

## Modelleren van de productie en afbraak van opgeloste microbiële producten (SMP) in membraanbioreactoren (MBR)

Tao Jiang<sup>a,b</sup>, Silvie Myngher<sup>a</sup>, Dirk J.W. De Pauw<sup>a</sup>, Henri Spanjers<sup>a</sup>, Ingmar Nopens<sup>a</sup>, Maria D. Kennedy<sup>b</sup>, Gary Amy<sup>b</sup>, Peter A. Vanrolleghem<sup>a,c</sup>, Thomas Maere<sup>a</sup>

<sup>a</sup>BIOMATH, Vakgroep Toegepaste Wiskunde, Biometrie en Procesregeling, Universiteit Gent, Coupure Links 653, B-9000 Gent, België

<sup>b</sup>UNESCO-IHE for Water Education, PO Box 3015, 2601 DA Delft, Nederland

<sup>c</sup>modelEAU, Département de génie civil, Pavillon Pouliot, Université Laval, Québec G1 K 7P4, Canada

### Trefwoorden: Membraanbioreactor, SMP, ASM, membraanvervuiling

*Doordat de biochemische condities in een MBR een rol spelen in membraanvervuiling, waarbij SMP beschouwd worden als de hoofdoorzaak van membraanvervuiling, is het voorspellen van de concentratie aan SMP in een MBR noodzakelijk voor het begrijpen en het controleren van membraanvervuiling. Bestaande SMP-modellen zijn over het algemeen complex en overgeparameteriseerd. Hierdoor wordt het moeilijk om de parameterwaarden correct te schatten. In deze studie werd het bestaande actiefslib-model nr. 2d (ASM2d) uitgebreid tot ASM2dSMP, waarbij uiteindelijk slechts 4 SMP-gerelateerde parameters werden toegevoegd. Door gebruik te maken van speciaal hiertoe ontworpen batchexperimenten was het mogelijk de parameterwaarden betrouwbaar te schatten.*

Recente studies omtrent MBR voor communaal afvalwater wijzen op een significante impact van biochemische procescondities op membraanvervuiling. Vooral de opgeloste zuurstofconcentratie (DO), slibretentietijd (SRT) en hydraulische retentietijd (HRT) worden belangrijk geacht.

Algemeen leiden hoge zuurstofconcentraties tot een betere filterbaarheid en lagere vervuilingsgraad van het actiefslib door een verlaging van de specifieke weerstand van de koeklaag (Kang et al., 2003; Kim et al., 2006) en een verminderd aantal kleine vlokken (Jin et al., 2006; Kim et al., 2006). Studies van Trussel et al. (2006), Nuengjanmng et al. (2005) en Liang et al. (2007) waarbij de SRT respectievelijk varieerde van 2 tot 10, 8 tot 80 en 10 tot 40 dagen, wijzen op een betere filterbaarheid bij hogere SRT door hogere concentraties aan SMP (Liang et al., 2007) en lagere waarden van gebonden EPS (Extracellular Polymeric Substance) (Nuengjanmng et al., 2005) bij lagere SRT. Anderzijds wijst de studie van Han et al. (2005) met een SRT die schommelde tussen 30 en 100 dagen, erop dat een te hoge SRT intense membraanvervuiling kan veroorzaken door de accumulatie van vervuilende substanties en een hogere viscositeit van het slib. Uit een studie van Chae et al. (2006) waarbij de HRT varieerde tussen 4 en 10 uur, blijkt dat een lage HRT kan leiden tot een hogere viscositeit van het slib. Rekening houdend met zowel membraanvervuiling als met hoge investeringskosten bij hoge HRT stelden Tay et al. (2003) in hun studie een optimale HRT van 12 uur voor.

Een terugkerend probleem in veel studies is dat maar zelden één parameter tegelijk verandert. Zo zal bijvoorbeeld het verhogen van de SRT door minder slib te spuien ook resulteren in een hogere slibconcentratie, viscositeit en zuurstofvraag, terwijl tegelijk de groeisnelheid van de biomassa vermindert. Er is dus een nood aan fundamentele studies die de hoofdmechanismen en -oorzaken van membraanvervuiling afzonderlijk behandelen.

SMP kunnen typisch onderverdeeld worden in twee categorieën: BAP (Biomass Associated Products), geassocieerd met het afsterven van biomassa, en UAP (Utilization Associated Products), gerelateerd met

substraatopname en groei van biomassa (Rittmann et al., 1987). SMP kunnen hoge concentraties bereiken in MBR, doordat ze door de membranen worden weerhouden (Huang et al., 2000; Shin and Kang, 2003). SMP worden ook beschouwd als de hoofdoorzaak van membraanvervuiling (Rojas et al., 2005; Rosenberger et al., 2005, 2006).

Uit al het voorgaande kan de hypothese gesteld worden dat operationele condities zoals DO, SRT en HRT een indirecte invloed uitoefenen op membraanvervuiling via veranderingen in SMP, EPS, vlok grootte, etc. In dit opzicht lijkt het voorspellen van SMP-concentraties in een MBR aan de hand van een mathematisch model niet alleen gerechtvaardigd, maar ook van primordiaal belang in het onderzoek naar membraanvervuiling. Hieropvolgend wordt een kritisch overzicht gegeven van reeds bestaande modellen voor SMP, BAP en UAP.

In hun studie stellen Laspidou en Rittmann (2002a, b) hun eengemaakte SMP- en EPS-theorie voor, met daarbij ook een model voor SMP. In dit model worden UAP en EPS evenredig aan de substraatverbruikssnelheid geproduceerd en BAP worden beschouwd als hydrolyseproducten van EPS. Aan BAP en UAP werden dezelfde opbrengstcoëfficiënten toegedicht, maar ze zijn tegelijk wel onderhevig aan andere degradatiesnelheden (met Monod-kinetiek). In deze eengemaakte theorie werden uiteindelijk 8 SMP-gerelateerde parameters gebruikt. De meeste waarden van deze parameters werden echter gehaald uit de literatuur en een eerdere studie over biofilms (Namkung and Rittmann, 1986).

Boere et al. (1991, 1996) hebben via een SMP-massabalans en een radioactieve  $^{14}\text{C}$ -tracer 3 types SMP kunnen onderscheiden, i.e. opgelost en biodegradeerbaar  $\text{SMP}_d$ , opgelost en niet biodegradeerbaar  $\text{SMP}_{nd}$  ( $\text{SMP}_d$  en  $\text{SMP}_{nd}$  zijn equivalent met UAP) en niet opgelost en niet biodegradeerbaar  $\text{SMP}_e$  (equivalent met BAP).  $\text{SMP}_d$  en  $\text{SMP}_{nd}$  worden proportioneel met het substraatverbruik geproduceerd en  $\text{SMP}_e$  is stoichiometrisch gerelateerd aan biomassa sterfte. De degradatie van  $\text{SMP}_d$  gebeurt volgens een 1ste orde kinetiek met  $\text{SMP}_d$  - en biomassaconcentratie als parameters. Bij Boero's model werden slechts 3 stoichiometrische en 1 kinetische SMP-gerelateerde parameters toegevoegd. Het model werd ook gekalibreerd via batchexperimenten. Het feit dat BAP niet biodegradeerbaar zijn, werd echter experimenteel niet geverifieerd en het uiteindelijke model is ook niet gevalideerd.

