

Modellering av lustgasemissioner från SBR- och anammoxprocesser för rejektivattenbehandling



Erik Lindblom, Magnus Arnell och Ulf Jeppsson

Division of Industrial Electrical Engineering and Automation
Faculty of Engineering, Lund University

IEA rapport Bibliografiska uppgifter

Rapportens titel:	Modellering av lustgasemissioner från SBR- och anammoxprocesser för rejektivattenbehandling
Title of the report:	Modelling of N ₂ O emissions from treatment of anaerobic digester supernatant by SBR and anammox processes
Författare:	Erik Lindblom, Stockholm Vatten/Sweco Environment AB/IEA, Lunds universitet Magnus Arnell, Urban Water Management Sverige AB/IEA, Lunds universitet Ulf Jeppsson, IEA, Lunds universitet
Rapportnummer:	LUTEDX/(TEIE-7252)/1-46/(2015)
Antal sidor:	46
Sammandrag:	Rejektivatten innehåller höga koncentrationer av ammonium och har potential att vid behandling producera en avsevärd mängd lustgas (N ₂ O). För att kunna prediktera och styra rejektivattenprocesser för minimal lustgasproduktion har modeller för SBR- och anammoxprocessen inklusive reaktionsmodell för lustgasproduktion utvecklats. Modellerna har validerats med mätdata från Slottshagens ARV och Sjöstadverket.
Abstract:	The concentrations of ammonia in digester supernatant are high and the potential for significant emissions of nitrous oxide (N ₂ O) when treated is large. To predict and control treatment processes of digester supernatant to minimize the production of N ₂ O, models for SBR and anammox processes - including production pathways for N ₂ O - have been developed. These models have been calibrated and validated using data from Slottshagens WWTP and Sjöstadverket.
Sökord:	Anammox, avloppsvattenrening, benchmarking, lustgas, modellering, rejektivatten, satsvisa reaktorer, växthusgas
Keywords:	Anammox, benchmarking, digester supernatant, greenhouse gas emissions, modelling, nitrous oxide, reject water, sequencing batch reactor, wastewater treatment
Målgrupper:	Personal på avloppsreningsverk, forskare och konsulter med intresse för lustgasproduktion och hur denna kan modelleras och simuleras
Utgivningsår:	2015
Information:	Rapporten finns också tillgänglig som rapport inom Svenskt Vattens rapportserie och kan laddas ner från www.svensktvatten.se/FoU/SVU/Rapporter
Projektets namn:	Modellering av lustgasemissioner från SBR- och anammoxprocesser för rejektivattenbehandling, Svenskt Vatten Utveckling projekt nr 11-106
Projektets finansiering:	Svenskt Vatten Utveckling, Formas, Richertska stiftelsen, VA-Ingenjörerna AB, Norrköping Vatten och Avfall AB, SYVAB, IVL Svenska Miljöinstitutet, LTH, SLU, KTH

Förord

Denna rapport beskriver utvecklingen samt kalibrering och validering av matematiska modeller för separat rejektivattenrening vid avloppsreningsverk. Modellerna är tänkta att användas som en integrerad del av simuleringsplattformen Benchmark Simulation Model No. 2 (BSM2). Utvecklingsarbetet omfattar implementering av reaktormodeller för SBR- och biofilmprocesser samt reaktionsmodeller för lustgasproduktion och anammoxbakterier. I rapporten visas med exempel hur modellerna kan användas i praktiken för att analysera och potentiellt minska lustgasutsläpp vid rejektivattenbehandling.

Författarna vill tacka:

- Fredrik Stenström och professor Jes la Cour Jansen vid Lunds Tekniska Högskola för att de delat med sig av resultat och erfarenheter från experimenten vid Slottshagens reningsverk i Norrköping,
- Jing-Jing Yang, Jozef Trela och professor Elzbieta Plaza vid Kungliga Tekniska Högskolan för att de delat med sig av resultat och erfarenheter från experimenten vid Sjöstadverket i Stockholm,
- Christian Baresel och Kåre Tjus vid IVL Svenska Miljöinstitutet för att de delat med sig av resultat och erfarenheter från lustgasmätningar vid bägge anläggningarna ovan,
- Professor Håkan Jönsson vid Sveriges Lantbruksuniversitet för administrativt stöd samt personal vid de berörda reningsverken.

Vi vill också tacka Svenskt Vatten Utveckling (projektnummer 11-106), Stiftelsen J. Gust. Richerts stiftelse och Sweco Environment AB för finansiering.

Denna rapport tillsammans med ytterligare tre nyligen publicerade SVU rapporter relaterade till lustgas och andra växthusgaser utgör en god grund för de läsare som bättre önskar förstå problematiken kring växthusgasutsläpp från avloppsreningsverk. De övriga rapporterna inom området är:

Westling K. (2011). Lustgasemissioner från avloppsreningsverk – en litteraturstudie. IVL Svenska Miljöinstitutet, Rapport B1977, Stockholm, Sverige.

Arnell M. (2013). Utsläpp av lustgas och metan från avloppssystem – en granskning av kunskapsläget. SVU rapport 2013-11, Svenskt Vatten AB, Stockholm, Sverige.

Jönsson H., Junestedt C., Willén A., Yang J., Tjus K., Baresel C., Rodhe L., Trela J., Pell M. och Andersson S. (2015). Minska utsläpp av växthusgaser från rening av avlopp och hantering av avloppsslam. SVU rapport 2015-02, Svenskt Vatten AB, Stockholm, Sverige.

Detta projekt har också resulterat i presentationer vid internationella konferenser och publikationer i internationella tidskrifter (sannolikt):

Lindblom E., Arnell M., Flores-Alsina X., Stenström F., Gustavsson D.J.I., Yang J. och Jeppsson U. (2015). Dynamic modelling of nitrous oxide emissions from three Swedish sludge liquor treatment systems. *Water Science and Technology* (submitted).

Lindblom E., Arnell M., Flores-Alsina X., Stenström F., Gustavsson D.J.I. och Jeppsson U. (2014). Dynamic modelling of nitrous oxide emissions from three Swedish full-scale sludge liquor treatment systems. *IWA 9th World Water Congress and Exhibition (IWA2014)*, Lissabon, Portugal, 21-26 september, 2014.

Lindblom E., Arnell M., Stenström F., Tjus K., Flores-Alsina X. och Jeppsson U. (2013). Dynamic modelling and validation of nitrous oxide emissions from a full-scale nitrifying/denitrifying sequencing batch reactor treating anaerobic digester supernatant. *11th IWA Conference on Instrumentation, Control and Automation (ICA2013)*, Narbonne, Frankrike, 18-20 september, 2013.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

Förord	2
Sammanfattning	6
Summary	7
1 Inledning	8
1.1 Bakgrund	8
1.2 Syfte	9
1.3 Omfattning	9
1.4 Rapportstruktur	10
2 Lustgasbildning vid rejektvattenrening	11
2.1 Produktionsvägar för lustgas	11
3 Reaktormodeller: utveckling och beskrivning	13
3.1 SBR-modellen	13
3.2 MBBR-modellen	14
4 Reaktionsmodeller: utveckling och beskrivning	16
4.1 ASM1	16
4.2 Autotrof nitrifikation i två steg	16
4.3 Heterotrof denitrifikation i fyra steg	17
4.4 NH ₃ och HNO ₂	17
4.5 Autotrof denitrifikation	18
4.6 Anammoxreaktionen	18
4.7 Stripping av lustgas	18
5 SBR-processen på Slottshagens avloppsreningsverk	20
5.1 Processbeskrivning	20
5.2 Indata till SBR-modellen	21
5.3 Kalibrering	22
5.4 Resultat	24
5.5 Exempel på modelltillämpning	26
5.6 Optimeringsförsök i praktiken	28
6 Anammoxprocessen på Sjöstadsverket	29
6.1 Processbeskrivning	29
6.2 Indata till anammoxmodellen	30
6.3 Kalibrering	31
6.4 Resultat	31
6.5 Exempel på modelltillämpning	35

7	Slutsatser och diskussion	38
7.1	SBR-modellen	38
7.2	Anammox/MBBR-modellen	38
7.3	Förslag på vidare arbete	39
	Referenser	40
	Appendix – Parametervärden för modellerna	43

Sammanfattning

Lustgas (N_2O) bildas och avgår till atmosfären vid biologisk kväverening på avloppsreningsverk. N_2O är en kraftig växthusgas som påverkar den globala uppvärmningen 298 gånger mer än koldioxid (IPCC, 2013); 1 kg N_2O har ett koldioxidavtryck motsvarande 298 kg CO_2 .

För att driften av avloppsreningsverk skall ske effektivt och med minimal miljöpåverkan är därför en god förståelse för hur lustgas uppstår och hur bildningsprocesserna interagerar med övriga reningsprocesser och driftparametrar eftersträvansvärt. Mot bakgrund av detta syftar föreliggande projekt till att, genom utveckling av dynamiska processmodeller, förbättra kunskapen om hur lustgas bildas i reningsanläggningar för biologisk rejektivattenbehandling. Modellerna är implementerade i mjukvaran Matlab/Simulink för att kunna användas i simuleringsplattformen Benchmark Simulation Model No. 2 (BSM2).

Två idag populära metoder för rejektivattenrening är SBR (Satsvis Biologisk Rening)- och anammoxprocessen. I BSM2-systemet saknas modeller för reaktorer med varierande volym vilket krävs för en *SBR-modell*. En sådan har därför utvecklats. Vidare saknas i BSM2-systemet modeller för biofilmprocesser vilket krävs för anammoxmodellen. En *generell biofilmmodell* har därför utvecklats.

I den utvecklade reaktionsmodellen produceras lustgas genom *autotrof denitrifikation* under aeroba förhållanden och *heterotrof denitrifikation* under anoxiska förhållanden. Avgång av lustgas till luft sker genom *stripping*, en fysikalisk process som i modellen beror av reningsprocessens totala syrebehov och syrekoncentration.

I denna rapport redovisas funktionen av modellerna och utvecklingsarbetet. Simuleringsresultaten jämförs med mätdata från SBR-anläggningen vid Slottshagens reningsverk i Norrköping och från anammoxprocessen vid Sjöstadverket i Stockholm. I rapporten visas också med exempel hur modellerna kan användas i praktiken.

Sammantaget kan sägas att modellerna delvis kan beskriva de experimentella resultaten. SBR-processens dynamik med avseende på nitrifikation/denitrifikation simuleras väl med modellen. Den med anammoxmodellen simulerade distributionen av aktiva bakterier i biofilmen är realistisk. Det är dock tydligt att stora osäkerheter kvarstår, speciellt gällande bildningsmekanismer och parametervärden för lustgasproduktionen. Till dags dato, 2015, är denna slutsats i överensstämmelse med resultat från den internationella forskningen inom området.

Summary

Nitrous oxide (N₂O) is produced and emitted to the atmosphere during biological nitrogen removal at wastewater treatment plants. Nitrous oxide is a strong greenhouse gas with a global warming potential of 298 kg CO₂/kg N₂O (IPCC, 2013).

To operate wastewater treatment plants efficiently in an environmentally friendly manner, a good understanding of the nitrous oxide formation and production mechanisms, and of how these interact with other operational parameters and processes, is valuable. Considering this the objective of the current study is to, by the development of dynamic process models, improve the understanding of nitrous oxide production in biological systems treating sludge liquors. The models are implemented in the software Matlab/Simulink so that they can be used within the platform Benchmark Simulation Model No. 2 (BSM2).

Today, two commonly used technologies for sludge liquor treatment are the SBR (Sequential Batch Reactor) and anammox processes. The BSM2 system lacks reactor models with variable volume, which is essential for a SBR model. Therefore such a model has been developed. Moreover, the model library of BSM2 does not include a biofilm process model, which is needed to model the anammox process. A general biofilm model has therefore been developed.

In the developed kinetic reaction model nitrous oxide is produced through *autotrophic denitrification* in aerobic conditions and *heterotrophic denitrification* in anoxic conditions. Emission of nitrous oxide to the air is described as stripping, a physical process which in the model depends on the total oxygen demand and dissolved oxygen concentration of the treatment process.

In this report the development and behaviour of the models are shown. The simulation results are compared with real measurements from the SBR process at the Slottshagen wastewater treatment plant in Norrköping, Sweden, and from the anammox process at the Sjöstadverket pilot plant in Stockholm, Sweden. In the report, possible practical applications of the models are also demonstrated.

In general, the models can partly describe the experimental results. The dynamics of the nitrification/denitrification in the SBR process are well simulated with the model. The simulated distribution of active biomass in the biofilm of the anammox model is realistic. It is, however, clear that uncertainty remains, especially considering the formation mechanisms and parameter values of nitrous oxide production. To date, 2015, this conclusion is in accordance with international research in the field.

1 Inledning

1.1 Bakgrund

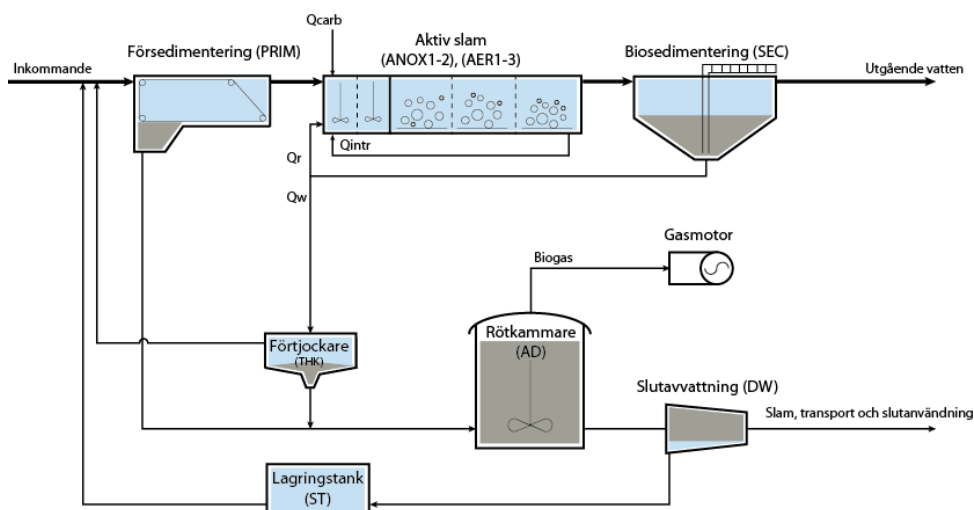
Lustgas (N_2O) bildas och avgår till atmosfären vid biologisk kväverening på avloppsreningsverk. N_2O är en kraftig växthusgas som påverkar den globala uppvärmningen 298 gånger mer än koldioxid (IPCC, 2013); 1 kg N_2O har ett koldioxidavtryck motsvarande 298 kg CO_2 .

För att driften av avloppsreningsverk skall ske effektivt och med minimal miljöpåverkan är därför en god förståelse för hur lustgas uppstår och hur bildningsprocesserna interagerar med övriga reningsprocesser och driftparametrar eftersträvansvärt.

I ett avloppsreningsverk med avancerad processtyrning och många recirkulationsflöden är det inte alltid intuitivt att inse var och hur lustgas kan uppstå. Ökade lustgasutsläpp kan t.ex. bero på en annars energieffektiv styrstrategi för luftning eller förhöjd ammoniumhalt i rejektvatten p.g.a. ökad utrotning av slammet. Dynamiska processmodeller kan användas för att analysera denna typ av samverkans effekter. I kombination med mätdata kan nya samband upptäckas och modellerna utvecklas och förbättras.

Det idag mest omfattande simuleringsprotokoll som finns för benchmarking av drift- och styrstrategier vid avloppsreningsverk är Benchmark Simulation Model No. 2 (BSM2) som är en detaljerad simuleringsplattform för att implementera, analysera och utvärdera reningseffekt, kostnader och andra parametrar för såväl nya som existerande styrstrategier (Gernaey et al., 2014). BSM2 har utvecklats av en task group inom International Water Association (IWA), IWA Task Group on Benchmarking of Control Strategies for WWTPs (se www.benchmarkwwtp.org). Utvecklingen har skett under ledning av Lunds universitet (Dr Ulf Jeppsson) och är idag ett accepterat verktyg inom forskarvärlden. Det består av en komplett uppsättning av datormodeller över de mikrobiella och fysikaliska förloppen för enhetsprocesserna vid ett reningsverk, se **Figur 1.1**. Många kringssystem som styrsystem, styrdon och mätinstrument av olika slag finns implementerade för ökad realism och flexibilitet. Simuleringar utförs med dynamiska indata för en tvåårsperiod så att säsongsvariationer och driftstörningar täcks in. En central del är en utvärderingsprocedur som innefattar viktiga nyckeltal såsom utgående vattenkvalitet och driftskostnader.

I Formas-SVU projekt 10-106 "Utveckling av operationella strategier och dynamiskt analysverktyg med fokus på energieffektivisering av avloppsreningsverk" vidareutvecklas BSM2 med fokus på reningsverkens energianvändning. Idag ingår dock inget separat rejektvattenbehandlingssteg i BSM2 utan endast en lagringstank.



