

# **Wpływ zewnętrznych źródeł węgla na efektywność usuwania azotu w komorach osadu czynnego**

dr Marek Swinarski  
Saur Neptun Gdańsk SA

## **Wstęp**

Powszechnie stosowane w oczyszczalniach komunalnych układy wielofazowe umożliwiają efektywny przebieg procesów biologicznego usuwania związków organicznych, azotu i fosforu. Uzyskanie niskich stężeń związków biogenych w ściekach oczyszczonych wymaga zapewnienia optymalnych warunków przebiegu procesów biochemicznych takich jak nityfikacja, denityfikacja czy biologiczna defosfatacja. Jedną z podstawowych przyczyn niezadowolających efektów usuwania związków azotu w oczyszczalniach jest niedobór organicznych związków węgla, który limituje przebieg procesu denityfikacji (Oleszkiewicz i in., 2004). W celu uzyskania wymaganych przepisami, niskich stężeń azotu w ściekach oczyszczonych konieczne jest w takich przypadkach wprowadzanie do komór anoksycznych zewnętrznego źródła węgla organicznego.

Istnieje wiele różnych związków organicznych, komercyjnych i alternatywnych, które mogą być wykorzystywane jako źródła węgla do wspomaganie procesu denityfikacji. Do tzw. komercyjnych źródeł węgla zaliczyć można metanol, etanol, kwas octowy, octan sodu i glukozę. Spośród nich najczęściej stosowany i najlepiej udokumentowany jest metanol (WEF, 2005; Pagilla i in., 2006). Również według USEPA (1993) metanol jest najwłaściwszym, zewnętrznym źródłem węgla ze względu na jego dostępność, stosunkowo niski koszt, niską produkcję osadu oraz brak zawartości azotu i fosforu. Stosowanie metanolu może jednak spowodować znaczący wzrost kosztów eksploatacyjnych, szczególnie w przypadku dużych oczyszczalni (WEF, 2005; Oleszkiewicz i in., 2004). Istotnym problemem związanym z zastosowaniem metanolu jest konieczność adaptacji osadu czynnego wynikająca z rozwoju denityfikantów (tzw. metylotrofów) przystosowanych do rozkładu tego związku. Większość badań w literaturze stwierdza, że dozowanie metanolu do reaktorów biologicznych z niezaadaptowanym osadem czynnym nie wpływa znacząco na zmianę przebiegu denityfikacji i wymagany jest długi czas adaptacji osadu czynnego (Nyberg i in., 1996; Hallin i Pell, 1998; Bailey i in., 1998; Louzeiro i in., 2002; Peng i in., 2007). Potencjalnym źródłem węgla organicznego do wspomaganie procesu denityfikacji, mogą być także tzw. alternatywne źródła węgla, np. ścieki z niektórych zakładów przemysłu spożywczego (Cappai i in., 2004; Quan i in., 2005; Sage i in., 2006; Rodriguez i in., 2007). O przydatności tych ścieków decydować będzie każdorazowo dostępność prostych związków organicznych lub podatność na ich generację w procesach fermentacji oraz niska zawartość związków azotu i fosforu. Alternatywne źródła węgla zewnętrznego stanowią obecnie jeden z priorytetów w obszarze badań związanych z usuwaniem biogenów. Istnieje duży potencjał w zastosowaniu ścieków z różnych gałęzi przemysłu spożywczego, przy czym konieczne jest przeprowadzenie odpowiednich badań technologicznych określających warunki i skutki ich dawkowania. Prezentowane wyniki wskazują, że istnieje duży potencjał w zastosowaniu ścieków z różnych gałęzi przemysłu spożywczego jako zewnętrznego źródła węgla organicznego w procesie denityfikacji. Konieczne jest jednak przeprowadzenie badań technologicznych określających warunki i skutki ich dawkowania do systemów oczyszczania ścieków opartych na osadzie czynnym.

## Metodyka badań

### Pomiary szybkości denitryfikacji (SDN)

Badania laboratoryjne z różnymi źródłami węgla zewnętrznego zostały przeprowadzone w reaktorze nieprzepływowym o maksymalnej pojemności 4 dm<sup>3</sup>. Reaktor był wyposażony w mieszadło mechaniczne i elektrody do pomiaru pH, redox, temperatury i stężenia rozpuszczonego tlenu.

**Konwencjonalny pomiar szybkości denitryfikacji.** Osad recyrkulowany z oczyszczalni rozcieńczany był ściekami po oczyszczeniu mechanicznym lub innym źródłem węgla zewnętrznego. Pomiar stężenia biomasy osadu czynnego odbywał się na początku doświadczenia, które prowadzono przez 4 h po dodaniu 432 mg azotanu potasu (KNO<sub>3</sub>) w celu podniesienia stężenia azotanów w reaktorze o 20 mg N/dm<sup>3</sup>. Próbkę o objętości 50 cm<sup>3</sup> były pobierane z częstotliwością 8-30 min, filtrowane przez sączki typu Whatman GF/C i poddawane analizom laboratoryjnym w celu określenia stężeń NO<sub>3</sub>-N i ChZT.

**Pomiar szybkości denitryfikacji w trakcie anoksyicznego poboru fosforanów.** Osad recyrkulowany z oczyszczalni był rozcieńczany ściekami po oczyszczeniu mechanicznym. Doświadczenie składało się z dwóch faz – beztlenowej (150 min) i anoksyicznej (240 min). Na początku fazy anoksyicznej, do reaktora dodawano 390 mg azotanu potasu (KNO<sub>3</sub>) w celu podniesienia stężenia azotanów w reaktorze o 15 mg N/dm<sup>3</sup>. Jednocześnie dodawano 0,3 dm<sup>3</sup> ścieków po oczyszczeniu mechanicznym lub inne źródła węgla zewnętrznego. Dla porównania wykonywano testy z dodatkiem ścieków oczyszczonych (pozbawionych rozkładalnych związków organicznych). Próbkę o objętości 50 cm<sup>3</sup> były pobierane z częstotliwością 10-30 min, filtrowane przez sączki typu Whatman GF/C i poddawane analizom laboratoryjnym w celu określenia stężeń PO<sub>4</sub>-P i ChZT (faza beztlenowa) oraz PO<sub>4</sub>-P, NO<sub>3</sub>-N i ChZT (faza anoksyiczna).

### Pomiary szybkości poboru tlenu (SPT)

Zastosowany w badaniach zestaw doświadczalny (własność Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej) został specjalnie skonstruowany do prowadzenia tego typu badań. Składa się on z dwóch równoległych reaktorów nieprzepływowych (tzw. wsadowych) o pojemności 4 dm<sup>3</sup> każdy, sterownika programowalnego, umieszczonego w szafie sterującej oraz komputera. W każdym reaktorze istnieje możliwość pomiaru stężenia rozpuszczonego tlenu oraz automatycznego pomiaru szybkości poboru tlenu (SPT) za pomocą sond tlenowych (WTW Stirox G), umieszczonych w dodatkowych komorach pomiarowych. Utrzymywanie stałej temperatury lub jej regulację zapewnia łaźnia wodna połączona z płaszczem wodnym reaktorów. Dodatkowo, umieszczone sondy umożliwiają pomiar odczynu pH i potencjału redox. Wyniki pomiarów są na bieżąco rejestrowane i archiwizowane on-line podczas wykonywania testu.