Het SMP-concept werd reeds eerder aan het actiefslibmodel nr. 1 (ASM1) toegevoegd (Orhon et al., 1989; Artan et al., 1990). Orhon et al. (1989) incorporeerde vooreerst een heel eenvoudig BAP-model, waarbij het zogezegde  $S_p$  (equivalent aan BAP) evenredig aan de hydrolyse van particulier COD ( $X_s$ ) wordt geproduceerd. Er werd aangenomen dat BAP niet biodegradeerbaar zijn. Artan et al. (1990) incorporeerde vervolgens ook een UAP-model. Hierbij geraakte het BAP- en UAP-concept echter zo sterk met elkaar verweven, dat de parameters te sterke correlaties vertoonden. Het model miste ook de nodige experimentele ondersteuning.

Lu et al. (2001, 2002) hebben een zeer complex SMP-model aan ASM1 en ASM3 toegevoegd. De COD-massabalans van hun model klopt echter niet, doordat de consumptie van substraat niet overeenstemt met de som van SMP, biomassa en zuurstof. Daarenboven werden 8 SMP-gerelateerde parameters toegevoegd, waarbij voor de kalibratie van deze parameters enkel gesteund kan worden op 'steady state'-metingen voor opgeloste SCOD. De modelstructuur en parameterwaarden werden op deze wijze aldus niet overtuigend gevalideerd. Ook Lee et al. (2002), Cho et al. (2003) en Ahn et al. (2006) hebben op gelijkaardige wijze getracht een SMP-model voor een MBR op te stellen. Echter, ook hier konden de parameters niet overtuigend gekalibreerd worden.

De modellen van de hierboven vernoemde studies vertonen heel uiteenlopende werkwijzen. Sommige modellen incorporeren enkel BAP en veronderstellen dat BAP niet degradeerbaar zijn. Andere incorporeren dan weer de productie en degradatie van zowel UAP als BAP. Een algemeen probleem is dat de modellen veelal complex en overgeparameteriseerd zijn. Zeker wanneer blijkt dat de beschikbare data voor kalibratie eerder gelimiteerd zijn. Bij de validiteit van de modelstructuren en parameterwaarden kunnen dus vraagtekens worden geplaatst.

De ASM-modellen van Henze et al. (2000) werden destijds ontwikkeld vanwege de stijgende interesse in biologische nutriëntenverwijdering bij communale afvalwaterzuivering. In ASM1 en 3 zijn enkel de COD-

en N-verwijdering beschreven. ASM2d is een uitbreiding van ASM2 en is een krachtig instrument voor het beschrijven van COD-, N- en P-verwijdering. In ASM2d wordt de biomassa in 3 groepen opgesplitst, i.e. de gewone heterotrofen (voor de oxidatie van organisch materiaal met zuurstof of nitraat), autotrofen (voor de oxidatie van ammonium tot nitraat) en fosfaataccumulerende organismen (PAO, speciale heterotrofen die fosfaat kunnen opslaan tot hoge concentraties). The COD-componenten in ASM2d kunnen onderverdeeld worden in opgelost en particulier materiaal. De opgeloste componenten kunnen enerzijds inert (Si) of biodegradeerbaar zijn, i.e. acetaat (SA) of fermenteerbaar materiaal (SF). In ASM2d zit standaard geen SMP-model verwerkt, hoewel SMP wel geproduceerd worden in het actiefslibproces (Grady et al., 1972).

Gezien de interesse in de gecombineerde studie van biologische nutriëntenverwijdering en membraanvervuiling, zou het waardevol zijn het ASM2d-model uit te breiden met een SMP-model. De objectieven van deze studie zijn dan ook 1) om het ASM2d-model uit te breiden met BAP- en UAP-componenten en 2) met behulp van simulaties te evalueren welke operationele parameters een impact hebben op de SMP-concentraties in een MBR. De gesimuleerde SMP-waarden kunnen verder gebruikt worden in de ontwikkeling van een membraanvervuilingsmodel. De toegevoegde waarde van deze studie ten opzichte van alle vorige studies, is dat 1) gefocust wordt op het minimaliseren van de modelcomplexiteit en parametercorrelaties en 2) voor de modelkalibratie gebruik wordt gemaakt van dynamische data, afkomstig van nieuwe analytische methoden.

## MATERIAAL EN METHODE

Voor dit onderzoek werd een laboschaal MBR gebouwd voor COD- en biologische nutriëntenverwijdering. De reactor werd gevoed met synthetisch afvalwater (108 L/dag) waarvan de compositie lijkt op rioolwater (naar Boeije et al., 1999). De totale SRT van de MBR bedroeg 17 dagen, waarvan 7,2 dagen aëroob en de HRT bedroeg 6,4 uur. De bioreactor bestond uit een anaëroob en facultatief aëroob/anoxisch deel. De alternerende beluchting (17 min DO = 1,5 - 2,5 mg/L, 23 min DO = 0) in de aërobe/anoxische tank diende voor nitrificatie en denitrificatie. De scheiding van het effluent en biomassa gebeurde via een tubulair PVDF-membraan (X-flow, Nederland) met een nominale poriediameter van 0,03  $\mu\text{m}$  (200 kDa) en een membraanoppervlak van 0,17  $\text{m}^2$ . Het membraan werd gebruikt in een side-stream airlift-configuratie met een gemiddelde flux van 31,8 L/( $\text{m}^2\text{h}$ ) en zowel de transversale stroom van lucht als water werd constant gehouden op 0,5 m/s. Een meer gedetailleerde beschrijving van de opstelling kan gevonden worden in Jiang (2007).

Het influent werd twee maal per week gekarakteriseerd. Het effluent werd dagelijks bemonsterd op COD,  $\text{NO}_3^-$ -N en  $\text{PO}_4^{3-}$ -P en twee maal per week op  $\text{NH}_4^-$ -N,  $\text{NO}_2^-$ -N, TN, TP en totale COD van het slib.

Voor de batchexperimenten werd telkens vers slib genomen van het aëroob/anoxisch compartiment van de MBR. Dit slib werd gewassen met een minerale oplossing, die qua samenstelling gelijkaardig was aan het minerale deel van het influent. Alle batchexperimenten werden uitgevoerd bij constante temperatuur (15 °C) en pH (7,5 + 0,2). Het BAP-batchexperiment werd uitgevoerd in sterfte condities, i.e. zonder substraatadditie. De SMP die in dit experiment werden geproduceerd, zouden dus vooral moeten bestaan uit BAP. Om gelijkaardige condities te creëren in het batchexperiment en de laboschaal MBR, werd de batchreactor alternerend belucht, i.e. 49,4 minuten aëroob (DO = 1,5 - 2,5 mg/L) en 70,6 minuten anoxisch, met dezelfde aërobe/anoxische tijdsverhouding. Bij het UAP-batchexperiment werd een acetaatpuls toegevoegd aan de continu beluchte reactor (DO = 1,5 - 2,5 mg/L) tot een concentratie van 1000 mg COD/L. Tegelijkertijd liep er een referentiebatchexperiment zonder acetaatadditie om de BAP te kwantificeren die tijdens het UAP-experiment werden geproduceerd. De nettoproductie van UAP kan dan berekend worden door de SCOD-concentratie in de referentiebatch af te trekken van de SCOD-concentratie in de UAP-batch.

