diffusiecoëfficiënten in de vlok zijn gelijk aan de diffusiecoëfficiënten in water.
5. Ammonium is als substraat niet limiterend.
6. Organisch koolstof voor de endogene respiratie is afkomstig van afbraakprocessen. De omzettingssnelheid wordt bepaald door de snelheid van de hydrolyse van het particulaire substraat (X_S).
7. Monod kinetiek voor conversieprocessen.

De van belang zijnde opgeloste componenten zijn:

- ammonium (NH_4),
- nitriet (NO_2),
- nitraat (NO_3) en
- zuurstof (O_2).

Voor elk van de componenten kan een massabalans over de vlok worden opgesteld:

$$D_w \left(\frac{d^2 S_i}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dS_i}{dr} \right) - r_i = 0 \quad (1)$$

Hierin is r_i de som van de produktie- en consumptiesnelheden van elke component, hetgeen gelijk is aan de som van de produkten van de stoichiometrische coëfficiënten en de kinetische vergelijkingen. De diffusiecoëfficiënten van de verschillende componenten in water (D_w) zijn overgenomen van Hunik (1993):

component	$D_w \text{ (m}^2/\text{h)}$
NH_4	8e-6
NO_2	8e-6
NO_3	8e-6
O_2	1e-5

De stoichiometrie van de opgeloste componenten van de reacties uit het model staat weergegeven in tabel 2.

Tabel 2 Stoichiometrie van de opgeloste componenten van de reacties uit het reactie-diffusiemodel

	O ₂	NH ₄	NO ₂	NO ₃
Ammoniumoxidatie	-(3,43-Y _{AO})	-1	1	
Nitrietoxidatie	-(1,14-Y _{NO})		-1	1
Nitraatreductie			$\frac{1-Y_H}{1.14}$	$-\frac{1-Y_H}{1.14}$
Nitrietreductie			$-\frac{1-Y_H}{1.72}$	
Endogene respiratie	-(1-Y _H)			

De kinetiek van de van belang zijnde processen is analoog aan het aktiefslibmodel (ASM) no.1, als volgt:

Ammoniumoxidatie:
$$r_{AO} = \frac{\mu_{AO}^{max}}{Y_{AO}} \cdot \frac{S_{NH4}}{S_{NH4} + K_{NH4}} \cdot \frac{S_{O2}}{S_{O2} + K_{O2}^{AO}} \cdot X_{AO} \quad (2)$$

Nitrietoxidatie:
$$r_{NO} = \frac{\mu_{NO}^{max}}{Y_{NO}} \cdot \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{NO2}^{NO}} \cdot \frac{S_{O2}}{S_{O2} + K_{O2}^{NO}} \cdot X_{NO} \quad (3)$$

Nitraatreductie:
$$r_{N3R} = k_h \cdot \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + K_{NO3}} \cdot \frac{K_{O2}^H}{S_{O2} + K_{O2}^H} \cdot M_{XS} \cdot X_H \quad (4)$$

Nitrietreductie:
$$r_{N2R} = k_h \cdot \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{NO2}^H} \cdot \frac{K_{O2}^H}{S_{O2} + K_{O2}^H} \cdot M_{XS} \cdot X_H \quad (5)$$

Endogene respiratie:
$$r_{ER} = k_h \cdot \frac{S_{O2}}{S_{O2} + K_{O2}^H} \cdot M_{XS} \cdot X_H \quad (6)$$

Voor de laatste drie processen wordt oplosbaar, organisch substraat als koolstofbron gebruikt (S_S). Omdat de koolstofbron voor de endogene respiratie voornamelijk bestaat uit ingevangen particulier substraat (X_S) wordt de snelheid waarmee het oplosbare substraat beschikbaar komt bepaald door de snelheid van hydrolyse van particulier materiaal gelijk aan k_h·M_{XS}·X_H, waarin M_{XS} de monod term voor X_S is

$$M_{XS} = \frac{X_S / X_H}{K_X + X_S / X_H} \quad (7)$$

Deze term wordt in dit geval een vaste waarde, ervan uitgaande dat het particulier organisch substraat niet limiterend is. Uit activiteitsmetingen aan slib uit rwzi Berkel bleek dat bij hogere zuurstofconcentraties het zuurstofverbruik als gevolg van endogene respiratie ongeveer gelijk is aan het zuurstofverbruik als gevolg van nitrificatie. Daarom wordt de factor M_{XS} op grond van dit gegeven een zodanige waarde gegeven dat bij hoge zuurstofconcentraties het zuurstofverbruik t.g.v. endogene respiratie de helft van het totale zuurstofverbruik is. Met de gegeven stoichiometrie en kinetiek volgt direct dat de waarde M_{XS} gelijk moet zijn aan 0,75. Het verdient aanbeveling de verhouding van de zuurstofconsumptie als gevolg van de beide processen ook in andere rwzi's en tijdens verschillende perioden vast te stellen.

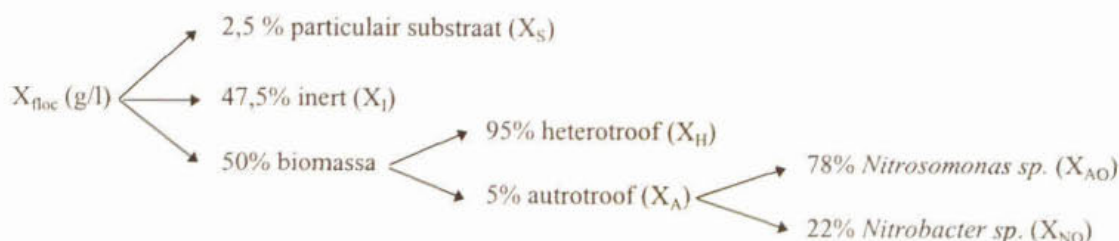
De mate waarin de opgeloste koolstof wordt geoxideerd, danwel gebruikt wordt voor de denitrificatie, wordt bepaald door de aanwezigheid van zuurstof. De affiniteitsconstante voor zuurstof voor de endogene respiratie is daarom gelijk aan de inhibitieconstante voor zuurstof van de denitrificatiestappen ($K_{O_2}^H$). Er wordt van uitgegaan dat de denitrificatie alleen verloopt bij afwezigheid van zuurstof. $K_{O_2}^H$ wordt daarom gesteld op 0,01 mg/l. In ASM no.1 heeft $K_{O_2}^H$ de waarde 0,2 mg/l. De gebruikte waarde is veel lager omdat hier de intrinsieke waarde gebruikt moet worden in plaats van een 'apparent' waarde.

Voor de waarden van de overige parameters worden intrinsieke waarden uit de literatuur genomen. Deze waarden staan weergegeven in tabel 3

Tabel 3 Parameterwaarden van het kinetisch model voor nitrificatie-denitrificatie (pH = 7, T = 15°C)

Parameter	Waarde	Dimensie	Referentie
μ_{AO}^{max}	0,020	1/h	Wiesmann, 1994
μ_{NO}^{max}	0,032	1/h	Wiesmann, 1994
k_h	0,102	1/h	Gujer et al, 1995
K_{NH_4}	0,7	gN/m ³	Wiesmann, 1994
$K_{O_2}^{AO}$	0,3	g/m ³	Wiesmann, 1994
$K_{NO_2}^{NO}$	1,3	gN/m ³	Wiesmann, 1994
$K_{O_2}^{NO}$	1,1	g/m ³	Wiesmann, 1994
$K_{O_2}^H$	0,01	g/m ³	gekozen
K_{NO_3}	0,1	gN/m ³	Wiesmann, 1994
$K_{NO_2}^H$	0,1	gN/m ³	Wiesmann, 1994
Y_{AO}	0,147	gCZV/gN	Wiesmann, 1994
Y_{NO}	0,042	gCZV/gN	Wiesmann, 1994
Y_H	0,63	gCZV/gCZV	Gujer et al, 1995
M_{XS}	0,75	-	experimenteel

Voor de samenstelling van de slibvlok wordt het volgende aangenomen:



Deze verdeling is gebaseerd op ervaringen met simulaties uitgevoerd op de rwzi Holten (Veldhuizen, 1996). De verdeling van nitrificeerders over ammoniumoxideerders en nitrietoxideerders is gebaseerd op de verhouding tussen de yields, zoals gegeven in tabel 3. Voor de verschillende organismen leidt dit tot de volgende concentraties:

organisme	concentratie (g/l)
heterotroof	$0,475 * X_{floc}$
<i>nitrosomonas sp.</i>	$0,0195 * X_{floc}$
<i>nitrobacter sp.</i>	$0,0055 * X_{floc}$

De parameters die nog openstaan zijn de vlokdiаметer (R_{floc}), de vastestofconcentratie in de vlok (X_{floc}) en in de suspensie (X_L). Hiervoor werden de volgende waarden genomen:

grootheid	waarde	dimensie
R_{floc}	150	μm
X_{floc}	30	g/l
X_L	5	g/l

Berekeningsmethode

De berekeningen werden uitgevoerd met het software programma Borland Pascal. De kinetische parameters en de startcondities worden in eerste instantie ingevoerd in overeenstemming met de bovenstaande gegevens.

Voor ammonium, nitriet en nitraat volgen de concentraties uit een balans over de reactor:

$$\tau = \frac{\Delta S}{r_{net}} = \frac{S_{i,inf luent} - S_{i,bulk}}{r_{net}} \quad (8)$$

waarbij de netto productie (= productie - consumptie) in de vlok gelijk is aan het transport door het grensvlak van de vlok (steady-state):

$$r_{net} = a_{floc} \cdot D \cdot \left. \frac{dS}{dr} \right|_{r=R} \quad (9)$$

Hieruit volgt:

$$\tau = \frac{\Delta S}{a_{floc} \cdot D \cdot \left. \frac{dS}{dr} \right|_{r=R}} \quad (10)$$

Hierin is het specifieke vlok-oppervlak (a_{floc}) gelijk aan:

$$a_{floc} = \frac{3 \cdot \varepsilon}{R_{floc}} \quad (11)$$

waarin ε de vastestofhold-up is die als volgt kan worden berekend:

$$\varepsilon = \frac{X_L}{X_{floc}} \quad (12)$$

De volumetrische omzetting worden bepaald door oplossing van vergelijking 1. Voor het oplossen van de differentiaalvergelijkingen zijn per component twee randvoorwaarden vereist. De eerste is de zogenaamde symmetrievoorwaarde in het centrum van de vlok:

$$\left. \frac{dS}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad (13)$$

De tweede randvoorwaarde heeft betrekking op de concentratie aan de rand van de vlok ($r = R_{floc}$). De concentratie aan de rand van de vlok is gelijk aan de concentratie in de bulk omdat de externe transportlimitatie wordt verwaarloosd. De zuurstofconcentratie kan extern worden opgelegd door middel van de beluchtingsintensiteit en voor zuurstof is de randvoorwaarde dus:

$$S_{O_2} \Big|_{r=R} = S_{O_2,bulk} \quad (14)$$

Voor de overige concentraties volgt de randvoorwaarden op $r = R_{floc}$ uit een balans over de reactor, zoals beschreven door vergelijking 8. Hieruit volgt:

$$S_i \Big|_{r=R} = S_{i,bulk} = S_{i,influent} - \tau \cdot r_{net} \quad (15)$$

Hierin is $S_{i,bulk}$ gelijk aan de effluentconcentratie omdat het een compleet gemengde reactor is.

Uitgangspunten

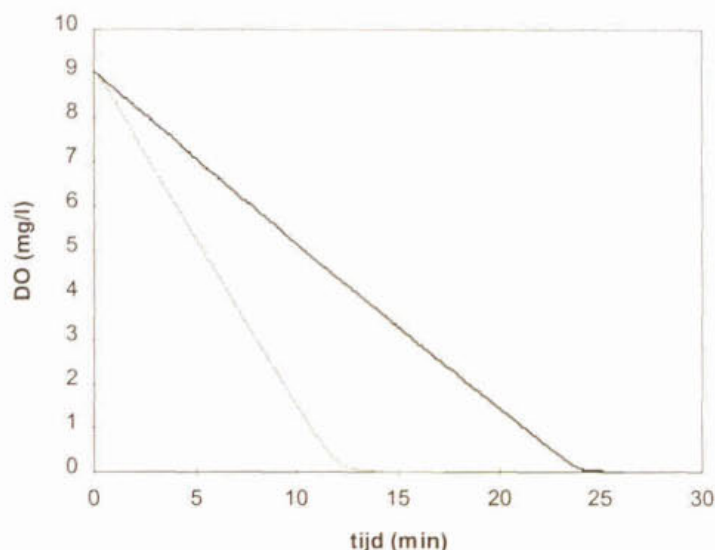
Bij verschillende opgeloste-zuurstofconcentraties en aërobe verblijftijden worden de mate van nitrificatie, denitrificatie en het aandeel van de nitrietroute aan de stikstofverwijdering berekend. Hierbij wordt in eerste instantie gerekend met een te nitrificeren ammoniumgehalte van 40 mg N/l en een hydraulische verblijftijd van 4,5 uur. De verblijftijd van 4,5 uur is gekozen omdat bij deze verblijftijd en bij zuurstofverzadiging volledige nitrificatie (>95%) optreedt.

3.3 Resultaten en discussie

3.3.1 Resultaten van de activiteitsmetingen

Affiniteitsconstanten voor zuurstof

De zuurstofconcentratie in slib uit rwzi Berkel werd gevolgd voor en na toevoeging van het substraat. De gemeten zuurstofprofielen met en zonder ammonium als substraat staan weergegeven in figuur 5.