W celu ustalenia szybkości poboru tlenu osad recyrkulowany z oczyszczalni rozcieńczany był ściekami po oczyszczeniu mechanicznym lub ściekami oczyszczonymi biologicznie z dodatkiem odpowiedniego źródła węgla zewnętrznego. W doświadczeniu utrzymywano stężenie tlenu rozpuszczonego na poziomie ok. 6 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Na początku testu dodawano ok. 30 mg inhibitora nityfikacji (ATU), aby powstrzymać pobór tlenu przez bakterie nityfikacyjne. Pomiar stężenia biomasy osadu czynnego po wymieszaniu w reaktorze (ok. 2,0 g/dm<sup>3</sup>) odbywał się na początku doświadczenia. Próbkę do badań o objętości 50 cm<sup>3</sup> pobierano z częstotliwością co 5-30 min, filtrowano przez sączki typu Whatman GF/C i poddawano analizom laboratoryjnym w celu określenia stężenia ChZT. Natomiast szybkość poboru tlenu (SPT) była mierzona automatycznie (co 3 min) za pomocą sond tlenowych, umieszczonych w oddzielnych reaktorach, aż do zakończenia doświadczenia (tj. po czasie 5-7 h). Pomiary całkowitej szybkości poboru tlenu ( $\int SPT(t)dt$ ) i stopnia rozkładu związków organicznych ( $\Delta ChZT$ ), pozwoliły wyznaczyć szybkość utleniania związków rozkładalnych oraz wartość współczynnika przyrostu osadu ( $Y_H$ ), który posłużył do oszacowania ilości produkowanego osadu nadmiernego według wzoru:

$$Y_H = \frac{\Delta ChZT - \int_{t_0}^{t_k} SPT_{net} \cdot V dt}{\Delta ChZT}$$

gdzie:

$Y_H$  – heterotroficzny współczynnik przyrostu osadu, mg ChZT (biomasa)/mg ChZT (substrat)

$\Delta ChZT$  – różnica stężeń substratu na początku i na końcu doświadczenia, mg  $O_2/dm^3$

$t_0/t_k$  – początkowy/końcowy czas doświadczenia, h

$SPT_{net}$  – szybkość poboru tlenu netto (bez endogennej respiracji), mg  $O_2/(dm^3 \cdot h)$

$V$  – pojemność reaktora,  $dm^3$

## Charakterystyka badanych źródeł węgla

Pomiary szybkości denitryfikacji wykonane zostały dla dziewięciu różnych źródeł węgla:

- ścieków oczyszczonych mechanicznie,
- czystych związków chemicznych: metanolu, etanolu i kwasu octowego,
- ścieków przemysłowych: z browaru i przetwórstwa ryb,
- produktów ubocznych z przemysłu: alkohol surowy i oleje fuzlowe z destylarni.

Badania wstępne próbek ścieków i produktów ubocznych z przemysłu wykazały, że istnieje możliwość wykorzystania ich jako źródeł węgla dla procesu denitryfikacji z uwagi na wysoką zawartość rozpuszczonej frakcji związków organicznych oraz wysoki stosunek ChZT/N. Szczegółowa charakterystyka badanych źródeł węgla (wartości średnie i odchylenia standardowe) przedstawiona jest w Tabeli 1. Przed rozpoczęciem pomiarów szybkości denitryfikacji w testach wsadowych, próbki badanych źródeł węgla były rozcieńczane, aby uzyskać stężenie ChZT ok.  $600 \text{ mg}/dm^3$ , które jest zbliżone do średniej wartości ChZT w ściekach oczyszczonych mechanicznie. Do rozcieńczeń stosowano ścieki oczyszczone biologicznie po przeprowadzeniu denitryfikacji z kwasem octowym.

**Ścieki oczyszczone mechanicznie.** Do badań wykorzystano próbki ścieków średniodobowych po oczyszczaniu mechanicznym. Stężenie ChZT w badanych próbkach wahało się od  $422$  do  $1\ 024 \text{ mg ChZT}/dm^3$ , przy stosunku  $ChZT/N = 5,2-11,6$ . Zawartość rozpuszczonej frakcji ChZT wahała się od  $23,5\%$  do  $47,0\%$ .

**Metanol.** Czysty metanol (99.9%) o stężeniu ChZT wynoszącym  $1\ 188\ 000 \text{ mg ChZT}/dm^3$  ( $T = 20^\circ C$ ) był rozcieńczany odpływem z oczyszczalni aby osiągnąć stężenie ChZT  $600 \text{ mg}/dm^3$ .

**Ethanol.** Do badań wykorzystano czysty etanol (95%). Stężenie ChZT alkoholu wynosiło  $1\ 598\ 000 \text{ mg CHZT}/dm^3$ . Etanol był rozcieńczany odpływem z oczyszczalni aby uzyskać stężenie ChZT około  $600 \text{ mg ChZT}/dm^3$ .

**Kwas octowy.** Czysty kwas octowy (80%) o stężeniu ChZT wynoszącym  $913\ 000 \text{ mg ChZT}/dm^3$  był testowany jako źródło węgla do denitryfikacji. Kwas octowy był rozcieńczany odpływem z oczyszczalni, tak aby ChZT roztworu wynosiło ok.  $600 \text{ mg ChZT}/dm^3$ .

**Ścieki z browaru.** Ścieki wykorzystane do badań pochodziły z procesu płukania zbiorników fermentacyjnych wodą wodociągową. Zawartość rozpuszczonej, łatworozkładalnej frakcji ChZT była bardzo wysoka i wahała się w granicach  $71,8- 80,7\%$  całkowitego ChZT przy stosunku  $ChZT/N_{og.} = 23,5-105$ . Skład ścieków może zmieniać się znacznie w zależności od bieżącego procesu produkcji, jak również rodzaju i jakości użytego ziarna. Średnia dobowo ilość produkowanych ścieków wynosi około  $700 \text{ m}^3$ .

**Ścieki z zakładu przetwórstwa rybnego.** Próbki pobierane były ze zbiornika namaczania ryb w marynatach. Głównym składnikiem ścieków jest kwas octowy oraz związki organiczne wyekstrahowane z rybich tusz. Skład ścieków zależy od rodzaju zalew i gatunku ryb stosowanych do produkcji marynat. Zawartość rozpuszczonej, łatworozkładalnej frakcji ChZT była bardzo wysoka i wahała się w granicach  $44,0-88,5\%$  całkowitego ChZT przy stosunku  $ChZT/N_{og.} = 15,1-36,4$ . Średnia dobowo ilość produkowanych ścieków wynosi około  $20 \text{ m}^3$ .

**Spirytus surowy.** Do badań zastosowano spirytus surowy będący produktem ubocznym procesu destylacji alkoholu. Produkt ten zawiera około 88% alkoholu etylowego. Stężenie ChZT w badanych próbkach spirytusu surowego wynosiło 2 143 000 mg CHZT/dm<sup>3</sup> przy niskim stężeniu azotu 500 mg N/dm<sup>3</sup>. Rozpuszczona, łatworozkładalna frakcja ChZT stanowiła 56,5% całkowitego ChZT.

**Oleje fuzlowe (wyższe alkohole).** W skład olei fuzlowych wchodzi wyższe alkohole (m.in. alkohol izoamylowy, izobutyłowy, amyłowy, butylowy, propylowy), estry, kwasy tłuszczowe i aldehydy. Związki te są produkowane podczas metabolizmu drożdży w procesie fermentacji. Mieszanina wyższych alkoholi jest produktem niepożądanym powstającym w procesie destylacji alkoholu. Stężenie ChZT olei fuzlowych wynosiło 1 989 000 mg/dm<sup>3</sup> przy śladowej zawartości azotu of 0,3 mg N/dm<sup>3</sup>. Rozpuszczona, łatworozkładalna frakcja ChZT była bardzo wysoka i stanowiła 91,0% całkowitego ChZT.