De zuurstofopnamesnelheid (OUR) in de UAP-batch werd geschat door een rechte te fitten aan de zuurstofgrafiek telkens wanneer niet belucht werd. Een Matlab-script werd geschreven om de lineaire sectie

van de curve te herkennen en de helling (OUR) te berekenen. The biomassaopbrengst werd geschat aan de hand van de geïntegreerde exogene OUR en de toegevoegde hoeveelheid acetaat. (Vanrolleghem et al., 1999).

SCOD werd gemeten met behulp van 0,45 µm filter (DURAPORE 0,45 µm PVDF, Millipore, USA). Proteïnen en polysacchariden werden gemeten met colorimetrische methoden (Lowry et al., 1951; Dubois et al., 1956). De LC-OCD-analyses (Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection) werden uitgevoerd door het commerciële labo DOC-LABOR (Dr. Huber, Germany, Huber en Frimmel, 1991). De chromatografie scheidt de organische componenten volgens moleculair gewicht. De gescheiden componenten worden daaropvolgend online geanalyseerd door drie detectoren in serie, i.e. UV-absorbantie bij 254 nm, organische koolstof en organische stikstof.

In de UAP-batch wordt het toegevoegde acetaat ook gemeten als SCOD. Om een distinctie te kunnen maken tussen SCOD van SMP en acetaat en de netto UAP-productie te kunnen berekenen, werd gebruik gemaakt van volgende 2 methoden: 1) De LC-OCD-techniek maakt een duidelijk onderscheid tussen acetaat en SMP 2) Vgl. 1 kan gebruikt worden om de colorimetrische meetwaarde van UAP om te zetten tot een SCOD-waarden.  $UAP_{COD}$ ,  $UAP_{PT}$ ,  $UAP_{PS}$  staan voor de netto UAP-concentraties (de concentraties uit de UAP-batch min de concentraties uit de referentiebatch) uitgedrukt in COD, proteïnen en polysacchariden respectievelijk. De constante waarden 1,5 en 1,07 gCOD / g substraat kunnen als conversiefactoren beschouwd worden voor respectievelijk polysacchariden en proteïnen tot COD, als men aanneemt dat BSA (Bovine Serum Albumine) als voorbeeld geldt voor proteïnen en dextran als voorbeeld voor polysacchariden. De constante van 0,64 werd gebruikt als correctiefactor voor de onderschatting van de hoeveelheid polysacchariden en proteïnen door gebruik te maken van colorimetrische methoden (Rosenberger et al., 2005). In deze studie werd deze correctiefactor geschat aan de hand van een gemiddelde waarde berekend over 4 maand aan data van het slibwater (filtraat van actiefslib na filtratie door een 0,45 µm filter) uit de MBR.

$$UAP_{COD} = (1.5UAP_{PT} + 1.07UAP_{PS})/0.64 \quad (1)$$

Bij het simuleren van het model en de parameterschatting werd gebruik gemaakt van het modelleerplatform WEST (MOSTforWATER NV, Kortrijk, Belgium).

## RESULTATEN EN DISCUSSIE

### ASM2d-modelkalibratie van de laboschaal MBR

De laboschaal MBR werd eerst gekalibreerd met het standaard IWA-ASM2d-model (Henze et al., 2000). De aandachtspunten worden hieronder kort toegelicht. Voor details wordt verwezen naar Jiang (2007). De twee bioreactoren en de voedingszijde van het membraan werden behandeld als perfect gemengde reactoren, wat werd geverifieerd op basis van een tracerexperiment. Het membraan werd verondersteld al het particulier materiaal tegen te houden ( $X_r$ ,  $X_s$  en biomassa) en alle oplosbare componenten door te laten ( $S_{NH_4}$ ,  $S_{NO_3}$ ,  $S_{PO_4}$ ,  $S_{Fe}$ ,  $S_A$  en  $S$ ). De periodieke terugspoeling en relaxatie werd genormaliseerd tot een continue stroom. Deze vereenvoudiging werd afgetoetst aan een complex model dat deze fenomenen wel in beschouwing nam en resulteerde in de conclusie dat er geen significante verschillen optraden.

De influentkarakterisatie gebeurde op basis van het STOWA-protocol (Roeleveld en van Loosdrecht, 2002) mits een aantal aanpassingen. De afstervingsnelheid van de biomassa werd bepaald in batch-experimenten. Het merendeel van de overige parameters werd op hun standaardwaarde, gestipuleerd in ASM2d, gehouden. Een aantal parameters (Tabel 1) werd dynamisch gekalibreerd voor een betere beschrijving van de dynamische in-cyclus data, verzameld tijdens een meetcampagne, en de gemiddelde waarden, verzameld over 4 maanden. De sequentiële methode voorgesteld door Hulsbeek et al. (2002) en uitgebreid door Insel et al. (2006) werd gebruikt voor de kalibratie van de parameters respectievelijk gelieerd met nitrificatie, denitrificatie en P-verwijdering.

Tabel 1: Overzicht van de gekalibreerde ASM2d-parameters (20 °C)

Parameter	Symbol	Eenheid	Default	Gekalibreerd
Afstervingsnelheid van nitrificeerders	$b_{aut}$	1/d	0.15	0.055
Maximum groeisnelheid van nitrificeerders	$\mu_{aut}$	1/d	1	0.6
Zuurstofhalfsaturationcoëfficiënt voor nitrificeerders	$K_{O,aut}$	mg O <sub>2</sub> /L	0.5	0.2
Ammoniumhalfsaturationcoëfficiënt voor nitrificeerders	$K_{NH_4,aut}$	mg N/L	1	0.2
Reductiefactor voor de anoxische groei van heterotrofen	$\eta_{NO_3,het}$	-	0.8	1
Fermentatiesnelheid bij acetaat-productie	$q_{re}$	1/d	3	1
PHA-opslagsnelheid	$q_{PHA}$	1/d	3	5
Fosfaatopnamesnelheid	$q_{pp}$	1/d	1.5	1.1
Reductiefactor voor anaërobe hydrolyse	$\eta_{NO_3,PAO}$	-	0.6	0.4

Tabel 2: Vergelijking tussen ASM2dSMP en experimentele resultaten bij evenwicht

		4-maandelijkse gemiddelde	Standaard-deviatie	ASM2d-simulatie	ASM2dSMP-simulatie
Spuislib	Total COD (g COD/L)	10.90	0.65	10.83	10.85
Slibwater <sup>1</sup>	SCOD (mg COD/L)	87.4	22.7	4.5	92.5
<i>spuislib</i>	BAP (mg COD/L)	n.a.	n.a.	n.a.	77.5
	UAP (mg COD/L)	n.a.	n.a.	n.a.	10.5
Slibwater <sup>1</sup>	SCOD (mg COD/L)	107.4	33.4	5.0	107.5
<i>membraan loop</i>	BAP (mg COD/L)	n.a.	n.a.	n.a.	90.8
	UAP (mg COD/L)	n.a.	n.a.	n.a.	11.6
Effluent	COD (mg COD/L)	11.0	3.1	5.0	13.2
	BAP (mg COD/L)	n.a.	n.a.	n.a.	7.3
	UAP (mg COD/L)	n.a.	n.a.	n.a.	0.9
	TN (mg N/L)	10.2	2.8	8.8	9.6
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg N/L)	0.18	0.42	0.18	0.4
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg N/L)	7.03	1.71	8.6	8.6
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N (mg N/L)	0.30	0.21	n.a.	n.a.
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P (mg P/L)	5.63	2.21	5.3	5.7

<sup>1</sup> slibwater = filtraat van slib gefiltreerd met een 0.45µm membraanfilter

Het vergelijken van de modelvoorspellingen voor slib- en effluentconcentraties met de data, resulteerde in een goede overeenkomst van ASM2d. Het model was echter niet in staat de opgeloste CZV in het slibwater te voorspellen door het feit dat ASM2d SMP niet incorporeert (Tabel 2). Inderdaad, de opgeloste CZV (4.5 mg/L) in het slibwater bestond enkel uit SF, SA en SI. Daarentegen omvat de gemeten opgeloste CZV (87.4 mg/L) ook CZV uit colloïdale organische componenten die door het membraan worden tegengehouden. Het moet wel worden gesteld dat ASM2d voor het overige goede voorspellingen levert van CZV- en nutriëntenverwijdering. Wanneer het objectief gelimiteerd is tot dat doel, kan ASM2d als dusdanig worden gebruikt. De hieronder voorgestelde ASM2d-uitbreiding met SMP is aldus enkel aangewezen wanneer het objectief een koppeling met membraanvervuiling inhoudt.