Figuur 5 Zuurstofprofielen gemeten aan actief slib uit RWZI Berkel met (—) en zonder (---) ammoniumtoevoeging

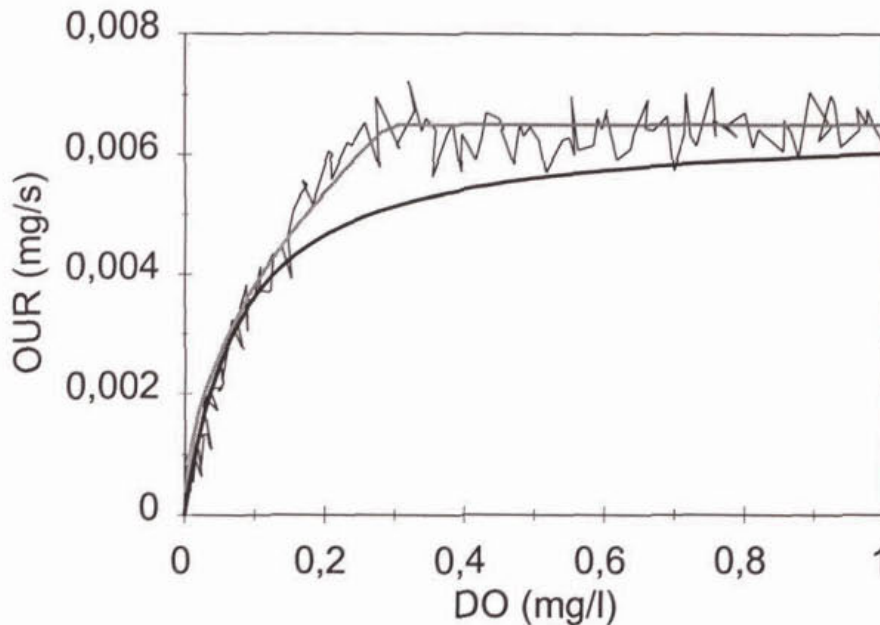
De bijdrage van de zuurstofconsumptie als gevolg van ammoniumoxidatie blijkt ongeveer 50% van de totale zuurstofconsumptie te zijn, terwijl er geen snel afbreekbaar organisch substraat in het slib aanwezig is. De andere helft van de zuurstofconsumptie is het gevolg van de endogene respiratie van de heterotrofe biomassa in het slib. De grote bijdrage van deze endogene respiratie is een gevolg van het feit dat er ten opzichte van de nitrificeerders relatief veel heterotrofen in het slib zitten.

Uit het verkregen zuurstofprofiel kunnen zuurstofconsumptiesnelheden worden berekend. In figuur 6 is de zuurstofconsumptiesnelheid zonder toevoeging van ammonium, dat wil zeggen van de endogene respiratie, uitgezet tegen de zuurstofconcentratie.

Zoals te zien is de endogene ademhaling constant boven een zuurstofconcentratie van 0,3 mg/l. Onder deze concentratie vertoont het verloop van de zuurstofconsumptiesnelheid (OUR) met de zuurstofconcentratie een halfde orde gedrag. Dit wijst op de aanwezigheid van een interne diffusie laag, waarbij een halfde orde gedrag optreedt (Van Loosdrecht, 1994):

$$J_{O_2} = \sqrt{2 \cdot q_s^{\max} \cdot X_{floc} \cdot D_w \cdot \sqrt{S_{O_2}}} = k_{0,5} \cdot \sqrt{S_{O_2}} \quad (16)$$

Deze functie is gefit op het eerste gedeelte van de curve uit figuur 6. Hieruit bleek $k_{0,5}$ in dit geval de waarde 0,012 te hebben. Als vergelijking staat er in dezelfde figuur ook een Monod vergelijking met een maximale zuurstofconsumptiesnelheid van 0,0065 mg/s en een affiniteitsconstante voor zuurstof van 0,08 mg/l.



Figuur 6 Gemeten zuurstofconsumptiesnelheid (OUR) als functie van de zuurstofconcentratie zonder toevoeging van ammonium (—) met een halfde orde fit (—) en een Monod-vergelijking (—)

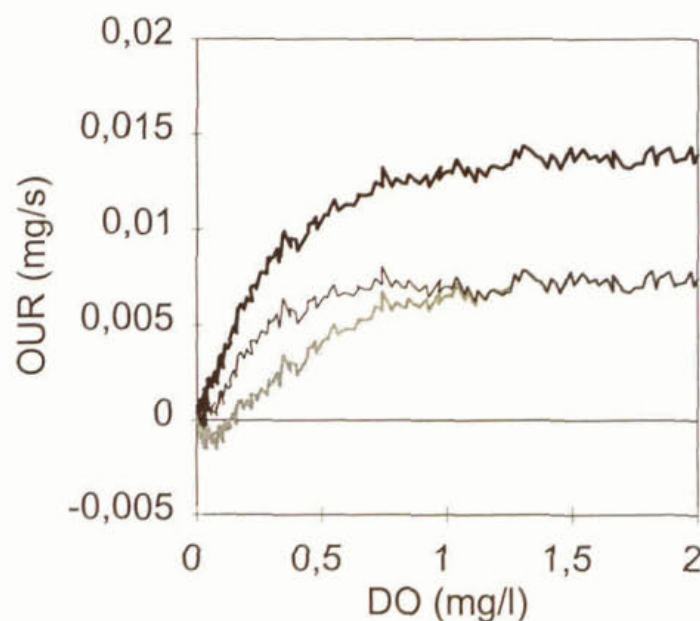
Uit vergelijking van de verschillende curves blijkt duidelijk dat de grootte van de zuurstofconsumptiesnelheid bij lage zuurstofconcentraties wordt bepaald door diffusiesnelheid en niet door de kinetiek.

In figuur 7 is de zuurstofconsumptiesnelheid (OUR) uitgezet tegen de opgeloste-zuurstofconcentratie (DO) na toevoeging van ammonium (bovenste curve). Om hieruit de zuurstofconsumptiesnelheid als gevolg van de ammoniumoxidatie te krijgen dient de curve echter gecorrigeerd te worden voor de endogene ademhaling. In eerste instantie is dit gedaan door voor zuurstofconcentraties boven het omslagpunt in de endogene curve (figuur 6: DO = 0,3 mg/l) voor de maximale waarde (0,0065 mg/s) te corrigeren. Onder het omslagpunt werd de de zuurstofconsumptie gecorrigeerd met behulp van de gefitte relatie voor de endogene ademhaling:

$$OUR_{AO} = OUR_{TOT} - 0,012 \cdot \sqrt{DO} \quad (17)$$

Deze correctie leverde de onderste curve in figuur 7. Hier treedt echter een vreemd verschijnsel op bij lage zuurstofconcentraties: de berekende zuurstofconsumptie als gevolg van ammoniumoxidatie is namelijk negatief bij lage zuurstofconcentraties. Dit is als volgt te verklaren. De mate van zuurstoflimitatie neemt toe met de totale zuurstofconsumptie in de slibvlokken. De totale zuurstofconsumptie neemt toe als er ammonium wordt toegevoegd. Daardoor neemt de zuurstoflimitatie toe. Als gevolg hiervan neemt de zuurstofconsumptie als gevolg van de endogene respiratie af. In de onderste curve van figuur 7 is de bijdrage van de endogene respiratie dus overgewaardeerd.

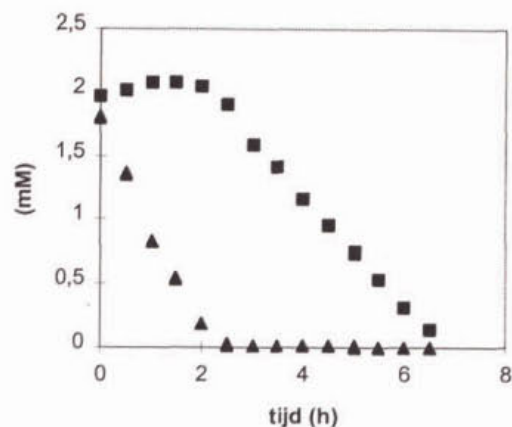
De zuurstofconsumptie als gevolg van endogene ademhaling bij toevoeging van ammonium is dus kleiner dan de waargenomen zuurstofconsumptie zonder toevoeging van ammonium (figuur 6). De waarde van $k_{0,5}$ moet daarom worden bijgesteld. Deze waarde werd zodanig bijgesteld dat er een betere curve voor de zuurstofconsumptie ten gevolge van ammoniumoxidatie werd verkregen. Dit resulteerde in de middelste curve in figuur 7.



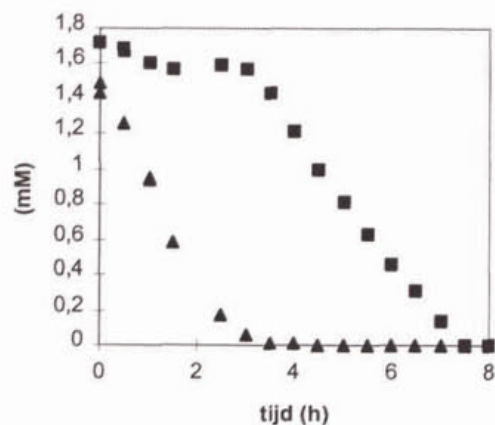
Figuur 7 Het verloop van de zuurstofconsumptiesnelheid als functie van de zuurstofconcentratie na toevoeging van ammonium (—), gecorrigeerd voor de endogene respiratie (—) en gecorrigeerd voor de gecorrigeerde endogene respiratie (—).

Uit deze curve kan uiteindelijk de affiniteitsconstante worden bepaald. In dit geval is de waarde van $K_{O_2}^{AO}$ ongeveer 0,2 mg/l. De betrouwbaarheid van de gevonden waarde is echter klein als gevolg van de benodigde correctie. Dit probleem wordt alleen nog maar groter wanneer de meting met nitriet wordt uitgevoerd, omdat de bijdrage van nitrietoxidatie aan de zuurstofconsumptie nog veel kleiner is.

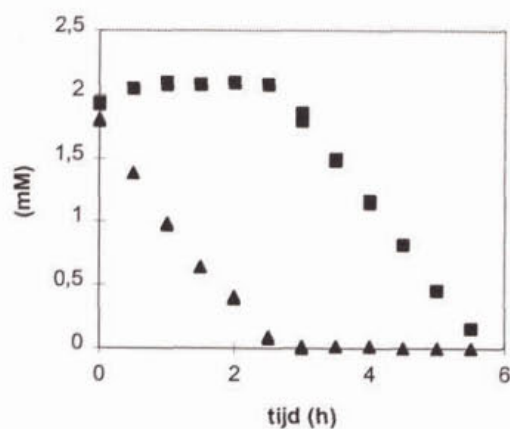
(a) zonder extra substraat:



(b) met influent:



(c) met overmaat acetaat:



Figuur 8 Concentratieverloop van nitriet (■) en nitraat (▲) met (a) 2 liter actief slib van RWZI Berkel, (b) 1 liter actief slib met 1 liter influent van RWZI Berkel en (c) 1 liter actief slib en 1 liter influent van RWZI Berkel met 40 ml NaAc (21 g/l).

Het is daarom onmogelijk op deze manier een betrouwbare bepaling van affiniteitconstanten voor zuurstof in actief slib te doen. Het toont echter wel aan dat de zuurstofconsumptiesnelheid voornamelijk bepaald wordt door de diffusiesnelheid van zuurstof in plaats van door de kinetiek.

Nitriet-oxidatie en -reductie testen

De maximale snelheden van nitriet-oxidatie en -reductie werden gemeten in actief slib van rioolwaterzuiveringsinrichting Berkel en bleken respectievelijk 1,4 en 1,5 mg N/g d.s./h te zijn. Hieruit blijkt dat de ene proces niet veel sneller is dan het andere, maar dat het met name van de condities afhangt wat er met nitriet gebeurt.

Denitrificatietesten met nitriet en nitraat

Figuur 8 a t/m c geven het verloop van de concentraties van nitriet en nitraat als functie van de tijd weer bij gelijktijdige aanwezigheid van beide componenten onder verschillende condities. Onder alle condities blijft de nitrietconcentratie ongeveer gelijk zolang nitraat aanwezig is. Daaruit blijkt dat de activiteit van het nitraatreductase-systeem gelijk is aan de activiteit van het nitrietreductase-systeem en dat de aanwezigheid van 2 mM nitriet de conversie van nitraat niet beïnvloedt.

Bij aanwezigheid van voldoende CZV zijn de maximale reductiesnelheden van nitriet en nitraat ongeveer gelijk, namelijk ongeveer 3 mg N/g d.s./h., hetgeen vergelijkbaar is met gerapporteerde waarden in de literatuur (Heide, 1977, Henze et al. 1978). Onder CZV-limiterende condities neemt de denitrificatiesnelheid af met de tijd. Waarschijnlijk komt dit doordat het organisch substraat afneemt met de tijd.

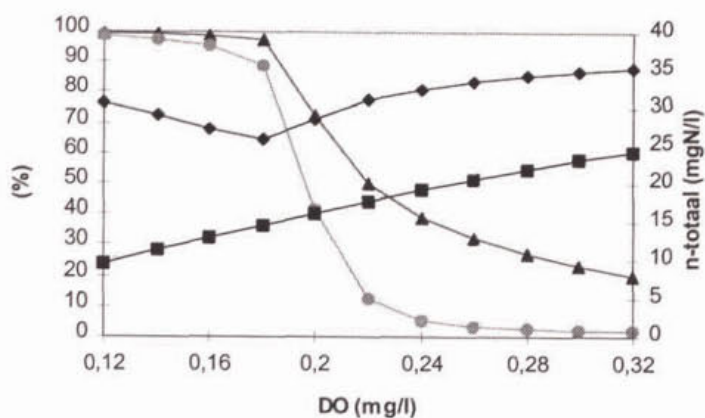
3.3.2 Resultaten van de modelleringsberekeningen

Met het reactie-diffusiemodel werden berekeningen uitgevoerd bij verschillende zuurstofconcentraties en een vlokdiаметer van 300 μm ($R_{\text{loc}} = 150 \mu\text{m}$). Hierbij werd een reactor met actief slib gesimuleerd met een hydraulische verblijftijd van 4,5 uur. Figuur 9 geeft de resultaten van de berekeningen weer als functie van de opgelegde opgeloste-zuurstofconcentratie (DO).