**Tab. 1.** Charakterystyka źródeł węgla wykorzystanych do pomiarów szybkości denitryfikacji.

Parametr	Jedn.	Wartość średnia ( $\pm$ odchylenie standardowe)							
		Ścieki oczyszczone mechanicznie	Metanol	Etanol	Kwas octowy	Ścieki z przemysłu rybnego	Ścieki z browaru	Spirytus surowy	Oleje fuzlowe
<i>Konwencjonalne pomiary SDN</i>									
ChZT całk.	mg ChZT/m <sup>3</sup>	619 ( $\pm$ 113)	1 188 000	1 598 000	913 000	47 600 ( $\pm$ 13 800)	4 550 ( $\pm$ 2 350)	2 143 000	1 989 000
ChZT rozp.	mg ChZT/dm <sup>3</sup>	189 ( $\pm$ 62)	1 188 000	1 598 000	913 000	27 900 ( $\pm$ 1 300)	3 520 ( $\pm$ 1 700)	1 210 000	1 809 000
BZT <sub>5</sub>	mg BZT <sub>5</sub> /dm <sup>3</sup>	290 ( $\pm$ 70)	-	-	-	23 600 ( $\pm$ 5 330)	2 520 ( $\pm$ 1 090)	1 247 000	-
Azot ogólny	mg N/dm <sup>3</sup>	73 ( $\pm$ 7)	-	-	-	1 840 ( $\pm$ 903)	130 ( $\pm$ 147)	500	0,3
NH <sub>4</sub> -N	mg N/dm <sup>3</sup>	57 ( $\pm$ 6)	-	-	-	75 ( $\pm$ 3)	10 ( $\pm$ 11)	0,5	0
Fosfor ogólny	mg P/dm <sup>3</sup>	17 ( $\pm$ 1)	-	-	-	880 ( $\pm$ 518)	10 ( $\pm$ 5)	0,6	0,2
PO <sub>4</sub> -P	mg P/dm <sup>3</sup>	12 ( $\pm$ 2)	-	-	-	-	-	-	-
Zawiesina ogólna	mg/dm <sup>3</sup>	267 ( $\pm$ 27)	-	-	-	9 670 ( $\pm$ 10 200)	677 ( $\pm$ 626)	13	69
Zawiesina organiczna	mg/dm <sup>3</sup>	162 ( $\pm$ 24)	-	-	-	8 490 ( $\pm$ 9 920)	562 ( $\pm$ 676)	11	68
ChZT rozp./ChZT całk.	-	0,30 ( $\pm$ 0,06)	-	-	-	0,63 ( $\pm$ 0,23)	0,78 ( $\pm$ 0,03)	0,56	0,91
ChZT/N	mg ChZT/mg N	8,4 ( $\pm$ 0,9)	-	-	-	28 ( $\pm$ 7)	59 ( $\pm$ 42)	4 285	6 628 800
<i>Pomiary SDN podczas anoksydacyjnego poboru P</i>									
ChZT całk.	mg ChZT/dm <sup>3</sup>	576 ( $\pm$ 52)	1 188 000	1 598 000	913 000	51 500 ( $\pm$ 7 950)	3 270 ( $\pm$ 916)	2 143 000	1 989 000
ChZT rozp.	mg ChZT/dm <sup>3</sup>	208 ( $\pm$ 47)	1 188 000	1 598 000	913 000	29 500 ( $\pm$ 3 910)	2 530 ( $\pm$ 733)	1 210 000	1 809 000
BZT <sub>5</sub>	mg BZT <sub>5</sub> /dm <sup>3</sup>	287 ( $\pm$ 85)	-	-	-	23 100 ( $\pm$ 6 260)	1 990 ( $\pm$ 386)	1 247 000	-
Azot ogólny	mg N/dm <sup>3</sup>	77 ( $\pm$ 2)	-	-	-	2 520 ( $\pm$ 537)	43 ( $\pm$ 6)	500	0,3
NH <sub>4</sub> -N	mg N/dm <sup>3</sup>	53 ( $\pm$ 7)	-	-	-	84 ( $\pm$ 17)	13 ( $\pm$ 11)	0,5	0
Fosfor ogólny	mg P/dm <sup>3</sup>	18 ( $\pm$ 4)	-	-	-	1 193 ( $\pm$ 326)	15 ( $\pm$ 10)	0,6	0,2
PO <sub>4</sub> -P	mg P/dm <sup>3</sup>	12 ( $\pm$ 2)	-	-	-	-	-	-	-
Zawiesina ogólna	mg/dm <sup>3</sup>	277 ( $\pm$ 30)	-	-	-	13 900 ( $\pm$ 7 410)	497 ( $\pm$ 324)	13	69
Zawiesina organiczna	mg/dm <sup>3</sup>	166 ( $\pm$ 30)	-	-	-	12 800 ( $\pm$ 7 290)	243 ( $\pm$ 146)	11	68
ChZT rozp./ChZT całk.	-	0,36 ( $\pm$ 0,10)	-	-	-	0,59 ( $\pm$ 0,16)	0,77 ( $\pm$ 0,05)	0,56	0,91
ChZT/N	mg ChZT/mg N	7,5 ( $\pm$ 0,8)	-	-	-	21 ( $\pm$ 6)	78 ( $\pm$ 29)	4 285	6 628 800

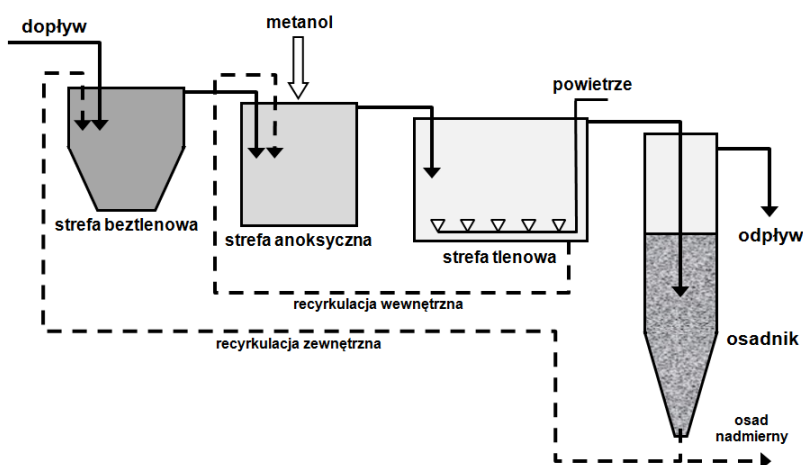
## Adaptacja osadu do metanolu w układzie przepływowym

Badania czasu adaptacji osadu czynnego do metanolu były prowadzone w modelu fizycznym przepływowego reaktora biologicznego pracującego w układzie A<sup>2</sup>/O i Johannesburg (JHB). Schematy obu układów laboratoryjnych pokazano na Rysunkach 1 i 2. Pierwsza seria badań wykonana była w reaktorze A<sup>2</sup>/O o objętości całkowitej 27 dm<sup>3</sup>. Stosunki objętościowe poszczególnych stref (beztlenowej : anoksydacyjnej : tlenowej = 4:9:14 dm<sup>3</sup>) były podobne do odpowiadających im stosunkom w reaktorze w skali technicznej. Osad czynny utrzymywany był w zawieszeniu przy użyciu mieszadeł mechanicznych. Model reaktora biologicznego zasilany był rzeczywistymi ściekami oczyszczonymi mechanicznie. Natężenie dopływu ścieków było stałe (= 1,13 dm<sup>3</sup>/h) i proporcjonalne do średniego rzeczywistego dopływu do bioreaktorów w skali pełnotechnicznej. Natężenia recyrkulacji osadu i recyrkulacji wewnętrznej (z komory tlenowej do anoksydacyjnej) były ustawione na stałą wartość wynoszącą odpowiednio 1,08 i 3,94 dm<sup>3</sup>/h. Roztwór czystego metanolu o stężeniu 35 100 mg ChZT/dm<sup>3</sup> dozowany był w sposób ciągły do komory anoksydacyjnej przy natężeniu 7,8 cm<sup>3</sup>/h. W czasie procesu adaptacji osadu do metanolu prowadzono regularne (co 3-7 dni) pomiary szybkości denitryfikacji metodą konwencjonalną. Do badań wykorzystywano osad pobierany z komory tlenowej.