**ASM2dSMP-modelontwikkeling en parameterschatting**

Het ASM2d-model werd uitgebreid tot ASM2dSMP door het toevoegen van twee nieuwe componenten:  $S_{BAP}$  en  $S_{UAP}$ . De algemene modelveronderstellingen zijn: (1) SMP wordt gedefinieerd als colloïden en opgeloste stoffen kleiner dan  $0.45\mu m$ . Aldus zullen SMP enkel gedeeltelijk door het membraan worden weerhouden; (2) Zowel BAP als UAP worden geproduceerd; (3) Zowel BAP als UAP zijn biodegradeerbaar met eenzelfde biomassaopbrengstcoëfficiënt ( $Y_H$ ) maar een lagere afbraaksnelheid in vergelijking met snel afbreekbare CZV.

**BAP-productie en -degradatie**

De productie van BAP kan ofwel worden beschreven als zijnde proportioneel met de afsterving van biomassa met behulp van een stoichiometrische parameter (Boero et al., 1991, 1996), ofwel met een afzonderlijke snelheidsconstante (Laspidou en Rittmann, 2002a, 2002b; Lu et al., 2001, 2002). Beide benaderingen zijn analoog. Door zijn eenvoud werd geopteerd voor de eerste aanpak, i.e. een stoichiometrische parameter  $f_{BAP}$  werd toegevoegd aan het biomassaanalyseproces in ASM2d zodat naast  $X_I$  en  $X_S$  ook  $S_{BAP}$  wordt gevormd zoals getoond in de Petersen-matrix (Tabel 4).

**Tabel 3: Stoichiometrie en kinetiek van het BAP-model (alleen nieuwe items voor ASM2d worden getoond)**

Proces	$S_F$	$S_{BAP}$	$S_I$	$X_I$	$X_S$	$X_H$	$X_{PAO}$	$X_{AUT}$	Snelheid
Aërobe hydrolyse van BAP	$1-f_{SI}$	-1	$f_{SI}$						$k_{h,BAP} \frac{S_O}{K_O + S_O} S_{BAP} X_H$
Anox. hydrolyse van BAP	$1-f_{SI}$	-1	$f_{SI}$						$k_{h,BAP} \frac{K_{NO_3}}{K_O + S_O} \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} S_{BAP} X_H$
Anaërobe hydrolyse van BAP	$1-f_{SI}$	-1	$f_{SI}$						$k_{h,BAP} \frac{K_O}{K_O + S_O} \frac{K_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} S_{BAP} X_H$
Lyse van $X_H$		$f_{BAP}$		$f_{XI}$	$1-f_{XI}$			-1	$b_H X_H$
Lyse van $X_{PAO}$		$f_{BAP}$		$f_{XI}$	$1-f_{XI}$			-1	$b_{PAO} X_{PAO} \frac{S_{AK}}{K_{AK} + S_{AK}}$
Lyse van $X_{AUT}$		$f_{BAP}$		$f_{XI}$	$1-f_{XI}$			-1	$b_{AUT} X_{AUT}$

Vele vroegere studies onderstellen dat biomassa op direct wijze kan groeien op BAP (vgl. 2). Er werd echter aangetoond (Jiang, 2007) dat 63% van de BAP een MM heeft groter dan 20kDa, waarvoor het niet aannemelijk is dat ze rechtstreeks door het celmembraan kunnen worden opgenomen. De afbraak van dergelijke componenten gebeurt door een serie van processen, i.e. adsorptie, extracellulaire enzymatische hydrolyse van complexe organische verbindingen tot eenvoudigere verbindingen en opname van deze

laatste (Dold et al., 1980). Het is aldus meer aannemelijk dat BAP eerst worden gehydrolyseerd tot SF zoals gedefinieerd in ASM2d. De BAP-hydrolysesnelheid kan beschreven worden door een Monod-type vergelijking (vgl. 3), of als een eerste orde in BAP en biomassaconcentratie (vgl. 4).

Directe groei op BAP met Monod-kinetiek:

$$r_{S_{BAP}} = \mu_{BAP} \frac{S_{BAP}}{K_{BAP} + S_{BAP}} X_H \tag{2}$$

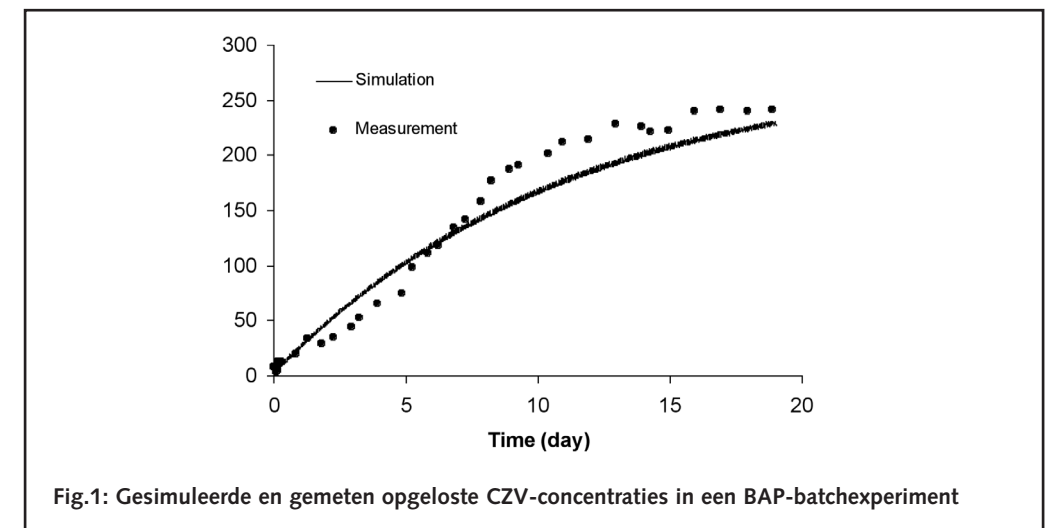
Hydrolyse van BAP met Monod-kinetiek:

$$r_{S_{BAP}} = k_{h,BAP} \frac{S_{BAP}/X_H}{K_{BAP} + S_{BAP}/X_H} X_H \tag{3}$$