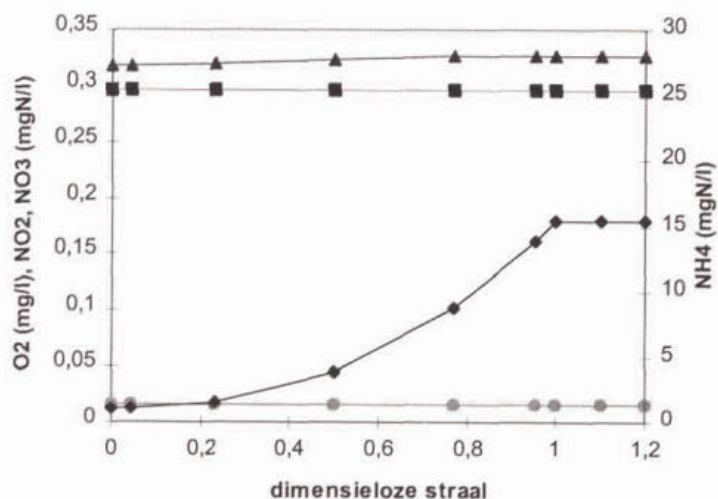
De optimale zuurstofconcentratie, d.w.z. met een maximale totaal-stikstof-verwijdering, is volgens de modelberekeningen 0,18 mg/l. Hierbij wordt 36% van het te nitrificeren ammoniumgehalte genitrificeerd en ook gedenitrificeerd, waarvan 90% via de nitrietroute.

De berekende concentratieprofielen in de actiefslibvlokken bij de optimale zuurstofconcentratie staan weergegeven in figuur 10. Zoals te zien in deze figuur wordt alleen de zuurstofconcentratie in de vlok beïnvloed door diffusie. De stikstofcomponenten worden niet gelimiteerd door diffusie. Doordat zuurstof in de kern van de vlok beperkt wordt, kan daar optimaal denitrificatie plaatsvinden. Bovendien blijkt uit het vlakke profiel voor nitriet dat het transport van nitriet relatief snel is ten opzichte van de omzetting van nitriet, waardoor een gedeelte van het gevormde nitriet gedenitrificeerd wordt in plaats van verder geoxideerd. De fractie

van de stikstofverwijdering via nitriet is daarom gelijk aan de anoxische volumefractie in de vlok.



Figuur 9 Berekende effect van de opgeloste-zuurstofconcentratie op de nitrificatie (■, % van het te nitrificeren ammoniumgehalte) denitrificatie (▲, % van de hoeveelheid genitrificeerd stikstof), mate van gevolgde nitrietroute (●, % van de denitrificatie) en de totale stikstofconcentratie in het effluent (◆) (verblijftijd = 4,5 h, $R_{floc} = 150 \mu m$, $NH_{4,te\ nitrificeren} = 40 \text{ mg N/l}$)



Figuur 10 Berekende profielen in de vlokken van ammonium (■) nitriet (▲), nitraat (●) en zuurstof (◆) (verblijftijd = 4,5 h, $R_{floc} = 150 \mu m$, $NH_{4,te\ nitrificeren} = 40 \text{ mg N/l}$, $DO = 0,18 \text{ mg/l}$)

Op verschillende parameters en aannamen uit het model is een gevoeligheidsanalyse uitgevoerd. De resultaten hiervan staan weergegeven in tabel 4. Hierbij is de gevoeligheid (G) gedefinieerd als:

$$G = \frac{dy}{dp} \cdot \frac{p}{y} \quad (20)$$

waarin p de betreffende parameterwaarde is, dp de verandering in de parameterwaarde, y het betreffende resultaat en dy de verandering in het resultaat bij een verandering dp in p . Deze gevoeligheid geeft de relatieve verandering in het betreffende resultaat ten opzichte van de relatieve verandering in de betreffende parameter. Een verhoging van D_w met 10% resulteert dus bijvoorbeeld in een verhoging van N-totaal met 2.3% (zie tabel 4).

De gevoeligheden in tabel 4 zijn berekend op grond van een verandering van 10% in de parameters. De gevoeligheid kan dus anders zijn op grotere afstand van het werkpunt.

Tabel 4 Resultaten van de gevoeligheidsanalyses op de verschillende parameters en aannamen in het model

parameter	gevoeligheid op:			
	nitrificatie (%)	denitrificatie (% van nitrificatie)	NO ₂ -route (% van denitrificatie)	N-totaal (mg N/l)
D_w	+0,04	+0,08	+0,39	+0,23
μ_{AO}^{max}	+0,91	-0,10	-0,37	-0,45
μ_{NO}^{max}	-0,01	+0,00	-0,14	+0,00
k_H	-0,34	+0,12	+0,61	+0,12
K_{NH_4}	-0,04	+0,00	+0,01	+0,02
$K_{O_2}^{AO}$	-0,72	-0,01	-0,08	+0,4
$K_{NO_2}^{NO}$	-0,01	+0,00	+0,10	+0,00
$K_{O_2}^{NO}$	+0,00	+0,01	+0,19	-0,01
$K_{O_2}^H$	+0,07	+0,12	-0,10	-0,10
K_{NO_3}	-0,01	+0,00	+0,00	+0,01
$K_{NO_2}^H$	-0,02	-0,02	-0,10	+0,02
$Y_{AO} (X_{AO})$	-0,73	+0,04	+0,24	+0,38
$Y_{NO} (X_{NO})$	-0,25	+0,02	+0,20	+0,12
Y_H	-0,58	-0,25	-0,79	+0,44
M_{XS}	-0,36	+0,12	-0,51	+0,13
X_B	+1,70	-0,57	+0,47	-0,57
X_H	-0,36	+0,12	-0,51	+0,13
X_A	+0,90	-0,12	-0,58	-0,43
R_{floc}	+0,26	+0,01	-0,02	-0,25
X_L	+0,97	+0,02	+0,00	-0,55
X_{floc}	+0,66	-0,57	-1,96	-0,03
NH ₄ , te nitrificeren	-2,73	+0,00	+0,00	+1,55

Voor geen van de parameters geldt dat ze een extreem grote invloed op de resultaten hebben. De belangrijkste invloed heeft het te nitrificeren ammoniumgehalte, maar dit

is een gevolg van de definitie van de resultaten. De absolute omzettingen zijn namelijk onafhankelijk van het te nitrificeren ammoniumgehalte.

Zoals te zien is de gevoeligheid van de totale stikstofconcentratie in het effluent (N-totaal) en van de denitrificatie, als percentage van de hoeveelheid genitrificeerde stikstof, in alle gevallen vrij laag. Dit wordt gedeeltelijk veroorzaakt door het feit dat het optimum wordt geselecteerd op een minimale stikstofconcentratie in het effluent.

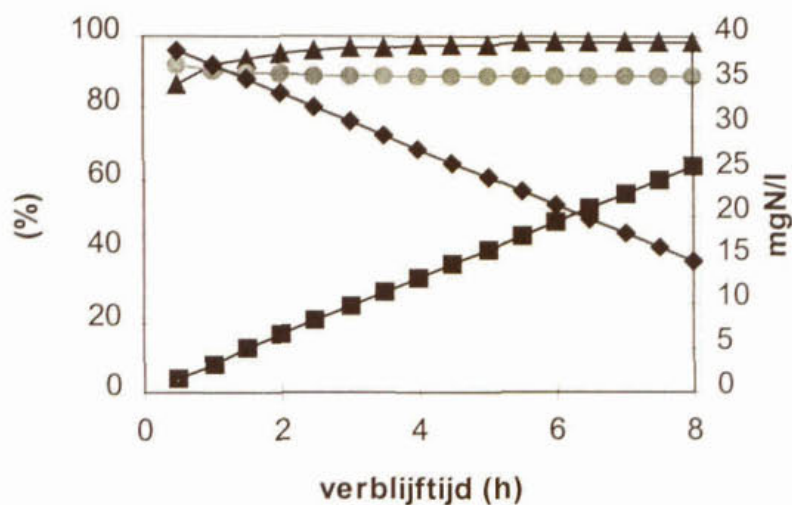
De hoeveelheid autotrofe biomassa heeft uiteraard sterke invloed op de mate van nitrificatie, wat te zien is in een sterke gevoeligheid van de nitrificatie voor X_B , X_A , X_L en X_{floc} . Daarnaast wordt de nitrificatie beïnvloed door de autotrofe groeisnelheid (μ_{AO}^{max}), de affiniteitsconstante voor zuurstof van de autotrofen organismen ($K_{O_2}^{AO}$) en de autotrofe yield (Y_{AO}).

De bijdrage van de nitrietroute aan de stikstofverwijdering is hoofdzakelijk gevoelig voor de parameters van de heterotrofe biomassa, omdat deze aan de ene kant zorgen voor zuurstofdepletie en aan de andere kant voor denitrificatie. Deze factoren beïnvloeden beide het wegvangen van nitriet. Blijkbaar wordt de mate van stikstofverwijdering via de nitrietroute dus meer bepaald door de activiteit van de denitrificeerders dan door de activiteit van de nitrietoxideerders.

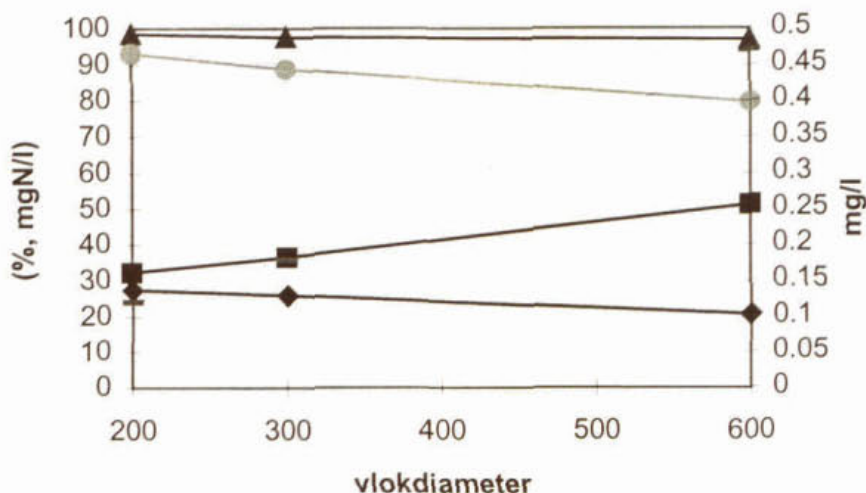
Naast de zuurstofconcentratie is de hydraulische verblijftijd een belangrijke operationele parameter. Uit de berekeningen is gebleken dat de invloed van de verblijftijd op de optimale zuurstofconcentratie verwaarloosbaar is, dat wil zeggen dat de optimale zuurstofconcentratie (maximale stikstofverwijdering via nitriet) bij elke verblijftijd 0,18 mg/l is. De invloed van de verblijftijd op de mate van nitrificatie, denitrificatie, de nitriet-route bij een opgeloste-zuurstofconcentratie van 0,18 mg/l staat weergegeven in figuur 11.

De verblijftijd onder deze condities met lage zuurstofconcentraties heeft een sterke invloed op de mate van nitrificatie, maar niet op de mate van denitrificatie en de nitrietroute. Dit houdt in dat bij een zuurstofconcentratie van 0,18 mg/l en bij elke verblijftijd vrijwel al het genitrificeerde ammonium via nitriet wordt gedenitrificeerd. De mate van stikstofverwijdering onder deze condities is rechtevenredig met de verblijftijd onder deze condities. De stikstofverwijderingsactiviteit is 3,1 mg N/(l.h), waarvan ongeveer 90% via nitriet wordt verwijderd. Dit is vergelijkbaar met de waargenomen snelheid in rwzi Holten (2 mg N/(l.h)).

Voor de vlokdiаметer is in de berekeningen 300 μ m genomen. De grootte van de vlokken is echter een grote onbekende. De gevoeligheid van de resultaten voor de vlokdiаметer is niet zo groot, zoals blijkt uit tabel 4. Het heeft echter wel invloed op de optimale zuurstofconcentratie. Figuur 12 geeft het effect van de vlokdiаметer op de verschillende grootheden, waaruit de gevoeligheid van de optimale DO voor de vlokdiаметer blijkt.



Figuur 11 Berekend effect van de verblijftijd op de mate van nitrificatie (■), denitrificatie (▲, % van de hoeveelheid genitrificeerd stikstof), de nitrietroute (●, % van de denitrificatie) en de totale stikstofconcentratie in het effluent (◆) ($DO = 0,18 \text{ mg/l}$, $R_{floc} = 150 \text{ }\mu\text{m}$, $NH_{4,te \text{ nitrificeren}} = 40 \text{ mg N/l}$).



Figuur 12 Berekend effect van de vlokdiаметer ($= 2 \cdot R_{floc}$) op de mate van nitrificatie (■), denitrificatie (▲, % van de hoeveelheid genitrificeerd stikstof), de nitrietroute (●, % van de denitrificatie), de totale stikstofconcentratie in het effluent (◆) en de optimale zuurstofconcentratie (★) (verblijftijd = 4,5 h, $NH_{4,te \text{ nitrificeren}} = 40 \text{ mg N/l}$).