Figur 1.1. Processchema för reningsverket i BSM2.

Det är mycket troligt att lustgasemissioner från biologisk rejektivattenbehandling är starkt beroende av de strategier som reningsprocessen drivs enligt, varför det är viktigt att fördjupa kunskapen inom detta område inom vilket det finns få publicerade svenska studier (Björleinius, 2004; Gustavsson et al., 2011; Trela et al., 2008; Stenström et al., 2014).

1.2 Syfte

Det huvudsakliga syftet med föreliggande studie är att utveckla, implementera och kalibrera delmodeller för separat behandling av rejektivatten med dels SBR-teknik (Satsvis Biologisk Reaktor) och dels biofilm/anammoxteknik. Förutom en utbyggnad av BSM2 så är förhoppningen också att studien skall bidra till en ökad kunskap om lustgasutsläpp från SBR- och anammoxprocesser som används för rejektivattenbehandling.

Observera att enbart de individuella rejektivattenprocesserna har modellerats, kalibrerats och simulerats inom detta projekt. En BSM2 modell för kompletta reningsverk – inklusive produktion och emission av växthusgaserna koldioxid, metan och lustgas – har utvecklats inom ramen för andra projekt och finns tillgänglig för intresserade brukare (Flores-Alsina et al., 2011; Corominas et al., 2012; Flores-Alsina et al., 2014; Sweetapple, 2014). Denna så kallade BSM2-G modell är dock fortfarande till viss del under utveckling – testning och validering pågår. De häri beskrivna rejektivattenmodellerna kommer snart att integreras i plattformen BSM2-G.

1.3 Omfattning

Några förutsättningar har bidragit till att avgränsa omfattningen av projektet.

1. De resulterande modellerna skall komplettera BSM2-systemet och modellutvecklingen sker därför i programvaran Matlab/Simulink.

I BSM2-systemet saknas modeller för reaktorer med varierande volym vilket krävs för en SBR-modell. En sådan har därför utvecklats.

I BSM2-systemet saknas modeller för biofilmprocesser vilket krävs för anammoxmodellen. En generell biofilmmodell har därför utvecklats.

2. *För att BSM2-systemet skall bli mer användbart som besluts- och optimeringsunderlag skall rejektivattenmodellerna inkludera produktionsvägar för lustgas.*

Trots stora internationella vetenskapliga ansträngningar med experimentella försök från fullskala (Gustavsson och Jansen, 2011) till labbskala (Zhou et al., 2008), i synnerhet under de senaste åren, finns idag ingen heltäckande validerad modell för lustgasbildning vid biologisk kväverening (Ni et al., 2013a; Peng et al., 2014). I det här redovisade arbetet var det därför en utmaning att välja ut en lämplig reaktionsmodell och utvärdera den med de relativt grova mätdata från försök i fullskala enligt punkt 3. En sammanställning av kunskapsläget avseende växthusgasemissioner från avloppsreningsverk finns att studera i Arnell (2013) och en sammanfattning av flera internationella praktiska studier av lustgasemissioner från avloppsreningsverk i Westling (2011).

3. *Modellerna skall utvecklas och kalibreras mot mätningar från Slottshagens reningsverk i Norrköping samt Hammarby Sjöstadsverket i Stockholm.*

Projektets omfattning tydliggörs ytterligare i avsnittet nedan där denna rapportens struktur förklaras.

1.4 Rapportstruktur

I Kapitel 2 introduceras kortfattat rejektivattenrening och lustgasproduktion; de tre huvudsakliga produktionsvägarna som idag anses ge upphov till lustbildning beskrivs.

I Kapitel 3 förklaras strukturen på de två reaktormodeller som har utvecklats och implementerats, SBR-modellen och MBBR-modellen.

I Kapitel 4 redovisas hur den reaktionsmodell som använts utvecklats genom att utöka den grundläggande modellen ASM1. I samband med detta förklaras också varför utökningarna är nödvändiga. Kapitlet avslutas med en beskrivning av hur det fysikaliska fenomenet stripping av lustgas, d.v.s. lustgasemissionen, modellerats.

Kapitel 5 och Kapitel 6 fokuserar på de två fallstudierna, SBR-processen på Slottshagens reningsverk (Kapitel 5) och anammoxprocessen på Sjöstadsverket (Kapitel 6). För respektive fall beskrivs processen, tillgängliga mätdata och kalibreringsresultat. Kapitlen avslutas med diskussioner om sannolika produktionsvägar för lustgas och scenariosimuleringar som exemplifierar hur de utvecklade modellerna kan användas i praktiken.

Slutligen i Kapitel 7 sammanfattas slutsatserna från projektet och behovet av vidare arbete diskuteras.

2 Lustgasbildning vid rejektivattenrening

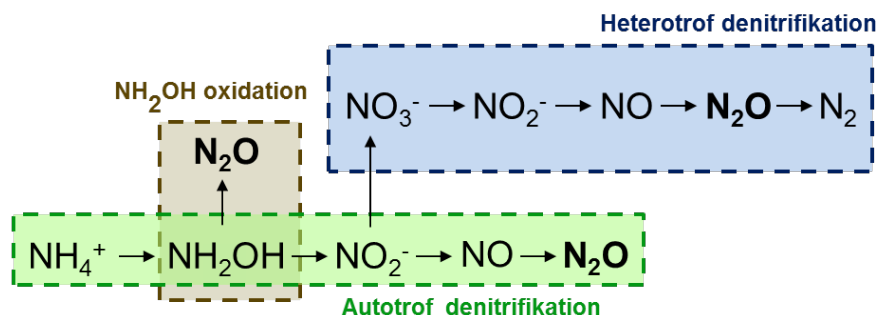
På reningsverk med anaerob rötning är oftast kvävehalterna i rejektivattnet från slutavvattningen höga och kan utgöra ca 10-20% av kvävebelastningen på den biologiska reningen i reningsverkets huvudlinje. Ammoniumkoncentrationen är i storleksordningen 500-1500 mg N/l. Beroende på graden av värmeåtervinning i slamlinjen är ofta temperaturen högre jämfört med huvudflödet. Sammantaget utgör detta gynnsamma förutsättningar för ett separat reningssteg för kväve i rejektivattnet för att på så vis avlasta huvudlinjen (van Loosdrecht och Salem, 2006). Separat rejektivattenrening tillämpas idag på många svenska reningsverk.

Behandling av vatten med höga kvävekoncentrationer och relativt låga koncentrationer av organiskt material (låg COD:N kvot) medför sannolikt en ökad risk för emissioner av lustgas (von Schultness et al., 1994; Kampschreur et al., 2009). Ett exempel från Sverige är de lustgasmätningar som gjordes på Sjölanda avloppsreningsverk i Malmö (Gustavsson och Jansen, 2011), vilka visar att ungefär 4% av inkommande mängd ammoniumkväve omvandlas till lustgas i en SBR-process som drivs med enbart nitritation, d.v.s. omvandling av NH_4 till NO_2 .

2.1 Produktionsvägar för lustgas

Aktuell forskning (Ni et al., 2013a) visar vidare att det finns tre huvudsakliga produktionsvägar för N_2O vid biologisk kväverening (**Figur 2.1**):

1. autotrof denitrifikation;
2. ofullständig oxidation av hydroxylamin (NH_2OH);
3. inhiberad heterotrof denitrifikation.



Figur 2.1. Huvudsakliga produktionsvägar för lustgas vid biologisk kväverening.

Autotrof denitrifikation Nitritation av ammonium (NH_4^+) till nitrat (NO_3^-) är en flerstegsprocess där autotrofa ammoniumoxiderande bakterier (AOB) (och arkéer, Foley et al., 2011) oxiderar ammonium via hydroxylamin (NH_2OH) till nitrit (NO_2^-). Nitritoxiderande bakterier oxiderar slutligen nitrit till nitrat. AOB kan emellertid också uttrycka de enzym som krävs för att reducera nitrit till kväveoxid (NO) och vidare till lustgas. Den processen är känd som autotrof denitrifikation (Colliver och Stephenson, 2000) och illustreras i den gröna rutan i **Figur 2.1**. AOB kan dock inte producera enzymet N_2O -reduktas, och lustgas snarare än kvävgas (N_2) är slutprodukt i denna sidoprocess (Law et al., 2012).

Många studier indikerar att autotrof denitrifikation är den dominerande källan till lustgasutsläpp, speciellt vid ogynnsam syrehalt (låg men över noll) eller vid förhöjd

nitritkoncentration (Wunderlin et al., 2012; Foley et al., 2011; Kampschreur et al., 2008; Colliver och Stephenson, 2000).

NH₂OH oxidation Det är känt att N₂O, förutom genom autotrof och heterotrof denitrifikation, också kan produceras som en biprodukt vid ofullständig oxidation av NH₂OH (Wunderlin et al., 2012), se den grå rutan i **Figur 2.1**. Oxidation av ammonium till nitrit via hydroxylamin katalyseras av två olika enzym. Mikrobiella studier visar att en extremt reaktiv nitrosylradikal (NOH) bildas som en kortlivad intermediär i det andra steget. I denna process kan kväveoxid och lustgas produceras genom biokemiska reaktioner av hydroxylamin eller nitrosyl. Bildad kväveoxid kan sedan vidare reduceras till lustgas (Law et al., 2012). Dessa processer gynnas av en obalanserad aktivitet hos AOB, till exempel på grund av hög koncentration av ammonium eller att fluktuerande driftsförhållanden temporärt driver upp reaktionshastigheten för ammoniumoxidation.

Peng et al. (2015) har visat att denna produktionsväg kan vara betydande men knappast dominerande under aeroba förhållanden. Autotrof denitrifikation står sannolikt för 70-95% av N₂O-produktionen inom ett brett spann av syrekoncentrationer. Lustgasproduktion p.g.a. ofullständig oxidation av hydroxylamin har därför inte inkluderats i denna studie.

Heterotrof denitrifikation sker i fyra sekventiella steg katalyserade av fyra olika enzym, blå ruta i **Figur 2.1**. Studier visar att under normala förhållanden är reaktionshastigheten för reduktion av kväveoxid och lustgas 3 till 4 gånger högre än den för reduktion av nitrat och nitrit (von Schulthess et al., 1994). Det betyder att kväveoxid och lustgas normalt förbrukas och att reaktionen till N₂ är fullständig. Under störda driftsförhållanden, till exempel vid ackumulering av nitrit eller närvaro av syre, visar det sig emellertid att enzymet N₂O-reduktas lätt inhiberas vilket leder till ackumulering av lustgas. Detta behöver inte leda till en mätbar ökning av lustgasutsläpp vid anläggningen eftersom lustgas har relativt hög löslighet i vatten och följer med vattenfasen. Om denitrifikationssteget däremot efterföljs av ett luftningssteg kommer dock lustgasen drivas av och släppas ut i detta processteg (Kampschreur et al., 2009).

3 Reaktormodeller: utveckling och beskrivning

3.1 SBR-modellen

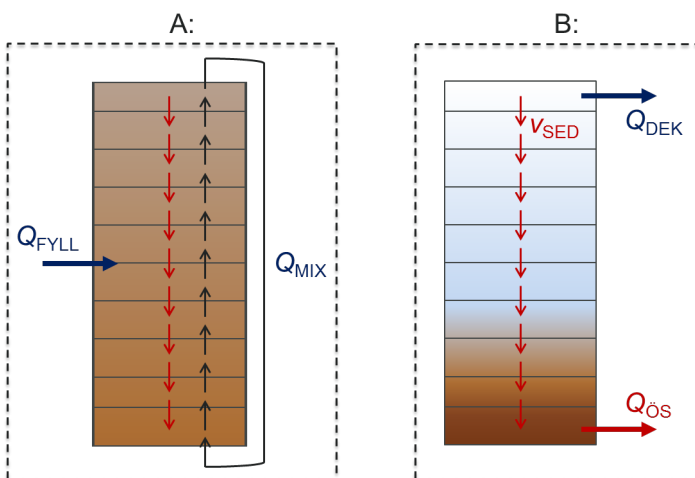
Den utvecklade SBR-modellen är baserad på en eftersedimenteringsmodell som används i BSM-systemet där biologiska/kemiska reaktioner är aktiverade (Flores-Alsina et al., 2012). Enkelt kan denna modell förstås som att en konstant sedimenteringsvolym delas in i 10 lager där varje lagervolym antas vara konstant. Sedimenteringshastigheten (v_{sed}) i varje lager beräknas med en så kallad dubbelexponentialfunktion (Takács et al., 1991).

Två större ändringar i eftersedimenteringsmodellen behövde göras för att beskriva SBR-processen: omblandning av lagren och variabel lagervolym.

3.1.1 Omblandning av lagren

När nytt rejektvatten pumpas in i SBR-reaktorn (Q_{FYL}) under *fyllnadsfasen* antas det att reaktorn är totalomblandad, se **Figur 3.1A**. Efterföljande *reaktionsfaser* är också omblandade antingen genom mekanisk omrörning (anoxisk eller anaerob reaktion) eller genom luftning (aerob reaktion).

Omblandningen är modellerad fenomenologiskt med ett fiktivt recirkulationsflöde (Q_{MIX}) som går från reaktorns botten och uppåt. Det flöde som lämnar det översta lagret leds tillbaks till botten av reaktorn och genom att välja ett relativt högt recirkulationsflöde kan en omblandning av reaktorn simuleras.



Figur 3.1A: SBR-modellen i omblandat läge. **B:** SBR-modellen i sedimenteringsläge.

3.1.2 Sedimenteringsfas

När inget nytt vatten pumpas in i reaktorn och då luftning och omrörning ej är aktiverade går SBR-reaktorn in i *sedimenteringsfasen*. I modellen sker detta genom att det ovan nämnda recirkulationsflödet Q_{MIX} stängs av. Partikulärt material sjunker då mot botten och en klarfas uppstår i toppen av SBR-reaktorn, se **Figur 3.1B**.

3.1.3 Variabel reaktorvolym

När SBR-reaktorn fylls, när kemikalier tillsätts och när dekantat eller överskottsslam tas ut ändras den totala vattenvolymen. Till skillnad från den ursprungliga

eftersedimenteringsmodellen så behöver volymen i den nya SBR-modellen därför kunna variera.

Under fyllnadsfasen antas omblandade förhållanden och volymökningen fördelas jämt mellan modellens lager.

Under *dekanteringsfasen* blir modellen något mer komplicerad, se **Figur 3.1B**. Utgående flöde fördelas inte jämnt över reaktorvolymen utan dekanteringsflödet (Q_{DEK}) startar från det översta lagret där slamkoncentrationen är låg. Höjden av detta minskar då i modellen och när lagret är "tömt" flyttar dekanteringen till lagret under.

Överskottsslamuttaget ($Q_{ÖS}$) sker på samma vis men här startar pumpningen från det understa lagret där slamkoncentrationen är högst. När det understa lagret är tomt pumpas slam från lagret ovanför.

3.2 MBBR-modellen

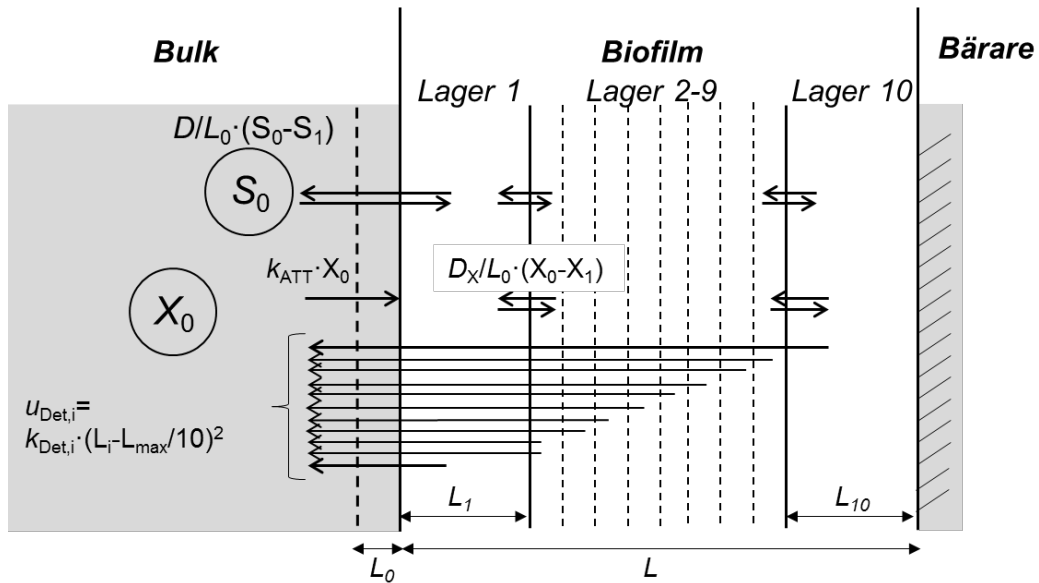
Den biofilmmodell som implementerats i detta projekt är inspirerad av modellen i den kommersiellt tillgängliga simuleringsplattformen WEST 3.7.3 (DHI, 2011). Den totala MBBR-volymen antas bestå av en bulkfas (vattnet/vätskan), bärrmaterial och biofilm, se **Figur 3.2**. Med modellen simuleras biologiska reaktioner både i bulkfas och biofilm.