Hydrolyse van BAP met eerste orde kinetiek:

$$r_{S_{BAP}} = k_{h,BAP} S_{BAP} X_H \tag{4}$$

Deze drie degradatieprocessen (vgl. 2-4) werden geïncorporeerd in het ASM2d-model voor parameterschatting met het Simplex-optimalisatiealgoritme. De BAP-productie- en degradatieprocessen beschreven door een Monod-type vergelijking geven aanleiding tot het schatten van 3 parameters ( $f_{BAP}$ ,  $\mu_{BAP}$ ,  $K_{BAP}$  in vgl. 2 of  $f_{BAP}$ ,  $k_{h,BAP}$ ,  $K_{BAP}$  in vgl. 3). Het algoritme beëindigde bovendien haar zoektocht in verschillende lokale minima afhankelijk van de initiële parameterset die werd gebruikt. Dit fenomeen kan worden toegeschreven aan identificeerbaarheidsproblemen gerelateerd met sterke correlaties tussen modelparameters (Vanrolleghem et al., 1995). Daarentegen vergt het model met eerste orde kinetiek slechts de schatting van 2 parameters ( $f_{BAP}$ ,  $k_{h,BAP}$ ). In dit geval convergeerde het parameterschattingalgoritme telkens naar hetzelfde minimum en de bijhorende optimale parameterset (Fig.1). Om deze reden werd gekozen om de BAP-afbraak met een eerste orde kinetiek te beschrijven.



**Fig.1: Gesimuleerde en gemeten opgeloste CZV-concentraties in een BAP-batchexperiment**



Betrouwbaarheidsintervallen op de geschatte parameters werden berekend op basis van de covariantiematrix voor fouten op de parameterschatting. Hierbij werd de Hessiaan-matrix numeriek berekend met de methode van Nelder en Mead (1965), wat resulteerde in nauwe 95%-betrouwbaarheidsintervallen, i.e.  $f_{BAP} = 0.0215 \pm 0.0021$  en  $k_{h,BAP} = (7.41 \pm 0.54) \times 10^{-7} \text{ 1/d}$ .

## UAP-productie en -degradatie

De modelbeschrijving van UAP-productie en -degradatie werd ook gebaseerd op experimentele observaties. Na het toedienen van een acetaatpuls werd vgl 1 gebruikt om de netto UAP-productie te schatten (zie Fig. 2).

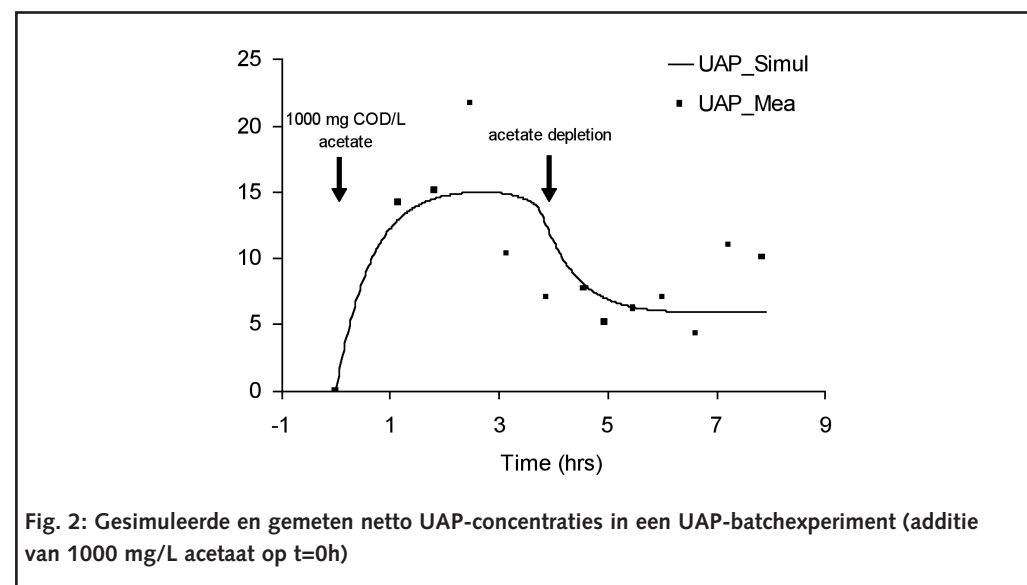


Fig. 2: Gesimuleerde en gemeten netto UAP-concentraties in een UAP-batchexperiment (additie van 1000 mg/L acetaat op t=0h)

Belangrijk hierbij te vermelden is dat zowel UAP als BAP worden geproduceerd in een dergelijk experiment. De gebruikte methode elimineert / reduceert de interferentie van BAP en liet een accuratere UAP-schatting en -karakterisatie toe. Een meer gedetailleerde UAP-karakterisatie met behulp van LC-OCD werd uitgevoerd voor stalen op tijdstippen 2h, 6.7h en 23.3h (Fig. 3).

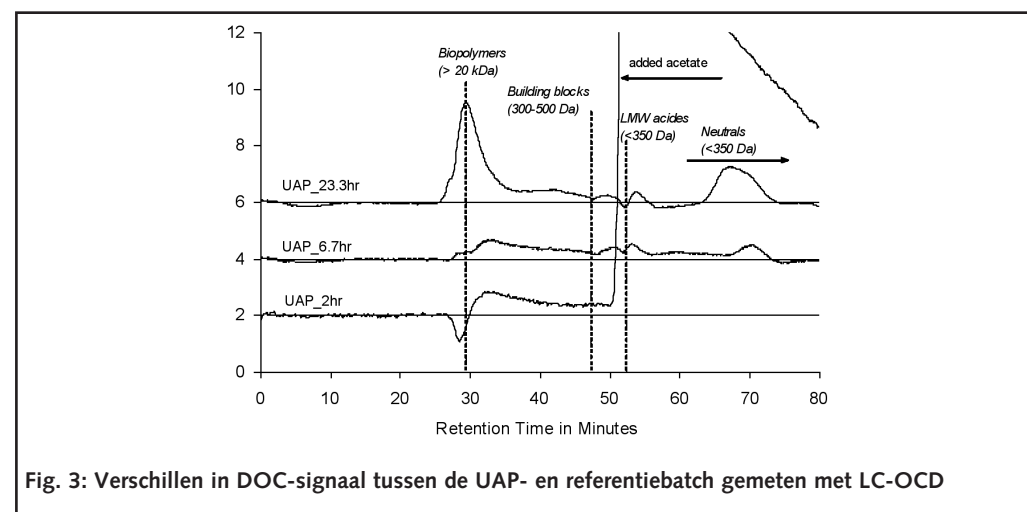


Fig. 3: Verschillen in DOC-sigitaal tussen de UAP- en referentiebatch gemeten met LC-OCD

Het bleek dat UAP onmiddellijk na de acetaatpuls worden gevormd en instantaan worden afgebroken. Een netto accumulatie werd geobserveerd tussen 0 en 4h, maar het merendeel van de UAP werd tussen 4h en 8h afgebroken (Fig. 2). Na een volledige dag observatie werd een accumulatie van hoge MM UAP ( $\gg 20\text{kDa}$ ) vastgesteld (Fig. 3).

Op basis van deze waarnemingen wordt gestipuleerd dat twee types UAP worden geproduceerd in de celgroeifase. In fase 1 (opslag, voor 3.9h) neemt de biomassa snel afbreekbare CZV op en stockeert deze als PHA (polyhydroxyalkanoaten). De UAP die in deze fase geproduceerd zijn, hebben een laag MM en zijn biodegradeerbaar. In de tweede fase (proliferatie, na 3.9h) verbruikt de biomassa het opgeslagen materiaal voor proliferatie (van Loosdrecht et al., 1997). De UAP die hierbij worden geproduceerd hebben een hogere MM en zijn vermoedelijk weinig degradeerbaar (noteer de grotere biopolymeerpiek in de netto UAP bij 23.3h in Fig. 3).