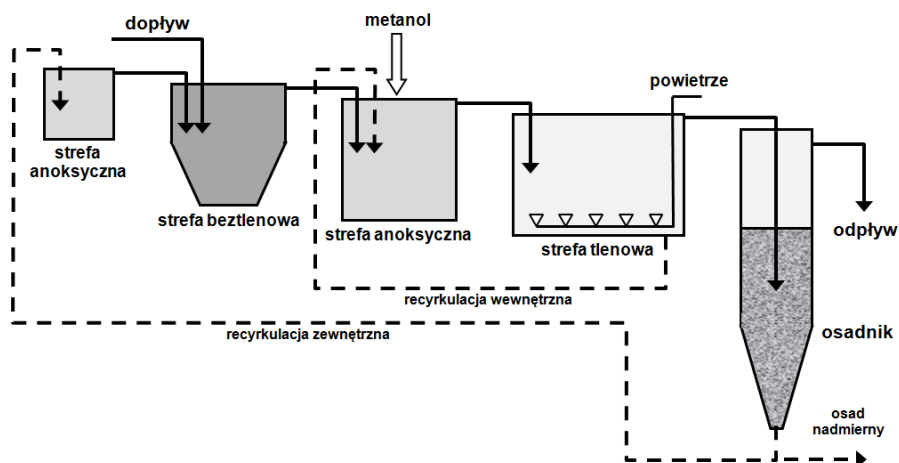
W drugiej serii badań do układu laboratoryjnego na linii recyrkulacji zewnętrznej dodana została mała strefa anoksydacyjna celem zmiany konfiguracji układu A<sup>2</sup>/O na układ JHB. Natężenie dopływu ścieków (= 1,20 dm<sup>3</sup>/h), podobnie jak w pierwszej serii badań, było proporcjonalne do dopływu rzeczywistego do oczyszczalni. Natężenia recyrkulacji zewnętrznej i wewnętrznej ustawione były odpowiednio na poziomie 1,0 i 3,44 dm<sup>3</sup>/h. Natężenie dozowania roztworu metanolu o stężeniu ChZT równym 17 500 mg ChZT/dm<sup>3</sup> wynosiło 13,3 cm<sup>3</sup>/h.

Efektywność działania układów laboratoryjnych A<sup>2</sup>/O i JHB podczas badań adaptacji osadu czynnego do metanolu oceniana była na podstawie regularnych analiz (1 raz w tygodniu) stężenia NO<sub>3</sub>-N i PO<sub>4</sub>-P w odpływie ze strefy beztlenowej i anoksydacyjnej, zawiesiny ogólnej i organicznej w strefie tlenowej oraz ChZT, NO<sub>3</sub>-N, NH<sub>4</sub>-N, PO<sub>4</sub>-P w odpływie. Ponadto przebieg procesu kontrolowany był elektrodami do ciągłego pomiaru tlenu rozpuszczonego (strefa tlenowa i beztlenowa), potencjału redoks (strefa anoksydacyjna), odczynu (strefa tlenowa) i temperatury (strefa tlenowa).

Podczas procesu adaptacji osadu czynnego wykonywane były regularne (co 3-7 dni) pomiary konwencjonalne SDN. Pomiary te prowadzono w próbce osadu czynnego o objętości 1,5 dm<sup>3</sup> pobieranej ze strefy tlenowej układu laboratoryjnego. Czas trwania pomiaru wynosił 180 minut od momentu dodania czystego metanolu i azotanu potasu (KNO<sub>3</sub>). Dawki reagentów były tak dobrane, aby podnieść stężenie ChZT i NO<sub>3</sub>-N odpowiednio o 500 mg ChZT/dm<sup>3</sup> i 20 mg N/dm<sup>3</sup>.



Rys. 1. Schemat laboratoryjnego układu A<sup>2</sup>/O do pomiaru czasu adaptacji osadu do metanolu.



Rys. 2. Schemat laboratoryjnego układu JHB do pomiaru czasu adaptacji osadu do metanolu.

## Wyniki badań

### Pomiary konwencjonalne szybkości denitryfikacji

Średnie szybkości denitryfikacji (SDN) zmierzone podczas konwencjonalnych pomiarów przedstawiono w Tabeli 2. Przykładowe wyniki pomiarów przedstawiono na Rysunkach 3a i 4a.

W trakcie testów ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie jako źródłem węgla obserwowane były dwie szybkości procesu. Pierwsza szybkość denitryfikacji (SDN1) związana jest z zawartością w ściekach frakcji łatworozkładalnej ChZT, podczas gdy druga szybkość denitryfikacji (SDN2) z zawartością frakcji wolnorozkładalnej.

Wyniki pomiarów dla wszystkich badanych czystych związków chemicznych (metanol, etanol, kwas octowy) charakteryzowały się pojedynczymi szybkościami denitryfikacji (1,0–4,0 g N/(kg smo·h)), które jednak były znacznie niższe od tych jakie zmierzono dla związków łatwo rozkładalnych w ściekach oczyszczonych mechanicznie denitryfikacji (5,0–7,8 g N/(kg smo·h)). Spośród tych źródeł węgla najwyższe szybkości procesu uzyskano dla kwasu octowego (3,1–4,0 g N/(kg smo·h)).

Wartości SDN dla metanolu (1,0–1,5 g N/(kg smo·h)) były zbliżone do wartości denitryfikacji endogennej zmierzonej podczas testów referencyjnych bez dodatku źródła węgla (1,2–1,7 g N/(kg smo·h)). Bardzo niskie szybkości dla metanolu potwierdziły konieczność adaptacji osadu czynnego do tego źródła węgla.

Spośród ścieków i produktów odpadowych z przemysłu, wartości SDN porównywalne z szybkościami uzyskanymi dla frakcji łatworozkładalnej w ściekach oczyszczonych mechanicznie zmierzono w testach ze ściekami z przemysłu rybnego (5,5 ±0,4 g N/(kg smo·h)) i podczas jednego testu ze ściekami z przemysłu browarniczego (5,3 g N/(kg smo·h)). W przypadku ścieków z browaru obserwowano dużą rozbieżność wyników SDN1 (2,4–5,3 g N/(kg smo·h)), co spowodowane było znaczną zmiennością jakości badanych próbek ścieków. Podczas pomiarów z olejami fuzłowymi uzyskano pojedyncze prędkości denitryfikacji z uwagi na dostępność dużych ilości łatwo rozkładalnego ChZT. Szybkości procesu (2,4 ±0,3 g N/(kg smo·h)) były zbliżone do wartości SDN2, które uzyskano dla frakcji wolno rozkładalnej ChZT w ściekach oczyszczonych mechanicznie (2,6 ±1,1 g N/(kg smo·h)). Podobnie wysoka zawartość rozpuszczonego ChZT w alkoholu surowym skutkowałą pojedynczymi szybkościami denitryfikacji, przy czym zmierzone wartości (1,9 ±0,1 g N/(kg smo·h)) były niższe w porównaniu do olei fuzłowych.