3.2.1 Vätska/biofilmgränssnitt

I bulkvolymen (som har index 0 i figuren) skiljer modellen mellan lösta (S_0 ; t.ex. NH_4 , O_2) och partikulära (X_0 ; t.ex. partikulärt COD, biomassa) modellkomponenter.

De lösta komponenterna transporteras mellan biofilm och bulk genom diffusion genom en tunn vätskefilm närmast biofilmen och varje löst komponent i modellen har en specifik diffusionskoefficient (D [m/d]). Om ämnet förbrukas inne i biofilmen kommer transporten gå från bulk till biofilm. Om ämnet produceras inne i biofilmen kommer diffusionen tvärtom att gå i motsatt riktning, från biofilmen och ut till bulkfasen. Tjockleken på vätskefilmen närmast biofilmen (L_0 [m]) är en modellparameter som är avgörande för biofilmsystemets kapacitet och begränsar t.ex. hur mycket syre som diffunderar in i biofilmen. I verkligheten beror denna av faktorer som omrörning/turbulens och utformning av bärrmaterial.

Partikulära komponenter i modellen antas inte diffundera till biofilmen. Istället modelleras transport av partiklar från bulk till biofilm som "vidhäftning" med en hastighetsparameter k_{ATT} [1/d].



Figur 3.2 Principerna för den implementerade MBBR-modellen.

3.2.2 Biofilm

Biofilmen är modellerad som en endimensionell struktur i vilken koncentrationsgradienten simuleras genom 10 var för sig homogena lager. Mellan dessa transporteras samtliga ämnen som ingår i modellen genom diffusion. De partikulära modellkomponenterna antas ha en gemensam (och låg) diffusionskoefficient i biofilmen, D_X [m/d].

I varje lager sker de reaktioner som definieras av reaktionsmodellen (se Kapitel 4). Detta innebär att biomassa kan nybildas varvid biofilmen växer till. Biofilmens tjocklek beräknas med kännedom om den totala biofilmytan och en antagen biofilmsdensitet. Vid en viss maximal tjocklek (modellparametern L_{MAX} [m]) antas biofilm lossna och återförs då till bulkfasen. Hastigheten (u_{Det} [m/d]) beräknas med hjälp av parametern k_{Det} [1/d].

4 Reaktionsmodeller: utveckling och beskrivning

Reaktionsmodellen för vattenlinjen i BSM-systemet är ASM1 (Activated Sludge Model no. 1; Henze et al., 1987). Detta är en tämligen förenklad modell men samtidigt praktisk och det är den i särklass mest använda modellen för simulering av biologisk oxidation av organiskt material och kväverening.

Lustgasbildning (N_2O) ingår inte i ASM1 och därför har ASM1 utvidgats med ett antal reaktioner i detta arbete, se Avsnitt 4.2-4.5. Inte heller anammoxreaktionen beskrivs i ASM1. Den reaktionsmodell för anammox som använts i detta projekt redovisas i Avsnitt 4.6.

4.1 ASM1

Följande biologiska reaktioner ingår i ASM1:

1. Tillväxt av heterotrofa organismer (X_H) under aeroba förhållanden (oxidation av organiskt material);
2. Tillväxt av heterotrofa organismer (X_H) under anoxiska förhållanden (denitrifikation);
3. Tillväxt av autotrofa organismer (X_A) under aeroba förhållanden (nitrifikation);
4. Avdödning av heterotrofa (X_H) organismer;
5. Avdödning av autotrofa (X_A) organismer;
6. Omvandling av organiskt bundet kväve till ammoniumkväve;
7. Hydrolys av partikulärt organiskt material;
8. Hydrolys av partikulärt organiskt kväve.

I ASM1 oxideras ammonium (NH_4^+) direkt till nitrat (NO_3^-) vid nitrifikation. Vid denitrifikation reduceras vidare NO_3^- direkt till kvävgas (N_2). För att inkludera produktion och emission av lustgas i BSM2 utvecklades BSM2G (Flores-Alsina et al., 2011; 2014). I denna modell användes en utökad version av ASM1 med dels reaktionsmodellen ASMN (Activated Sludge Model for Nitrogen; Hiatt and Grady, 2008) dels principerna för autotrof denitrifikation i enlighet med Mampaey et al. (2013).

Det finns ett antal anledningar till varför ASMN är en bra grund för det vidare utvecklandet av en dynamisk processmodell som kan beskriva lustgasproduktion i separata rejektivattenreningsprocesser. Dessa redovisas och diskuteras nedan. I **Figur 4.1** sammanfattas de viktigaste modellerade reaktionsvägarna för kväve.

4.2 Autotrof nitrifikation i två steg

I ASMN nitrifieras NH_4^+ av autotrofa organismer i två steg. Det första steget, omvandling av NH_4^+ till NO_2^- , sker genom tillväxt av ammoniumoxiderande bakterier (X_{AOB}). Det andra steget, omvandling av NO_2^- till NO_3^- , sker genom tillväxt av nitritoxiderande bakterier (X_{NOB}).

Flera studier har visat att förekomsten av nitrit ökar risken för lustgasproduktion (Foley et al. 2011) och det är därför viktigt att en lustgasmodell inkluderar denna komponent.

Det krävs dessutom att reaktionsmodellen inkluderar nitrit för att anammoxreaktionen skall kunna modelleras.

4.3 Heterotrof denitrifikation i fyra steg

En annan viktig skillnad mellan ASM1 och ASMN är att denitrifikation modelleras som en reaktion i fyra steg. Heterotrofa organismer denitrifierar NO_3^- först till nitrit (NO_2^-), vidare till kväveoxid (NO) följt av N_2O som slutligen denitrifieras till N_2 (se blå pilar i **Figur 4.1**).

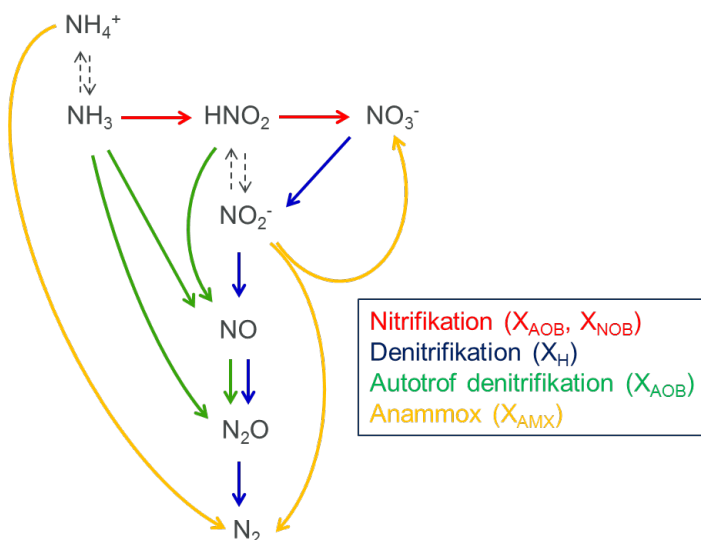
Lustgas ingår alltså som intermediär och kan ackumuleras om det sista steget i reaktionskedjan inhiberas. Denna reaktionsmekanism för lustgas är välkänd och kan sägas vara "state-of-the-art". Kinetiken i reaktionerna, hur de skall modelleras och vilka parametervärden som bör användas diskuteras dock fortfarande (Pan et al., 2013; 2015).

4.4 NH_3 och HNO_2

Vid simulering av kväverenningsprocesser i huvudvattenlinjen är kvävekoncentrationerna ofta relativt låga och pH-värdet nära neutralt och ganska stabilt vilket innebär att man inte behöver ta någon särskild hänsyn till eventuell inhibering av biologiska reaktioner. I rejektivattensammanhang är dock fallet det motsatta och temperaturen dessutom ofta hög. Om processen är intermitterant eller indelad i zoner kan också pH värdet variera kraftigt om det inte regleras.

Därför är en tredje viktig skillnad och orsak till varför ASMN anses lämplig som grundmodell att ammoniak (NH_3) snarare än ammonium (NH_4^+) och salpetersyrighet (HNO_2) snarare än nitrit (NO_2^-) utgör substraten för AOB respektive NOB. Dessa substratkoncentrationer beräknas som funktion av NH_4^+ och NO_2^- med hjälp av kemiska syra-basjämvikter samt processtemperatur och pH (Anthonisen et al., 1976).

En ökning av temperatur och/eller pH leder till ökad NH_3 -koncentration och minskad HNO_2 -koncentration. Höga koncentrationer av NH_3 såväl som av HNO_2 kan inhibera både AOB- och NOB-bakterier. För fullständig nitrifikation behöver alltså NH_3 och HNO_2 finnas tillgängligt i lagom höga koncentrationer, se röda pilar i **Figur 4.1**. Som nämnts kan förekomst av nitrit ge upphov till lustgasproduktion och förutom låga slamåldrar/höga temperaturer och kraftiga ökningar i ammoniumbelastning är det främst inhibering av NOB-bakterierna som kan ge upphov till nitritackumulering.



Figur 4.1 De viktigaste reaktionsvägarna för kväve i den implementerade reaktionsmodellen.

4.5 Autotrof denitrifikation

Enligt ett flertal studier (Kampschruer et al., 2008; Peng et al., 2015) bildas lustgas genom så kallad autotrof denitrifikation. De senaste åren har ett antal förslag till dynamiska modeller för denna process publicerats (Mampaey et al., 2013; Ni et al., 2013b) men de ingående biologiska/kemiska mekanismerna samt hur de skall modelleras diskuteras fortfarande. En modell som är relativt accepterad, vilken är kompatibel med ASMN och som valts ut för implementering inom detta projekt, är den som publicerats i Mampaey et al. (2013).

Enligt modellen kan AOB-bakterier, som normalt *oxiderar* kvävet i NH_3 till HNO_2 med syre som elektronacceptor, också *denitrifiera* HNO_2 först till NO och slutligen till N_2O , se gröna pilar i **Figur 4.1**. I detta fall *reduceras* kvävet (kvävet oxidationstal minskar) vilket innebär att det samtidigt måste ske en reaktion som ger ett överskott av elektroner. I Mampaey et al. (2013) presenteras två modeller (Mampaey-A/B) för hur dessa elektroner uppstår:

- I den ena modellen (MampaeyA) bildas ett överskott av elektroner vid oxidation av NH_3 till HNO_2 som kan användas för den autotrofa denitrifikationen;
- I den andra modellen (MampaeyB) bidrar intracellulär nedbrytning av biomassa till ett överskott av elektroner som kan användas för den autotrofa denitrifikationen.

Till skillnad från MampaeyB så förutsätter MampaeyA aeroba förhållanden för att autotrof denitrifikation skall ske. Ett flertal studier (se sammanställning i Peng et al. (2015)) har visat att syrekonzentrationen är en viktig faktor som påverkar lustgasproduktionen och MampaeyA (gröna pilar i **Figur 4.1**) bedömdes därför bättre representera verkligheten än MampaeyB.

MampaeyA-modellen är också lik en annan modell för autotrof denitrifikation som är under utveckling (Ni et al., 2014). Denna är dock något mer komplicerad och inkluderar t.ex. ammoniumoxidation av NH_3 till HNO_2 med hydroxylamin, NH_2OH , som intermediär.

4.6 Anammoxreaktionen

Reaktionsmodellen utökades i enlighet med Hao et al. (2002) med ytterligare en typ av biomassa (X_{AMX} , anammoxbakterier) som, när syrekonzentrationen är nära noll, vid tillväxt omvandlar NO_2^- och NH_4^+ till främst N_2 men också NO_3^- (se de gula pilarna i **Figur 4.1**).

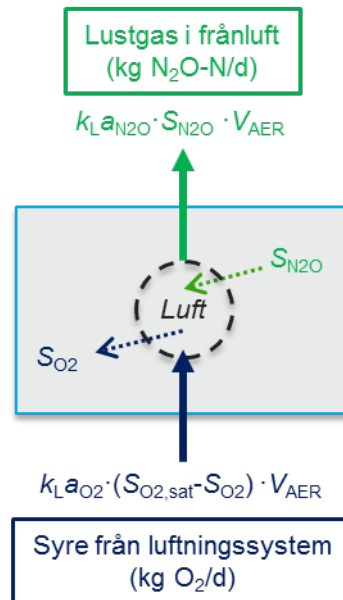
Lustgas ingår inte som biprodukt eller intermediär i den modellerade anammoxreaktionen. Denna hypotes stöds av dagens kunskapsläge (Ni och Yuan, 2013).

4.7 Stripping av lustgas

Stripping är en kemisk/fysikalisk process där en komponent i vätskefas absorberas till gasbubblor. Genom denna process överförs den biologiskt bildade lustgasen i löst form till gasfas och lämnar reningsprocessen med frånluften. Den strippingmodell som implementerats förutsätter kännedom om masstransporten av syre från luftbubblorna till vätskefasen, se **Figur 4.2**.

Syresättningsmodellen följer den modell som ingår i BSM-systemet. Från luftbubblorna (streckad cirkel) som innehåller syre motsvarande en viss mätnadskoncentration ($S_{\text{O,SAT}}$

[mg O₂/l]) transporteras syre ut till vätskefasen som löst syre (S_O [mg O₂/l]). Den drivande kraften för diffusionen är koncentrationsgradienten, d.v.s. skillnaden i syrekoncentration mellan luftbubblan och vätskan, S_O-S_{O,SAT}. Masstransportkoefficienten för syrgas k_La_{O₂} (enhet *per tidsenhet* t.ex. d⁻¹) är en sammanslagning av flera parametrar och innehåller information om syrgasens benägenhet att diffundera samt luftbubblornas storlek och antal. I den implementerade modellen styrs syretillförseln till systemet genom att k_La_{O₂} är definierad som en indataparameter vilken kan varieras/kontrolleras.



Figur 4.2 Syresättningsmodellen i BSM-systemet och den implementerade stripping-modellen för lustgas.

Strippingmodellen för lustgas är implementerad i enlighet med Foley et al. (2011) och bygger på samma principer som syresättningsmodellen. Eftersom koncentrationen av N₂O i luft är mycket låg antas denna i modellen vara noll och masstransporten sker genom diffusion i motsatt riktning jämfört med syret, d.v.s. från lösning till gasfas (**Figur 4.2**). Den drivande kraften blir med detta antagande koncentrationen av löst lustgas (S_{N₂O} [mg N/l]). Masstransportkoefficienten för lustgas k_La_{N₂O} (enhet *per tidsenhet* t.ex. d⁻¹) antas endast skilja sig från k_La_{O₂} p.g.a. skillnader i de två komponenternas diffusivitet och beräknas i modellen som k_La_{N₂O} = 0.91 · k_La_{O₂} (Flores-Alsina et al., 2011). Det simulerade massflödet av lustgas i frånluften (F_{N₂O} [kg N/d]) ges av F_{N₂O} = k_La_{N₂O} · S_{N₂O} · V_{AER}, där V_{AER} [m³] är den luftade volymen.

Lustgas strippas alltså endast något långsammare än syrgas löser sig i vatten. Med denna modell blir därför strippingen en snabb process.

5 SBR-processen på Slottshagens avloppsreningsverk

Den första mätdataserien (Stenström et al., 2014) som simuleras med modellen kommer från det separata rejektvattenreningssteget på Slottshagens avloppsreningsverk i Norrköping. Den biologiska reningsprincipen är nitrifikation/denitrifikation vilken drivs i en SBR (Satsvis Biologisk Reaktor) och refereras hädanefter till som "SBR-processen".

Endast delar av den fullständiga experimentserien är modellerade. Fler resultat finns beskrivna i Stenström et al. (2014).

5.1 Processbeskrivning

SBR-reaktorn (arbetsvolym ca 950 m³) behandlar rejektvatten från en anaerob röttningsprocess och föregås av en utjämningsbassäng. Rejektvattenflödet är ungefär 180 m³/d och ammoniumkoncentrationen ca 1000 mg NH₄-N/l.