Acetaat, gebruikt in dit experiment, is een goed gekend substraat dat gemakkelijk wordt opgeslagen onder de vorm van PHB (polyhydroxybutyraat) (van Loosdrecht et al., 1997). Het opslagfenomeen in de UAP-batch werd bevestigd door een hoge eigenlijke opbrengstcoëfficiënt ( $Y_H = 0.83$ ) geschat uit de OUR-data (zuurstofopnamesnelheid). Enkel de  $UAP_{sto}$  werden hier gemodelleerd en gekalibreerd. De  $UAP_{pro}$  werden niet meegenomen in het model door gebrek aan experimentele data na 8h. Zonder expliciete specificatie doelt alle UAP in het model aldus op  $UAP_{sto}$ .

Net als de eerder besproken SMP-modellen wordt UAP-productie proportioneel aan de substraatverbruikssnelheid ondersteund door het invoeren van een stoichiometrische parameter  $f_{UAP}$ . Substraat wordt aldus verbruikt voor de productie van UAP ( $f_{UAP}$ ), naast biomassagroei ( $Y_H$ ) en respiratie ( $1 - Y_H - f_{UAP}$ ) zoals getoond in Tabel 5.

Fig. 2 illustreert duidelijk dat UAP biodegradeerbaar zijn en vermoedelijk zelfs beter dan BAP. Vandaar dat een aparte eerste orde hydrolyse reactie voor UAP werd toegevoegd (vgl. 5). De UAP-parameters werden op een analoge manier bepaald als bij BAP en resulteerde in:  $f_{UAP} = 0.0963 \pm 0.0387$  en  $k_{h,UAP} = 0.0102 \pm 0.0044 \text{ 1/d}$ .

Hydrolyse van UAP met eerste orde kinetiek:

$$r_{S_{UAP}} = k_{h,UAP} S_{UAP} X_H \quad (5)$$

Het UAP-model moet echter met de nodige omzichtigheid worden gebruikt: (1) de gemeten polysacchariden, proteïnen en equivalente UAP hadden vrij grote standaardafwijkingen (resp. 1.03, 0.63 en 5.34 mg/l) door hun lage concentraties; (2) enkel  $UAP_{sto}$  werd meegenomen in het model en (3) een eenvoudig substraat (i.e. acetaat) werd gebruikt, daar waar UAP-productie substraatspecifiek is (Boero et al., 1991, 1996); (4) een synthetisch influent werd gebruikt voor het voeden van de MBR, daar waar echt afvalwater aanleiding kan geven tot andere slib- en SMP-eigenschappen; (5) UAP-productie is gerelateerd aan de  $S_0/X_0$ , initieel opgelegd bij het batchexperiment. Een lage waarde (0.097) werd hier gebruikt, typisch voor een nitrificerend actiefslib. Een keuze van een hogere waarde zou aanleiding kunnen geven tot hogere productie van UAP door intensere celproliferatie (Hejzlar en Chudoba, 1986).

## ASM2dSMP-modelvalidatie voor de laboschaal MBR

Het ASM2dSMP-model werd gevalideerd met een onafhankelijke dataset van de laboschaal MBR verzameld onder evenwichtscondities. De parameters gekalibreerd op basis van de batchexperimenten werden gebruikt in het ASM2dSMP-model. De meeste ASM2d-gerelateerde parameters werden overgenomen uit het eerder gekalibreerde model zonder de SMP-extensie (zie hoger). Door de wijziging in modelstructuur waren echter enkele wijzigingen noodzakelijk in de parameters. Vooreerst dienden de opbrengstcoëfficiënten voor  $X_H$  en  $X_{PAO}$  te worden aangepast voor het respecteren van de CZV-massabalans. Inderdaad, in ASM2dSMP resulteert een deel van het influent substraat in UAP-productie, wat additionele biomassagroei toelaat op UAP. Dit fenomeen kan eenvoudig worden

Tabel 4: Stoichiometrie en kinetiek van het UAP-model (alleen nieuwe items voor ASM2d worden getoond)

Proces	S <sub>0</sub>	S <sub>F</sub>	S <sub>A</sub>	S <sub>UAP</sub>	S <sub>NO</sub>	S <sub>I</sub>	X <sub>H</sub>	X <sub>PAO</sub>	X <sub>AUT</sub>	Snelheid
Aërobe hydrolyse van UAP		1-f <sub>SI</sub>		-1		f <sub>SI</sub>				$k_{UAP} \frac{S_O - S_{UAP} X_H}{K_O + S_O}$
Anoxische hydrolyse van UAP		1-f <sub>SI</sub>		-1		f <sub>SI</sub>				$k_{UAP} \eta_{NO3} \frac{K_O}{K_O + S_O} \frac{S_{NO3}}{K_{NO3} + S_{NO3}} \frac{S_{UAP} X_H}{S_{NO3}}$
Anaërobe hydrolyse van UAP		1-f <sub>SI</sub>		-1		f <sub>SI</sub>				$k_{UAP} \eta_{P} \frac{K_O}{K_O + S_O} \frac{K_{NO3}}{K_{NO3} + S_{NO3}} \frac{S_{UAP} X_H}{S_{NO3}}$
Aërobe groei van X <sub>HI</sub> op S <sub>F</sub>	$-\frac{1-Y_H - f_{UAP}}{Y_H}$	$\frac{1-f_{SI}}{Y_H}$		$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$			1			$\mu_H \frac{S_O}{K_O + S_O} \frac{S_F}{K_F + S_F} \frac{S_A}{K_A + S_A} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \frac{S_{PO}}{K_{PO} + S_{PO}} \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \frac{S_{UAP} X_H}{S_{ALK}}$
Aërobe groei van X <sub>HI</sub> op S <sub>A</sub>	$-\frac{1-Y_H - f_{UAP}}{Y_H}$	$\frac{1-f_{SI}}{Y_H}$	$\frac{1-f_{SI}}{Y_H}$	$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$			1			$\mu_H \frac{S_O}{K_O + S_O} \frac{S_A}{K_A + S_A} \frac{S_F}{K_F + S_F} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \frac{S_{PO}}{K_{PO} + S_{PO}} \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \frac{S_{UAP} X_H}{S_{ALK}}$
Anoxische groei van X <sub>HI</sub> op S <sub>F</sub>				$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$	$-\frac{1-Y_H - f_{UAP}}{2.86 Y_H}$		1			$\mu_H \eta_{NO3} \frac{K_O}{K_O + S_O} \frac{S_{NO3}}{K_{NO3} + S_{NO3}} \frac{S_F}{K_F + S_F} \frac{S_A}{K_A + S_A} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \frac{S_{PO}}{K_{PO} + S_{PO}} \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \frac{S_{NO3}}{K_{NO3} + S_{NO3}} \frac{S_{UAP} X_H}{S_{NO3}}$
Anoxische groei van X <sub>HI</sub> op S <sub>A</sub>				$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$	$-\frac{1-Y_H - f_{UAP}}{2.86 Y_H}$		1			$\mu_H \eta_{NO3} \frac{K_O}{K_O + S_O} \frac{S_{NO3}}{K_{NO3} + S_{NO3}} \frac{S_A}{K_A + S_A} \frac{S_F}{K_F + S_F} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \frac{S_{PO}}{K_{PO} + S_{PO}} \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \frac{S_{NO3}}{K_{NO3} + S_{NO3}} \frac{S_{UAP} X_H}{S_{NO3}}$
Aërobe groei van X <sub>PAO</sub>	$-\frac{1-Y_H - f_{UAP}}{Y_H}$			$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$			1			$\mu_{PAO} \frac{S_O}{K_O + S_O} \frac{S_{PO}}{K_P + S_{PO}} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \frac{X_{PHI} / X_{PAO}}{X_{PHI} / X_{PAO}}$
Anoxische groei van X <sub>PAO</sub>				$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$	$-\frac{1-Y_H - f_{UAP}}{2.86 Y_H}$		1			$\eta_{NO3} \mu_{PAO} \frac{S_O}{K_O + S_O} \frac{S_{NO3}}{K_{NO3} + S_{NO3}} \frac{S_{PO}}{K_P + S_{PO}} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \frac{X_{PHI} / X_{PAO}}{X_{PHI} / X_{PAO}}$
Groei van X <sub>AUT</sub>	$-\frac{4.57 - Y_A - f_{UAP}}{Y_A}$			$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$					1	$\mu_{AUT} \frac{S_O}{K_{OAUT} + S_O} \frac{S_{NH}}{K_{NHUT} + S_{NH}} \frac{S_{PO}}{K_{PO} + S_{PO}} \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \frac{X_{AUT}}{X_{ALK}}$