Als de stikstofverwijdering bedreven wordt bij lage zuurstofconcentratie, zoals hiervoor beschreven, kan dus blijkbaar de nitrietroute optreden. Als gevolg hiervan is

de hoeveelheid nitrietoxideerders die geproduceerd wordt minder, wat een versterkend effect kan hebben op het optreden van de nitrietroute. Bij een verblijftijd van 4,5 uur bijvoorbeeld is de berekende bijdrage van de nitrietroute aan de stikstofverwijdering ongeveer 30%. Daarom is gekeken naar de invloed van het verlagen van de hoeveelheid nitrietoxideerders (X_{NO}) met 30% en 60%. De verandering in de bijdrage van de nitrietroute aan de stikstofverwijdering staat gegeven in tabel 5

Tabel 5 Effect van de verlaging van de hoeveelheid nitrietoxideerders op de bijdrage van de nitrietroute aan de stikstofverwijdering.

verandering in X_{NO} (%)	aandeel van de nitrietroute (% van de gedenitrificeerde stikstof)
0	88,7
-30	92,3
-60	95,7
-100	100

Hieruit blijkt dat de invloed van verandering van de hoeveelheid nitrietoxideerders weinig invloed heeft op de bijdrage van de nitrietroute en dus ook geen erg versterkend effect hierop zal hebben. Hiervoor zijn twee redenen aan te voeren:

1. Omdat vrijwel al de genitrificeerde stikstof al via de nitrietroute wordt gedenitrificeerd, is er nauwelijks nog een toename mogelijk. De hoeveelheid genitrificeerde stikstof blijft namelijk gelijk bij verandering van de hoeveelheid nitrietoxideerders.
2. Omdat de omzettingssnelheid van de nitrietoxideerders (in het model) hoger is dan de omzettingssnelheid van de ammoniumoxideerders, blijven ze even goed in staat tot het omzetten van nitriet, ook al nemen ze in aantal af. Dit is ook te zien in de gevoeligheid voor de stoichiometrische en kinetische parameters van de nitrietoxideerders, die ook erg laag is (zie tabel 4).

3.4 Bespreking van de resultaten

Er is een poging ondernomen tot het bepalen van de affiniteitsconstanten van nitrificeerders (ammoniumoxideerders en nitrietoxideerders) voor zuurstof in actief slib. Het is echter erg moeilijk om dit op een betrouwbare manier te doen als gevolg van de aanwezigheid van heterotrofe biomassa in actief slib. Uit de metingen aan slib uit de rwzi Berkel bleek dat bij afwezigheid van snel afbreekbaar organisch substraat nog zo'n 50% van de zuurstofconsumptie wordt veroorzaakt door endogene activiteit van heterotrofen. Verder bleek dat deze zuurstofconsumptie al voldoende is voor het optreden van diffusielimitatie in het slib. De mate van zuurstofuitputting is echter ook afhankelijk van de totale zuurstofconsumptie, waardoor de correctie voor het endogene zuurstofverbruik van de heterotrofen niet mogelijk is.

Deze metingen hebben echter wel aangetoond dat er, zelfs bij intensief roeren, diffusielimitatie voor zuurstof is, waardoor zuurstofuitputting in actiefslibvlokken optreedt. In rwzi's wordt er veel minder intensief geroerd dan op het laboratorium,

waardoor de zuurstofuitputting in de vlokken nog belangrijker zal zijn. De aanwezigheid van deze zuurstofuitputting zorgt voor een grote waarschijnlijkheid dat nitrificatie en denitrificatie simultaan in de actiefslibvlokken zullen optreden.

De maximale nitriet-oxidatie en reductiesnelheden zijn gemeten in actief slib van rwzi Berkel en blijken nagenoeg gelijk te zijn, ongeveer 1,5 mg N/g d.s./h. Het ene proces is dus niet veel sneller dan het andere proces, maar het hangt meer van de lokale condities af waarin nitriet zal worden omgezet, zoals ook blijkt uit de gevoeligheidsanalyse van de modellering.

De invloed van nitraat en nitriet op elkaars omzetting onder anoxische condities is gemeten met slib van rwzi Berkel door gelijktijdige toevoer van de beide componenten onder condities met zowel overmaat als limitatie aan organisch substraat. Daaruit blijkt dat de maximale activiteit van het nitraatreductase-systeem gelijk is aan de maximale activiteit van het nitrietreductase-systeem en dat de aanwezigheid van 2 mM nitriet de conversie van nitraat niet beïnvloedt. De maximale omzettingssnelheden van de beide componenten zijn gelijk, namelijk ongeveer 3 mg N/g d.s./h.

Uit de modelleringsstudies op basis van literatuurgegevens blijkt dat stikstofverwijdering via de nitrietroute haalbaar zou moeten zijn. De optimale opgeloste-zuurstofconcentratie voor het simultaan bedrijven van nitrificatie en denitrificatie in actief slib is ongeveer 0,2 mg/l. Onder deze condities vindt 90% van de stikstofverwijdering plaats via nitriet. Bij een verblijftijd van 4 uur, hetgeen een karakteristieke aërobe verblijftijd is, en een te nitrificeren ammoniumgehalte van 40 mg N/l vindt ongeveer 30% stikstofverwijdering plaats.

De betrouwbaarheid van het model is goed, omdat de grootte van de parameters slechts een geringe invloed op de resultaten heeft. De keuze voor de vlokdiаметer in het model heeft ook weinig invloed op de mate van stikstofverwijdering via nitriet, maar het beïnvloedt wel de optimale opgeloste-zuurstofconcentratie voor de nitrietroute. De optimale DO hangt dus van de mengintensiteit en de vlokeigenschappen in de praktijk af.

In rwzi Holten is vastgesteld dat er simultaan nitrificatie en denitrificatie optreedt bij lage opgeloste zuurstofconcentraties. Dit is in overeenstemming met de uitkomsten van de modelstudie.

Voor toepassing van lage zuurstofconcentraties in de praktijk is het probleem dat het moeilijk is deze lage zuurstofconcentraties goed te regelen met behulp van een zuurstofsensoren. Een mogelijke oplossing is de zogenaamde NADH sensor van de firma BioBalance uit Denemarken die in staat moet zijn het niveau van de elektronacceptor (O_2 , NO_2^- , NO_3^-) t.o.v. de beschikbaarheid elektrondonor (COD) te registreren.

4 Het toevoeren van ammoniumoxideerders aan actief slib gecombineerd met een korte aërobe slibleeftijd

4.1 Inleiding

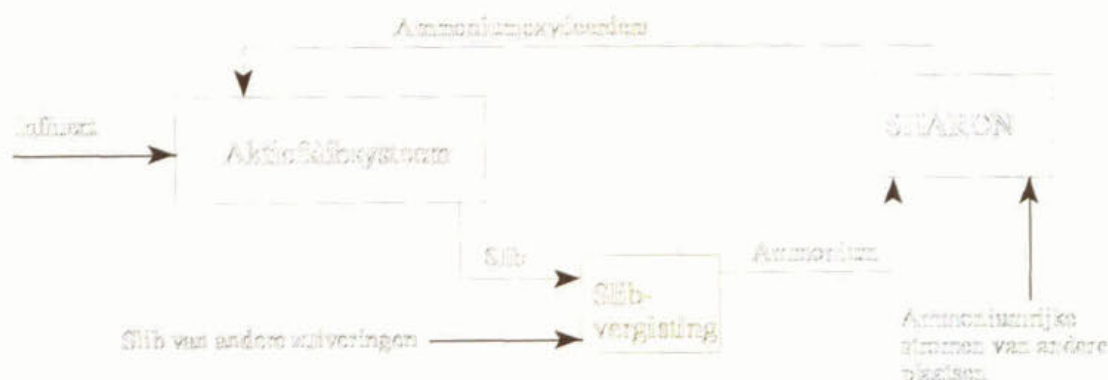
Het toevoeren van micro-organismen aan een biologisch systeem is een methode die voor verschillende toepassingen wordt gebruikt. In de Engelstalige literatuur wordt hiervoor vaak de term '*Bioaugmentation*' gebruikt. *Augmentation* betekent letterlijk vergroting of uitbreiding, in dit geval van de biologische capaciteit. *Bioaugmentation* is een algemene term voor het toevoegen van gespecialiseerde microorganismen of enzymen aan biologische systemen om specifieke activiteit te verkrijgen. Het wordt vooral toegepast in "bioremediation" van vervuilde grond (Weber and Corseuil, 1994) en bij de afvalwaterzuivering. Daarin kan het vooral bijdragen aan de verbetering of stabilisering van de omzetting van moeilijk afbreekbare verbindingen (xenobiotica) zoals polycyclische aromatische koolwaterstoffen (Cardinal and Stenstrom, 1991) en de nitrificatie (Rittmann and Whitman, 1994). *Bioaugmentation* treedt op als biologische processen in serie staan of wanneer externe biomassa wordt toegevoegd aan een biologische systeem. De methode is qua werking te vergelijken met biomassa-retentiesystemen, zoals retour van bezonken slib en slib-op-drager. In alle gevallen wordt de biomassa-concentratie verhoogd. Het voordeel van *bioaugmentation* ten opzichte van de andere methoden is dat micro-organismen die een bepaalde omzetting verzorgen selectief kunnen worden toegevoegd. Hieruit volgt echter een ander belangrijk aspect, namelijk dat de organismen mogelijk onder andere condities zijn gekweekt dan in het systeem waaraan ze worden toegevoegd. Hierbij is de vraag of de microorganismen in staat zijn zich onder de nieuwe condities te handhaven.

Bioaugmentation in actief slib kan plaatsvinden door extern gecultiveerde microorganismen direct toe te voeren aan het betreffende slib-systeem. Hierbij zijn ze overgeleverd aan de in het systeem heersende condities. Om te voorkomen dat de toegevoerde organismen, als gevolg van de andere condities, uitspoelen is het mogelijk de microorganismen te immobiliseren in een gelmateriaal. De geldeeltjes zijn vanwege hun goede bezinkingseigenschappen eenvoudig te handhaven in de reactor. In het zogenaamde PEGASUS proces (Tanaka en Emiro, 1993) wordt hiermee een aanzienlijke reductie van de benodigde verblijftijd voor nitrificatie gerapporteerd. Voor het beoogde doel van dit project is echter het immobiliseren geen goede optie omdat dit zal leiden tot groei van *Nitrobacter* op en in het gelmateriaal, waardoor de nitrietroute niet gehandhaafd kan worden (Leenen, 1997). Daarnaast zijn de kosten van deze methode hoog.

Afgezien van de nitrietroute kan *bioaugmentation* in welke vorm dan ook bijdragen aan verbetering en stabilisering van de nitrificatie (Rittmann, 1996; Rittmann and Whitman, 1994). Vanwege de lage groeisnelheid en yield van de nitrificeerders komen ze slecht terug na verstoringen. *Bioaugmentation* zou een oplossing kunnen zijn voor het instandhouden van de nitrificatie tijdens en na zulke verstoringen of bijvoorbeeld tijdens de winterperiode. Het effect van *bioaugmentation* kan gevolgd

worden door het beschikbaar komen van microbiologische methoden om organismen op te sporen in een gemengde biologische systemen (Amann, 1990)

In dit onderzoek wordt specifiek gekeken naar de mogelijkheden van het verkrijgen van de nitrietroute door het toevoeren van ammoniumoxideerders (*Nitrosomonas sp.*) aan een actiefslibstelsysteem. Deze ammoniumoxideerders zijn afkomstig van een SHARON reactor (Single reactor for High activity Ammonia Removal Over Nitrite), die het slibgistingwater van een rwzi behandelt. Door de hoge temperatuur (30-40°C) en het hoge ammoniumgehalte (circa 1 g N/l) in het slibgistingwater is het in een SHARON reactor mogelijk de nitrietroute te verkrijgen, zoals al aangegeven in hoofdstuk 1 (STOWA, 1996a). Om te verduidelijken hoe de verschillende onderdelen van dit systeem geschakeld zijn geeft figuur 13 een schematische opzet.



Figuur 13 Schematische opzet voor het toevoeren van ammoniumoxideerders aan een actiefslibstelsysteem

Om te achterhalen in hoeverre dit systeem kan bijdragen aan verlaging van de CZV-behoefte voor stikstofverwijdering moeten in eerste instantie twee vragen worden beantwoord:

- Zijn de *Nitrosomonas sp.*, afkomstig van een SHARON reactor, in staat zich te handhaven in actief slib?
- Wat is de theoretische capaciteit van de nitrificatie in actief slib met deze opzet en een kortere aërobe sibleeftijd?

De eerste vraag heeft vooral betrekking op het verschil in condities tussen een SHARON reactor en een actiefslibstelsysteem. De belangrijkste verschillen zijn:

- a) de **temperatuur** in de SHARON ligt boven 30°C, terwijl de temperatuur van rioolwater en dus in actiefslibinrichtingen meestal lager dan 20°C is;
- b) de **opgeloste-zuurstofconcentratie** in actiefslibsystemen wordt meestal geregeld op 1 - 2 mg/l. Voor de SHARON reactor is het nog niet duidelijk of lage zuurstofconcentraties voor een stabiel proces haalbaar zijn;
- c) de **structuur van de biomassa** in actiefslibinrichtingen wordt gevormd door grove vlokken, waarbij meestal ook protozoa aanwezig zijn. De bacteriën in de SHARON reactor zitten in microscopische aggregaten.

Om de eerste vraag te beantwoorden is het toevoeren van slib uit de SHARON reactor in een actiefslibstelsysteem gesimuleerd op het laboratorium. In de praktijk kan er maar een beperkte hoeveelheid ammoniumoxideerders wordt gekweekt, afhankelijk van de hoeveelheid ammonium, die in de slibgisting vrijkomt. Als alleen slib van de zuiveringsinrichting zelf wordt vergist, komt er maximaal 30% van het ammonium van het influent in het slibgistingwater terecht. Op het laboratorium wordt echter een grotere hoeveelheid ammoniumoxideerders in de nitrificatiereactor gekweekt in verhouding tot ammonium in het influent van de actiefslibreactor. Dit werd gedaan om duidelijk te kunnen vaststellen of de ammoniumoxideerders in staat zijn tot overleven in de actiefslibreactor.

Voor het beantwoorden van de tweede vraag werd een aantal modelberekeningen uitgevoerd.