Processen drivs normalt med en total cykeltid om 8 h, d.v.s. tre cykler per dygn, se också **Figur 5.1**:

0,0-3,5 h: Denitrifikation

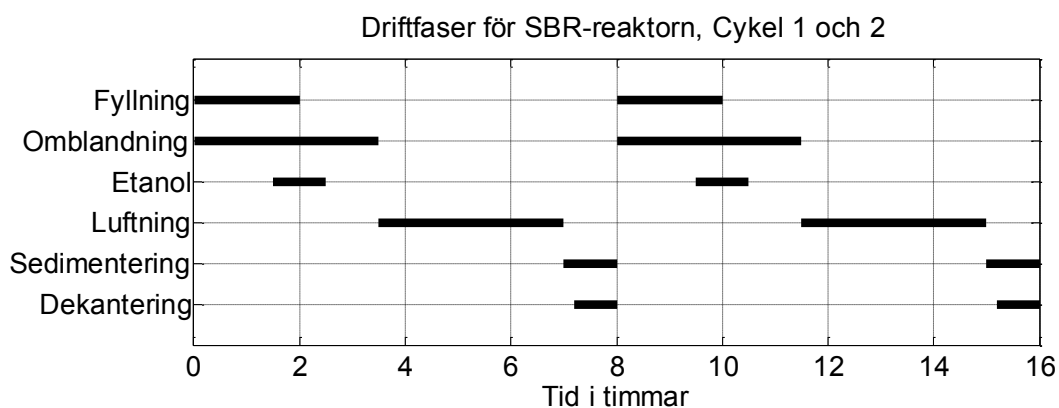
- 0,0-2,0 h: Fyllning
- 1,5-2,5 h: Tillsats av etanol

3,5-7,0 h: Nitrifikation

- 3,5-7,0 h: Luftning

7,0-8,0 h: Dekantering och uttag av överskottsslam

Överskottsslam tas ut så att den totala slamåldern är i storleksordningen 15 d.



Figur 5.1 Driftfaser för den modellerade SBR-processen (Lindblom et al., 2013). x-axeln visar tid i timmar.

5.1.1 Mätkampanjer

Totalt tre mätkampanjer genomfördes vid Slottshagen. Två av dessa startade då processen var påverkad för diverse driftproblem vilket gjorde att de inte var lämpliga för modellkalibrering; både Mätkampanj 1 och 3 startade efter att processen drivits utan eller med låg etanoldosering vilket hade som följd att pH var lågt och HNO₂-koncentrationen hög. Mätkampanj 2 startade då processen var i ett mer normalt tillstånd och valdes ut för kalibrering.

Den utvalda kampanjen utfördes under perioden 20-22 mars 2012 och omfattade totalt fem SBR-cykler om vardera åtta timmar. Själva experimentet gick ut på att sänka syrebövärdet i Cykel 2 (0.9 mg/l) och Cykel 4 (0.5 mg/l). I Cykel 1, Cykel 3 och Cykel 5 luftades SBR-reaktorn till det normala syrebövärdet, 2 mg/l.

5.2 Indata till SBR-modellen

5.2.1 Rejektvattenflöde

Med kännedom om SBR-reaktors area och vattennivåmätningar beräknas att 60 m³ rejecktvaften pumpas in i reaktorn under 2 h. Med tre cykler per dygn motsvarar detta då ett dygnsflöde på 180 m³/d.

5.2.2 Koncentrationer i orenat rejecktvaften

Flera stickprov på inkommande rejecktvaften togs och analyserades med avseende på traditionella parametrar t.ex. NH₄-N, NO₃-N och COD. Resultat från dessa analyser redovisas i Tabell 5.1 som medelvärden.

Tabell 5.1 Medelkoncentrationer i orenat rejecktvaften under de modellerade SBR-cyklerna. Enhet: mg/l.

Parameter	Värde
SS	205
COD	1070
COD filtr	709
Tot-N	1240
NH ₄ -N	1058
NO ₃ -N	2,8
NO ₂ -N	0,3
Tot-P	63
PO ₄ -P	53
HCO ₃	5200

Från mätresultaten syns att en stor del av det organiska materialet i rejecktvaften är löst, alltså inte partikulärt. Av den totala lösta COD-koncentrationen i rejecktvaften återfinns relativt mycket i dekantatet (ca 400 mg/l) och i modellen har detta antagits vara inert COD som inte kan utnyttjas av mikroorganismerna.

Huvuddelen av kvävet föreligger i form av ammoniumkväve och organiskt bundet kväve. Den totala kvävebelastningen är 223 kg Tot-N/d eller 190 kg NH₄-N/d.

Fosfor ingår inte som variabel i den modell som använts.

Rejektvaftnets naturliga innehåll av alkalinitet, 5 200 mg HCO₃/l, är inte tillräcklig för att buffra nitrifikations/denitrifikationsprocessen vilket framgår av loggade pH-värden från reaktorn (se **Figur 5.2A**).

5.2.3 Luftning och syrekoncentrationer

Syrekoncentrationen i processen har stor inverkan på i princip alla biologiska reaktioner och det är därför viktigt att de värden som används är riktiga. Ofta används därför loggade syrekoncentrationer som direkt indata till modeller vid kalibrering.

I detta fall är det dessutom viktigt att modellera en realistisk syreöverföring eftersom strippingen av lustgas i modellen är proportionell mot denna, se också Avsnitt 4.7. Loggade syrekoncentrationer (**Figur 5.2B**) har därför använts som indata till den regulator som styr syreöverföringen. På detta sätt har syrekoncentrationer i enlighet med mätdata använts samtidigt som luftningen/syreöverföringen simulerats.

5.2.4 Etanoldosering

Rejektvattnet innehåller för lite biologiskt tillgängligt organiskt material och under delar av denitrifikationsfasen tillsätts därför etanol. Resultatet blir en högre total kväveringsgrad och produktion av alkalinitet. Detta är viktigt eftersom nitrifikationsprocessen förbrukar alkalinitet vilket medför att pH-värdet sjunker.

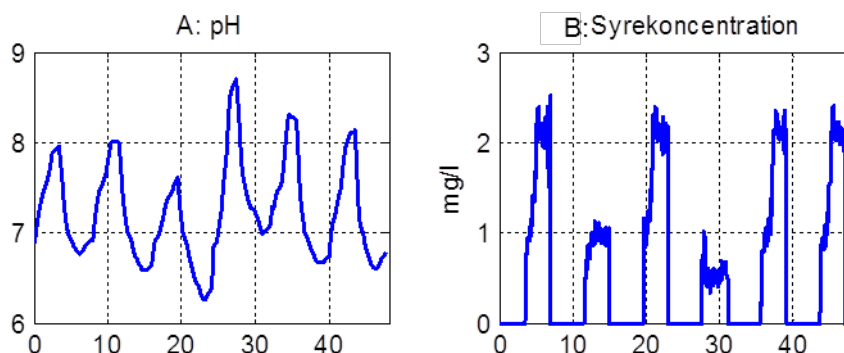
COD-innehållet i den tillsatta etanolen varierar. Under den modellerade Mätkampanj 2 var koncentrationen 1460 g COD/l.

5.2.5 Temperatur

Temperaturen i reaktionsvolymen påverkar hastigheten av alla ingående biologiska processer. Under Mätkampanj 2 varierade temperaturen mellan 29.9 och 30.8°C. I modellkalibreringen har en konstant temperatur motsvarande medelvärdet, 30.3°C, använts.

5.2.6 pH

I dagsläget finns ingen möjlighet att beräkna pH-värdet i modellen. Därför var det nödvändigt att använda de uppmätta pH-värdena som indata till modellen. På Slottshagen som drivs intermittent varierar pH-värdet ganska kraftigt mellan 6,2 och 8,7, se **Figur 5.1A**.



Figur 5.2 Dynamiska indata för pH (**A**) och syrekoncentration (**B**) som använts för modellkalibreringen. x-axeln visar tid i timmar.

5.3 Kalibrering

I enlighet med beskrivningen av reaktionsmodellen (Kapitel 4) tycks samtliga fyra modellerade organismtyper, heterotrofa organismer (X_H), autotrofa organismer (X_{AOB}), nitritoxiderande organismer (X_{NOB}) och anammoxorganismer (X_{AMX}) ha en direkt eller

indirekt påverkan på lustgasbildningen. I fallstudien med SBR-rening vid Slottshagens ARV antas dock inte AMX vara aktiva eftersom slamåldern inte är tillräckligt lång.

5.3.1 Mätdata för kalibrering

För att kalibrera tillväxtkinetiken för de tre aktuella organismtyperna (X_H , X_{AOB} och X_{NOB}) har simulerade koncentrationer jämförts med analysresultat från stickprov tagna från SBR-reaktorn var 30:e-60:e minut. De analyser som använts är NH_4 -N, NO_3 -N och NO_2 -N.

Mätningar av lustgas i löst form (S_{N_2O}) fanns tillgängliga i form av on-linevärden. Enheten på data från mätinstrumentet var $\mu\text{mol/l}$ vilket omvandlades till mg/l med sambandet $1 \text{ mol } N_2O \Leftrightarrow 28 \text{ g } N_2O\text{-N}$.

Även lustgashalten i frånluften från SBR-reaktors vattenyta undersöktes. En del av frånluften samlades upp i en mätbuv och analyserades on-line med avseende på N_2O . Enheten på koncentrationsdata från mätinstrumentet ($C_{N_2O, \text{luft}}$) var ppm eller $\mu\text{mol } N_2O/\text{mol luft}$. Med kännedom om luftflödet genom buven kunde då det i frånluften uppmätta massflödet av lustgas eller lustgasemissionen, F_{N_2O} ($\text{kg } N_2O\text{-N/h}$), beräknas:

$$F_{N_2O} = Q_{\text{luft}} \times \rho_{\text{luft}} / M_{\text{luft}} \times C_{N_2O, \text{luft}} \times 10^{-6} \times 2 \times M_N \times A_{\text{SBR}} / A_{\text{mätbuv}}$$

Q_{luft}	– Luftflöde genom mätbuv,	uppmätt ($\text{Nm}^3 \text{ luft/h}$)
ρ_{luft}	– Densitet för luft,	$1200 \text{ g luft/Nm}^3 \text{ luft}$
M_{luft}	– Molmassa för luft,	$29 \text{ g luft/mol luft}$
$C_{N_2O, \text{luft}}$	– Koncentration N_2O i luft,	uppmätt (ppm, $\mu\text{mol } N_2O/\text{mol luft}$)
M_N	– Molmassa för N,	14 g N/mol N
$A_{\text{mätbuv}}$	– Area mätbuv,	$0,81 \text{ m}^2$
A_{SBR}	– Area SBR,	$151,7 \text{ m}^2$

5.3.2 Kalibrering av modellparametrar

Värdet på vissa modellparametrar ändrades manuellt för att modellen skulle överensstämma så bra som möjligt med uppmätta värden. Kalibreringsproceduren följde tre steg med ordning enligt nedan:

1. **Nitrifikation:** Kinetiska parametrar för X_{AOB} och X_{NOB} kontrolleras/justeras så att simulerade *hastigheter* för ammoniumoxidation och nitrat/nitritproduktion under *aeroba förhållanden* stämmer överens med de som ges av uppmätta halter NH_4^+ , NO_3^- och NO_2^- . Överskottsslamutaget justerades så att slamåldern i modellen stämde överens med den för processen uppskattade, 15 d.
2. **Denitrifikation:** Kinetiska parametrar för X_H samt andelen inkommande lättillgängligt COD kontrolleras/justeras så att simulerade *koncentrationer* under *anoxiska förhållanden* stämmer överens med de som ges av uppmätta halter NH_4^+ , NO_3^- och NO_2^- .

3. **Lustgasbildning:** De relativt okända värdena på N_2O -relaterade parametrar väljs så att simulerad lustgasbildning under först anoxiska och därefter aeroba förhållanden stämmer överens med N_2O -data i SBR-reaktorn samt frånluften.

Samtliga parametervärden för modellen finns angivna i Appendix.

5.4 Resultat

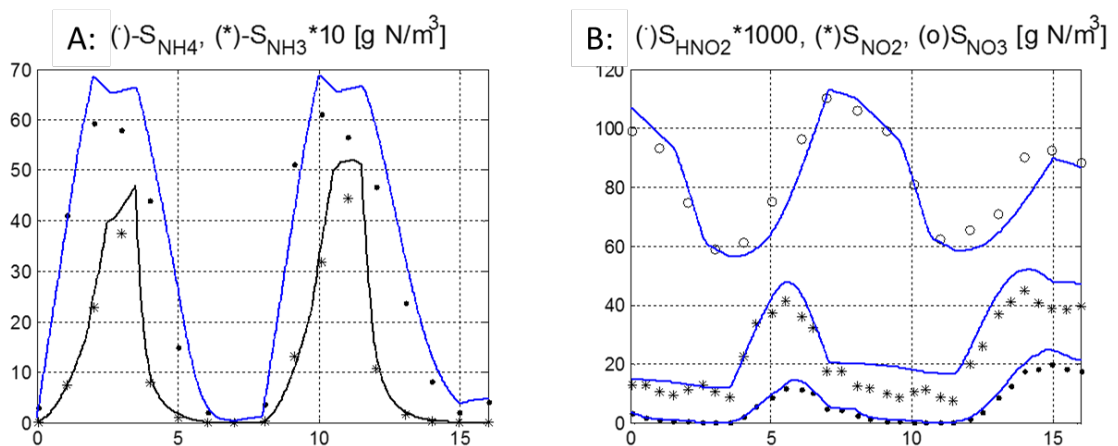
I **Figur 5.3A-B** och **Figur 5.4A-B** visas resultatet av modellkalibreringen för Cykel 1 och Cykel 2.

5.4.1 Ammonium (NH_4^+/NH_3), nitrit (NO_2^-/HNO_2) och nitrat (NO_3^-)

Figur 5.3A visar uppmätta och simulerade koncentrationer av NH_4 -N och NH_3 -N. Koncentrationen stiger under de första två timmarna av varje cykel då SBR-reaktorn fylls med orenat rejecktatten. Tillväxten av AOB-bakterier startar omedelbart när luftningen går igång vid $t=3.5$ h. Vid tillväxt oxideras NH_3 vilket syns i och med att den uppmätta och simulerade koncentrationen av NH_4 -N minskar. Ur figuren ser man också att NH_3 -koncentrationen avtar signifikant snabbare än NH_4 -koncentrationen. Detta beror på att nitrifikationen förbrukar alkalinitet vilket gör att pH sjunker och att jämvikten $NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$ förskjuts åt höger.

Figur 5.3B visar uppmätta och simulerade koncentrationer av NO_3 -N, NO_2 -N och HNO_2 . Nitratkoncentrationen sjunker först långsamt på grund av utspädning under fyllnadsfasen och denitrifikation med den kolkälla som finns tillgänglig i det obehandlade rejecktatten. Under perioden $t=1.5-2.5$ doseras extern kolkälla till processen och denitrifikationshastigheten ökar markant. Under den anoxiska fasen som pågår i 3.5 h är nitritkoncentrationen nästan konstant vilket tyder på att nitrit är en intermediär som bildas och förbrukas med ungefär samma hastighet.

När processen blir aerob bildas NO_2^-/HNO_2 av AOB-bakterierna. Oxidationen av HNO_2 till NO_3^- , som sker genom tillväxt av NOB-bakterierna, är något långsammare vilket leder till en temporär ackumulering av nitrit.



Figur 5.3A-B Uppmätta (markeringar) och simulerade (linjer) koncentrationer av olika kvävefraktioner i SBR-processen. x-axeln visar tid i timmar.

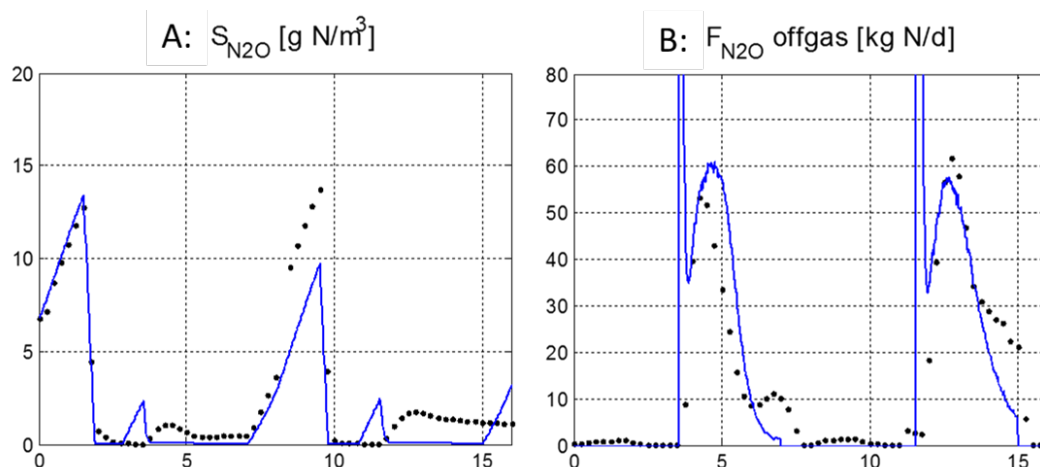
5.4.2 Lustgasproduktion under anoxiska förhållanden

Under anoxiska förhållanden, och med endast den kolkälla som finns tillgänglig naturligt i rejecktavvattnet, bildas enligt mätresultaten mycket lustgas. Ur **Figur 5.4A** syns att koncentrationen löst lustgas stiger fram tills dess att etanol tillsätts (vid $t=1.5$ h). Den mängd NO_3^- som denitrifieras under samma period är endast något större än den mängd N_2O som ackumuleras. En tänkbar förklaring till N_2O -bildning under anoxiska förhållanden är alltså att det sista steget i den heterotrofa denitrifikationskedjan, denitrifikation av N_2O till N_2 , är inhiberad. Det är utifrån denna förklaringsmodell som simuleringsresultaten är genererade.