gecompenseerd door een verlaging van de respectievelijke opbrengstcoëfficiënten van 0.625 naar 0.57 gefundeerd op vgl 6.

$$Y_{ASM2d,SMP} = \frac{Y_{ASM2d}}{(1 + f_{UAP})} \tag{6}$$

De geldigheid van deze aanpak kan worden gedemonstreerd door het feit dat gelijkaardige slibconcentraties worden bekomen in beide modellen (ASM2d en ASM2dSMP; zie Tabel 2).

Ten tweede dienden de anaërobe acetaatopnamesnelheid en de aërobe/anoxische P-opnamesnelheid van de PAO-organismen te worden verhoogd om de gemeten effluentconcentraties voor P te kunnen voorspellen. Bij de kalibratie van ASM2d dienden de standaardwaarden te worden aangepast om de anaërobe opname van vluchtige vetzuren (VFA) en de opname van P te verbeteren. De productie van UAP in ASM2dSMP heeft echter een vertragend effect op het fermentatieproces (VFA-productie) en gaf aanleiding tot het herstellen van sommige PAO-gerelateerde parameters in hun oorspronkelijke ASM2d-standaardwaarde.

Ten derde diende de niet door het membraan weerhouden fractie aan SMP (f<sub>nr,SMP</sub>) te worden geschat. De oplosbare CZV aan de membraantoevoerszijde en de permeaatzijde kan worden gebruikt voor een ruwe schatting van deze belangrijke parameter. Dit resulteerde in een waarde van 0.059 door het aftrekken van S<sub>r</sub>, S<sub>F</sub> en S<sub>A</sub> (was voorspeld door ASM2d) van de totale opgeloste CZV. Het dient gesteld dat fouten kunnen optreden in de modelpredicties en dat deze fouten propageren in deze schatting. Een betrouwbaardere methode is het fitten van de modelpredictie aan beschikbare opgeloste CZV-data aan de toevoerszijde. Dit resulteerde in een waarde van 0.081.

De vergelijking van de ASM2d- en ASM2dSMP-modelpredicties wordt gegeven in tabel 2. De gesimuleerde slib- en effluentconcentraties met ASM2dSMP toonden een goede overeenkomst met de experimentele data. Over het algemeen waren ze ook beter dan de resultaten bekomen met ASM2d. Opmerkelijk is de goede predictie van de opgeloste CZV in het slibwater in vergelijking met de gemeten waarde (92.5 mg/L versus 87.4 mg/L), daar waar het ASM2d-model een predictie gaf van 4.5 mg/L. Dit grote verschil wordt veroorzaakt door het feit dat het slibwater voor het grootste deel uit SMP bestaat, wat goed gemodelleerd werd in het uitgebreide model.

### Vergelijking van het SMP-model met de literatuur

De meeste modellen uit de literatuur die hierboven werden beschreven, bevatten teveel parameters en aldus sterk gecorreleerde parameters. Bovendien zijn slechts beperkte data beschikbaar (en dan nog vaak enkel bij evenwicht) voor parameterschatting. Daarenboven worden kalibraties vaak manueel uitgevoerd met trial en error, worden geen betrouwbaarheidsintervallen voor de parameterschattingen gegeven en worden geen onafhankelijke modelvalidaties uitgevoerd.

Het ontwikkelde model in deze studie is echter gebaseerd op uitgebreide experimentele observaties. Een nieuwe analytische tool (LC-OCD) liet een betere SMP-karakterisatie toe. Om de SMP-productie en -degradatie te beschrijven, werd ASM2d uitgebreid met een simpel model dat slechts 4 nieuwe parameters introduceert. Dynamische batchdata werden verzameld voor BAP en UAP afzonderlijk en gebruikt voor de parameterschatting, wat meer vertrouwen schept in de parameterwaarden, wat ook wordt bevestigd door nauwe, aanvaardbare betrouwbaarheidsintervallen. Tot slot werd het SMP-model gevalideerd met onafhankelijke evenwichtsmetingen van de laboschaal MBR.

### CONCLUSIES

Specifieke batchexperimenten werden ontworpen voor de studie van productie van BAP en UAP. Analyse op basis van een nieuwe analytische tool (LC-OCD), onthulde dat deze voornamelijk bestonden uit hoge MM-componenten. Op basis hiervan werd, in tegenstelling met vorig onderzoek uit de literatuur, een model voorgesteld met een hydrolysestap waarbij BAP en UAP gehydrolyseerd worden tot fermenteerbare opgeloste CZV, S<sub>F</sub>.

Het ASM2d-model werd uitgebreid naar ASM2dSMP door slechts 4 additionele parameters toe te voegen. Aandacht werd besteed aan het beperken van de geïntroduceerde complexiteit en parametercorrelaties wat resulteerde in betrouwbaardere parameterschattingen. Het uitgebreide model werd met succes gevalideerd met een onafhankelijke dataset van de MBR onder evenwichtsomstandigheden.

## DANKWOORD

Dit onderzoek werd financieel ondersteund door Vitens Fryslan. De auteurs wensen Norit/X-flow te bedanken voor de technische ondersteuning en de membranen. Ook Dr. Huber (DOC-LABOR) wordt bedankt voor de interpretatie van de LC-OCD-data en Griet Schelstraete en Tinne De Boeck voor de uitvoering van het analytische werk. Peter Vanrollegheem is een Canada Research Chair in waterkwaliteitsmodellering en Ingmar Nopens werd ondersteund door BOF-postdocbeurs van de Universiteit Gent.

## REFERENTIES

- Ahn, Y.T., Choi, Y.K., Jeong, H.S., Chae, S.R. and Shin, H.S. 2006. Modeling of extracellular polymeric substances and soluble microbial products production in a submerged membrane bioreactor at various SRT. *Water Sci. Technol.* 53 (7), 209-216.
- Artan, N., Orhon, D. and Baykal, B.B. 1990. Implications of the task group model .1. The effect of initial substrate concentration. *Water Res.* 24 (10), 1251-1258.
- Boeije, G., Corstanje, R., Rottiers, A. and Schowanek, D. 1999. Adaptation of the CAS test system and synthetic sewage for biological nutrient removal - Part I: Development of a new synthetic sewage. *Chemosphere* 38 (4), 699-709.
- Boero, V.J., Eckenfelder, W.W. and Bowers, A.R. 1991. Soluble microbial product formation in biological-systems. *Water Sci. Technol.* 23 (4-6), 1067-1076.
- Boero, V.J., Bowers, A.R. and Eckenfelder, W.W. 1996. Molecular weight distribution of soluble microbial products in biological systems. *Water Sci. Technol.* 34 (5-6), 241-248.
- Chae, S.R., Ahn, Y.T., Kang, S.T. and Shin, H.S. 2006. Mitigated membrane fouling in a vertical submerged membrane bioreactor (VSMBR). *J. Membr. Sci.* 280 (1-2), 572-581.
- Cho, J., Ahn, K.H., Seo, Y. and Lee, Y. 2003. Modification of ASM no.1 for a submerged membrane bioreactor system: including the effects of soluble microbial products on membrane fouling. *Water Sci. Technol.* 47 (12), 177-181.
- Dold, P.L., Ekama, G.A. and Marais, G.R. 1980. A general-model for the activated-sludge process. *Prog. Water Technol.* 12 (6), 47-77.
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. and Smith, F. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.* 28 (3), 350-356.
- Grady, C.P.L., Harlow, L.J. and Riesing, R.R. 1972. Effects of growth-rate and influent substrate concentration on effluent quality from chemostats containing bacteria in pure and mixed culture. *Biotechnol. Bioeng.* 14 (3), 391-410.
- Han, S.S., Bae, T.H., Jang, G.G. and Tak, T.M. 2005. Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system. *Process Biochemistry* 40 (7), 2393-2400.

- Hejzlar, J. and Chudoba, J. 1986. Microbial polymers in the aquatic environment .1. Production by g nutrients under limited aeration conditions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (4), 679-687.
- Jiang, T. 2007. Characterization and modelling of soluble microbial products in membrane bioreactors, Ph.D. thesis, Ghent University, Gent, Belgium.
- Jin, Y.L., Lee, W.N., Lee, C.H., Chang, I.S., Huang, X. and Swaminathan, T. 2006. Effect of DO concentration on biofilm structure and membrane filterability in submerged membrane bioreactor. *Water Res.* 40 (15), 2829-2836.
- Kang, I.J., Lee, C.H. and Kim, K.J. 2003. Characteristics of microfiltration membranes in a membrane coupled sequencing batch reactor system. *Water Res.* 37 (5), 1192-1197.
- Kim, H.Y., Yeon, K.M., Lee, C.H., Lee, S. and Swaminathan, T. 2006. Biofilm structure and extracellular polymeric substances in low and high dissolved oxygen membrane bioreactors. *Sep. Sci. Technol.* 41 (7), 1213-1230.
- Lapidou, C.S., Rittmann, B.E. 2002a. Non-steady state modeling of extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass. *Water Res.* 36 (8), 1983-1992.
- Lapidou, C.S., Rittmann, B.E. 2002b. A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass. *Water Res.* 36 (11), 2711-2720.
- Lee, Y., Cho, J., Seo, Y., Lee, J.W. and Ahn, K.H. 2002. Modeling of submerged membrane bioreactor process for wastewater treatment. *Desalination* 146 (1-3), 451-457.
- Liang, S., C., L. and Song, L.F. 2007. Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: Behaviors, characteristics, and fouling potential. *Water Res.* 41, 95-101.
- Lowry, O.H., Rosebrough, N.J., Farr, A.L. and Randall, R.J. 1951. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.* 193, 265-275.
- Lu, S.G., Imai, T., Ukita, M., Sekine, M., Higuchi, T. and Fukagawa, M. 2001. A model for membrane bioreactor process based on the concept of formation and degradation of soluble microbial products. *Water Res.* 35 (8), 2038-2048.
- Lu, S.G., Imai, T., Ukita, M., Sekine, M. and Higuchi, T. 2002. Modeling prediction of membrane bioreactor process with the concept of soluble microbial product. *Water Sci. Technol.* 46 (11-12), 63-69.
- Namkung, E. and Rittmann, B.E. 1986. Soluble microbial products (SMP) formation kinetics by biofilms. *Water Res.* 20 (6), 795-806.
- Nelder, J.A. and Mead, R. 1965. A simplex method for function minimization. *Computer Journal* 7, 308-313.
- Nuengjamnong, C., Kweon, J.H., Cho, J., Polprasert, C. and Ahn, K.H. 2005. Membrane fouling caused by extracellular polymeric substances during microfiltration processes. *Desalination* 179 (1-3), 117-124.

- Orhon, D., Artan, N. and Cimsit, Y. 1989. The concept of soluble residual product formation in the modeling of activated-sludge. *Water Sci. Technol.* 21 (4-5), 339-350.
- Rittmann, B.E., Bae, W., Namkung, E. and Lu, C.J. 1987. A critical-evaluation of microbial product formation in biological processes. *Water Sci. Technol.* 19 (3-4), 517-528.
- Roeleveld, P.J. and van Loosdrecht, M.C.M. 2002. Experience with guidelines for wastewater characterisation in The Netherlands. *Water Sci. Technol.* 45 (6), 77-87.
- Rojas, M.E.H., Van Kaam, R., Schetrite, S., Albasi, C. 2005. Role and variations of supernatant compounds in submerged membrane bioreactor fouling. *Desalination* 179 (1-3), 95-107.
- Rosenberger, S., Evenblij, H., te Poele, S.T., Wintgens, T. and Laabs, C. 2005. The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes - six case studies of different European research groups. *J. Membr. Sci.* 263 (1-2), 113-126.
- Rosenberger, S., Laabs, C., Lesjean, B., Gnirss, R., Amy, G., Jekel, M., Schrotter, J.C. 2006. Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Water Res.* 40 (4), 710-720.
- Shin, H.S., Kang, S.T. 2003. Characteristics and fates of soluble microbial products in a ceramic membrane bioreactor at various sludge retention times. *Water Res.* 37 (1), 121-127.
- Tay, J.H., Zeng, J.L. and Sun, D.D. 2003. Effects of hydraulic retention time on system performance of a submerged membrane bioreactor. *Sep. Sci. Technol.* 38 (4), 851-868.
- Trussell, R.S., Merlo, R.P., Hermanowicz, S.W. and Jenkins, D. 2006. The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater. *Water Res.* 40 (14), 2675-2683.
- van Loosdrecht, M.C.M., Pot, M.A. and Heijnen, J.J. 1997. Importance of bacterial storage polymers in bioprocesses. *Water Sci. Technol.* 35 (1), 41-47.
- Vanrolleghem, P.A., Vandaele, M. and Dochain, D. 1995. Practical Identifiability of a Biokinetic Model of Activated-Sludge Respiration. *Water Res.* 29 (11), 2561-2570.
- Vanrolleghem, P.A., Spanjers, H., Petersen, B., Ginestet, P. and Takacs, I. 1999. Estimating (combinations of) Activated Sludge Model No. 1 parameters and components by respirometry. *Water Sci. Technol.* 39 (1), 195-214.