**Tab. 2.** Szybkości denitryfikacji i stosunki  $\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$  zmierzone podczas konwencjonalnych testów pomiarów szybkości denitryfikacji (Swinarski i in., 2007, 2009b, 2009c)

Źródło węgla	Liczba testów	Temperatura procesu °C	Wartość średnia ( $\pm$ odchylenie standardowe)		
			SDN1	SDN2	$\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$
			g N/(kg smo·h)		g ChZT/g N
Brak węgla	3	20,3 – 21,5	1,3 ( $\pm 0,3$ )	-	-
Ścieki oczyszczone mechanicznie	5	18,2 – 22,1	6,1 ( $\pm 1,1$ )	2,6 ( $\pm 1,1$ )	4,8 ( $\pm 1,5$ )
Metanol (biomasa niezaadaptowana)	3	19,4 – 22,2	1,3 ( $\pm 0,3$ )	-	-
Methanol (biomasa zaadaptowana) <sup>2)</sup>	5	21,2 – 21,8	4,2 ( $\pm 0,2$ ) <sup>1)</sup> 6,2 <sup>2)</sup>	-	3,6 ( $\pm 0,1$ ) <sup>3)</sup>
Etanol	3	19,9 – 21,5	2,0 ( $\pm 0,2$ )	-	4,6 ( $\pm 1,5$ )
Kwas octowy	3	18,4 – 20,5	3,5 ( $\pm 0,5$ )	-	9,5 ( $\pm 1,9$ )
Ścieki z przemysłu rybnego	3	19,0 – 21,8	5,5 ( $\pm 0,4$ )	1,7 ( $\pm 0,6$ )	10,8 ( $\pm 2,7$ )
Ścieki z browaru	3	18,8 – 22,7	3,8 ( $\pm 1,4$ )	1,8 ( $\pm 0,1$ )	6,9 ( $\pm 0,6$ )
Alkohol surowy	3	19,9 – 20,7	1,9 ( $\pm 0,1$ )	-	5,4 ( $\pm 1,9$ )
Oleje fuzlowe	3	21,4 – 21,8	2,4 ( $\pm 0,3$ )	-	5,4 ( $\pm 1,1$ )

<sup>1)</sup> Pierwsza seria badań adaptacji osadu czynnego do metanolu (15-34 dzień badań).

<sup>2)</sup> Druga seria badań adaptacji osadu czynnego do metanolu (dzień 36). Proces adaptacji został zatrzymany z uwagi na zbyt duże wychłodzenie osadu czynnego w okresie zimowym.

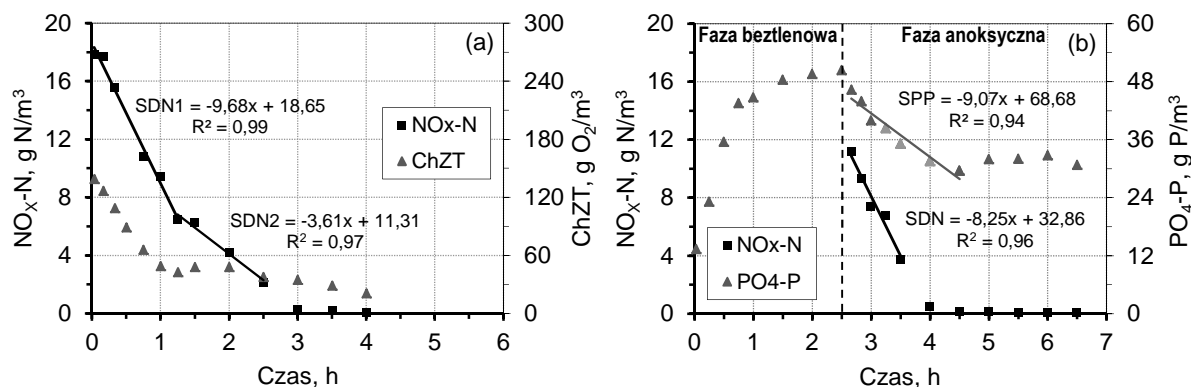
<sup>3)</sup> Wartość obliczona na podstawie dwóch z pięciu przeprowadzonych testów z powodu dużych wahań oznaczeń ChZT

Porównując ścieki i produkty uboczne z przemysłu z czystymi chemicznie związkami, należy podkreślić, że średnie szybkości denitryfikacji zmierzone w testach konwencjonalnych dla ścieków z przemysłu rybnego ( $5,5 \pm 0,4$  g N/(kg smo·h)) i browaru ( $3,8 \pm 1,4$  g N/(kg smo·h)) były wyższe w porównaniu do metanolu ( $1,3 \pm 0,3$  g N/(kg smo·h)) z biomasą niezaadaptowaną), etanolu ( $2,0 \pm 0,2$  g N/(kg smo·h)) i kwasu octowego ( $3,5 \pm 0,5$  g N/(kg smo·h)). W przypadku olei fuzlowych, które są mieszaniną wyższych alkoholi, estrów, kwasów tłuszczowych i aldehydów, średnie szybkości denitryfikacji ( $2,4 \pm 0,3$  g N/(kg smo·h)) były wyższe niż dla metanolu (z biomasą niezaadaptowaną) i etanolu, ale znacznie niższe niż dla kwasu octowego.

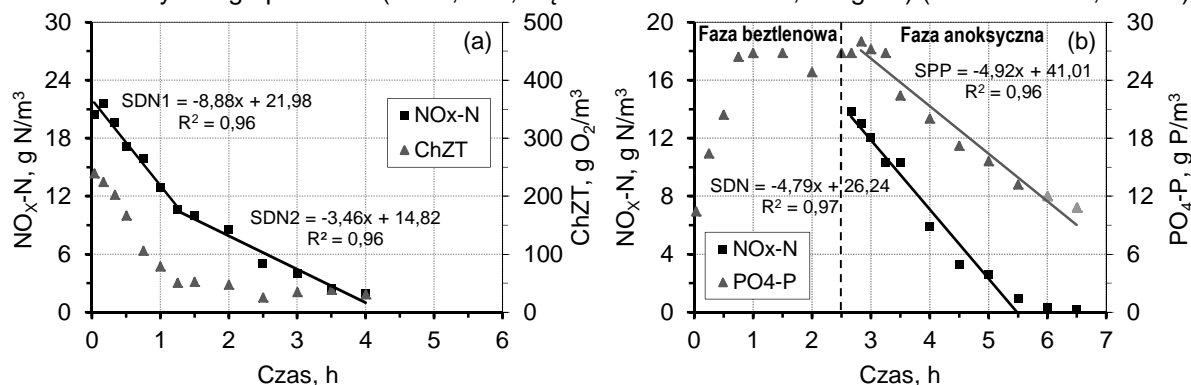
Pomiary ze ściekami z przemysłu rybnego zawierającymi głównie kwas octowy ( $5,5 \pm 0,4$  g N/(kg smo·h)), dały wyniki znacznie wyższe niż podczas pomiarów z czystym kwasem octowym ( $3,5 \pm 0,5$  g N/(kg smo·h)). Szybkości denitryfikacji z alkoholem surowym zawierającym ok. 88% alkoholu etylowego ( $1,9 \pm 0,1$  g N/(kg smo·h)) były podobne do tych jakie uzyskano z czystym etanolem ( $2,0 \pm 0,2$  g N/(kg smo·h)).

Podczas badań z kwasem octowym, ściekami z browaru i przemysłu rybnego, dla których uzyskano najwyższe prędkości denitryfikacji, związki organiczne były wykorzystywane mniej efektywnie, czego odzwierciedleniem były wyższe stosunki  $\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$  w porównaniu ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie (tabela 2).





**Rys. 3.** Przykładowy pomiar szybkości denitryfikacji z wykorzystaniem ścieków komunalnych jako źródła węgla: (a) pomiar konwencjonalny ( $T=18,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $\text{smo}=1,95\text{ kg/m}^3$ ), (b) pomiar w czasie anoksycznego poboru P ( $T=23,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $\text{smo}=2,18\text{ kg/m}^3$ ) (Swinarski i in., 2009a).