Frågan är då vad som ger upphov till den nästan fullständiga inhiberingen. När etanol tillsätts vid $t=1.5$ h reduceras löst N_2O mycket snabbt och resultaten tyder därmed på att tillgång till och/eller typ av kolkälla påverkar huruvida N_2O ackumuleras. För att kunna simulera den skarpa svängningen mellan fullständig (utan etanol) och ingen (med etanol) inhibering var det nödvändigt att inkludera etanol som en egen COD-variabel med unika kinetiska parametrar.

Det bör påpekas att N_2O -ackumuleringen inte avtog i de senare cyklerna i mätkampanjen (data visas ej), trots att samma mängd och typ av kolkälla användes. I litteraturen finns flera andra möjliga orsaker till inhibering listade. I den ursprungliga ASMN-modellen anges höga halter av NO som möjlig orsak till inhibering. NO_2^- (von Schulthess et al., 1994) och HNO_2 (Zhou et al., 2008) har också visats kunna inhibera denitrifikation av N_2O till N_2 .

Enligt simuleringsresultaten förbrukas den tillsatta kolkällan innan denitrifikationsfasen är slut vilket i **Figur 5.4A** indikeras genom att simulerad halt löst N_2O återigen ackumuleras. Detta fenomen syns inte i mätdata. Sannolikt skulle en bättre överensstämmelse kunna erhållas efter ytterligare kalibrering av modellparametervärdena.



Figur 5.4A-B Uppmätta (markeringar) och simulerade (linjer) koncentrationer av N_2O i vattenfasen (**A**) samt lustgasemissioner (**B**) i Cykel 1 och Cykel 2. x-axeln visar tid i timmar.

5.4.3 Lustgasproduktion under aeroba förhållanden

I **Figur 5.4B** visas uppmätta och simulerade massflöden av lustgas i frånluften från SBR-reaktorn. I Cykel 1 och Cykel 2 avgick 3,44 kg N_2O -N respektive 4,95 kg N_2O -N som lustgas under de luftade faserna. Givet den totala kvävebelastningen om ca 74 kg Tot-

N/cykel motsvarar den emitterade mängden 4,5-6,5% av inkommande kvävebelastning vilket är i samma storleksordning som de emissioner som uppmättes på Sjölanda ARV (Lindblom et al., 2015).

Enligt mätningarna av lustgas i vattenfasen, vilka var mycket låga innan luftningen startade (**Figur 5.4A**) producerades den emitterade lustgasen under den aeroba fasen.

Även modellen bekräftar att den emitterade lustgasen produceras under aeroba förhållanden. Enligt denna förklaras lustgasproduktionen under aeroba förhållanden av autotrof denitrifikation (Avsnitt 4.5); en viss del ammoniak (NH_3) oxideras samtidigt som HNO_2 reduceras i två steg, först till NO och därefter till N_2O .

Givet den teoretiska beskrivningen av strippingen (se Avsnitt 4.7) skall eventuellt ackumulerad lustgas transporteras från vätskefasen till frånluften snabbt vid luftning. Detta skulle i så fall ge upphov till en skarp spik i emissionsprofilen vilket inte syns i mätdata (**Figur 5.4B**). Simuleringen uppvisar dock en sådan spik p.g.a. att N_2O ackumulerades anoxiskt då den externa kolkällan i modellen tagit slut.

5.4.4 Cykel 3-5

Cykel 3-5 (data visas inte) karakteriseras av högre lustgasemissioner som tyder på att nära 100% av inkommande kväve omvandlas till lustgas. Enligt mätdata sammanfaller dessa höga emissioner med att N_2O inte denitrifieras vid etanoltillsats i Cykel 3-5. Orsaken till att denitrifikationen inhiberas under Cykel 3-5 är inte fastställd, men tänkbara förklaringar är kraftigt fluktuerande pH-värden samt stigande nitratkoncentration. För ytterligare diskussion om dessa resultat hänvisas till Stenström et al. (2014) och Jönsson et al. (2015).

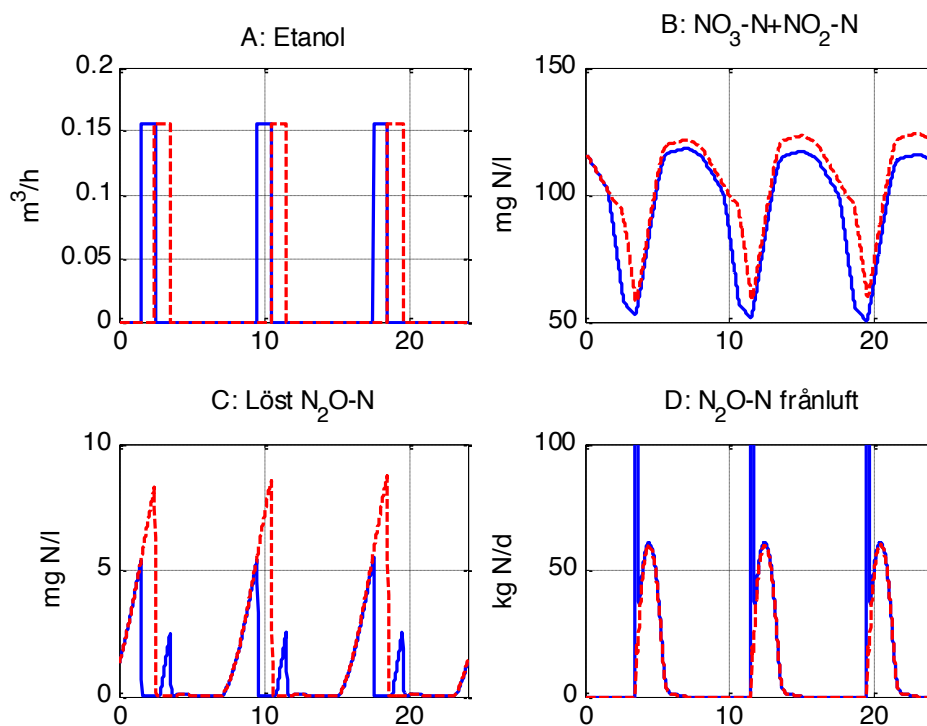
5.5 Exempel på modelltillämpning

Nedan visas med två simuleringar exempel på hur den utvecklade modellen kan användas. Slutsatserna är preliminära tills dess man vet säkert hur lustgas bildas och/eller när scenarierna validerats av mätningar i fullskala.

Scenario 0: Eftersom pH ännu inte kan beräknas i modellen har det i simuleringarna antagits att pH-värdet regleras till ett konstant värde (7.2). Syrebörvärdet är också konstant (2 mg/l). I övrigt är alla inställningar samma som i kalibreringen ovan.

5.5.1 Ny drifrutin för etanoldosering (Scenario 1)

Data från vissa av cyklerna på Slottshagens reningsverk indikerar att N_2O denitrifieras mycket snabbt vid tillsats av extern kolkälla i form av etanol. Enligt den utvecklade modellen finns en risk att N_2O kan ackumuleras anoxiskt om kolkällan tar slut innan luftningen startar. Risken för att detta fenomen skall uppstå kan då eventuellt minskas genom att senarelägga etanoldoseringen i cykeln. Målet med denna enkla styrstrategi blir att bibehålla etanoldoseringen fram till dess att luftningen startat. I **Figur 5.5A-D** visas resultatet av denna strategi.



Figur 5.5A-D Resultat av simulering med etanoldosering förskjuten 1 h framåt i cykeln (Scenario 1, röd streckad linje) jämfört med ursprunglig driftstrategi (Scenario 0, blå heldragen linje). x-axeln visar tid i timmar. I **D** är y-axeln beskuren vid 100 kg N/d, den maximala emissionen är ca 1000 kg N/d.

Notera att den totala mängden etanol som doseras i Scenario 1 (röd streckad linje) är densamma som i det ursprungliga Scenario 0. Doseringen är förskjuten med ca 1 h så att denna fortgår till dess att luftningen startar (**A**). **Figur 5.5B** visar att den denitrifierade mängden nitrat och nitrit är ungefär densamma. **Figur 5.5C** visar koncentrationen av N_2O i vattenfasen och enligt modellen går det alltså med den testade strategin att undvika COD-begränsad denitrifikation och N_2O -ackumulering. Detta får som följd att de skarpa toppar med lustgas i frånluften, som bildas i början av luftningen, försvinner, se **Figur 5.5D**.

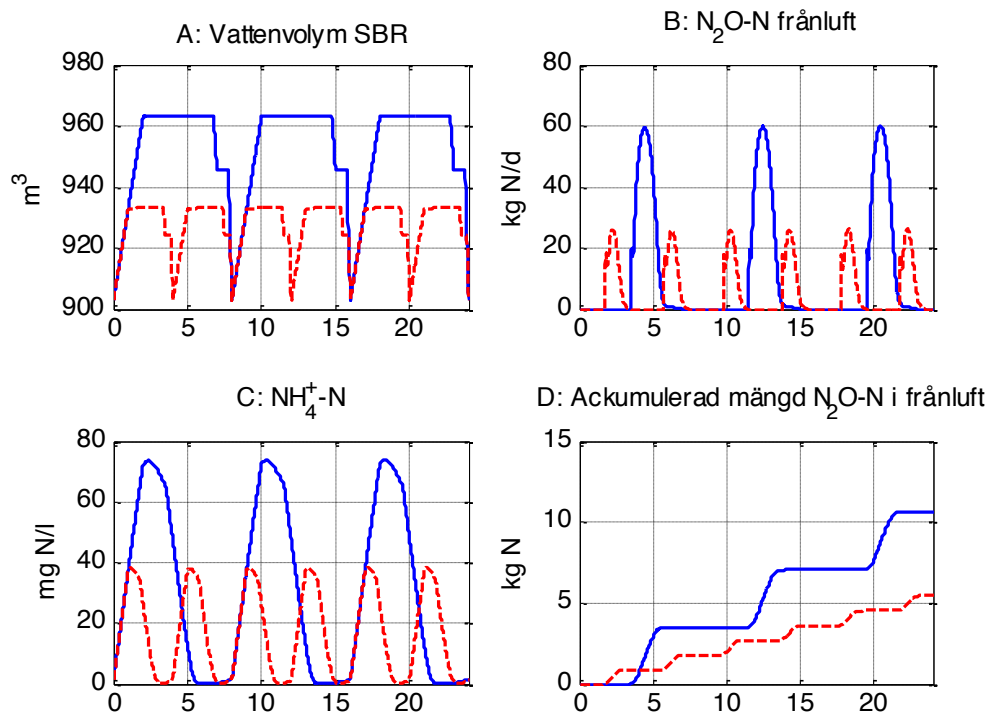
Vid normaldrift (blåa linjer), grundscenariot, avgick ca 10 % av det inkommande kvävet som N_2O -N. Med den modifierade styrningen av metanoltillsats (röda linjer) kunde emissionen nästan halveras andelen minskas till 5.6 %.

5.5.2 Förkortning av cykeltiderna (Scenario 2)

Enligt den kalibrerade modellen är den aeroba lustgasproduktionen avhängig koncentrationen av HNO_2 och NH_3 . Ett sätt att jämna ut koncentrationerna i SBR-reaktorn är att minska den totala cykeltiden. Med modellen kan man enkelt testa effekten av en sådan styrstrategi (Scenario 2) genom att minska den totala cykeltiden från, i detta fall, 8 h till 4 h.

I **Figur 5.6A-D** visas simuleringresultaten. I **A** visas vattenvolymen i SBR-reaktorn som i Scenario 2 fylls dubbelt så ofta som i Scenario 1. I **C** visas effekten på ammoniumkoncentrationen. Vid varje fyllning behöver koncentrationen bara ökas till ungefär hälften jämfört med Scenario 1 eftersom nitrifikationsfaserna är dubbelt så

många. I **Figur 5.6B,D** visas den simulerade effekten på lustgasavgången. Den aeroba lustgasproduktionen blir lägre (**B**) med den kortare cykeltiden och den ackumulerade mängden emitterad lustgas halveras räknat på ett dygn (**D**).



Figur 5.6A-D Resultat av simulering med olika cykeltider i SBR-reaktorn. Scenario 1 (blå linjer, 8 h) och Scenario 2 (röda linjer, 4 h). x-axeln visar tid i timmar.

5.6 Optimeringsförsök i praktiken

IVL Svenska Miljöinstitutet har vid senare försök under 2012-2014 försökt optimera driften av SBR-processen på Slottshagens reningsverk (IVL, 2014) för att minska utsläppen av lustgas genom att tillsätta en konstant och något högre dos av etanol. Alltför många andra parametrar har ändrats i processen för att man med säkerhet skall kunna dra slutsatsen om insatsen lett till lägre utsläpp. Det verkar dock som att cykler med extremt höga utsläpp idag inträffar mera sällan. En annan potentiell möjlighet för att reducera lustgasemissioner från SBR-processen är att använda intermittenta luftning (20-30 minuter luftning följt av en kort anoxisk fas) inom varje SBR cykel (Rodriguez-Caballero et al., 2015). Denna princip har dock inte testats inom detta projekt.

6 Anammoxprocessen på Sjöstadverket

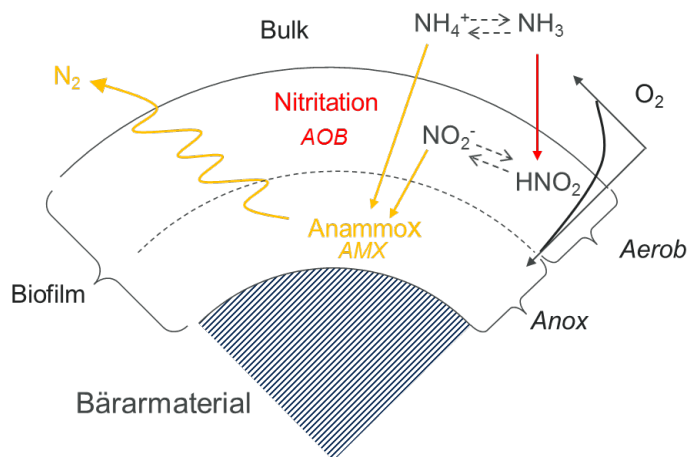
Den andra mätdataserien kommer från en rejektvattenreningsreaktor i pilotskala på Hammarby Sjöstadverk i Stockholm. Den biologiska reningsprincipen är 1-steps nitrifikation/anammox vilken drivs i en omrörd volym med bärrmaterial i suspension (MBBR: Moving Bed Biofilm Reactor) och refereras hädanefter till som "anammoxprocessen".

Endast delar av den fullständiga experimentserien är modellerad. Fler resultat finns beskrivna i Yang et al. (2013) och Trela et al. (2015).

6.1 Processbeskrivning

Försöksanläggningen bestod av två parallella reaktorer som under försöken behandlade rejektvatten från den anaeroba rötningsprocessen på Bromma reningsverk i Stockholm. Den ena (R1) reaktorn luftades oftast intermittent med 45 min luftning följt av 15 min omrörning medan den andra (R2) luftades kontinuerligt. I denna rapport har resultat från den intermittent luftade reaktorn använts. I Trela et al. (2015) finns försöksupställningen beskriven i detalj.

Anläggningen drivs som en 1-steps MBBR vilket innebär att kvävereningen sker i en och samma volym, se **Figur 6.1**. Reaktorn (200 l) är fylld med suspenderat bärrmaterial på vilken biofilm växer. Den specifika ytan på bärrmaterialet är $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ och volymen bärare sådan att den totala biofilmytan i processen är 40 m^2 (d.v.s. 40% fyllnadsgrad av bärrmaterial). En del av ammoniumkvävet i rejektvattnet omvandlas till nitrit i reaktorns syresatta vattenfas och i den yttre delen av biofilmen. Anammoxreaktionen, omvandling av nitrit och ammonium till kvävgas, sker i biofilmens inre anoxiska del.



Figur 6.1 En konceptuell förenklad bild över omvandling av ammonium till kvävgas i en 1-steps anammoxprocess med biofilm.

6.1.1 Mätkampanjer

Vid försöket som pågick under 85 dagar i R1 varierades den hydrauliska belastningen, syrebövärdet och luftningsstrategin (intermittent/kontinuerlig luftning).

För modellkalibreringen valdes en mätsekvens med relativt låg ammoniumbelastning om 1,7 g N/(m² biofilm·d) under tre dagar.

6.2 Indata till anammoxmodellen

6.2.1 Mätningar på orenat rejektvatten

På rejektvattnet från Bromma reningsverk i Stockholm togs stickprov ca två gånger per vecka som analyserades m.a.p. kväve och organiskt material. Medelvärden av dessa analyser redovisas i **Tabell 6.1**.

Under den period som modellerades var inflödet 91 l/d.

Tabell 6.1 Medelkoncentrationer i rejektvatten från Bromma reningsverk för den modellerade perioden.