4.2 Materialen en Methoden

4.2.1 Uitvoering van de laboratoriumproeven

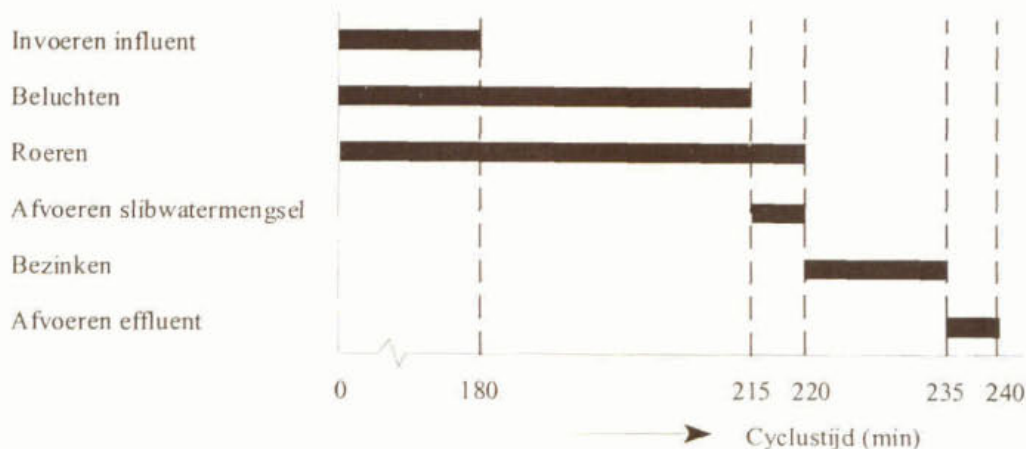
Er werden twee 2-liter reactoren bedreven, een nitrificatiereactor voor het kweken van ammoniumoxideerders en een Sequencing Batch Reactor voor het nabootsen van een actiefslibstelsysteem.

De nitrificatiereactor werd bedreven als een chemostaat bij pH 7,5, een temperatuur van 35°C en een verblijftijd (SRT en HRT) van 1,4 dagen. De reactor werd gevoed met synthetisch afvalwater met een ammoniumconcentratie van 1 g N/l (tabel 6).

Tabel 6. Samenstelling van het synthetisch afvalwater voor de SHARON-reactor

component	eenheid	waarde
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	mg N/l	1000
KH_2PO_4	mg/l	500
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	mg/l	300
spore-elementen	ml/l	1
Na_2CO_3	tot pH 7,5	

De SBR werd bedreven in een cyclus van 4 uur bij pH 7,5 en een temperatuur van 15°C. De opbouw van de cyclus staat weergegeven in figuur 14. De reactor werd gevoed met synthetisch afvalwater met een ammoniumconcentratie van 70 mg N/l en een acetaatconcentratie van 400 mg/l (tabel 7). De slibleeftijd (SRT) werd ingesteld met de hoeveelheid slibwatermengsel die werd afgevoerd terwijl de reactorinhoud nog werd geroerd. De hydraulische verblijftijd werd ingesteld met de hoeveelheid effluent die werd afgepompt na de bezinkfase. De hydraulische verblijftijd was 8 uur en de slibleeftijd 4 dagen.



Figuur 14 Opbouw van de cyclus van de SBR

Tabel 7 Samenstelling van het synthetisch afvalwater voor de SBR

component	eenheid	waarde
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	mg/l	400
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	mg N/l	70
KH_2PO_4	mg/l	500
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	mg/l	300
spore-elementen	ml/l	1
Na_2CO_3	tot pH 7,5	

De proef was ingedeeld in twee periodes: de eerste periode zonder dosering en de tweede periode met dosering van slib uit de nitrificatiereactor in het actief slib. Gedurende de hele proef werden de omzettingen gemeten in beide reactoren via stikstofanalyses. Daarnaast werden activiteitsmetingen en bepalingen van de affiniteitsconstanten voor zuurstof uitgevoerd door middel van respirometrische bepalingen. De procedure was als volgt:

1. 20 ml slib-water mengsel uit de reactor werd afgecentrifugeerd en 1 maal gewassen met kraanwater.
2. Na een tweede centrifugestap werd het slib met kraanwater geresuspendeerd tot 20 ml.
3. Er werd 5 ml buffer (pH 7,5) toegevoegd.
4. De inhoud van het vaatje werd 30 minuten belucht, waarbij het vaatje door middel van een waterbad op een bepaalde temperatuur is gehouden.
5. De zuurstofelektrode werd in het vaatje geplaatst onder volledige afsluiting van de lucht.
6. De zuurstofconcentratie in het afgesloten vaatje werd gevolgd in de tijd.
7. Na afloop werd de biomassaconcentratie in het vaatje gemeten.

Uit de verkregen zuurstofcurve kunnen de maximale zuurstofconsumptiesnelheid en de affiniteitsconstante voor zuurstof worden bepaald. Voor het bepalen van de maximale activiteit werd de gemeten activiteit gecorrigeerd voor de endogene

respiratiesnelheid. Deze procedure werd voor beide reactoren onder verschillende condities uitgevoerd.

In de eerste periode werd de opgeloste-zuurstofconcentratie in de SHARON reactor omlaag gebracht van 7 mg/l (verzadiging) via 3,5 mg/l naar 2 mg/l om het verschil in condities tussen beide reactoren te minimaliseren. De invloed van deze verandering op de activiteit van de ammoniumoxideerders in de SHARON reactor werd gemeten door bij elk van deze concentraties activiteitsmetingen uit te voeren. Dit gebeurde bij 30 en 15°C.

Naast de analyse van de verschillende stikstofcomponenten en activiteitsmetingen werden er ook FISH-analyses (Fluorescente In-Situ Hybridisatie) uitgevoerd van het slib van beide reactoren om te achterhalen waar de ammoniumoxideerders zich in de SBR bevinden (Schantl, 1997).

4.2.2 Berekeningsmethode

Omdat de berekeningen alleen zijn bedoeld om de trends aan te geven en dus vrij eenvoudig kunnen zijn, wordt een aantal aannamen gedaan:

1. Afsterving van biomassa wordt verwaarloosd.
2. Steady state condities.
3. Monod kinetiek voor de conversieprocessen.
4. De slibvracht in de bezinker is te verwaarlozen t.o.v. de slibvracht in de beluchtingstank.
5. Zuurstof is niet limiterend.

De van belang zijnde componenten zijn ammonium (S_{NH4}) en nitriet (S_{NO2}). Er wordt onderscheid gemaakt tussen ammoniumoxideerders (X_{AO}) en nitrietoxideerders (X_{NO}). Er wordt een balans over de bovenstaande componenten en organismen opgesteld voor een beluchtingstank:

Ammonium:

$$\Phi_v \cdot S_{NH4} = \Phi_v \cdot S_{NH4}^{te-nitrificeren} - \frac{\mu_{AO}^{max}}{Y_{AO}} \cdot \frac{S_{NH4}}{S_{NH4} + K_{NH4}} \cdot X_{AO} \cdot V \quad (21)$$

Nitriet:

$$\Phi_v \cdot S_{NO2} = \frac{\mu_{AO}^{max}}{Y_{AO}} \cdot \frac{S_{NH4}}{S_{NH4} + K_{NH4}} \cdot X_{AO} \cdot V - \frac{\mu_{NO}^{max}}{Y_{AO}} \cdot \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{NO2}^{NO}} \cdot X_{NO} \cdot V \quad (22)$$

Ammoniumoxideerders:

$$\frac{X_{AO} \cdot V}{SRT} = \alpha \cdot \Phi_v \cdot S_{NH4}^{te-nitrificeren} \cdot Y_{AO} + \mu_{AO}^{max} \cdot \frac{S_{NH4}}{S_{NH4} + K_{NH4}} \cdot X_{AO} \cdot V \quad (23)$$

Nitrietoxideerders:

$$\frac{X_{NO} \cdot V}{SRT} = \mu_{NO}^{max} \cdot \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{NO2}^{NO}} \cdot X_{NO} \cdot V \quad (24)$$

De parameterwaarden die werden gebruikt voor de berekeningen zijn dezelfde als in hoofdstuk 3 (tabel 3). De van belang zijnde operationele parameters staan in tabel 8 weergegeven.

Tabel 8 Operationele parameters voor de berekeningen

parameter	waarde	dimensie
S_{NH4}^0	50	mg N/l
HRT	8	h
Temperatuur	15	°C

Het effect van de aërobe slibleeftijd (SRT) en van de relatieve vracht gekweekte ammoniumoxideerders, die aan de beluchtingstank worden toegevoerd, op de omzetting van ammonium en nitriet wordt berekend. De relatieve vracht ammoniumoxideerders wordt aangeduid met de factor α , hetgeen de verhouding is tussen de vracht ammoniumoxideerders die worden gekweekt in een SHARON reactor en de vracht ammoniumoxideerders die zouden kunnen groeien op het te nitrificeren ammoniumgehalte in de actiefslibinrichting:

$$\alpha = \frac{\Phi_{AO,SHARON}}{\Phi_v \cdot S_{NH4}^{te\ nitrificeren} \cdot Y_{AO}} \quad (25)$$

Als in de slibgisting alleen slib van de installatie zelf wordt vergist en in de SHARON reactor alleen ammonium van de slibgisting wordt omgezet, is de maximale waarde van α ongeveer 0,3. Bij toevoer van extra slib aan de vergistingsinstallatie of van extra ammonium aan de SHARON reactor (zie figuur 13) kan deze factor toenemen.

Ammonium en nitrietconcentraties bij SRT-waarden variërend van 0 tot 10 dagen en bij waarden van de factor α variërend van 0 tot 10 zijn berekend. De berekeningen werden uitgevoerd met Mathcad Plus 6.0.

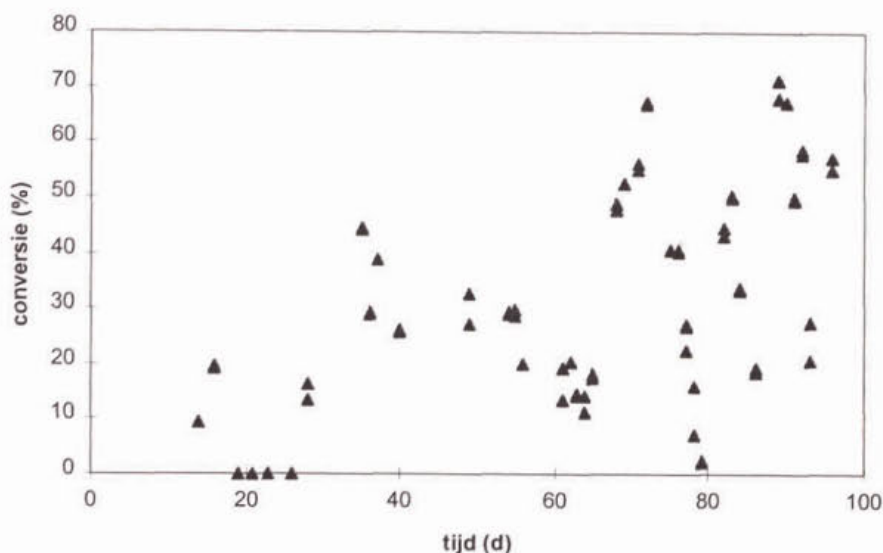
4.3 Resultaten en Discussie

4.3.1 Resultaten van de laboratoriumproeven

De werking van de SBR (actief slib) werd op twee manieren gevolgd:

1. Analyse van de influent- en effluentconcentraties van ammonium, nitriet en nitraat.
2. Activiteitsmetingen van het slibwatermengsel van de reactor.

Het resultaat van de concentratie-analyses staat weergegeven in figuur 15. Op dag 33 werd gestart met het toevoeren van slib uit de nitrificatiereactor. Hoewel de omzetting niet erg stabiel is valt toch af te lezen dat er voor de inoculatie geen omzetting van ammonium plaatsvond en na de inoculatie wel. De omzetting is echter niet hoger dan ongeveer 50%.



Figuur 15 Gemeten conversie van ammonium in de actiefslibreactor (SBR)

Omdat verwacht werd dat er bij deze toevoer van ammoniumoxideerders meer dan voldoende capaciteit is voor volledige omzetting van ammonium werden ter vergelijking de activiteiten van slib uit de beide reactoren gemeten bij 15°C. Hieruit bleken de volgende activiteiten met betrekking tot ammoniumoxidatie:

nitrificatiereactor:	120 mg O ₂ /(l.h)
actiefslibreactor (SBR):	102 mg O ₂ /(l.h)

Per cyclus van 4 uur wordt 265 ml slib-water-mengsel uit de nitrificatiereactor aan de SBR toegevoegd. Per slibleeftijd van 4 dagen worden er 24 cycli gedraaid en wordt er dus 6,4 (24*0,265) liter effluent van de nitrificatiereactor aan de SBR toegevoerd. Als het nitrificerende slib hieruit efficiënt in de SBR aanwezig blijft zou de capaciteit minimaal (zonder beschouwing van de groei) gelijk moeten zijn aan 770 mg O₂/h (6,4 l * 120 mg O₂/(l.h)). De gemeten activiteit in de SBR is 204 mg O₂/h (102 mg O₂/(l.h)*2 l). Dit is dus slechts 26% (204/770*100%) van de verwachte capaciteit, maar toch meer dan 6 (204 mg O₂/h / (0,265 l * 120 mg O₂/(l.h))) maal de activiteit van één cyclusdosering. De lage waargenomen ammoniumconversiecapaciteit heeft drie mogelijke oorzaken:

1. De ammoniumoxideerders blijven niet effectief aanwezig in de SBR gedurende de slibleeftijd, doordat ze niet goed bezinken en dus gedeeltelijk verdwijnen met het effluent.

2. De ammoniumoxideerders worden opgenomen in de slibvlokken. In deze vlokken treedt zuurstoflimitatie op doordat de heterotrofen massaal zuurstof consumeren ten behoeve van de oxidatie van acetaat.
3. De ammoniumoxideerders worden opgegeten door protozoa.