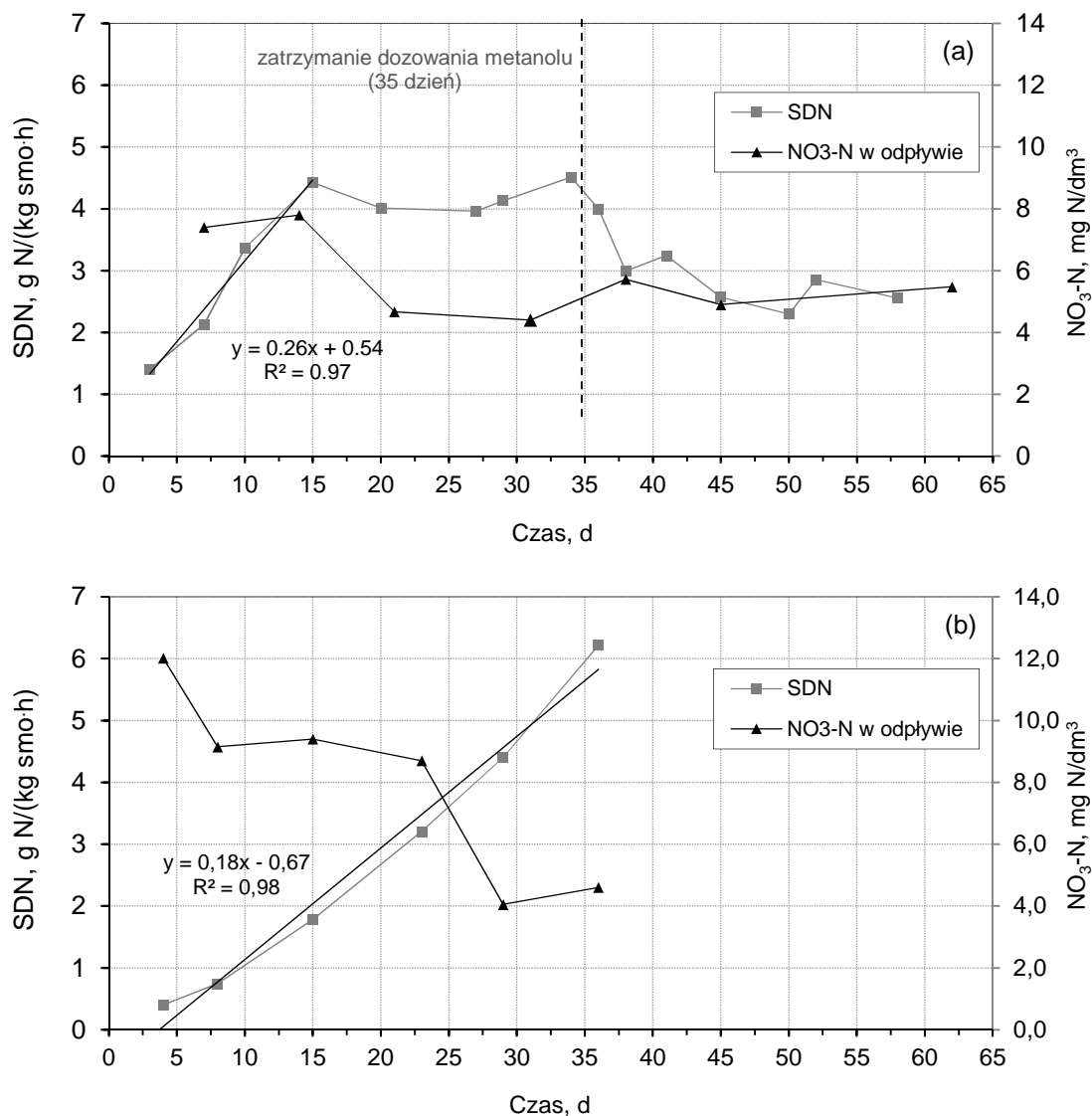


**Rys. 4.** Przykładowy pomiar szybkości denitryfikacji z wykorzystaniem ścieków z przemysłu rybnego jako źródła węgla: (a) pomiar konwencjonalny ( $T=19,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $\text{smo}=1,65\text{ kg/m}^3$ ), (b) pomiar w czasie anoksycznego poboru P ( $T=25,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $\text{smo}=1,24\text{ kg/m}^3$ ) (Swinarski i in., 2009a).

### Adaptacja osadu czynnego do metanolu

Wyniki konwencjonalnych pomiarów SDN z metanolem i biomasą nieadaptowaną były bardzo niskie ( $1,3 \pm 0,3\text{ g N}/(\text{kg smo}\cdot\text{h})$ ), tj. na poziomie szybkości denitryfikacji opartej na endogennym źródle węgla, jakie uzyskano w testach bez dodatku węgla zewnętrznego ( $1,3 \pm 0,3\text{ g N}/(\text{kg smo}\cdot\text{h})$ ) (Tabela 2). Jeszcze niższe wartości SDN dla osadu nieadaptowanego ( $0,4\text{--}0,7\text{ g N}/(\text{kg smo}\cdot\text{h})$ ) uzyskano w początkowym okresie jednej z dwóch przeprowadzonych sesji pomiarowych adaptacji osadu czynnego do metanolu. Wyniki tych pomiarów potwierdziły, że metanol nie może być wykorzystywany jako źródło węgla zewnętrznego przez nieadaptowany osad czynny oczyszczalni ścieków „Wschód”.

W trakcie prowadzonych badań widoczny był bardzo wyraźny efekt adaptacji osadu czynnego do metanolu. Podczas pierwszej serii pomiarowej (Rysunek 5a) wartości SDN sukcesywnie wzrastały w początkowej fazie adaptacji (0-14 d) w tempie  $0,3\text{ g N}/(\text{kg smo}\cdot\text{h})$  na dobę. Po ponad dwóch tygodniach szybkość denitryfikacji ustabilizowała się na poziomie  $4,0\text{--}4,5\text{ g N}/(\text{kg smo}\cdot\text{h})$ . Szybkości denitryfikacji uzyskane dla osadu zaadaptowanego były wyższe niż te, które zmierzono podczas testów konwencjonalnych z czystymi związkami chemicznymi (etanołem i kwasem octowym) i porównywalne z niektórymi szybkościami jakie zmierzono dla ścieków z przemysłu rybnego i browaru. Po zatrzymaniu dozowania metanolu szybkości procesu zaczęły stopniowo maleć. Po 10 dniach wartości SDN osiągnęły poziom  $2,3\text{--}2,9\text{ g N}/(\text{kg smo}\cdot\text{h})$  i wahały się nieznacznie przez następne 14 dni do zakończenia badań.



**Rys. 5.** Efekt adaptacji osadu czynnego do metanolu wyrażony za pomocą wyników pomiarów konwencjonalnych szybkości denitryfikacji: (a) pierwsza seria badań, (b) druga seria badań (Swinarski i in., 2007, 2009a).

Podczas drugiej serii badań adaptacji osadu czynnego do metanolu, proces adaptacji przebiegał wolniej (rysunek 5b). Początkowo wartości SDN wynosiły zaledwie 0,3-0,4 g N/(kg smo·h) w porównaniu do początkowej wartości 1,4 g N/(kg smo·h) zmierzonej w pierwszej serii badań. Po czterech dniach szybkość denitryfikacji zaczęła stopniowo wzrastać o wartość 0,2 g N/(kg smo·h) na dobę. Po 36 dniach szybkość denitryfikacji osiągnęła wartość 6,2 g N/(kg smo·h) w 20,9 °C, wyższa o 40% niż wartość maksymalna jaką osiągnięto z osadem zaadaptowanym podczas pierwszej serii badań. Proces adaptacji nie mógł być kontynuowany z uwagi na wychłodzenie osadu czynnego spowodowane wystąpieniem ekstremalnych warunków pogodowych w okresie zimowym (temperatura osadu czynnego w stacji pilotowej spadła do 1,5 °C).

Należy podkreślić, że zarówno podczas pierwszej jak i drugiej serii badań adaptacji osadu czynnego do metanolu obserwowany był znaczny wzrost udziału frakcji organicznej w osadzie czynnym instalacji pilotowej. W pierwszej serii badań stosunek zawiesiny organicznej do zawiesiny całkowitej wzrósł z 71% dla osadu niezaadaptowanego do 77-79% dla osadu zaadaptowanego. Natomiast w drugiej serii badań udział frakcji organicznej w osadzie czynnym wzrósł z 69% do 83%.