Parameter	Enhet	Värde
COD	mg/l	670
COD filtr	mg/l	380
NH ₄ -N	mg/l	769

6.2.2 Temperatur och pH

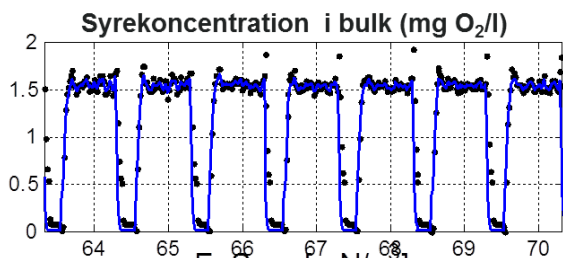
Temperaturen på rejektvattnet var konstant och 25°C.

Eftersom reaktorn kontinuerligt tillfördes rejektvatten var pH-variationerna små i jämförelse med SBR-processen och i modellen antogs ett konstant värde (7,1).

6.2.3 Luftning och syrekoncentrationer

På samma vis som i SBR-fallstudien (Avsnitt 5.2.3) användes loggade syrekoncentrationer som indata till den regulator som styr syreöverföringen i modellen.

Processen drevs intermittent med 45 min luftning (börvärde 1,5 mg O₂/l) och 15 min omrörning, se **Figur 6.2**.



Figur 6.2 Dynamiska indata till anammoxmodellen. x-axeln visar tid i timmar.

6.3 Kalibrering

6.3.1 Mätdata för kalibrering

För att kalibrera tillväxtkinetiken för samtliga fyra organismtyper (X_H , X_{AOB} , X_{NOB} och X_{AMX}) samt biofilmuppbyggnaden jämfördes simulerade koncentrationer med analysresultat från stickprov tagna i anammoxreaktorn med några dagars mellanrum. De analyser som använts är NH_4 -N, NO_3 -N och NO_2 -N. För NH_4 och NO_3 fanns också on-linedata tillgängliga.

Mätningar av lustgas i vattenfasen (S_{N_2O}) och i frånluften fanns tillgängliga i form av on-linevärden och behandlades på samma vis som för SBR-processen (Avsnitt 5.3.1).

6.3.2 Karakterisering av rejektvattnet

Ca 40% av inkommande COD återfanns i utgående behandlat rejektvatten och antogs vara inert i modellen.

6.3.3 Kalibrering av modellparametrar

I samstämmighet med Hao et al. (2002) var modellresultaten relativt okänsliga för de parametrar som avgör hur mycket biomassa som finns i systemet. Detta gäller förutsatt att mängden är tillräckligt stor för att omvandla den inkommande mängden kväve. Biofilmparametrarna som användes var:

Maximal biofilmtjocklek = 1.2 mm

Densitet biofilm = 50 000 g TS/m³

Porositet = 50 %

I övrigt följde kalibreringsmetodiken den för SBR-fallstudien (Avsnitt 5.3.2).

Det faktum att diffusion påverkar modellresultaten komplicerar anammoxmodellen jämfört med SBR-modellen. I denna studie har standardvärden använts för samtliga diffusionsparametrar.

Tjockleken på vätskefilmen närmast biofilmen (L_0 i **Figur 3.2**) justerades så att massflödet av syre in i biofilmen genererade en nitreringskapacitet som överensstämde med mätdata. Det använda värdet (59 μ m) är realistiskt vid jämförelse med andra liknande studier, t.ex. van Hulle et al. (2014) och Ni och Yuan (2013).

Samtliga parametervärden för modellen finns angivna i Appendix.

6.4 Resultat

Nedan jämförs modellresultaten med delar av de mätdata som samlats in under experimenten och ett försök att förklara dessa med hjälp av modellen görs.

6.4.1 Fördelning av biomassa i biofilmen

I **Figur 6.3** visas hur fördelningen av biomassa i bulken och genom biofilmen ser ut enligt den kalibrerade modellen. Värdet på x-axeln motsvarar sträckan mellan biofilmens yttre gräns och bärarmaterialet.

Prickarna till vänster om "avståndet noll" visar *koncentrationen* av biomassa (mg COD/l) i bulkfasen. Reaktorvolymen och den luftade slamåldern i bulkfasen (uppehållstiden), 1,75

dagar, gör att en viss mängd AOB-bakterier tillåts växa i bulkfasen och att nitritation därmed kan ske i både vattenfas och biofilm.

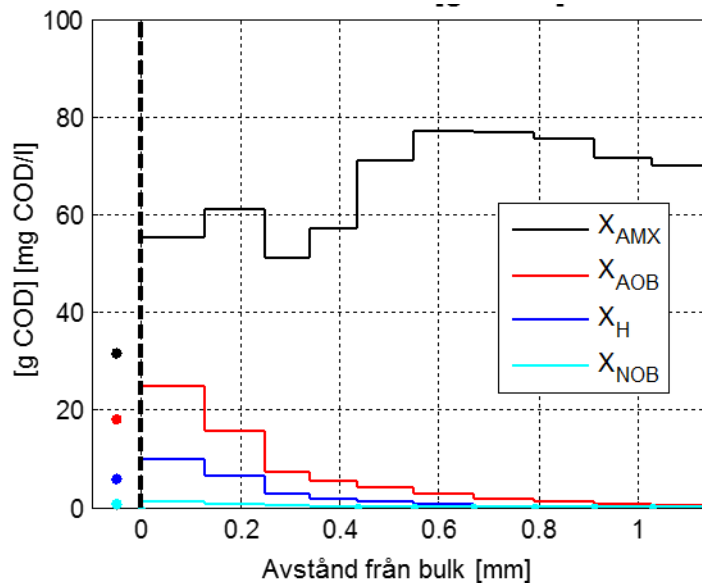
Från avståndet 0 mm till den antagna maximala tjockleken 1,2 mm visar de heldragna linjerna *mängden* biomassa (uttryckt i gram COD) som finns i respektive lager (totalt 10 stycken).

Anammoxbakterierna (X_{AMX}) dominerar i hela biofilmen. X_{AMX} kan inte växa i syresatta miljöer men eftersom luftningen är avstängd 15 min/h bildas de även i de yttre lagren av biofilmen.

De ammoniumoxiderande (X_{AOB}) bakterierna kräver syre för att kunna växa och återfinns främst i biofilmens yttre lager (lager 1 och 2).

Även heterotrofa organismer (X_{HET}) finns i första hand långt ut i biofilmen nära vattenfasen. Dessa bakterier kan växa utan syre om nitrat finns tillgängligt men i modellen förbrukas löst biologiskt tillgängligt organiskt kol från det inkommande rejecktvalet snabbt i de yttre lagren och heterotroferna kan enbart växa med internt producerad kolkälla (genom hydrolys av döda bakterier) längre in.

En liten mängd NOB-bakterier som oxiderar HNO_2 till NO_3 återfinns i biofilmen. Både den heterotrofa och nitritoxiderande biomassaaktiviteten som förutsägs av modellen bekräftas av experimentellt utförda aktivitetsmätningar.



Figur 6.3 Punkter: Simulerade koncentrationer av biomassa i bulkvolymen [mg COD/l]. Linjer: Simulerade mängder biomassa uttryckt som g COD i modellens 10 lager. Biofilmen innehåller totalt 1200 g TS. Varje lager innehåller $40 \text{ m}^2 \cdot 0,12 \text{ mm} = 0,005 \text{ m}^3$ biofilm och genom att multiplicera värdena i figuren med 200 erhålls enheten g COD/m³.

6.4.2 Koncentrationsprofiler under luftade och oluftade förhållanden

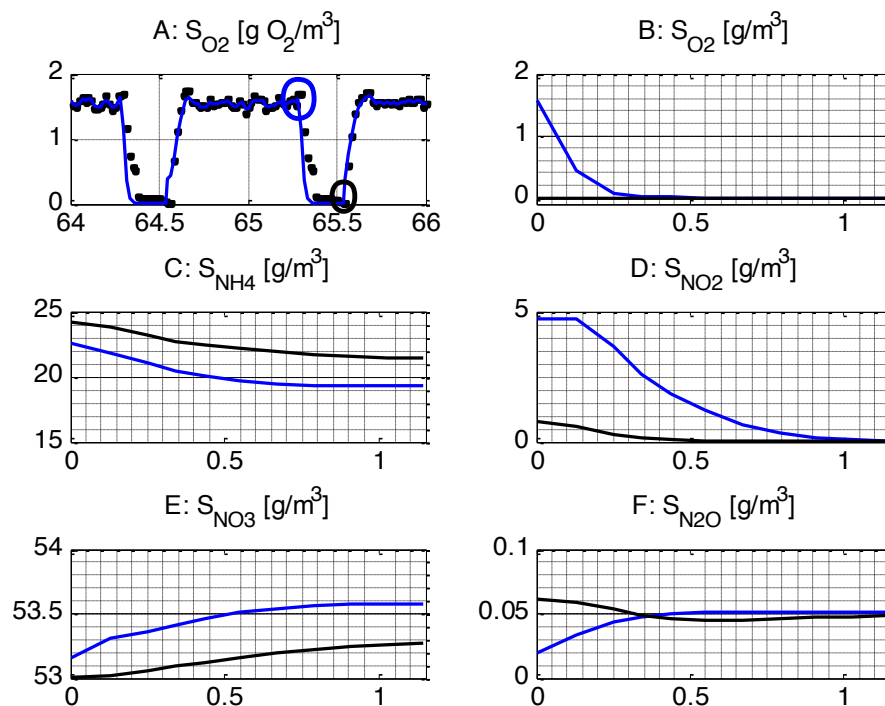
Den intermittenta syrestyrningen med 45 minuter luftning per timme resulterar i bulksyrekoncentrationer i enlighet med **Figur 6.4A**. Den blå respektive svarta cirkeln indikerar de tidpunkter för vilka ett antal koncentrationsprofiler genom biofilmen har åskådliggjorts, se **Figur 6.4B-F**. Profilerna visar simulerade koncentrationer i biofilmen i slutet av den luftade (blå linje) och i slutet av den oluftade fasen (svart linje).

Syre

Syrekoncentrationsprofilerna (**Figur 6.4B**) visar först att syret som väntat är noll genom hela biofilmen efter 15 min utan luftning. Efter 45 min luftning är bulkkoncentrationen i enlighet med mätdata 1.5 mg O₂/l. Även den yttre delen av biofilmen är syresatt men syret konsumeras relativt snabbt och i den största delen av biofilmen är syrekoncentrationen nästan 0.

Ammonium

I **Figur 6.4C** visas motsvarande profil för ammoniumkoncentrationen. I enlighet med mätningarna varierar bulkkoncentrationen under den relativt lågbelastade simulerade perioden mellan 23 och 25 mg N/l. NH₄ genomtränger hela biofilmen vilket indikerar att anammoxreaktionen inte begränsas av låga ammoniumkoncentrationer.



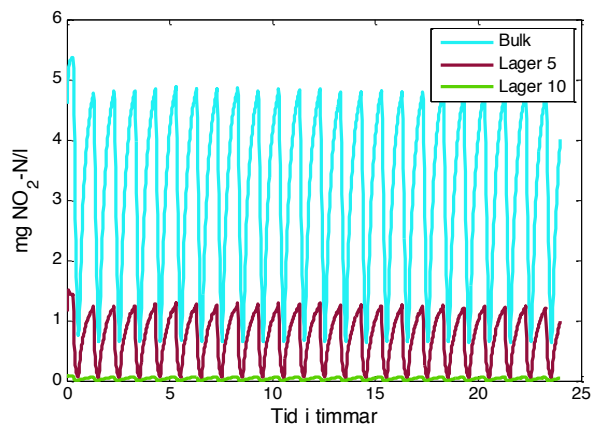
Figur 6.4A Loggade (punkter) och simulerade (linje) syrekoncentrationer i bulkfasen. Cirklarna visar tidpunkter för generering av koncentrationsprofiler i de övriga figurerna. **B-F**: Simulerade koncentrationsprofiler efter 45 minuter luftning (blå linjer) och efter 15 minuter enbart omrörning (svarta linjer). x-axeln i **B-F** visar tjockleken av biofilmen i mm (bulkfas vid 0 mm och bärrarmaterial vid 1,2 mm).

Nitrit och nitrat

I **Figur 6.4D** kan utläsas att bulkkoncentration av nitrit (NO₂) sjunker från ca 5 mg N/l till 1 mg N/l under de 15 min som reaktorn ej är luftad. Detta beror på att det inte sker någon nybildning av NO₂ utan syre. Samtidigt diffunderar NO₂ in i biofilmen och omvandlas av anammoxbakterierna.

Nitrit genomtränger hela biofilmen efter den luftade fasen. Efter 15 min utan luftning har dock NO₂ förbrukats och anammoxreaktionen begränsas sannolikt av de låga koncentrationerna inne i biofilmen. Förloppet visas också i **Figur 6.5** där nitritkoncentrationerna visas som funktion av tiden i bulkfasen samt på två ställen i

biofilmen. Den med modellen beräknade nitritkoncentrationen i bulkvolymen stämmer väl överens med uppmätta halter.



Figur 6.5 Koncentrationen av nitritkväve i bulkfasen, mitten av biofilmen (Lager 5) och längst in i biofilmen (lager 10).

När luftningen startar och syrekoncentrationen i bulkvolymen ökar aktiveras förutom AOB-organismerna också NOB-organismer som oxiderar NO₂ till NO₃. Även anammoxreaktionen har NO₃ som en biprodukt. I **Figur 6.4E** visas de simulerade nitratkoncentrationsprofilerna.

Figur 6.4F visar slutligen de simulerade koncentrationerna av löst lustgas i bulkfasen och biofilm före och efter luftning. Lustgasbildningen diskuteras vidare nedan.

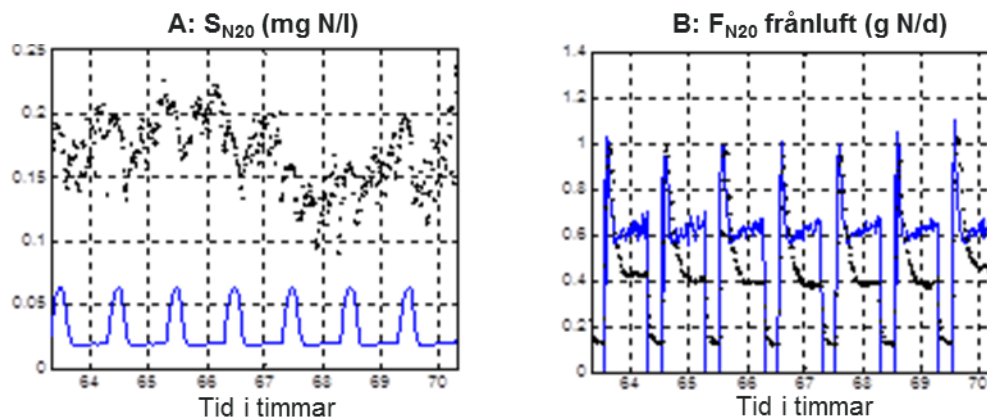
6.4.3 Lustgasproduktion under luftade och oluftade förhållanden

Under det simulerade försöket med låg belastning (1,7 g N/m²×d) omvandlades 0,5% av kvävet i det inkommande rejecktvalet till lustgas i frånluften. I **Figur 6.6** visas ett exempel på hur koncentrationen av löst lustgas (**A**) och massflödet av lustgas i frånluften (**B**) varierade.

Jämfört med SBR-fallstudien är det i detta fall mer vanskligt att säga huruvida lustgasproduktionen skedde aerobt eller anoxiskt. Att reaktorn luftas intermittent innebär inte att processen varierar mellan aeroba och anoxiska förhållanden; en stor del av biofilmen är anoxisk hela tiden (**Figur 6.4 B,E**).

För det modellerade försöket kan lustgasbildningen förklaras relativt väl av ofullständig heterotrof denitrifikation enligt ASMN-modellen (Avsnitt 4.2). I denna är det sista steget i denitrifikationen, omvandling av N₂O till N₂, känsligt för låga koncentrationer av löst organiskt material och denna typ av miljö bildas enligt modellen i biofilmen.

Med ASMN-modellens grundinställningar av parametervärden omvandlas ungefär 3% av det inkommande kvävet genom traditionell heterotrof denitrifikation. 20% av detta inhiberas i sista steget (N₂O→N₂) vilket då totalt ger 0,5% heterotrof lustgasbildning räknat på inkommande mängd kväve.



Figur 6.6 Uppmätta (markeringar) och simulerade (linjer) koncentrationer av N_2O i vattenfasen (A) samt lustgasemissioner (B) i anammoxprocessen.

I simuleringarna (blåa linjer i **Figur 6.6A-B**) är den biologiska lustgasproduktionen nästan konstant, dynamiken förklaras av stripping. När luftningen startar absorberas löst lustgas till luftbubblorna varvid koncentrationen i vattenfasen sjunker. Samtidigt ökar koncentrationen och massflödet lustgas i frånluften. Efter ett par minuter har jämvikt uppnåtts och en konstant lustgasemission på ca 0,6 g N/d simuleras. När luftningen stängs av ökar koncentrationen igen eftersom stripping inte sker.