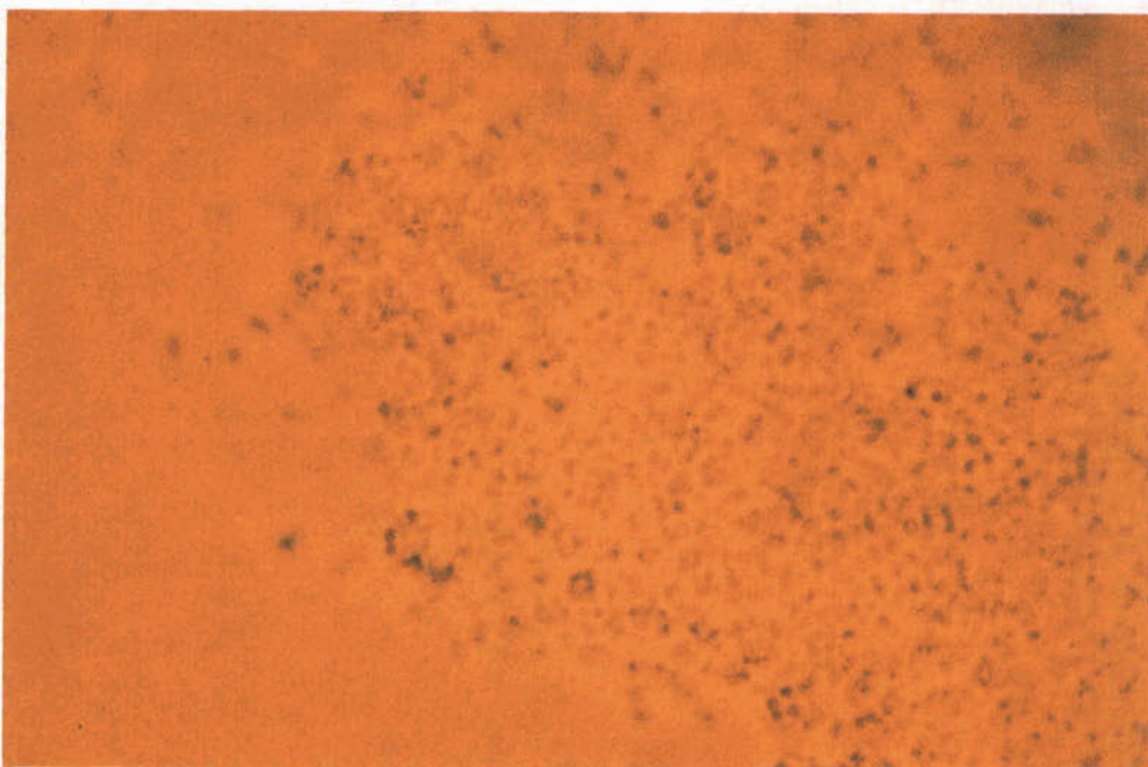
Om de eerste mogelijkheid te controleren werd de activiteit met betrekking tot oxidatie van ammonium in het effluent van de SBR vergeleken met activiteit van de suspensie in de SHARON reactor. Hieruit bleek dat de activiteit in het effluent van de SBR verwaarloosbaar is ten opzichte van de activiteit in de SHARON reactor. De toegevoerde ammoniumoxideerders verdwijnen dus niet met het effluent.

De tweede mogelijkheid is gecontroleerd door de zuurstofconcentratie te verhogen in de vlokken. Om dit te bereiken werd achtereenvolgens de roedersnelheid verhoogd, de zuurstofconcentratie in de reactor verhoogd van 2 naar 10 mg/l en de toevoerperiode van acetaat verkort. Door verhoging van de roersnelheid neemt de vlokdiаметer af, waardoor er betere zuurstofpenetratie in de vlokken plaatsvindt. Door verkorting van de acetaatdoseringsperiode wordt acetaat sneller omgezet, zodat er later in de cyclus meer zuurstof beschikbaar is. Geen van deze acties leidde echter tot het gewenste resultaat, d.w.z. de ammoniumconversie bleef onder de 50%. Er was dus duidelijk geen sprake van zuurstoflimitatie.

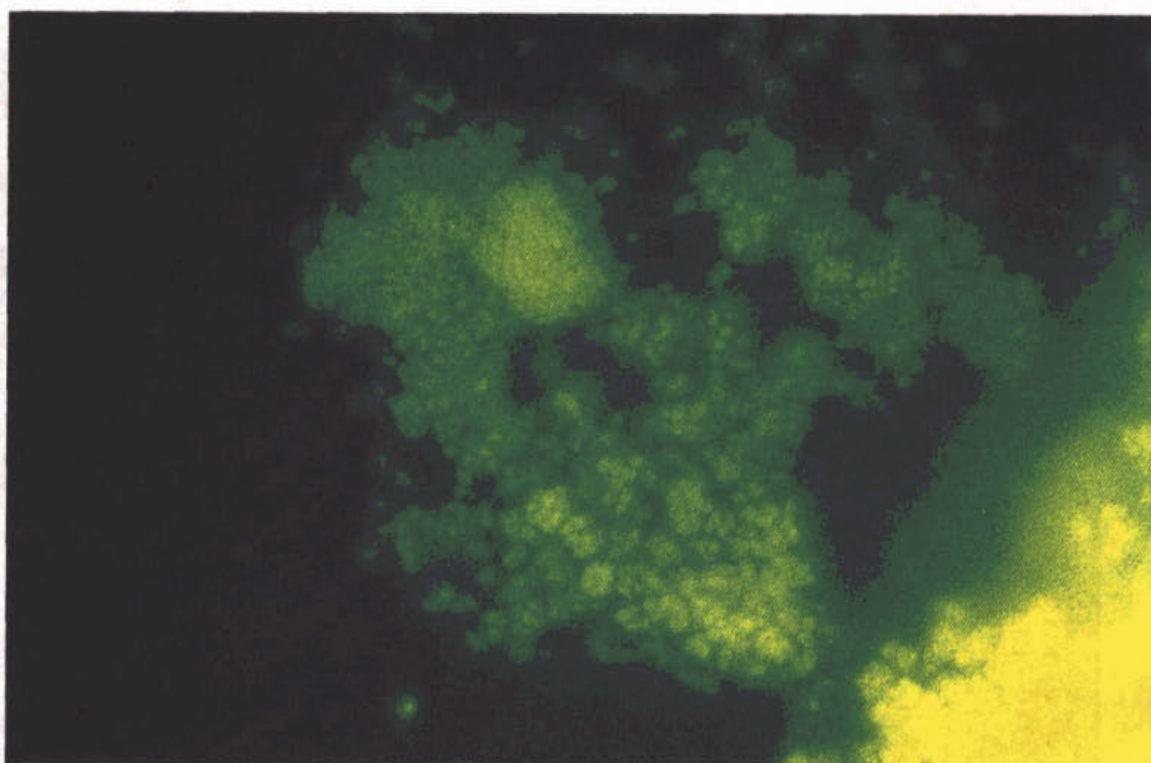
De laatste mogelijkheid werd gecontroleerd door onder de lichtmicroscop te kijken of er protozoa aanwezig zijn. Hieruit bleek dat er in de SHARON reactor vrijwel geen protozoa aanwezig zijn en in de SBR vrij veel. Daarom werden er FISH-analyses uitgevoerd met slib uit beide reactoren.

Van het slib van de SHARON reactor (figuur 16a) is vastgesteld dat 70% bestaat uit ammoniumoxideerders (Schantl, 1997). De fluorescentiemethode waarmee deze organismen fluoresceerden (figuur 16b) werd ook gebruikt voor het slib uit de SBR. Uit vergelijking van figuur 17a en b blijkt dat de ammoniumoxideerders uit de SHARON zich voornamelijk in ronde clusters bevinden, hetgeen protozoa blijken te zijn. Een gedeelte van de toegevoerde ammoniumoxideerders wordt dus opgegeten door protozoa, waardoor de activiteit in de reactor lager is dan verwacht op grond van de vracht ammoniumoxideerders die wordt ingevoerd. Alleen deze mogelijkheid verklaart iets van de lage waargenomen ammoniumconversiecapaciteit.

De gemeten activiteit van de SBR werd vergeleken met de gemeten omzetting van ammonium. Op grond van de gemeten activiteit in de SBR is de maximale ammoniumomzetting per cyclus te berekenen, ervan uitgaande dat het zuurstofverbruik van ammoniumoxidatie 4,57 mg O₂/mg N is en de 4 urige cyclus 3,58 uur aëroob is. Dit betekent dat de maximale ammoniumomzetting per cyclus gelijk is aan 160 mg NH₄-N per cyclus (3,58 uur/cyclus * 204 (mg O₂/h) / (4,57 mg O₂/mg N)). De vracht ammonium die per cyclus wordt ingevoerd is afhankelijk van de werking van de nitrificatiereactor maximaal 248 mg NH₄-N per cyclus. Op grond hiervan zou de ammoniumconversie 65% (160/248) moeten zijn. De gemeten ammoniumconversie in de SBR is 50%.

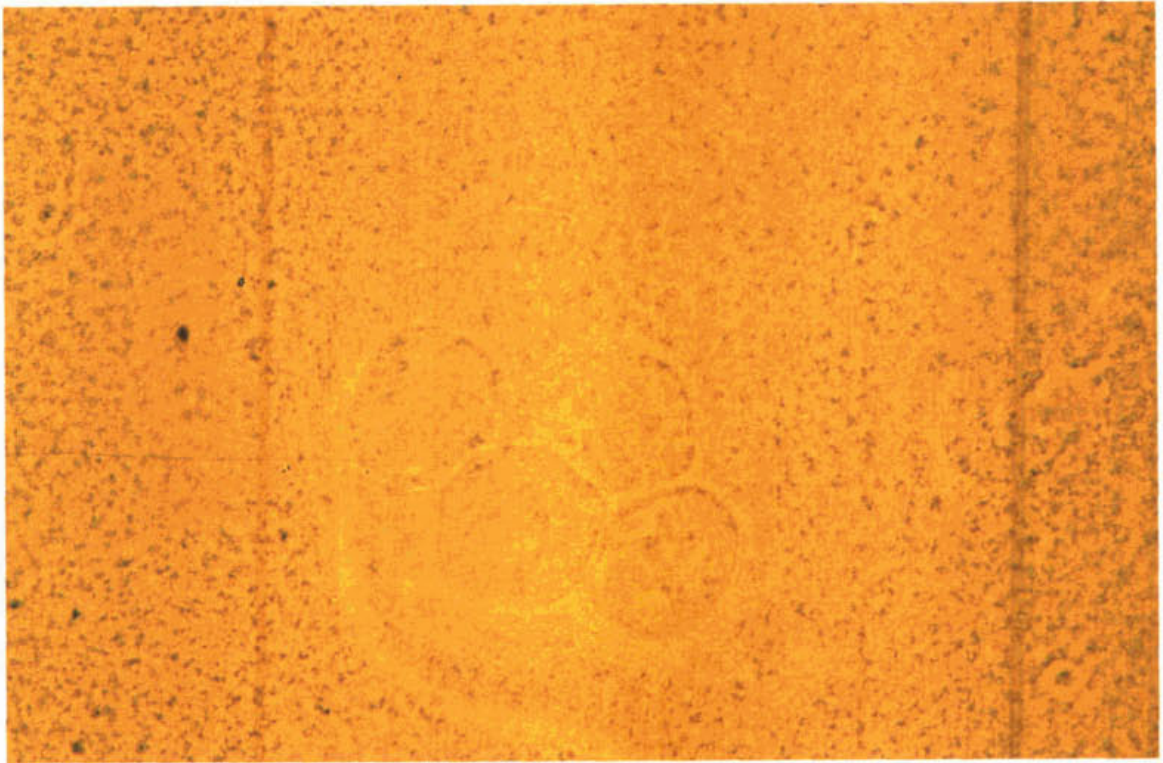


(a)

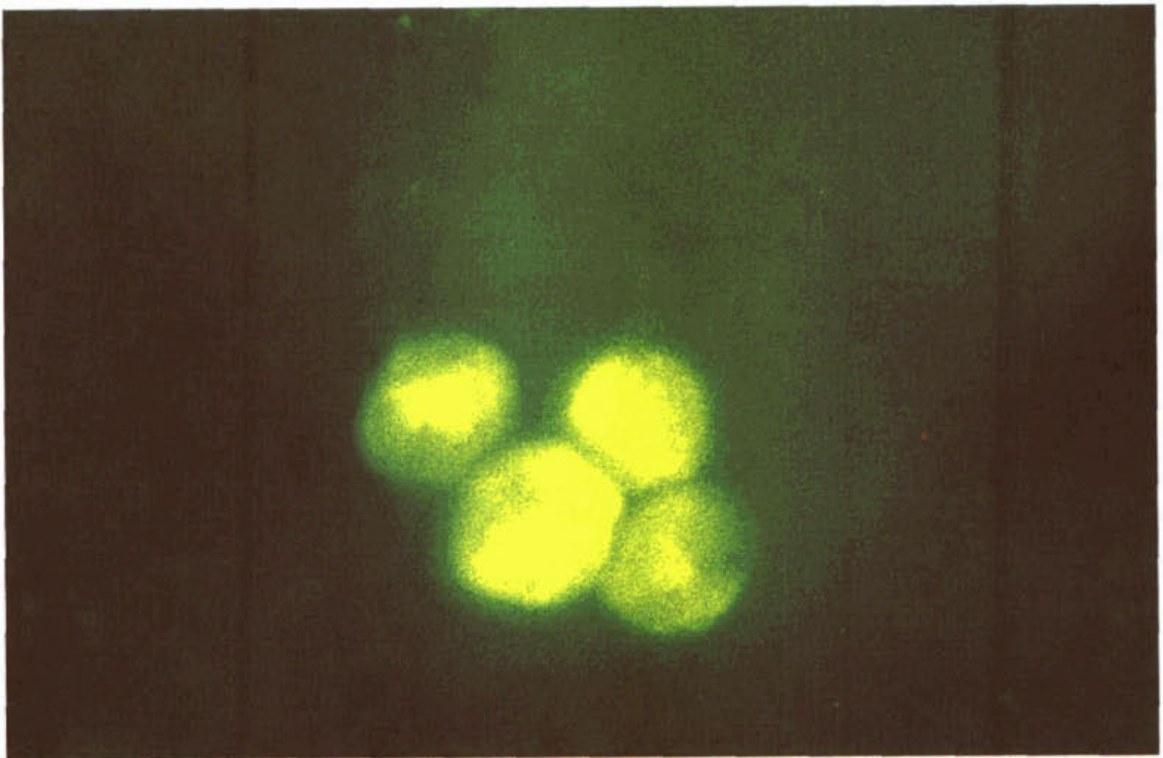


(b)