## Pomiary szybkości denitryfikacji w trakcie anoksyicznego poboru fosforanów

Metoda wyznaczania efektywności denitryfikacji w wysokoefektywnych systemach osadu czynnego z biologicznym usuwaniem fosforu różni się od metody stosowanej w odniesieniu do systemów, w których zachodzi jedynie usuwanie azotu (nityfikacja-denitryfikacja). W tych pierwszych prawie cała frakcja łatworozkładalna ChZT jest zużywana w strefie beztlenowej oraz znaczna część bakterii fosforowych jest zdolna do denitryfikacji z wykorzystaniem związków zmagazynowanych wewnątrz komórek. W celu oceny wpływu strefy beztlenowej na proces denitryfikacji, przeprowadzone zostały pomiary SDN podczas testów składających się z dwóch faz: beztlenowego uwalniania fosforanów i anoksyicznego poboru fosforanów. Średnie wartości zmierzonych SDN i szybkości poboru fosforanów (SPP) wyszczególnione są w Tabeli 3. Przykładowe wyniki pomiarów przedstawiono na Rysunkach 3b i 4b.

**Tab. 3.** Szybkość denitryfikacji, poboru P w fazie anoksyicznej, stosunki  $\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$  i  $\Delta\text{N}:\Delta\text{P}$  zmierzone podczas testów dwufazowych (beztlenowe uwalnianie P/anoksyiczny pobór P) (Swinarski i in., 2007, 2009b, 2009c).

Źródło węgla	Liczba testów	Temperatura procesu °C	Wartość średnia ( $\pm$ odchylenie standardowe)			
			SDN	$\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$	SPP	$\Delta\text{N}:\Delta\text{P}$
			g N/(kg smo·h)	g ChZT/g N	g P/(kg smo·h)	g N/g P
Brak węgla	3	21,0 – 21,3	3,6 ( $\pm 0,2$ )	-	4,1 ( $\pm 2,3$ )	1,0 ( $\pm 0,4$ )
Ścieki oczyszczone mechanicznie	3	21,1 – 23,8	3,9 ( $\pm 0,5$ )	1,9 ( $\pm 0,8$ )	3,2 ( $\pm 1,1$ )	1,2 ( $\pm 0,7$ )
Metanol (biomasa niezaadaptowana)	3	19,2 – 22,1	3,1 ( $\pm 0,9$ )	-	2,8 ( $\pm 0,6$ )	1,2 ( $\pm 0,3$ )
Etanol	3	18,5 – 20,0	4,3 ( $\pm 0,6$ )	1,6 ( $\pm 0,5$ )	6,3 ( $\pm 1,0$ )	0,7 ( $\pm 0,1$ )
Kwas octowy	3	18,2 – 18,5	3,8 ( $\pm 0,4$ )	3,0 ( $\pm 0,9$ )	4,3 ( $\pm 0,7$ )	1,0 ( $\pm 0,3$ )
Ścieki z przemysłu rybnego	3	18,9 – 25,9	3,1 ( $\pm 0,7$ )	3,0 ( $\pm 1,1$ )	3,0 ( $\pm 0,8$ )	1,0 ( $\pm 0,1$ )
Ścieki z browaru	3	18,5 – 20,3	2,3 ( $\pm 0,9$ )	1,2 ( $\pm 0,5$ )	2,3 ( $\pm 1,0$ )	1,0 ( $\pm 0,2$ )
Alkohol surowy	3	18,8 – 19,8	4,1 ( $\pm 0,4$ )	2,2 ( $\pm 0,2$ )	5,5 ( $\pm 0,6$ )	0,7 ( $\pm 0,1$ )
Oleje fuzlowe	3	19,2 – 22,3	4,2 ( $\pm 0,7$ )	2,1 ( $\pm 0,1$ )	5,1 ( $\pm 2,1$ )	0,8 ( $\pm 0,2$ )

Spośród alternatywnych źródeł węgla zewnętrznego najwyższe szybkości denitryfikacji uzyskano dla produktów ubocznych z destylarni tj. alkoholu surowego ( $4,1 \pm 0,4$  g N/(kg smo·h)) i olei fuzlowych ( $4,2 \pm 0,7$  g N/(kg smo·h)). Porównywalne wyniki uzyskano również dla konwencjonalnych źródeł węgla tj. kwasu octowego ( $3,8 \pm 0,4$  g N/(kg smo·h)) i etanolu ( $4,3 \pm 0,6$  g N/(kg smo·h)). W przypadku pozostałych zewnętrznych źródeł węgla wartości SDN kształtowały się na wyraźnie niższym poziomie od  $2,3 \pm 0,9$  do  $3,1 \pm 0,9$  g N/(kg smo·h) g N/(kg smo·h).

Wyniki pomiarów równoległych procesów SDN i SPP wskazują, że dodatek zewnętrznych źródeł węgla w postaci ścieków oczyszczonych mechanicznie, etanolu, kwasu octowego, alkoholu surowego i olei fuzlowych może poprawić szybkość procesu denitryfikacji bez istotnego wpływu na proces anoksyicznego poboru fosforanów. Podczas testów z pozostałymi źródłami węgla dodawanymi na początku fazy anoksyicznej tj. metanolem, ściekami z browaru i ściekami z przemysłu rybnego, nie odnotowano pozytywnego wpływu zarówno na szybkość denitryfikacji jak i szybkość poboru fosforanów w porównaniu do testów ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie.

Analizując uzyskane wyniki badań należy podkreślić, że na szybkość denitryfikacji zmierzonej w fazie anoksyicznej miała wpływ niewątpliwie obecność łatworozkładalnych i

wolnorozkładalnych związków organicznych obecnych w ściekach oczyszczonych mechanicznie, które nie zostały zużyte przez bakterie fosforowe w fazie beztlenowej. Ponadto, w warunkach anoksydacyjnych bakterie fosforowe mogły wykorzystywać wewnątrzkomórkowe związki organiczne (zmagazynowane w czasie fazy beztlenowej) do redukcji azotanów powodując tym samym wzrost szybkości denitryfikacji (Henze i in., 1999; Mąkinia i in., 2006).

### Wpływ zewnętrznych źródeł węgla na przyrost osadu czynnego

Współczynniki przyrostu osadu określone zostały dla poszczególnych źródeł węgla na podstawie dwóch serii badań szybkości poboru tlenu (SPT). Wyniki badań przedstawiono w Tabeli 4. Przykładowe pomiary szybkości poboru tlenu dla wybranych źródeł węgla zewnętrznego pokazano na Rysunku 6.

Wartości współczynników  $Y_H$  określonych dla wszystkich badanych źródeł węgla zewnętrznego wahały się w wąskim zakresie pomiędzy 0,72-0,78 g ChZT/g ChZT. Dla porównania wartości uzyskane dla łatworozkładalnego substratu obecnego w ściekach oczyszczonych mechanicznie były znacznie niższe, tj. 0,64-0,67 g ChZT/g ChZT.