Även om dynamiken i simuleringen tidvis överensstämmer med data avseende löst N_2O så ger simuleringen fyra gånger lägre koncentrationer, 0,02-0,06 mg N/l jämfört med uppmätta 0,1-0,2 mg N/l. Man skulle kunna tro att det är enkelt att förbättra överensstämmelsen genom justering av lämplig modellparameter men så är inte fallet.

Enligt den strippingmodell som används (Avsnitt 4.7) är massflödet lustgas i frånluften proportionellt mot masstransportkoefficienten för syrgas ($k_L a_{O_2}$) och koncentrationen löst lustgas. Om en fyra gånger högre koncentration löst lustgas skulle produceras vid simulering skulle massflödet lustgas i frånluften också bli fyra gånger högre om inte syreröverföringen minskades signifikant. Detta skulle i sin tur påverka alla övriga reaktioner i modellen.

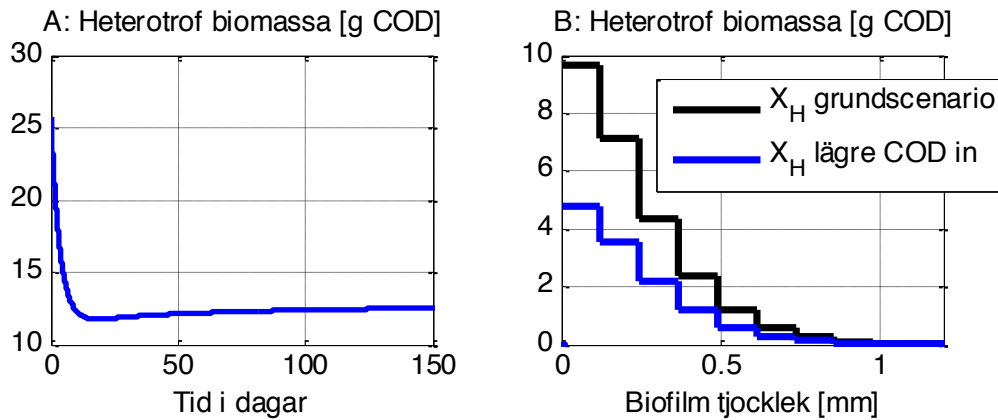
I sammanhanget skall det noteras att den totala lustgasproduktionen predikteras väl av modellen. Det massflöde N_2O som lämnar processen som löst N_2O är mycket liten jämfört med andelen som strippas. Observera att inkommande koncentration NH_4 var 769 mg N/l och utgående koncentration N_2O endast 0,1-0,2 mg N/l.

6.5 Exempel på modelltillämpning

Nedan visas ett exempel på hur den utvecklade modellen kan användas. I scenariot undersöks vad det skulle innebära om rejecktavnet som behandlas i anammoxprocessen hade innehållit en lägre halt av biologiskt tillgängligt organiskt material. Hypotesen är att en mindre aktivitet av heterotrof biomassa i biofilmen erhålls och att detta i sin tur ger upphov till en minskad lustgasproduktion.

Grundfallet är anammoxprocessen med rejecktavnet enligt Avsnitt 6.3 ovan men med kontinuerlig luftning. I scenariot minskas koncentrationen av biologiskt tillgängligt COD med 186 mg/l varefter modellen simuleras under ett år. Luftningen styrs så att ammoniumkoncentrationen är konstant 10 mg NH_4 -N/l.

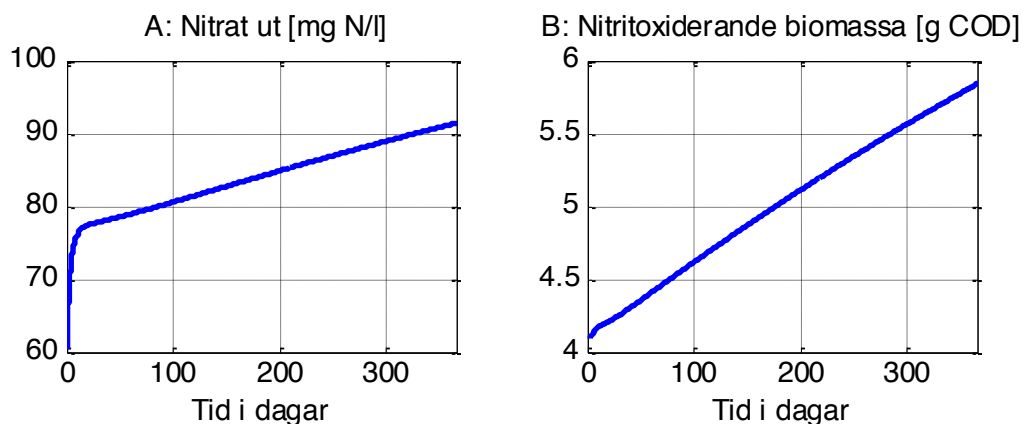
I **Figur 6.7A-B** visas hur mängden heterotrof biomassa i hela biofilmen, uttryckt som g COD, som väntat minskar när biologiskt tillgängligt COD i inkommande rejecktatten minskas. Biomassan minskar signifikant till hälften de första 10 dagarna.



Figur 6.7A Förändring av total mängd heterotrof biomassa i biofilmen vid minskad koncentration COD i inkommande rejecktatten. **B:** Förändrad distribution av heterotrof biomassa i biofilmen vid ursprungligt (svart linje) och lägre (blå linje) koncentration.

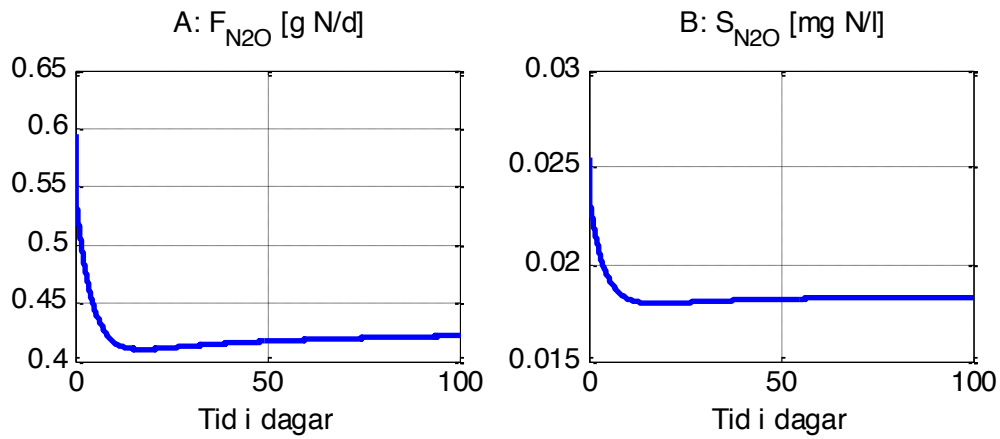
När massan av heterotrofa organismer minskar ökar nitratkoncentrationen eftersom en mindre del av det NO_3 som bildas i anammoxprocessen denitrifieras när inkommande COD minskar, se **Figur 6.8A**. Ökningen de första 10-20 dagarna beror på den minskade tillgängligheten av COD och sammanfaller med den minskade mängden heterotrofer (**Figur 6.7A**). Nitrathalten fortsätter dock att öka även efter att biomassan stabiliserats. Detta beror på att de nitritoxiderande bakterierna tycks få större möjlighet att ackumulera i biofilmen (**Figur 6.8B**).

Ett exempel på vidare tillämpning av modellen är i detta fall att använda densamma för att studera olika luftningsstrategier för att undvika nitritackumulation.



Figur 6.8 Simulerad nitratkoncentration (**A**) och mängd nitritoxiderande biomassa i biofilmen (**B**) efter en minskning av inkommande halt COD.

Figur 6.9 visar slutligen simulerat massflöde av lustgas i frånluften (**A**) och koncentrationen av löst lustgas i vattenfasen (**B**). Genom att minska den heterotrofa aktiviteten i biofilmen minskar i detta fall lustgasproduktionen med 30%, från 0,6 till 0,42 g N_2O -N/d.



Figur 6.9 Simulerad lustgasemission (**A**) och koncentration av N_2O i vattenfasen efter en minskning av inkommande halt COD (**B**).

7 Slutsatser och diskussion

I detta arbete har modeller för separat rejektivattenrening implementerats i programvaran Matlab/Simulink. SBR-modellen är kalibrerad mot mätdata från Slottshagens reningsverk och anammoxmodellen mot mätdata från Hammarby Sjöstadsverket. Resultatet innebär att det nu finns möjlighet att inkludera rejektivattenrening i BSM-systemet inklusive produktion och emission av lustgas.

Detta innebär i sin tur att simulering med BSM-systemet kan bli mer verklighetstrogen, i synnerhet om miljöpåverkan från utsläpp av växthusgaser är av intresse. I samstämmighet med de mätdata som studerats i detta projekt är det inte orimligt att 0,5-5% av kvävet i rejektivattnet omvandlas till lustgas. Antaget att mängden kväve i rejektivattnet omfattar en tillkommande internbelastning om 10-20% av mängden kväve i inkommande avloppsvatten så skulle då, med antagen 75% kväverening, lustgasproduktionen i enbart rejektivattenreningssteget motsvara 0,07-1,33% av den totala mängd kväve som totalt avlägsnats ut systemet (via nitrifikation/denitrifikation eller via assimilation i slammet). Detta motsvarar 0,05-1% av den totala inkommande kvävebelastningen. Observera att enbart rejektivattenprocesserna har modellerats och simulerats inom detta projekt. En komplett BSM2 modell – inklusive produktion och emission av växthusgaserna koldioxid, metan och lustgas – har utvecklats inom ramen för andra projekt och finns tillgänglig för intresserade brukare (Flores-Alsina et al., 2011; Corominas et al., 2012; Flores-Alsina et al., 2014; Sweetapple, 2014). Denna så kallade BSM2-G modell är dock fortfarande till viss del under utveckling – testning och validering pågår.

7.1 SBR-modellen

Den implementerade och kalibrerade SBR-modellen beskriver traditionella parameterar som NH_4^+ , NO_2^- och NO_3^- väl. Det är dock viktigt att tänka på är att det är vanskligt med generella parametervärden för rejektivatten, i synnerhet när inte pH är inkluderat i modellen. Många parametrar samverkar och beroende på hur SBR-processen för rejektivattenrening styrs (t.ex. som här nitrifikation/denitrifikation eller enbart nitritation som på Sjölundan i Malmö) ackumuleras olika typer av biomassa som har olika beteenden (den kan t.ex. vara mer eller mindre anpassad för höga NH_4^+ -koncentrationer).

Resultaten från Slottshagens reningsverk indikerar tydligt att lustgas kan produceras under anoxiska förhållanden och då ackumuleras som löst lustgas. Mätdata visar på att tillgången till lättnedbrytbar kolkälla påverkar ackumuleringen och den implementerade 4-stegs denitrifikationsmodellen kan delvis beskriva fenomenet.

Det är vidare tydligt från mätdata att lustgas produceras även under aeroba förhållanden. Denna kan enligt modellen förklaras av autotrof denitrifikation. Huvuddelen av den producerade lustgasen avgår sedan till frånluften genom stripping.

7.2 Anammox/MBBR-modellen

Den implementerade generella biofilmmodellen tillsammans med reaktionsmodellen ger tillsammans upphov till en mycket komplex modell som samtidigt antagligen är en grov förenkling av verkligheten. Resultaten tyder dock på att modellstrukturen utgör en god grund för att simulera ingående processer i anammox/MBBR-system och för vidare förbättringar. Den modellerade fördelningen av aktiv biomassa i biofilmen är realistisk.

Inom detta projekt har endast ett av flertalet experiment modellerats. Resultaten från detta visade på en relativt låg lustgasproduktion om 0,5 % av inkommande mängd kväve.

Denna kan med modellen förklaras av en nära konstant lustgasproduktion genom heterotrof denitrifikation. Dynamiken i mätningarna kan förklaras av den intermittenta luftningen.

7.3 Förslag på vidare arbete

Under de senaste fem åren har en mängd nationella och internationella forskningsprojekt initierats och genomförts relaterat till lustgasproduktion vid avloppsvattenrening. Detaljförståelsen av de processer som påverkar lustgasproduktion samt hur olika reningsprocesser bör drivas och styras för att minimera densamma ökar stadigt, även om många frågetecken fortfarande existerar. En internationell expertgrupp håller för närvarande på att sammanställa en rapport för att beskriva kunskapsläget och ge vissa rekommendationer (IWA Task Group on Modelling of Greenhouse Gas Emissions from WWT Systems, se <http://www.iwataskgroupghg.com>). Denna rapport publiceras förhoppningsvis under 2016.

Inom ramen för arbetet inom detta SVU projekt modellerades lustgasproduktionen i enlighet med de bästa metoder som finns tillgängliga. Emellertid kan inte pH beräknas i dessa modeller utan istället användes mätdata för pH som en direkt in-variabel för modellerna. Då pH har en avsevärd inverkan på produktionskinematiken för lustgas är det önskvärt att pH kan beräknas och predikteras i modellen. Avsevärda forskningsinsatser pågår inom detta område och inom något/några år torde vi ha tillgång till modeller som på ett tillfredsställande sätt kan prediktera pH dynamiken (Flores-Alsina et al., 2015).

Inte alla potentiella produktionsvägar för lustgas var inkluderad i denna studie. Lustgasproduktion p.g.a. ofullständig oxidation av hydroxylamin togs inte med då den bedömdes vara av begränsad betydelse och inte är möjlig att på ett naturligt sätt kombinera med autotrof denitrifikation. Emellertid pågår utveckling av en 'ny generation' av modeller för lustgasproduktion (Ni et al., 2014; Pan et al., 2015) som kanske kan förbättra situationen. Dessa nya modeller är dock ännu tämligen oprövade och bygger på en annorlunda princip som gör dem svåra att integrera med processmodeller för övriga typer av reaktioner i ett reningsverk.

Slutligen finns fortfarande behov av flera experimentella detaljstudier i fullskala avseende lustgasproduktion vid olika operationella och processmässiga förhållanden. Det är då centralt att lustgas mäts parallellt i såväl vatten- som luftfasen. Vid de allra flesta experimentella studier som genomförts har N₂O endast mätts i luftfasen, vilket gör osäkerheten vid modellering och bestämning av parametervärden mycket stor. Även enklare mätningar av total lustgasproduktion (gas) i ett verk är av intresse och kan mycket enkelt genomföras vid reningsverk som är placerade under mark (typ Käppala, Henriksdal och Bromma i Stockholm) genom kontinuerliga mätningar av N₂O i de utgående ventilationskanalerna.

Referenser

- Anthonisen A.C., Loehr R.C., Prakasam T.B.S. och Srinath E.G. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal Water Pollution Control Federation*, 48(5), 835–852.
- Arnell M. (2013). Utsläpp av lustgas och metan från avloppssystem – en granskning av kunskapsläget. SVU rapport 2013-11, Svenskt Vatten AB, Stockholm, Sverige.
- Björleinius B. (1994). Lustgasutsläpp från kommunala reningsverk. Naturvårdsverket, Rapport Nr. 4309. Naturvårdsverkets Förlag, Solna, Sverige.
- Colliver B.B. och Stephenson T. (2000). Production of nitrogen oxide and dinitrogen oxide by autotrophic nitrifiers. *Biotechnology Advances*, 18(3), 219–232.
- Corominas L.I., Flores-Alsina X., Snip L. och Vanrolleghem P.A. (2012). Comparison of different modelling approaches to better understand and minimize greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants”. *Biotechnology and Bioengineering*, 109(11), 2855-2863.
- DHI (2011). WEST: modelling wastewater treatment plants – user guide. DHI, Hørsholm, Danmark.
- Flores-Alsina X., Arnell M., Amerlinck Y., Corominas L., Gernaey K.V., Guo L., Lindblom E., Nopens I., Porro J., Shaw A., Snip L., Vanrolleghem P.A. och Jeppsson U. (2014). Balancing effluent quality, economic cost and greenhouse gas emissions during the evaluation of (plant-wide) control/operational strategies in WWTPs. *Science of the Total Environment*, 466/467, 616–624.
- Flores-Alsina X., Corominas L., Snip L. och Vanrolleghem P.A. (2011). Including greenhouse gas emissions during benchmarking of wastewater treatment plant control strategies. *Water Res.*, 45(16), 4700–4710.
- Flores-Alsina X., Gernaey K.V. och Jeppsson U. (2012). Benchmarking biological nutrient removal in wastewater treatment plants: influence of mathematical model assumptions. *Water Sci. Technol.*, 65(8), 1496–1505.
- Flores-Alsina X., Kazadi-Mbamba C., Solon K., Vrecko D., Tait S., Batstone D., Jeppsson U. och Gernaey K.V. (2015). A plant-wide aqueous phase chemistry module describing pH variations and ion speciation/pairing in wastewater treatment process models. *Water Research* (submitted).
- Foley J., Yuan Z., Keller J., Senante E., Chandran K., Willis J., van Loosdrecht M.C.M. och van Voorthuizen E. (2011). N₂O and CH₄ emission from wastewater collection and treatment systems. Technical report, Global Water Research Coalition, London, UK.
- Gernaey K.V., Jeppsson U., Vanrolleghem P.A. och Copp J.B. (2014). *Benchmarking of Control Strategies for Wastewater Treatment Plants*. Scientific and Technical Report No. 23, IWA Publishing, London, UK.
- Gustavsson D.J.I. och Jansen J. la Cour (2011). Dynamics of nitrogen oxides emission from a full-scale sludge liquor treatment plant with nitrification. *Water Sci. Technol.*, 63(12), 2838–2845.
- Hao X.D., Heijnen J.J. och van Loosdrecht M.C.M. (2002). Sensitivity analysis of a biofilm model describing a one-stage completely autotrophic nitrogen removal (CANON) process. *Biotechnol. Bioeng.*, 77, 266–277.

Henze M., Grady C.P.L., Gujer W., Marais G.v.R. och Matsuo T. (1987). A general model for single-sludge wastewater treatment systems. *Water Res.*, 21(5), 505–515.

Hiatt W.C. och Grady Jr. C.P.L. (2008). An updated process model for carbon oxidation, nitrification and denitrification. *Water Environ. Res.*, 80(11), 2145–2156.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2013). *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Jönsson H., Junestedt C., Willén A., Yang J., Tjus K., Baresel C., Rodhe L., Trela J., Pell M. och Andersson S. (2015). Minska utsläpp av växthusgaser från rening av avlopp och hantering av avloppsslam. SVU rapport 2015-02, Svenskt Vatten AB, Stockholm, Sverige.

IVL (2014). Utsläppsmätningar för uppföljning av lustgasutsläpp från rejektvattenbehandling vid Slottshagens reningsverk. IVL Svenska Miljöinstitutet, Rapport U4927, Stockholm, Sverige.

Kampschreur M.J., Tan N.C.G., Kleerebezem R., Picioreanu C., Jetten M.S.M. och van Loosdrecht M.C.M. (2008). Effect of dynamic process conditions on nitrogen oxide emission from a nitrifying culture. *Environmental Science and Technology*, 42, 429–435.

Kampschreur M.J., Temmink H., Kleerebezem R., Jetten M.S.M. och van Loosdrecht M.C.M. (2009). Nitrous oxide emission during wastewater treatment. *Water Res.*, 43(17), 4093–4103.

Law Y., Ye L., Pan Y. och Yuan Z. (2012). Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes. *Phil. Trans. R. Soc. B.*, 367, 1265–1277.

Lindblom E., Arnell M., Flores-Alsina X., Stenström F., Gustavsson D.J.I., Yang J. och Jeppsson U. (2015). Dynamic modelling of nitrous oxide emissions from three Swedish sludge liquor treatment systems. *Water Science and Technology* (submitted).

Lindblom E., Arnell M., Stenström F., Tjus K., Flores-Alsina X. och Jeppsson U. (2013). Dynamic modelling and validation of nitrous oxide emissions from a full-scale nitrifying/denitrifying sequencing batch reactor treating anaerobic digester supernatant. *11th IWA Conference on Instrumentation, Control and Automation (ICA2013)*, Narbonne, Frankrike, 18-20 september, 2013.

Mampaey K.E., Beuckels B., Kampschreur M.J., Kleerebezem R., van Loosdrecht, M.C.M. och Volcke E.I.P. (2013). Modelling nitrous and nitric oxide emissions by autotrophic ammonia-oxidizing bacteria. *Environ. Technol.*, 34(12), 1555–1566.

Ni B.J., Ye L., Law Y., Byers C. och Yuan Z. (2013a). Mathematical Modeling of Nitrous Oxide (N₂O) Emissions from Full-Scale Wastewater Treatment Plants. *Environ. Sci. Technol.*, 47(14), 7795–7803.

Ni B.J. och Yuan Z. (2013). A model-based assessment of nitric oxide and nitrous oxide production in membrane-aerated autotrophic nitrogen removal biofilm systems. *Journal of Membrane Science*, 428, 163–171.

Ni B.J., Yuan Z., Chandran K., Vanrolleghem P.A. och Murthy S. (2013b). Evaluating four mathematical models for nitrous oxide production by autotrophic ammonia-oxidizing bacteria. *Biotechnol. Bioeng.*, 110(1), 153–163.

- Ni B.J., Peng L., Law Y., Guo J. och Yuan Z. (2014). Modeling of nitrous oxide production by autotrophic ammonia-oxidizing bacteria with multiple production pathways. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 3916–3924.
- Pan Y., Ni B.-J., Lu H., Chandran K., Richardson D. och Yuan Z. (2015). Evaluating two concepts for the modelling of intermediates accumulation during biological denitrification in wastewater treatment. *Water Res.*, 71, 21–31.
- Pan Y., Ni B.J. och Yuan Z. (2013). Modeling electron competition among nitrogen oxides reduction and N₂O accumulation in denitrification. *Environ. Sci. Technol.*, 47(19), 11083–11091.
- Peng L., Ni B.J., Ye L. och Yuan Z. (2015). The combined effect of dissolved oxygen and nitrite on N₂O production by ammonia oxidizing bacteria in an enriched nitrifying sludge. *Water Res.*, 73, 29–36.
- Stenström F., Tjus K. och Jansen J. la Cour (2014). Oxygen-induced dynamics of nitrous oxide in water and off-gas during the treatment of digester supernatant. *Water Sci. Technol.*, 69(1), 84–91.
- Sweetapple C.G. (2015). *Developing Strategies for the Reduction of Greenhouse Gas Emissions from Wastewater Treatment*. PhD thesis, University of Exeter, UK.
- Takács I., Patry G.G. och Nolasco D. (1991). A dynamic model of the clarification-thickening process. *Water Res.*, 25(10), 1263–1271.
- Trela J., Yang J., Plaza E. och Levin E. (2015). Nitritation/ anammox-processen för rejektvattenbehandling. SVU rapport 2015-01, Svenskt Vatten AB, Stockholm, Sverige.
- van Hulle S.W.H., Callensa J., Mampaey K.E., van Loosdrecht M.C.M. och Volcke E.I.P. (2012). N₂O and NO emissions during autotrophic nitrogen removal in a granular sludge reactor - a simulation study. *Environmental Technology*, 33(2), 2281-2290.
- van Loosdrecht M.C.M. och Salem S. (2006). Biological treatment of sludge digester liquids. *Water Sci. Technol.*, 53(12), 11–20.
- von Schulthess R., Wild D. och Gujer W. (1994). Nitric and nitrous oxides from denitrifying activated-sludge at low-oxygen concentration. *Water Sci. Technol.*, 30(6), 123–132.
- Westling K. (2011). Lustgasemissioner från avloppsreningsverk – en litteraturstudie. IVL Svenska Miljöinstitutet, Rapport B1977, Stockholm, Sverige.
- Wunderlin P., Mohn J., Joss A., Emmenegger L. och Siegrist H. (2012). Mechanisms of N₂O production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Res.*, 46, 1027–1037.
- Yang J., Trela J., Plaza E. och Tjus K. (2013). N₂O emissions from a one stage partial nitrification/anammox process in moving bed biofilm reactors. *Water Sci. Technol.*, 68(1), 144–152.
- Zhou Y., Pijuan M., Zeng R.J. och Yuan Z. (2008). Free nitrous acid inhibition on nitrous oxide reduction by a denitrifying-enhanced biological phosphorus removal sludge. *Environ. Sci. Technol.*, 42(22), 8260–8265.

Appendix – Parametervärden för modellerna

I nedanstående tabell redovisas notation, beskrivning, enhet och värden för samtliga relevanta och kalibrerade parametrar som återfinns i SBR- och/eller anammoxmodellen. Observera att beskrivningarna anges på engelska då dessa är att betrakta som de vedertagna (översättning till svenska kan medföra vissa tvetydigheter).

*Högt värde valt då ingen inhibering kunde ses i mätdata.

Notation	Description	Unit	SBR (30 °C)	Anammox (25 °C)
f_p	Fraction of biomass leading to particulate products	-	0.08	0.08
i_{XB}	Mass of nitrogen per mass of COD in biomass	$\text{g N} \cdot (\text{g cell COD})^{-1}$	0.086	0.086
i_{XP}	Mass of nitrogen per mass of COD in products from biomass	$\text{g N} \cdot (\text{g COD})^{-1}$	0.06	0.06
Heterotrophic bacteria				
$\mu_{\text{MAX,H}}$	Maximum specific growth rate	d^{-1}	9.8	7.9
b_H	Decay rate coefficient	d^{-1}	1.3	0.7
Y_H	Heterotrophic yield	$\text{g cell COD} \cdot (\text{g COD})^{-1}$	0.6	0.6
K_{S1-4}	Half-saturation coefficient for substrate	$\text{g COD} \cdot \text{m}^{-3}$	20	20
K_{S5}	Half-saturation coefficient for substrate	$\text{g COD} \cdot \text{m}^{-3}$	100	40
$K_{S1-4,\text{Ethanol}}$	Half-saturation coefficient for methanol	$\text{g COD} \cdot \text{m}^{-3}$	20	-
$K_{S5,\text{Ethanol}}$	Half-saturation coefficient for methanol	$\text{g COD} \cdot \text{m}^{-3}$	1.0	-
$K_{O_2,H1-5}$	Half-saturation coefficient for O_2	$\text{g O}_2 \cdot \text{m}^{-3}$	0.01	0.01
K_{NO_3}	Half-saturation coefficient for nitrate	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$	0.20	0.20
K_{NO_2}	Half-saturation coefficient for nitrite	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$	0.20	0.20
K_{NO}	Half-saturation coefficient for nitric oxide	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$	0.05	0.05
$K_{\text{N}_2\text{O}}$	Half-saturation coefficient for nitrous oxide	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$	0.05	0.05
$K_{\text{I}3\text{NO}}$	Nitric oxide inhibition coefficient	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$	0.5	0.5
$K_{\text{I}4\text{NO}}$	Nitric oxide inhibition coefficient	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$	0.3	0.3
$K_{\text{I}5\text{NO}}$	Nitric oxide inhibition coefficient	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$	-	0.075
$K_{\text{I}5\text{HNO}_2}$	Free nitrous oxide inhibition coefficient	$\text{g N} \cdot \text{m}^{-3}$	0.001	-
η_a	Anoxic yield factor	-	0.9	0.9
η_{a2}	Anoxic growth factor	-	0.28	0.28
η_{a3}	Anoxic growth factor	-	0.16	0.16
η_{a4}	Anoxic growth factor	-	0.35	0.35
η_{a5}	Anoxic growth factor	-	0.35	0.35
k_h	Hydrolysis rate coefficient	$\text{g COD} \cdot (\text{g cell COD} \cdot \text{d})^{-1}$	6.8	3.8
K_X	Half-saturation coefficient for hydrolysis of slowly biodegradable substrate	$\text{g COD} \cdot (\text{g cell COD})^{-1}$	0.15	0.15
η_h	Anoxic hydrolysis factor	-	0.4	0.4
k_a	Ammonification rate coefficient	$\text{m}^3 \cdot (\text{gCOD} \cdot \text{d})^{-1}$	0.082	0.057
AOB bacteria				

$\mu_{MAX,AOB}$	Maximum specific growth rate	d^{-1}	2.00	1.41
b_{AOB}	Decay rate coefficient	d^{-1}	0.230	0.08
Y_{AOB}	Autotrophic yield. AOB	$g \text{ cell COD} \cdot (g \text{ N})^{-1}$	0.180	0.18
$K_{O_2,AOB}$	Half-saturation coefficient for O_2	$g \text{ O}_2 \cdot m^{-3}$	1.0	1.0
K_{NH_3}	Half-saturation coefficient for free ammonia	$g \text{ N} \cdot m^{-3}$	0.053	0.053
$K_{NH_3, DN}$	Half-saturation coefficient for free ammonia, AOB denitrification	$g \text{ N} \cdot m^{-3}$	0.368	-
$K_{I,NH_3,AOB}$	Free ammonia inhibition coefficient, AOB	$g \text{ N} \cdot m^{-3}$	1000*	1.0
$K_{I,HNO_2,AOB}$	Free nitrous acid inhibition coefficient, AOB	$g \text{ N} \cdot m^{-3}$	100*	0.1
$K_{HNO_2,AOB}$	Half-saturation coefficient for free nitrous acid, AOB denitrification	$g \text{ N} \cdot m^{-3}$	0.003	-
$K_{NO_2,AOB}$	Half-saturation coefficient for nitric oxide, AOB denitrification	$g \text{ N} \cdot m^{-3}$	0.06	-
$f_{DNT,A}$	Fraction of ammonia oxidized with nitrite as partial electron acceptor	-	0.12	-
NOB bacteria				
$\mu_{MAX,NOB}$	Maximum specific growth rate	d^{-1}	1.200	1.08
b_{NOB}	Decay rate coefficient,	d^{-1}	0.110	0.05
Y_{NOB}	Autotrophic yield	$g \text{ COD} \cdot (g \text{ N})^{-1}$	0.060	0.06
$K_{O_2,NOB}$	Half-saturation coefficient for O_2	$g \text{ O}_2 \cdot m^{-3}$	1.4	1.4
K_{HNO_2}	Half-saturation coefficient for free nitrous acid	$g \text{ N} \cdot m^{-3}$	0.001	0.0001
$K_{I,NH_3,NOB}$	Free ammonia inhibition coefficient, NOB	$g \text{ N} \cdot m^{-3}$	0.2	1000*
Anammox bacteria				
$\mu_{MAX,AMX}$	Maximum specific growth rate, anammox	d^{-1}	-	0.045
b_{AMX}	Decay rate coefficient	d^{-1}	-	0.003
Y_{AMX}	Anammox yield	$g \text{ cell COD} \cdot (g \text{ N})^{-1}$	-	0.159
$K_{O_2,AMX}$	Half-saturation coefficient for oxygen	$g \text{ O}_2 \cdot m^{-3}$	-	0.010
$K_{NH_4,AMX}$	Half-saturation coefficient for ammonium	$g \text{ N} \cdot m^{-3}$	-	0.140
$K_{NO_2,AMX}$	Half-saturation coefficient for nitrite	$g \text{ N} \cdot m^{-3}$	-	1.000
Stripping				
D_{O_2}	Diffusion coefficient O_2	$m^2 \cdot s^{-1}$	$2.12 \cdot 10^{-9}$	$2.12 \cdot 10^{-9}$
D_{NO}	Diffusion coefficient NO	$m^2 \cdot s^{-1}$	$8.70 \cdot 10^{-11}$	$8.70 \cdot 10^{-11}$
D_{N_2O}	Diffusion coefficient N_2O	$m^2 \cdot s^{-1}$	$1.77 \cdot 10^{-9}$	$1.77 \cdot 10^{-9}$
D_{N_2}	Diffusion coefficient N_2	$m^2 \cdot s^{-1}$	$1.86 \cdot 10^{-9}$	$1.86 \cdot 10^{-9}$
Biofilm				
L_{MAX}	Maximum biofilm thickness	mm	-	1.2
L_0	Boundary layer	μm	-	59
ρ	Biofilm density	$g \text{ TS} \cdot m^{-3}$	-	50000
η	Porosity of biofilm	-	-	0.5
k_{ATT}	Attachment rate	d^{-1}	-	0.1
k_{DET}	Biofilm detachment rate	d^{-1}	-	100000
D_X	Diffusion in biofilm coefficient particulate components	$m^2 \cdot s^{-1}$	-	$5.00 \cdot 10^{-14}$
D_{SI}	Diffusion coefficient biofilm, inert	$m^2 \cdot s^{-1}$	-	$0.69 \cdot 10^{-9}$

	soluble COD			
D_{SS}	Diffusion coefficient biofilm, soluble COD	$m^2 \cdot s^{-1}$	-	$1.20 \cdot 10^{-9}$
D_{O_2}	Diffusion coefficient biofilm, O_2	$m^2 \cdot s^{-1}$	-	$2.55 \cdot 10^{-9}$
D_{NO_3}	Diffusion coefficient biofilm, NO_3	$m^2 \cdot s^{-1}$	-	$1.60 \cdot 10^{-9}$
D_{NH_4}	Diffusion coefficient biofilm, NH_4	$m^2 \cdot s^{-1}$	-	$1.74 \cdot 10^{-9}$
D_{SND}	Diffusion coefficient biofilm, soluble organic nitrogen	$m^2 \cdot s^{-1}$	-	$1.37 \cdot 10^{-9}$
D_{NO_2}	Diffusion coefficient biofilm, NO_2	$m^2 \cdot s^{-1}$	-	$1.28 \cdot 10^{-9}$
D_{NO}	Diffusion coefficient biofilm, NO	$m^2 \cdot s^{-1}$	-	$0.87 \cdot 10^{-10}$
D_{N_2O}	Diffusion coefficient biofilm, N_2O	$m^2 \cdot s^{-1}$	-	$1.77 \cdot 10^{-9}$
D_{N_2}	Diffusion coefficient biofilm, N_2	$m^2 \cdot s^{-1}$	-	$1.86 \cdot 10^{-9}$