Figuur 16 Lichtmicroscopische opnamen (400x) zonder (a) en met (b) fluorescering (voor *Nitrosomonas Europaea*) van hetzelfde stukje slib uit de SHARON reactor



(a)

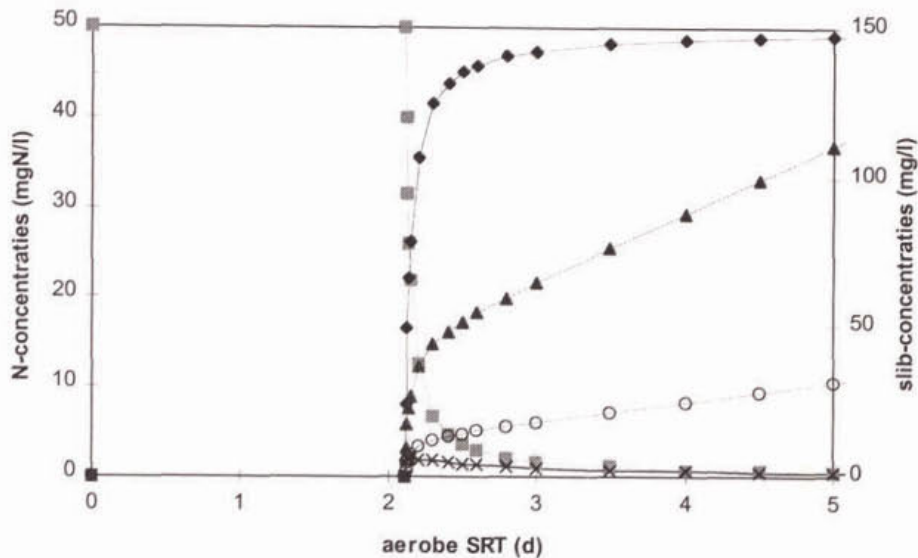


(b)

Figuur 17 Lichtmicroscopische opnamen (400x) zonder (a) en met (b) fluorescering (voor *Nitrosomonas Europaea*) van slib uit de SBR

4.3.2 Resultaten van de berekeningen

In de figuren 18 t/m 20 staan de berekende concentraties en gehalten weergegeven als functie van de aërobe slibleef tijd bij drie verschillende hoeveelheden toegevoerde ammoniumoxideerders.

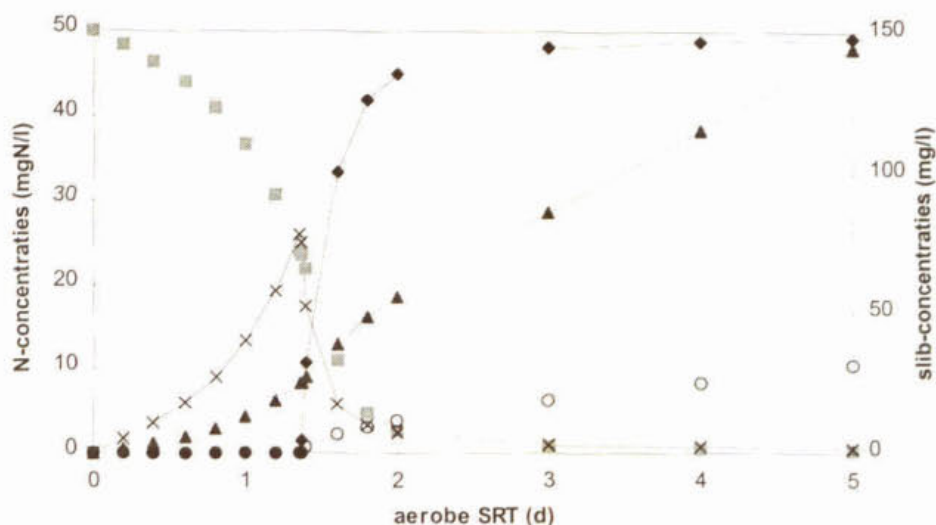


Figuur 18 Berekende concentraties van ammonium (■), nitriet (X), nitraat (◆), ammoniumoxideerders (▲) en nitrietoxideerders (○) zonder toevoer van ammoniumoxideerders ($\alpha = 0$).

Figuur 18 geeft de normale situatie weer, dat wil zeggen zonder toevoer van ammoniumoxideerders. Onder een bepaalde aërobe slibleef tijd (SRT < 2,11 dagen) is er helemaal geen groei doordat de organismen uitspoelen. Daarboven neemt de ammoniumconcentratie snel af. Er is vrijwel geen ophoping van nitriet (< 3 mg N/l).

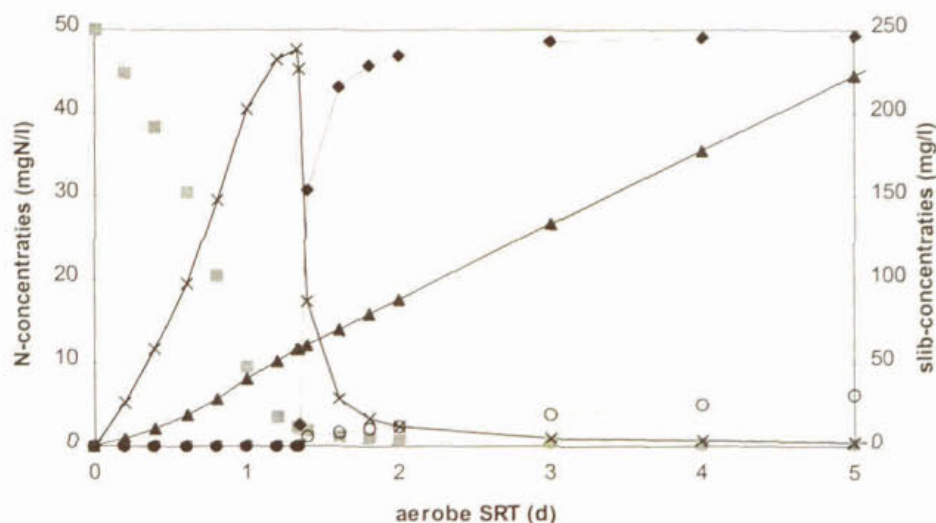
Figuur 19 geeft de berekende concentraties bij toevoer van ammoniumoxideerders. De hoeveelheid ammoniumoxideerders die hier wordt toegevoerd komt ongeveer overeen met de maximale gekweekte hoeveelheid ammoniumoxideerders. Zoals te zien in de figuur is er bij deze situatie geen enkele aërobe slibleef tijd mogelijk waarbij een goede ammoniumconversie plaatsvindt en tegelijkertijd een substantiele ophoping van nitriet plaatsvindt. Bij een ammoniumconversie tot onder 1 mg N/l is ook de nitrietconcentratie onder 1 mg N/l gedaald.

Een ander opvallend aspect is dat de nitrietconcentratie sterk daalt bij een aërobe slibleef tijd die iets hoger is dan de aërobe slibleef tijd waaronder nog net geen nitrietoxidatie optreedt. Dit betekent dus dat voor het verkrijgen van de nitrietroute de aërobe slibleef tijd onder de kritische grens voor nitrietoxidatie moet liggen.



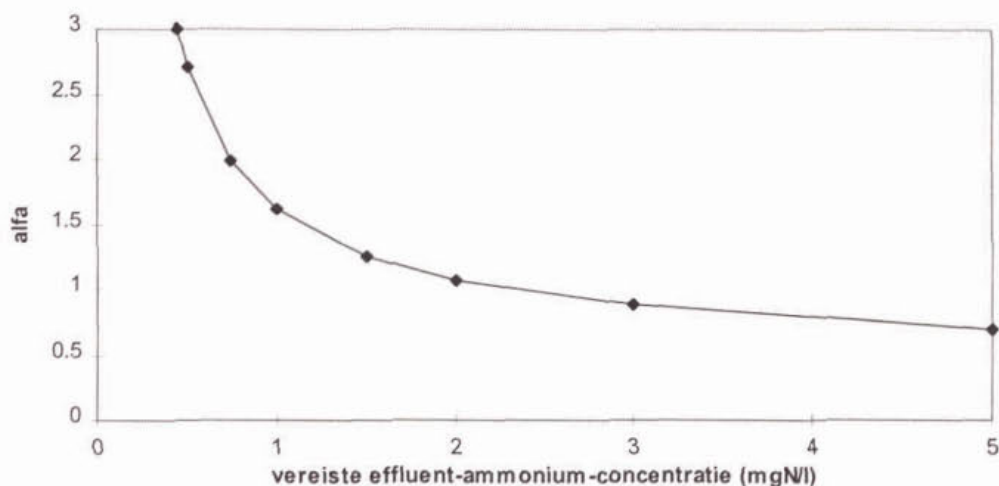
Figuur 19 Berekende concentraties van ammonium (■), nitriet (X), nitraat (◆), ammoniumoxideerders (▲) en nitrietoxideerders (○) bij een α van 0,3.

Uit het voorgaande kan geconcludeerd worden dat het verkrijgen van de nitrietroute in het geval van doseren van ammoniumoxideerders met een SHARON reactor, die alleen ammonium uit het slib van de installatie zelf omzet, niet haalbaar is. Er zijn echter ook situaties denkbaar waarin op een zuiveringsinstallatie slib van andere installaties wordt vergist. Dit leidt tot een toename van de vracht ammoniumoxideerders die gekweekt kan worden in de SHARON reactor en dus tot een toename van de toegevoerde hoeveelheid ammoniumoxideerders (factor α). Een andere mogelijkheid om dit te verkrijgen is het innemen van extra afvalwaterstromen met hoge ammoniumconcentraties van bijvoorbeeld de industrie. Figuur 13 illustreert deze mogelijkheden. Om het effect van een hogere α te bepalen werden de bovenstaande berekeningen herhaald voor een α van 1. De resultaten staan weergegeven in figuur 20.



Figuur 20 Berekende concentraties van ammonium (■), nitriet (X), nitraat (◆), ammoniumoxideerders (▲) en nitrietoxideerders (○) bij een α van 1.

Vergelijking van de figuren 19 en 20 laat zien dat met toename van α , dus met toename van de toegevoerde vracht ammoniumoxideerders de situatie gunstiger wordt. Het verband tussen de benodigde α en vereiste effluent-ammoniumconcentratie is weergegeven in figuur 21. Om onder een effluent-ammonium-concentratie van 1 mg N/l te komen zonder het optreden van nitrietoxidatie is een α van 1,61 nodig (figuur 21). Het verkrijgen van de nitrietroute is dus alleen haalbaar als er extra slib vergist wordt of als er extra ammoniumrijke waterstromen aan de SHARON kunnen worden toegevoerd. Dit vereist uiteraard wel een grotere SHARON reactor.



Figuur 21 Berekende verband tussen de benodigde α en de vereiste ammoniumconcentratie in het effluent om volledige conversie via nitriet te verkrijgen

4.4 Bespreking van de resultaten

Ammoniumoxiderende organismen (*Nitrosomonas sp.*), in suspensie gekweekt in een nitrificatiereactor bij 35°C werden continu ingevoerd in een actiefslibreactor met een temperatuur van 15°C en een slibleeftijd van 4 dagen. Deze continue inoculatie leidde in de actiefslibreactor tot een waarneembare toename van de ammoniumomzetting. Uit activiteitsmetingen blijkt echter dat de activiteit in de reactor lager is dan verwacht op grond van de invoer van ammoniumoxideerders. Deze verlaagde activiteit bleek niet het gevolg te zijn van slechte retentie van de organismen in het slib of van zuurstoflimitatie in de actiefslibvlokken. FISH analyses toonden aan dat de ammoniumoxideerders opgehoopt werden in protozoa, waarmee de afgenomen activiteit kwalitatief in enige mate te verklaren is.

Om door middel van het toevoeren van ammoniumoxideerders in combinatie met een korte aërobe slibleeftijd de nitrietroute in actief slib te verkrijgen moet de aërobe slibleeftijd lager zijn dan 1,3 dagen, de kritische aërobe slibleeftijd voor nitrietoxideerders. Als de aërobe slibleeftijd hoger is neemt de hoeveelheid nitraatvorming snel toe. Om toch een bevredigende ammoniumconversie te krijgen

zonder nitraatvorming is echter een hoeveelheid ammoniumoxideerders uit de SHARON reactor nodig die veel groter is dan de hoeveelheid ammoniumoxideerders die kan worden gevormd uit de hoeveelheid ammonium naar de SHARON reactor. In het geval dat er alleen ammoniumoxideerders worden gekweekt op ammonium uit het vergiste slib van de installatie is het daarom onmogelijk dit te realiseren. Als echter extra (extern) ammonium aan de SHARON reactor wordt toegevoegd zou het wel te realiseren zijn. Dit kan het geval zijn in twee specifieke situaties:

1. indien er op de betreffende rwzi een centrale slibgistingsinstallatie aanwezig is, waarbij dus extra ammonium vrijkomt in het slibgistingswater;
2. indien industrieën ammoniumrijke afvalwaterstromen lozen, die geschikt zijn om direct te behandelen in de SHARON reactor. Afzonderlijke behandeling van deze stromen in een SHARON reactor levert op zich al een verbetering van de BZV/N-verhouding op.

De minimale hoeveelheid ammonium, die aan de SHARON reactor moet worden toegevoerd voor het verkrijgen van voldoende ammoniumconversiecapaciteit in het actiefslibstelsysteem, is een factor 1,6 maal het te nitrificeren ammoniumgehalte in de actiefslibinrichting.

5 Evaluatie en conclusies

Bij een lage BZV/N-verhouding in actiefslibprocessen kan er een tekort aan BZV voor voldoende denitrificatie ontstaan. Stikstofverwijdering via nitriet kan een besparing van 40% van de BZV-behoefte voor denitrificatie opleveren. De haalbaarheid van twee opties om deze nitrietroute te realiseren in de hoofdstroom van actiefslibprocessen werd onderzocht.

Het verwijderen van nitriet door denitrificerende bacteriën

Simultane nitrificatie/denitrificatie wordt reeds op enkele rwzi's in Nederland toegepast, echter zonder een gedegen evaluatie. Hierbij kan stikstofverwijdering via nitriet optreden doordat het gevormde nitriet wordt verwijderd door denitrificerende bacteriën. In dit onderzoek werd de haalbaarheid van een dergelijke werkwijze onderzocht.

Metingen aan actief slib uit een rwzi hebben aangetoond dat diffusielimitatie voor zuurstof optreedt in actiefslibvlokken. Dit verhoogt de waarschijnlijkheid dat er onder aërobe condities lokale anoxische omstandigheden kunnen heersen in het binnenste van actiefslibvlokken. Hierdoor kan er simultaan nitrificatie en denitrificatie optreden. Uit metingen aan het actief slib blijkt ook dat de maximale nitrietoxidatie- en nitrietreductiesnelheden ongeveer gelijk zijn. Het hangt dus van de lokale condities af waarin nitriet zal worden omgezet, zoals ook blijkt uit de modelstudies.

Uit modelleringsstudies, waarin voorgaande bevindingen zijn gebruikt, blijkt ook dat bij lage zuurstofconcentraties zuurstofuitputting kan optreden in actiefslibvlokken, terwijl nitriet en nitraat geen diffusielimitatie ondervinden. Bij deze condities kan hierdoor de nitrietroute plaatsvinden tijdens simultane nitrificatie/denitrificatie. De voorspelde optimale opgeloste-zuurstofconcentratie voor het simultaan bedrijven van de nitrificatie en de denitrificatie in actief slib is 0,2 mg/l. Onder deze condities vindt ongeveer 90% van de stikstofverwijdering plaats via nitriet. De meest gevoelige parameters in het model zijn de vloggrootte en de opgeloste-zuurstofconcentratie. Dit zijn in principe controleerbare grootheden. Recent is binnen de vakgroep bioprocestechnologie van de Technische Universiteit Delft ervaring opgedaan met een "NADH"-sensor. Deze sensor blijkt uitermate geschikt om de omzettingen in een simultane zone te controleren. Gezien de relatief lage kosten van implementatie van een simultane zone, de eenvoud van een dergelijke werkwijze en de reeds bestaande (ongecontroleerde) toepassing van simultane zone's in Nederlandse rwzi's is het zinvol om de conversie in dergelijke zones beter te bestuderen.

Toevoeren van ammoniumoxideerders in combinatie met een relatief korte aërobe sibleeftijd

Ammoniumoxiderende organismen (*Nitrosomonas sp.*), in suspensie gekweekt in een nitrificatiereactor bij 35°C werden op het laboratorium continu ingevoerd in een actiefslibreactor met een temperatuur van 15°C en een sibleeftijd van 4 dagen. Deze continue inoculatie leidde in de actiefslibreactor tot een waarneembare toename van

de ammoniumomzetting. Uit activiteitsmetingen bleek echter dat de activiteit in de reactor lager was dan verwacht op grond van de invoer van ammoniumoxideerders. Deze verlaagde activiteit bleek niet het gevolg te zijn van slechte retentie van de organismen in het slib of van zuurstoflimitatie in de actiefslibvlokken, maar van het grazen van protozoa, die selectief ammoniumoxideerders ophoopten.

Uit berekeningen blijkt dat toevoer van ammoniumoxideerders in combinatie met een korte aërobe slibleeftijd in het algemeen nauwelijks voordeel oplevert. De aërobe slibleeftijd moet lager zijn dan ongeveer 1,3 dagen, de kritische slibleeftijd voor nitrietoxideerders. Om bij deze slibleeftijd voldoende ammoniumoxideerders te kweken dient de hoeveelheid ammonium die daarvoor in de SHARON reactor ingevoerd wordt minimaal een factor 1,6 maal het te nitrificeren ammoniumgehalte in de actiefslibinrichting te zijn. Dit is alleen mogelijk als er extra ammonium van buiten de rwzi in de nitrificatiereactor wordt ingevoerd.

Literatuur

- Amann RI, Krumholz L and Stahl DA (1990) Fluorescent-Oligonucleotide Probing of Whole Cells for Determinative Phylogenetic and Environmental Studies in Microbiology, *J.Bacteriol.*, **172**, 762-770.
- Boon B and Laudelout H (1962). Kinetics of nitrite oxidation by *Nitrobacter Winogradski*, *Biochem. J.*, **85**, 440-477.
- Cardinal LJ and Stenstrom MK (1991) Enhanced Biodegradation of Polyaromatic Hydrocarbons in the Activated Sludge Process. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation* **63** (7) 950-957
- Garrido JM, van Benthum WAJ, van Loosdrecht MCM and Heijnen JJ (1996) Influence of Dissolved Oxygen Concentration on Nitrite Accumulation in a Biofilm Airlift Suspension Reactor, *Biotechnol. Bioeng.*, **53**, 168-178
- Hanaki K, Wantawin C and Ohgaki S (1990). Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor, *Wat. Res.*, **24** (3), 297-302.
- Heide BA (1977). Biologische denitrificatie in zeer laag belaste actief-slibsystemen, *H₂O*, **10**, 62-69
- Henze M, Christensen and Harremoës P (1978). Nitrification and Denitrification in Wastewater Treatment. Uit: Water Pollution Microbiology, **2**, 391-414, ed by R. Mitchell, New York
- Hunik JH (1993). Engineering Aspects of Nitrification with Immobilized Cell, Proefschrift Landbouwwuniversiteit Wageningen, 104
- Laanbroek HJ and Gerards S (1993). Competition for limiting amounts of oxygen between *Nitrosomonas Europaea* and *Nitrobacter Winogradskyi* grown in mixed continuous cultures, *Arch. Microbiol.*, **159**, 453-459.
- Leenen EJTM (1997) Nitrification by artificially immobilized cells, Model and practical system, Proefschrift Landbouwwuniversiteit Wageningen
- Loveless JE and Painter HA (1968) The influence of metal ion concentration and pH value on the growth of a *Nitrosomonas* strain isolated from activated sludge, *J. Gen.Microbiol.*, **52**, 1-14.
- Nørgaard P, Helmo K and Sørensen EW (1993) Wastewater treatment process for nitrogen removal controlled by NADH, Vertaling van "Renseproces til kvæstoffjernelse styret af NADH", Vand og Jord, **3**, 125 - 129
- Peeters TL, van Goal AD and Laudelout H (1969). Kinetics Study of Oxygen Limited Respiration in Nitrifying Bacteria, *Bact. Proc.*, 141
- Rittmann BE and Whitman R (1994) Bioaugmentation: A coming of age, *Biotechnology*, **1**, 12 - 16
- Rittmann, Bruce E. (1996). How Input Active Biomass Affects Sludge Age and Process Stability, *Journal of Environmental Engineering*, january 1996, 4-8
- Schanlt J (1997) Molecular Ecology of the Mixed Population in the SHARON Reactor, Afstudeer rapport, Kluyverlaboratorium voor biotechnologie, Technische Universiteit Delft.
- STOWA (1995). 'Behandeling van stikstofrijke retourstromen op rioolwaterzuiveringsinrichtingen. Praktijkonderzoek met de membraan-bioreactor

- naar nitrificatie/denitrificatie via nitriet bij het slibverwerkingsbedrijf Sluisjesdijk.' STOWA-rapport 95-15
- STOWA (1996a). 'Behandeling van stikstofrijke retourstromen op rioolwaterzuiveringsinrichtingen. Enkelvoudige reactorsysteem voor ammoniumverwijdering via nitriet' STOWA-rapport 96-01
- STOWA (1996b). 'Verwijdering van ammonium uit slibgistingwater met het Anammox proces' STOWA-rapport 96-21
- Tanake K and Emori H (1993) Development of Biological Nutrient Control in Japan, *The 2-nd Japan-the Netherlands Workshop on Integrated Water Quality Management, Cottage Himuka, Miyazaki, 880 Japan*, October 20 - 23, 1993
- Tanaka H, Uzman S and Dunn, IJ (1981). Kinetics of Nitrification Using a Fluidized Sand Bed Reactor with Attached Growth, *Biotechnol.Bioeng.*, **23**, 1683-1702
- Van Benthum WAJ, Garrido JM, Matthijssen JPM, Sunde J, Van Loosdrecht MCM and Heijnen JJ (1997) Nitrogen Removal in an Intermittently Aerated Biofilm Airlift Suspension Reactor. Ingediend bij Journal of Environmental Engineering.
- Van Loosdrecht MCM (1994) Diffusive Transport in Biofilms and Flocs, Advance Course on 'Environmental Biotechnology', Kluayverlaboratorium voor biotechnologie, Technische Universiteit Delft.
- Van Veldhuizen HM (1996). Geïntegreerde Fosfor- en Stikstofverwijdering in Actiefslibinrichtingen, Modelling, Analyse en Optimalisatie van RWZI Holten, *Verslag van het Ontwerpprojekt in het kader van de Ontwerpersopleiding Bioprocestechnologie, Technische Universiteit Delft*, Hoofdstuk 6.
- Wiesmann U (1994). Biological Nitrogen Removal from Wastewater, *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*, **51**, 113-154
- Weber WJ an Corseuil HX (1996) Inoculation of contaminated subsurface soils with enriched indigenuos microbes to enhance bioremediation rates. *Wat.Res*, **28** (6), 1407-1414

Symbolen

D_w	diffusiecoëfficiënt van de opgeloste componenten in water	[m ² /h]
J_{O_2}	massaflux van zuurstof	[g/h]
K_{NH_4}	affiniteitsconstante voor ammonium	[g N/m ³]
$K_{NO_2}^H$	affiniteitsconstante van heterotrofe biomassa voor nitriet	[g N/m ³]
$K_{NO_2}^{NO}$	affiniteitsconstante van nitrietoxideerders voor nitriet	[g N/m ³]
K_{NO_3}	affiniteitsconstante voor nitraat	[g N/m ³]
$K_{O_2}^{AO}$	affiniteitsconstante van ammoniumoxideerders voor zuurstof	[g/m ³]
$K_{O_2}^H$	affiniteitsconstante van heterotrofe biomassa voor zuurstof	[g/m ³]
$K_{O_2}^{NO}$	affiniteitsconstante van nitrietoxideerders voor zuurstof	[g/m ³]
k_h	hydrolyseconstante	[1/h]
$k_{0,5}$	halfde orde constante voor diffusieproces	[-]
M_{XS}	monod term voor particulier organisch substraat (X _S)	[-]
R_{floc}	straal van de actiefslibvlok	[m]
r	afstand tot het centrum van de vlok	[m]
r_i	conversiesnelheid van component of proces i	[g/(m ³ .h)]
S_i	opgeloste concentratie van component i	[g/m ³]
$S_{NH_4}^{te-nitrificeren}$	te nitrificeren ammoniumgehalte	[g/m ³]
V	volume	[m ³]
Y_{AO}	yield van de ammoniumoxideerders	[g CZV/g N]
Y_H	yield van de heterotrofe biomassa	[g CZV/g CZV]
Y_{NO}	yield van de nitrietoxideerders	[g CZV/g N]
X_A	concentratie autotrofe biomassa	[g/m ³]
X_{AO}	concentratie ammoniumoxideerders	[g/m ³]
X_{BM}	totale biomassaconcentratie (X _H + X _A)	[g/m ³]
X_{floc}	vastestofgehalte in de vlok	[g/m ³]
X_H	concentratie heterotrofe biomassa	[g/m ³]
X_I	concentratie inert particulier materiaal	[g/m ³]
X_L	vastestofgehalte in de suspensie	[g/m ³]
X_{AO}	concentratie nitrietoxideerders	[g/m ³]
α	verhouding tussen ammonium naar de SHARON en ammonium naar het actiefslibstelsel	[-]
μ_{AO}^{max}	maximale groeisnelheid van de ammoniumoxideerders	[g CZV/(g CZV.h)]
μ_{NO}^{max}	maximale groeisnelheid van de nitrietoxideerders	[g CZV/(g CZV/h)]
Φ_v	volumestroom naar de reactor van een actiefslibproces	[m ³ /h]
$\Phi_{AO,SHARON}$	massastroom ammoniumoxideerders uit de SHARON	[g/h]

Afkortingen

ASM	actiefslibmodel
CZV	chemisch zuurstofverbruik
DO	opgeloste-zuurstofconcentratie (Dissolved Oxygen)
HRT	Hydraulic Retention time
IAWQ	International Association for Water Quality
OUR	Zuurstofconsumptiesnelheid (Oxygen Uptake Rate)
rwzi	rioolwaterzuiveringsinrichting
SBR	Sequencing Batch Reactor
SHARON	Single reactor system for High Ammonia Removal Over Nitrite
SRT	Solids Retention Time