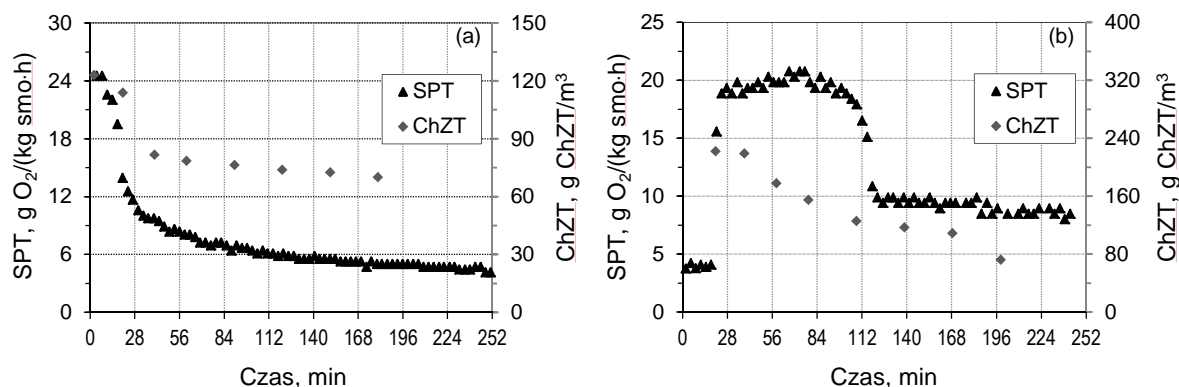
Dricks i in. (1999) wyznaczyli współczynniki przyrostu osadu dla osadu czynnego z dwóch duńskich oczyszczalni ścieków wykorzystując pomiary zużycia substratu i konsumpcji tlenu. Określone przez autorów wartości współczynnika  $Y_H$  wyniosły 0,71-0,72 g ChZT/g ChZT oraz 0,66-0,67 g ChZT/g ChZT, odpowiednio dla octanu i etanolu.

Podobne wartości dla octanu uzyskano w niniejszych badaniach z osadem czynnym pobranym z oczyszczalni "Wschód" w Gdańsku. W przypadku etanolu uzyskany współczynnik przyrostu osadu był znacznie wyższy w porównaniu do wartości przedstawionych dla tego samego źródła węgla w badaniach Drics i in. (1999).

Wartości  $Y_H$  zmierzone dla czystych związków chemicznych (etanol i kwas octowy) były porównywalne do tych jakie uzyskano dla ścieków i produktów odpadowych z przemysłu.

**Tab. 4.** Współczynniki przyrostu heterotrofów określone na podstawie badań respirometrycznych (Swinarski i in., 2009c).

Carbon source	Liczba testów	1 test	2 test	Wartość średnia
		g ChZT/g ChZT		
Ścieki oczyszczone mechanicznie	2	0,67	0,64	0,66
Etanol	2	0,75	0,76	0,76
Kwas octowy	2	0,74	0,76	0,75
Ścieki z przemysłu rybnego	2	0,76	0,77	0,77
Ścieki z browaru	2	0,72	0,76	0,74
Alkohol surowy	2	0,75	0,72	0,74
Oleje fuzlowe	2	0,78	0,76	0,77



Rys. 6. Przykładowe pomiary szybkości poboru tlenu z wykorzystaniem: (a) ścieków oczyszczonych mechanicznie ( $T=13.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $\text{smo}=2,150\text{ kg/m}^3$ ), (b) kwasu octowego ( $T=17.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , stężenie osadu  $\text{smo}=1,270\text{ kg/m}^3$ ) (Swinarski, 2011).

## Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników badań sformułować można następujące wnioski:

1. Ścieki przemysłowe mogą stanowić potencjalne źródło węgla do poprawy efektywności procesu denitryfikacji. SDN zmierzone z alternatywnymi źródłami węgla były wyraźnie wyższe od szybkości procesu opartego na endogennym źródle węgla.
2. Najwyższe średnie SDN w testach konwencjonalnych z zewnętrznymi źródłami węgla zmierzono dla ścieków z zakładu rybnego, browaru, kwasu octowego i metanolu z biomasą zaadaptowaną.
3. Wyniki badań z metanolem wykazały, że uzyskanie efektu wzrostu szybkości denitryfikacji opartej na tym źródle węgla wymaga minimum 2-tygodniowego okresu adaptacji biomasy.
4. Badane źródła węgla nie zakłóciły anoksyicznego poboru P.
5. Średnie wartości współczynników przyrostu osadu ( $Y_H$ ) dla wszystkich badanych źródeł węgla zewnętrznego były wyraźnie wyższe (12%-16%) niż dla ścieków komunalnych. Oznacza to, że w przypadku podejmowania decyzji o zastosowaniu zewnętrznego źródła węgla należy wziąć pod uwagę dodatkowe koszty zagospodarowania większej ilości osadu nadmiernego.
6. Praktycznym problemem, który może pojawić się w trakcie dozowania ścieków przemysłowych w obiektach w skali technicznej, może być okresowa zmienność ich składu. Dotyczy to szczególnie łatworozkładalnej, rozpuszczonej frakcji związków organicznych. Utrudnia to wyznaczenie optymalnej dawki zewnętrznego źródła węgla.

## Podziękowania

Badania zrealizowano w ramach projektu UDA-POIG.01.03.01-22-140/09-01 finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego „Innowacyjna Gospodarka”.



## Bibliografia

Cappai G., Carucci A. i Onnis A. (2004). Use of industrial wastewaters for the optimization and control of nitrogen removal processes. *Wat. Sci. Tech.*, 50(6), 17-24.

- Dircks, K., Pind, P.F., Mosbaek, H. i Henze, M. (1999). Yield determination by respirometry – The possible influence of storage under aerobic conditions in activated sludge. *Water SA*, 25, 69–74.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C., Marais, G.v.R. i van Loosdrecht, M. (1999). Activated Sludge Model No. 2d. *Water Sci. Technol.*, 39 (1), 165-182.
- Mąkinia, J., Rosenwinkel, K.-H., Swinarski, M. i Dobięgała, E. (2006). Experimental and model-based evaluation of the role of denitrifying PAO at two large scale WWTPs in northern Poland. *Water Sci. Technol.*, 54 (8), 73-81.
- Oleszkiewicz J.A., Kalinowska E., Dold P., Barnard J.L., Bieniowski M., Ferenc Z., Jones R., Rypina A. i Sudol J. (2004). Feasibility studies and pre-design simulation of Warsaw's new wastewater treatment plant. *Env. Tech.*, 25, 1405-1411.
- Quan Z.X., Jin Y.S., Yin C.R., Lee J.J. i Lee S.T. (2005). Hydrolyzed molasses as an external carbon source in biological nitrogen removal. *Bioresource Tech.*, 96, 1690-1695.
- Rodriguez, L., Villasenor, J. i Fernandez, F.J. (2007) Use of agro-food wastewaters for the optimisation of the denitrification process. *Wat. Sci. Tech.*, 55(10), 63-70.
- Sage, M., Daufin, G. i Gesan-Guiziou, G. (2006). Denitrification potential and rates of complex carbon source from dairy effluents in activated sludge system. *Wat. Res.*, 40, 2747-2755.
- Swinarski, M., Mąkinia, J., Czerwionka, K. i Fordoński, W. (2007). Improving denitrification efficiency at the "Wschod" WWTP in Gdansk (Poland) – effects of different carbon sources. W: *Proc. of the IWA Specialty Conf. on the Design, Operation and Economics of Large WWTPs*, Vienna (Austria), 9-13 September, 2007.
- Swinarski, M., Mąkinia, J., Czerwionka, K., Chrzanowska, M. i Drewnowski, J. (2009a). Comparison of the Effects of Conventional and Alternative External Carbon Sources for Enhancing of the Denitrification Process. *Water Environment Research*, 81 (9), 896-906.
- Swinarski, M., Mąkinia, J., Czerwionka, K. i Chrzanowska, M. (2009b). Industrial wastewater as an external carbon source for optimization of nitrogen removal at the "Wschod" WWTP in Gdansk (Poland). *Water Science & Technology*, 59 (1), 57-64.
- Swinarski, M., J Mąkinia, J., Fordoński, W., Drewnowski, J., Chrzanowska, M., Czerwionka, K. i Fernandez, F.J. (2009c). The potential of enhancing denitrification in the activated sludge process with by-products from the alcohol production. W: *Proc. of the 2nd IWA Specialized Conference "Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes"*, 6-9 września 2009 r., Kraków, 451-458.
- Swinarski, M. (2011). The effect of external carbon sources on enhancing the denitrification process in activated sludge systems. Rozprawa doktorska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej.