Biologiczne usuwanie fosforu

dr inż. Eugeniusz Klaczyński
Envirotech Sp. z o.o.

Fosfor jest podstawowym składnikiem białek i szkieletów kręgowców, uczestniczy w przemianach cukrów oraz tłuszczy. Organizm człowieka zawiera 1 kg fosforu, z czego 75% jego ilości znajduje się w kościach i zębach. Uczestniczy w procesach regulacji reakcji biochemicznych zachodzących w komórce (fosforylacji), pełni funkcję bufora utrzymującego stałe pH we krwi i w moczu. Fosfor jest związkiem biogennym, którego obecność w środowisku wodnym powoduje proces eutrofizacji przez wzrost fitoplanktonu, odtlenienie wody, wzrost mętności i zawartości siarkowodoru, prowadząc w konsekwencji do śmierci większych organizmów wodnych, na przykład ryb.

W przyrodzie fosfor występuje w postaci złóż pochodzenia wulkanicznego, którego podstawowym minerałem jest fluoroapatyt lub złóż osadowych wytrącanych z wody morskiej w postaci fosforanu wapnia, którego głównym źródłem mineralnym jest frankolit, stanowiący 87% wykorzystywanych światowych zasobów fosforu. Ponad 90% rezerw fosforytów znajduje się w Maroko, na Saharze, w Chinach oraz Stanach Zjednoczonych.

Istnieją trzy zasadnicze źródła fosforu w ściekach komunalnych:

- funkcje fizjologiczne człowieka – 30÷50%;
- detergenty 50÷70%;
- przemysł 2÷20% [1].

Ścieki bytowo-gospodarcze powstające w wyniku funkcji fizjologicznych człowieka można podzielić na czarne – powstające w wyniku spłukiwania ustępów i szare – generowane podczas mycia naczyń, utrzymywania higieny osobistej i prania. Prowadzone badania wskazują, że ścieki czarne, stanowiące około 25% objętości ścieków bytowo-gospodarczych, zawierają jednocześnie około 80% ładunku fosforu, którego średnie stężenie wynosi 19,0 mg $P\text{-}PO_4$/l [2].

Średnie stężenie fosforu ogólnego w ściekach miejskich w Polsce wynosi 4÷15 mg P_{og}/l, z czego 50÷80% stanowią ortofosforany [1]. Na terenach wiejskich stężenie fosforu w ściekach na skutek mniejszego zużycia wody może być większe, zazwyczaj w granicach 10÷20 mg P_{og}/l, a według przeprowadzonych przez autora własnych badań, osiągają nawet wartość 25,8 mg P_{og}/l [3]. Według danych niemieckich, stężenie fosforu w ściekach surowych waha się w przedziale 10÷25 mg P_{og}/l [4]. Jednostkowy ładunek fosforu ogólnego w ściekach surowych wynosi od 2 do 7 g na mieszkańca na dobę [5, 6]. Wytyczne ATV-A 131 odpowiadające 85% wartościom z wszystkich dni w roku zalecają przyjmowanie do obliczeń 1,8 g fosforu na mieszkańca na dobę.

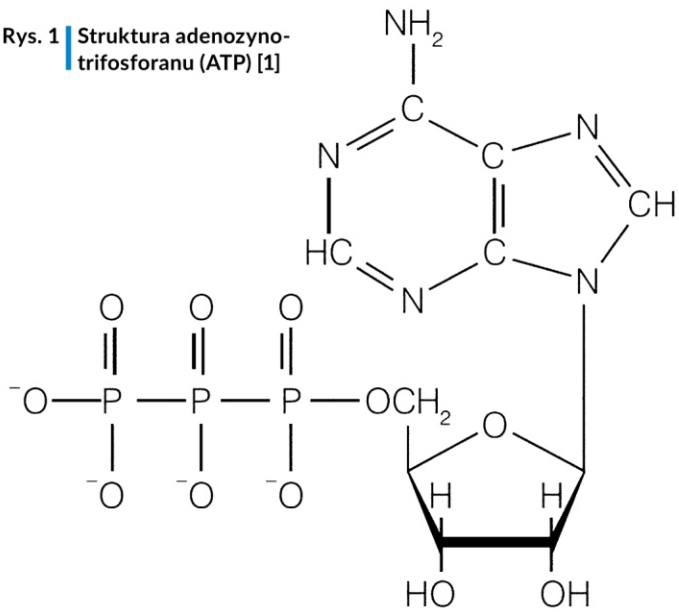
Fosfor występuje w ściekach najczęściej w postaci rozpuszczonej, jako ortofosforany ($P\text{-}PO_4$), polifosforany (PP) lub fosfor organiczny (P_{org}), który spotyka się także w formie zawiesin organicznych. Ortofosforany to najczęściej PO_4^{-3}, HPO_4^{-2}, H_2PO_4 oraz H_3PO_4. Polifosforany hydrolizują do ortofosforanów, również fosfor organiczny ulega rozkładowi do ortofosforanów w trakcie procesów biochemicznych.

Podstawowy ładunek fosforu w ściekach bytowo-gospodarczych stanowią polifosforany, z uwagi na ich duże stężenie w proszkach do prania i detergentach. Zastąpienie polifosforanów w środkach piorących składnikami mineralnymi (w postaci cytratów, zeolitów lub silikatów) w Szwajcarii czy w Niemczech, według różnych analiz, obniżyło ładunek fosforu nawet o połowę [1].

1 Mechanizmy biologicznego usuwania fosforu

Organiczne związki węgla są podstawowym składnikiem żywych organizmów. Funkcjonowanie komórek jest

Rys. 1 Struktura adenozynotrifosforanu (ATP) [1]



możliwe dzięki ciągłemu dostarczaniu energii uzyskiwanej z utleniania związków pokarmowych. Energia, zanim zostanie wykorzystana, jest magazynowana w łatwo przyswajalnej formie. Nośnikiem swobodnej energii chemicznej jest nukleotyd adenozynotrifosforan (ATP), zbudowany się z adeniny, rybozy i jednostki trifosforanowej, zawierającej dwa bezwodnikowe wiązania fosforanowe (rys. 1). Fosfor w cząsteczce ATP występuje w niewielkiej ilości, jednak jest niezbędny do jej wytworzenia. Duża ilość energii jest uwalniana, gdy ATP ulega hydrolizie do adenozynodifosforanu (ADP) i ortofosforanu (zachodzi wówczas odłączenie grupy ortofosforanowej od cząsteczki ATP i powstaje ADP) lub gdy jest on hydrolizowany do adenozynomonofosforanu (AMP) i pirofosforanu (następuje odłączenie dwóch grup ortofosforanów od cząsteczki ATP i powstaje AMP). Mechanizmy i rola ATP w wymianie energii zostały odkryte i opisane przez Lipmana i Kalckara w 1941 roku [7].

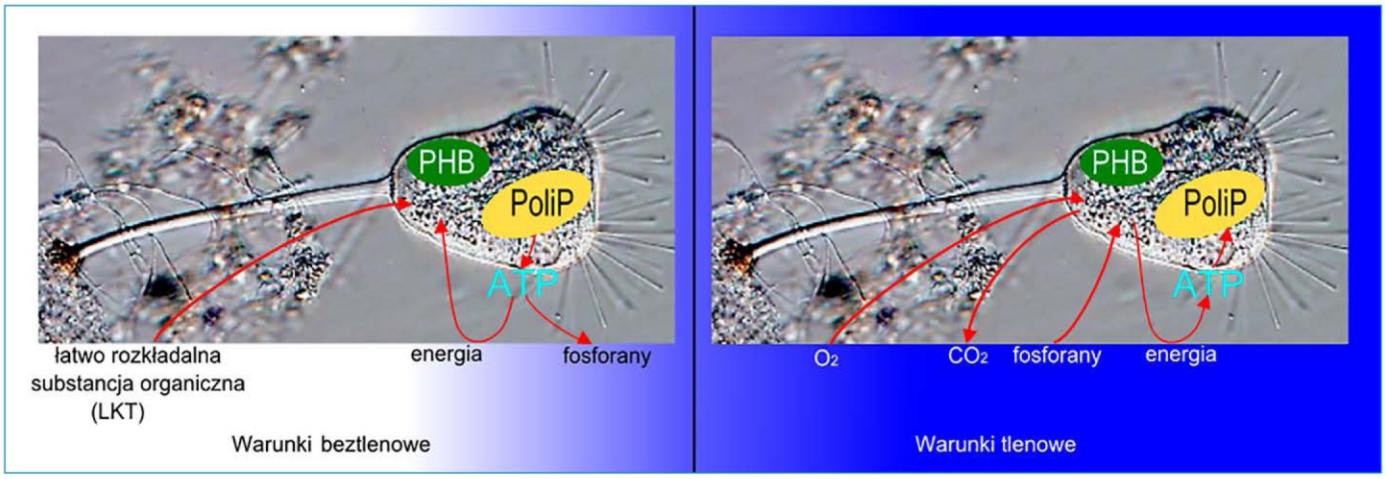
Dalszy rozwój nauki pozwolił wkrótce opisać zjawiska zachodzące podczas biologicznego oczyszczania ścieków. Rozpoczęto również na szeroką skalę badania związane z optymalizacją i intensyfikacją biologicznego usuwania fosforu. Wiele z prowadzonych doświadczeń wskazywało na konieczność poddania ścieków i osadu recyrkulowanego najpierw działaniu warunków beztlenowych, a w następnej kolejności – napowietrzaniu.

Jedną z takich metod przedstawił w roku 1959 Davidson, jednak pierwszym kompleksowym opracowaniem na temat usuwania fosforu jest raport Levina i Shapiro z 1965 r. Rozwiązania Shapiro były podobne do zaproponowanego później procesu technologicznego PhoStrip [1].

Przełomowym odkryciem stało się zidentyfikowanie w trakcie prac prowadzonych nad usuwaniem fosforu metodą PhoStrip bakterii tlenowych, głównie z gatunku *Acinetobacter* w 1975 r. [1]. Specyfika działania tych organizmów polega na gromadzeniu w komórkach fosforu w postaci polifosforanów (PoliP), które są związkami wielkocząsteczkowymi, zbudowanymi nawet z kilku tysięcy reszt polifosforanowych (w ATP są trzy reszty fosforanowe – rys. 1). W komórkach polifosforany tworzą związki (kompleksy) połączone z jonami metali, głównie potasem, magnezem lub wapniem.

Bakterie tlenowe wykorzystują do gromadzenia w komórkach fosforu lotne kwasy tłuszczowe (LKT), czyli dostępne w ściekach proste związki organiczne, np. kwas masłowy, propionowy, octowy lub walerianowy, powstające w trakcie transportu ścieków siecią kanalizacyjną przez rozkład złożonych związków organicznych zawartych w ściekach w procesach fermentacyjnych. Pobieranie przez bakterie LKT następuje w warunkach beztlenowych i są one magazynowane w komórkach w postaci polihydroksyalkanów (PHA), najczęściej poli-β-hydroksymaślanów (PHB), z równoczesnym uwalnianiem fosforanów do mieszaniny ścieków i osadu czynnego. Fosforany pochodzą ze zgromadzonych w komórkach zapasów PoliP (rys. 2).

W strefie napowietrzania mikroorganizmy pobierają ponownie fosforany ze ścieków (wydzielone w strefie beztlenowej i znajdujące się w ściekach dopływających do tej strefy). Naturalny przyrost liczby mikroorganizmów powoduje związanie energii chemicznej w postaci bogatych w energię cząstek ATP, zawierających wiązania fosforanowe i ostatecznie zmagazynowanie energii w postaci PoliP. Mikroorganizmy kumulujące fosfor w postaci PoliP są uprzywilejowaną grupą mikroorga-



Rys. 2 Transport fosforanów do i z bakterii przy biologicznym usuwaniu fosforanów [1]

nizmów, które mogą swobodnie funkcjonować w warunkach beztlenowych – w odróżnieniu od bakterii typowo tlenowych, których mechanizmy pozyskiwania energii są bardziej skomplikowane. Z drugiej strony, zmagazynowanie PHB w strefie beztlenowej powoduje, że mikroorganizmy kumulujące fosfor w strefie tlenowej mają łatwiejszy dostęp do materii organicznej (wewnętrznej), zużywanej przez komórki, której ilość obniża się, szczególnie w końcowej fazie procesu zachodzącego w reaktorze biologicznym.

W trakcie prowadzonych badań technologicznych zwrócono uwagę na konieczność przejścia organizmów, w celu biologicznego usuwania fosforu, przez strefę beztlenową, ale bez dostępu do rozpuszczonego tlenu i azotanów. Stwierdzono, że brak azotanów w strefie beztlenowej, z uwagi na brak innego akceptora elektronów, daje *Acinetobacter* przewagę w selektywnym pobieraniu octanów, a ich zdolność kłaczkowania poprawia właściwości sedymentacyjne osadu.

Pobierane wewnątrzkomórkowo przyswajalne związki węgla nie są gromadzone wyłącznie w formie poli-β-hydroksymaślanu, ale również w postaci poli-hydroksywalerianu (PHV) lub glikogenu przekształcanego z glukozy [8]. Stwierdzono również, że w momencie gdy źródłem węgla jest kwas octowy, w komórce następuje głównie kumulacja PHB – 87% i częściowo PHV – 11%. Natomiast gdy źródłem węgla jest kwas propionowy, powstaje kwas poli-β-hydroksywalerianowy – 43-procentowy – oraz kwas poli-hydroksy-2-metylowalerianowy – 50-procentowy [9]. Szybkość pobierania łatwo rozkładalnych związków węgla, jest jednak większa, kiedy LKT występuje w postaci kwasu octowego niż propionowego [10]. W przypadku, gdy dominującym substratem węglowym jest glukoza przekształcana w glikogen (zamiast LKT), proces biologicznego usuwania fosforu jest prawidłowy, jednak znacznie mniej ortofosforanów uwalnia się do ścieków [11].

Przepływ ścieków w reaktorze przez strefę beztlenową, a następnie tlenową umożliwia nagromadzenie i dominację organizmów posiadających zdolność pobierania fosforu ze ścieków w ilościach większych niż to wynika z obliczeń stechiometrycznych dla wzrostu komórek. Biomasa w komórkach przyrasta w trakcie biologicznego oczyszczania w tempie 1,2 mg/l na każdy 1% fosforu zgromadzonego w ogólnej masie komórki [12]. Większość fosforu pobieranego ze ścieków jest zgromadzona w postaci polifosforanów, a tylko 4% fosforu ogólnego w strefie tlenowej i 2% w strefie beztlenowej pozostaje w ściekach w postaci związków z metalami [11]. Bakterie na końcu strefy tlenowej potrafią zgromadzić ilość polifosforanów sięgającą 25% masy komórkowej, ale tylko w odpowiednich warunkach procesu, przy dostarczeniu łatwo przyswajalnego źródła węgla. Maksymalna zdolność magazynowania fosforu wynosi, około 32% masy komórkowej [13]. W warunkach technicznych biologicznego oczyszczania ścieków osiąga się jednak kumulację fosforu na poziomie od 1,5÷2% do 8÷9% suchej masy [5, 14].

Organizmy aktywnie uczestniczące w gromadzeniu fosforu w komórkach nazywa się ogólnie organizmami akumulującymi polifosforany (PAOs – ang.: *Polyphosphate-Accumulating Organisms*). Za biologiczne usuwanie fosforu są odpowiedzialne różnorodne grupy organizmów, choć główne znaczenie mają bakterie. Populacja bakterii występująca w procesach biologicznego oczyszczania zależy od składu ścieków i podlega ciągłym zmianom.

Trudno jest obecnie jednoznacznie stwierdzić, które czynniki sprzyjają rozwojowi organizmów PAOs. Mechanizmy wpływające na postać ich struktury mikrobiologicznej są dziś słabo poznane.

Oprócz powszechnie znanego *Acinetobacter,* jako organizmy efektywnie uczestniczące w biologicznym usuwaniu fosforu wymienia się przede wszystkim: *Microlunatus phosphovorus*, *Lampropedia spp.*, członków grupy *Rhodocyclus* oraz wyizolowane szczepy *Acinetobacter johnsoni* [1]. W jednym z prowadzonych badań wyizolowano z osadu czynnego 156 szczepów *Acinetobacter,* z których zdolność kumulacji fosforanów w środowiskach ubogich w fosfor miało 80 szczepów, a 61 było aktywnych tylko w przypadku wysokiego stężenia fosforu, pozostałe nie kumulowały polifosforanów [9].

Identyfikacja organizmów uczestniczących w procesach biologicznego usuwania fosforu jest trudna, a często możliwa wyłącznie z wykorzystaniem metod molekularnych.

2 | Reakcje chemiczne biologicznego usuwania fosforu

Znajomość procesu pobierania przyswajalnych związków węgla przez organizmy i akumulacji fosforanów pozwala zapisać reakcje chemiczne, zachodzące w zmieniających się warunkach prowadzenia procesu. W sposób uproszczony można je przedstawić następująco [15] (kolorami oznaczono: polifosforany, zgromadzone substancje organiczne):

— rozkład polifosforanów w warunkach beztlenowych:

$$2\,C_2H_4O_2 + (HPO_3) + H_2O \longrightarrow (C_2H_4O_2)_2 + PO_4^{3-} + 3\,H^+$$

— akumulacja polifosforanów w warunkach tlenowych:

$$C_2H_4O_2 + 0{,}16\,NH_4^+ + 1{,}2\,O_2 + 0{,}2\,PO_4^{3-} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 0{,}16\,C_5H_7NO_2 + 1{,}2\,CO_2 + 0{,}2\,(HPO_3) + 0{,}44\,OH^- +$$
$$+ 1{,}44\,H_2O$$

— akumulacja polifosforanów w warunkach niedotlenionych (anoksycznych):

$$C_2H_4O_2 + 0{,}16\,NH_4^+ + 0{,}2\,PO_4^{3-} + 0{,}96\,NO_3^- \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 0{,}16\,C_5H_4NO_2 + 1{,}2\,CO_2 + 0{,}2\,(HPO_3) + 1{,}4\,OH^- +$$
$$+ 0{,}48\,N_2 + 0{,}96\,H_2O$$

Procesy biochemiczne zachodzą w żywych organizmach z udziałem enzymów, które są katalizatorami stymulującymi przemiany. Ze względu na wykorzystanie przez organizmy w reakcjach biochemicznych lotnych kwasów tłuszczowych zawartych w ściekach lub zmagazynowanych przez komórki w postaci PHA, związkiem organicznym w powyższych reakcjach jest sumaryczna postać kwasu octowego ($C_2H_4O_2$).

3 Źródła węgla i wskaźniki ChZT/$P_{og.}$, BZT_5/$P_{og.}$ i ChZT/BZT_5

Efektywne biologiczne usuwanie fosforu (EPBR) zależy od zawartości w ściekach rozkładalnych biologicznie związków organicznych, chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT), biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT_5) i zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO). Za podstawowy wskaźnik udziału węgla organicznego w ściekach przyjmuje się wartość ChZT oznaczanego metodą dwuchromianową. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu składa się z różnych frakcji. Frakcje nierozkładalne nie odgrywają żadnej roli w procesie biologicznego oczyszczania ścieków, znaczenie mają wyłącznie frakcje ulegające biodegradacji, które stanowią zazwyczaj około 90% całkowitej wartości ChZT w ściekach bytowo-gospodarczych. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu można również podzielić na frakcje cząstkowe, składające się z cząstek opadających, koloidalnych oraz rozpuszczonych. We frakcji rozpuszczonej występują lotne kwasy tłuszczowe o krótkim łańcuchu, np. kwas octowy, kwas propionowy, kwas masłowy, kwas walerianowy. Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu określa ilość tlenu potrzebną organizmom do rozkładu związków organicznych na drodze biochemicznej. Wartość BZT_5 zależy od temperatury, aktywności drobnoustrojów, pH lub zawartych w ściekach mineralnych substancji biogennych.

Organizmy uczestniczące w biologicznym usuwaniu fosforu pobierają ze ścieków substraty, takie jak kwas octowy lub propionowy. Natomiast bardziej złożone związki są najpierw hydrolizowane, czyli rozkładane do związków prostych, które mogą być wówczas efektywnie wykorzystywane w procesach biologicznego oczyszczania ścieków. Związki organiczne zawarte w ściekach charakteryzują się różną podatnością na hydrolizę. Głównym źródłem węgla w procesie biologicznego usuwania fosforu mogą być: ścieki dopływające do reaktora biologicznego; zewnętrzne źródło węgla, na przykład dodawany do ścieków kwas octowy, etanol, metanol lub glukoza; ciecz osadowa zawierająca duże ilości lotnych kwasów tłuszczowych powstałych w wyniku fermentacji osadu wstępnego.

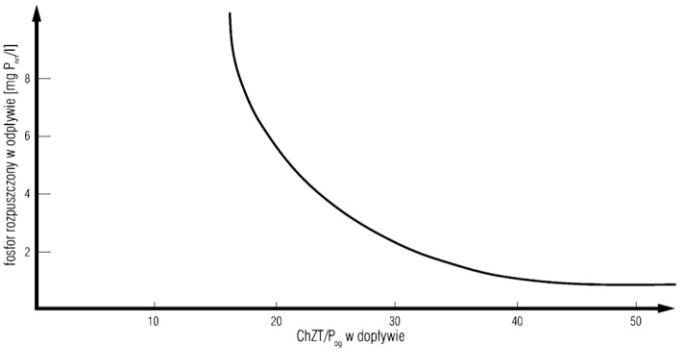
W trakcie transportu ścieków siecią kanalizacyjną obserwujemy proces ich przemiany jakościowej wywołanej czasem retencji, wzrostem biomasy lub rozpuszczaniem się cząstek organicznych. Zhydrolizowanie związków organicznych zależy w znacznym stopniu od stężenia tlenu rozpuszczonego w ściekach. W sprzyjających warunkach obserwuje się stosunkowo duży spadek wartości BZT_5, który świadczy o możliwości wystąpienia w kanalizacji procesów samooczyszczania. Środowisko ubogie w tlen (na przykład kolektory ciśnieniowe) sprzyja procesom beztlenowym, w których bakterie metabolizują związki organiczne, produkując siarkowodór, działający korozyjnie na urządzenia kanalizacyjne. Siarkowodór jest gazem toksycznym i niekorzystnie wpływa na procesy biologicznego oczyszczania ścieków [1].

W kanałach o całkowitym wypełnieniu ściekami występują warunki sprzyjające kwaśnej fermentacji i powstaniu lotnych kwasów tłuszczowych, a proces jest prowadzony przez osiadłą w kanałach biomasę. Korzystny wpływ na efektywność powstawania LKT mają wysokie ładunki zanieczyszczeń organicznych w ściekach, podwyższona temperatura i obecność związków łatwo rozkładalnych, takich jak na przykład ścieki z browaru lub mleczarni.

Chociaż badania [16] określiły minimalną wartość ChZT niezbędnego do biologicznego usuwania grama fosforu [w m^3 ścieków] na poziomie 25 g O_2/m^3, to w celu osiągnięcia wysokiej efektywności biologicznego usuwania fosforu należy zapewnić znacznie wyższe jego wartości.

Podstawowym wyznacznikiem stosowanym do określania EPRB jest wskaźnik ChZT/P_{og}, czyli stosunek zawartości ChZT i stężenia fosforu ogólnego w dopływie do reaktora. Niska zawartość ChZT, szczególnie jego łatwo rozkładalnych frakcji, stanowi czynnik ograniczający proces usuwania fosforu przez organizmy PAOs, co powoduje niepełną defosfatację biologiczną. Nadmiar ChZT może jednak wpłynąć na podwyższony wzrost bakterii tlenowych, wówczas organizmy PAOs przestaną dominować w osadzie (zawartość fosforu w osadzie będzie niska, w zakresie 4÷6%) [5]. Gdy wskaźnik ChZT/P_{og} jest wysoki ze względu na niskie stężenie fosforu ogólnego w dopływie do reaktora, wówczas stężenie ortofosforanów w odpływie może być bardzo niskie (poniżej 0,5 mg P_{og}/l), ale pod warunkiem, że nie wystąpi wtórne uwalnianie ortofosforanów w strefie tlenowej lub w osadniku wtórnym [1]. Wysokie stężenie fosforu w osadzie może podwyższać stężenie fosforu w odpływie. Przykładowo – zawartość fosforu w osadzie czynnym na poziomie 1% suchej masy osadu, wynoszonego w postaci zawiesiny ogólnej ze ściekami oczyszczonymi z osadników wtórnych, powoduje wzrost stężenia fosforu ogólnego o 0,01 mg na 1 mg/l zawiesiny. Przy stężeniu zawiesiny 35 mg/l, stężenie fosforu ogólnego wzrośnie o 0,35 mg/l. Najkorzystniejsze warunki do efektywnego usuwania fosforu i jego gromadzenia w masie komórkowej występują, jeżeli stosunek ChZT/P_{og} > 36 mg O_2/mg P_{og}, a nawet przekracza 40 mg O_2/mg P_{og} [10] (rys. 3).

Dodatkowe źródło węgla jest niezbędne, jeżeli wartości wskaźnika ChZT/P_{og} są niższe lub gdy ChZT składa



Rys. 3 Krzywa ideowa usuwania fosforu w zależności od stosunku węgla (ChZT) do fosforu w dopływie [10]

się w znacznej części z frakcji biologicznie nierozkładalnej. W takim przypadku najlepszym rozwiązaniem ze względów ekonomicznych jest zastosowanie fermentera osadu wstępnego do produkowania LKT. Użycie układu z fermenterem zapewnia stabilność procesu, pozwalającą na uzyskanie wartości stężenia fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych poniżej 1 mg P_{og}/l [10].

Kolejnym istotnym wskaźnikiem biologicznej podatności na usuwanie fosforu jest BZT_5/P_{og}, ponieważ wzrost bakterii kumulujących fosfor jest uzależniony od ilości substancji organicznych biochemicznie szybko rozkładających się. Efektywne usuwanie fosforu ze ścieków zachodzi, gdy stosunek BZT_5/P_{og} wynosi co najmniej 20 lub 25 mg O_2/mg P_{og}. Prowadzone obserwacje sugerują jednak, że dolna granica wskaźnika BZT_5/P_{og}, występująca raczej rzadko, wynosi 12 mg O_2/mg P_{og} [17]. Badania nie ograniczają jednak górnej granicy wskaźnika, uzyskiwano doskonałe rezultaty przy stosunku BZT_5/P_{og} równym 74 mg O_2/mg P_{og} [17].

Na wartość wskaźnika $ChZT/P_{og}$ i BZT_5/P_{og} w dopływie do oczyszczalni biologicznej mają wpływ nie tylko procesy fermentacji beztlenowej zachodzące w trakcie transportu siecią kanalizacyjną. Dużą rolę odgrywają procesy zachodzące podczas mechanicznego oczyszczania ścieków, obniżające wartości ChZT i BZT_5, które mają wpływ również na stężenie fosforu [1].

Innym ważnym czynnikiem, wpływającym na biologiczną defosfatację, są dodatkowe ładunki zanieczyszczeń wprowadzane do ścieków z wodami osadowymi pochodzącymi z przeróbki osadów ściekowych (stabilizacja, dezintegracja, fermentacja, odwadnianie), które niosą często bardzo duże stężenie związków biogennych, mogących znacząco zmienić charakter ścieków [18]

Jak sugerują badania wartości stosunku rozkładalnego $ChZT/P_{og}$ powyżej 40 mg O_2/mg P_{og} i równocześnie wartości BZT_5/P_{og} niższych od 20 mg O_2/mg P_{og} świadczy o niedostatecznej ilości łatwo rozkładalnych związków organicznych w ściekach i konieczności zwiększenia strefy beztlenowej [5].

Często szuka się bezpośredniej zależności pomiędzy $ChZT/BZT_5$, która określa zawartość substancji łatwo rozkładalnych biologicznie. Stosunek $ChZT/BZT_5$ nieprzekraczający wartości 2 jest korzystny dla procesu biologicznego usuwania fosforu. W ściekach komunalnych wartość tego stosunku mieści się zazwyczaj w granicach od 1,5 do 2,5, a wyższe wartości osiąga się dla ścieków przemysłowych. Ścieki z przemysłu drzewnego osiągają wartości $ChZT/BZT_5$ od 3,33 do 6,58 [19].

4 Lotne kwasy tłuszczowe i wskaźnik LKT/P_{og}. w ściekach

W wyniku fermentacji ścieków dopływających siecią kanalizacyjną do oczyszczalni powstają proste, krótkołańcuchowe lotne kwasy tłuszczowe. Zintensyfikowanie procesu uwalniania fosforu w strefie beztlenowej, połączone z magazynowaniem energii w postaci PHA przez organizmy PAOs, zależy od ilości dostępnych LKT. Wysokie stężenie LKT prowadzi do szybszego wzrostu PAOs i wzmożonego usuwania fosforu. Niewykorzystanie LKT w strefie beztlenowej i wysokie jego stężenie w strefach niedotlenionej i tlenowej obniża efektywność pobierania fosforu ze ścieków do wartości nawet bliskich zeru. Badania potwierdzają że usuwanie fosforu w strefie tlenowej zachodzi dopiero po wykorzystaniu całego LKT [5]. Zalecany stosunek LKT/P_{og} w dopływie do strefy beztlenowej wynosi, według Barnarda, w granicach 5÷6 do nawet 10 [5, 19]. Według innych wniosków, 8 mg łatwo rozkładalnego ChZT jest zużywane na usunięcie 1 mg fosforu ze ścieków (przyjęto, że 1 mg łatwo rozkładalnego ChZT odpowiada w przybliżeniu 1 mg kwasu octowego) [20]. Około 6÷9 mg LKT w przeliczeniu na kwas octowy jest zużywanych do pobierania 1 mg fosforu [21]. Zastosowanie fermentacji osadu wstępnego, o której wspomniano wcześniej, wpływa na uniezależnienie procesów biologicznego usuwania fosforu od zmiennych ładunków łatwo rozkładalnego węgla w dopływie do oczyszczalni i zmian temperatury ścieków. Dodanie cieczy osadowej z fermentera osadu wstępnego może zwiększyć uwalnianie fosforu z osadu czynnego w warunkach beztlenowych nawet do 50% jego zawartości w suchej masie osadu [22]. Fermentacja osadu wstępnego może wyeliminować potrzebę chemicznego wspomagania procesu EPRB. Duża ilość dostępnych krótkołańcuchowych lotnych kwasów tłuszczowych sprzyja ich szybkiemu asymilowaniu i strefa beztlenowa może być zmniejszona nawet do 5% całkowitej objętości reaktora wielofazowego [5]. Wysokie stężenie LKT w strefie beztlenowej reaktora poprawia własności sedymentacyjne osadu, ponieważ organizmy PAOs łatwiej ulegają flokulacji, a kłaczki osadu czynnego są tym cięższe, im wyższy jest procent usuwanego fosforu.

Stężenie lotnych kwasów tłuszczowych wyprodukowanych w trakcie fermentacji waha się od 300 do 500 mg/l [23]. Fermentacja osadu wstępnego, czyli przejście związków organicznych w wyniku hydrolizy i fermentacji kwaśnej do kwasu octowego lub innych LKT, zachodzi przy względnie niskim potencjale redox rzędu od (-)30 do (-)200 mV [10, 24]. Czynnikami utrudniającymi procesy produkcji LKT są: możliwość wystąpienia fermentacji metanowej, przekształcającej LKT do postaci metanu i dwutlenku węgla (można ten proces ograniczyć utrzymując niski wiek osadu) oraz nieprzyjemny zapach i korozja wywoływana obecnością siarczków. Zapobieganie rozwojowi bakterii siarkowych jest możliwe przez utrzymywanie niskiego wieku osadu i równoczesne ograniczenie powstawania na powierzchni zbiornika fermentacyjnego kożucha, w którym znajdują się oleje i tłuszcze.

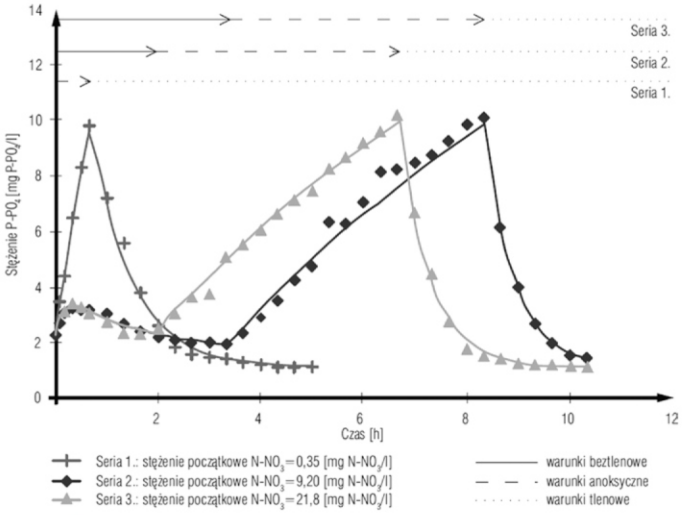
Głównymi wadami wykorzystania LKT produkowanego w wyniku fermentacji kwaśnej osadu wstępnego są: wzrost obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń, wzrost stężenia fosforu ogólnego w cieczy osadowej z procesu fermentacji osadu nadmiernego, możliwość przedostania się ewentualnego nadmiaru LKT przekraczającego zapotrzebowanie do strefy tlenowej, stymulującego rozwój bakterii nitkowatych. Innym problemem są koszty wynikające z konieczności budowy osobnego

zbiornika fermentacyjnego, ale eksploatacja takiego układu jest tańsza niż dawkowanie zewnętrznego źródła węgla w postaci gotowych produktów handlowych.

5 | Azotany, azotyny, ChZT/$N_{og.}$ i $BZT_5/N_{og.}$

Biologiczne usuwanie fosforu ze ścieków jest powiązane z usuwaniem azotu (rys. 4). Występowanie azotanów pochodzących głównie z recyrkulacji zewnętrznej osadu (z osadników wtórnych do komory defosfatacji reaktora biologicznego) w układach ze zintegrowanym usuwaniem azotu i fosforu obniża efektywność procesu biologicznej defosfatacji w strefie beztlenowej. Lotne kwasy tłuszczowe dostępne w tej strefie są zużywane przez bakterie denitryfikacyjne, które przekształcają azotany w N_2, N_2O i NO. Uwalnianie fosforanów następuje dopiero po zakończeniu denitryfikacji, a wzrost ich stężenia w ściekach zależy przede wszystkim od ilości LKT, jaka pozostała po procesie denitryfikacji [1]. W prowadzonych badaniach stwierdzono jednak, że niskie stężenie azotynów nie jest szkodliwe dla pobierania fosforanów w strefie niedotlenionej i może służyć jako akceptor elektronowy w tym procesie [25]. Wysokie stężenie azotynów całkowicie hamuje pobieranie fosforanów w warunkach niedotlenionych i silnie wstrzymuje pobieranie w warunkach tlenowych. Efekt hamujący azotynów może trwać przynajmniej kilkanaście godzin od momentu ich pojawienia się w strefie niedotlenionej [26]. Ograniczenie ilości dostępnych octanów w ściekach i wysoki stopień nitryfikacji powoduje w strefie beztlenowej wtórne uwalnianie fosforu z osadów.

Stwierdzono również, że przy pewnej zawartości azotanów w dopływie do osadników wtórnych następowało lepsze usuwanie fosforu niż przy ich braku. Zjawisko to uzasadniano hamowaniem przez azotany procesu uwalniania fosforu z osadu [27].



Rys. 4 | **Zmiany stężenia ortofosforanów w wodzie osadowej w warunkach beztlenowych (1), anoksycznych (2) i tlenowych (3) w przypadku różnych początkowych stężeń azotanów [9]**

Wpływ na EPBP mają również zależności pomiędzy wartościami BZT_5, ChZT a stężeniem azotu ogólnego w dopływie do oczyszczalni biologicznej. Wysoka wartość wskaźnika BZT_5/N_{og} jest korzystna dla denitryfikacji azotanów w razie ich pojawienia się w strefie beztlenowej. Najlepsze efekty otrzymuje się, gdy stosunek BZT_5/N_{og} osiąga wartości od 3 do 5 mg O_2/mg N_{og} [6, 30, 28]. Natomiast wskaźnik ChZT/N_{og} powinien być wyższy od 10 mg O_2/mg N_{og} i przy wartościach niższych od 9 mg O_2/mg N_{og} konieczne staje się wykorzystanie zewnętrznego źródła węgla [29]. W jednym z prowadzonych badań stwierdzo zwiększenie efektu usuwania fosforu z 61,6% do 93,5% przy wzroście wskaźnika ChZT/N_{og} od 9,3 do 16,1 mg O_2/mg N_{og} [9].

6 | Temperatura

Technologia biologicznego usuwania fosforu ze ścieków jest wykorzystywana zarówno w ciepłym, jak i zimnym klimacie i jest stosunkowo mało wrażliwa na wahania temperatury. Zazwyczaj jednak stosuje się systemy do zintegrowanego biologicznego usuwania zarówno fosforu, jak i azotu, projektując technologię z uwzględnieniem wpływu niższych temperatur na proces nitryfikacji i denitryfikacji. Optymalną temperaturą do usuwania fosforu ze ścieków, według ocen niemieckich, jest temperatura 20÷27°C, a według doświadczeń krajowych 16÷20°C [30]. Na podstawie badań w eksploatowanych oczyszczalniach stwierdzono, że tam, gdzie wykorzystuje się osad wstępny do generowania lotnych kwasów tłuszczowych, niskie temperatury mają niewielki wpływ na defosfatację [19].

W badaniach własnych autora, prowadzonych w oczyszczalni ścieków w Śremie, obserwowano znacznie większe zróżnicowanie w stężeniu fosforu w ściekach odprowadzanych do odbiornika w temperaturze ścieków poniżej 15°C. Wzrost tej temperatury stabilizował uzyskiwane wyniki i efektywność usuwania fosforu ze ścieków [1]. Inne przeprowadzone badania doprowadziły do wniosku, że maksymalny stopień usuwania fosforu przez bakterie *Acinetobacter Iwoffi* występuje w temperaturze 20÷24°C, która jest optymalna dla wzrostu tych organizmów [31]. Jednak wartości temperatury poniżej 10°C i powyżej 37°C znacznie obniżały proces pobierania fosforu ze ścieków.

Badania wpływu temperatury na wybrane gatunki PAOs pokazują również odwrotne zależności w stosunku do przedstawionych. Z pozoru sprzeczne wyniki badań mogą być spowodowane istnieniem wielu gatunków PAOs – jedne z nich mogą być organizmami psychrofilnymi, inne mezofilnymi lub nawet termofilnymi. Grupa i rodzaj dominujących PAOs zależą od kultury początkowej i istniejących warunków eksploatacyjnych w oczyszczalniach ścieków.

Różnice te mogą wynikać również z różnego rodzaju i proporcji substratów dopływających do części biologicznej oczyszczalni ścieków. Przy niższych temperaturach wolniej zachodzą procesy fermentacji i nitryfikacji. Również ilości tlenu rozpuszczonego i azotanów dostarczanych do komory beztlenowej podczas recyrkulacji zewnętrznej mogą być wyższe, co może mieć znaczący, niekorzystny wpływ na biologiczne usuwanie fosforu.

Wzrost efektywności usuwania fosforu ze ścieków wraz ze wzrostem temperatury można tłumaczyć również zwiększeniem szybkości reakcji katalizowanych przez enzymy, co wynika z prawa Arrheniusa.

7 | Odczyn pH

Większość organizmów do prawidłowego przebiegu procesów metabolicznych wymaga środowiska o odczynie pH w zakresie od 6 do 8 [30]. Biologiczne usuwanie fosforu przebiega efektywnie dla pH powyżej 6,5 [28]. Warunki optymalne występują w przedziale pH od 6,6 do 7,5 [5, 31]. Jedną z przyczyn obniżenia pH w oczyszczalni z pełną nitryfikacją może być zasilanie ściekami o niskiej zasadowości lub dużej zawartości LKT. Wartości pH poniżej 5,5 powodują zanikanie większości beztlenowych i tlenowych heterotroficznych bakterii Gram dodatnich [32].

Wyniki badań opisane w literaturze pokazują, że kultury organizmów otrzymane z aktywowanych ścieków z pięciu różnych oczyszczalni stosujących EPBR podwyższyły pobieranie ortofosforanów do wartości pomiędzy 50% a 143%, gdy pH obniżono z 7,5 do 5,5 [33]. Spośród 100 wyodrębnionych i indywidualnie ocenianych jednostek mikrobiologicznych ze ścieków, 34 wykazały zdolność do EPBR, gdy pH procesu wynosiło pomiędzy 5 a 6,5 [33]. Z kolei inni opisują, że w reaktorze, wykazującym słabą EPBR, poprawę pobierania ortofosforanów zaobserwowali po wzroście pH w warunkach beztlenowych [34, 35]. W efekcie zwiększyło się uwalnianie ortofosforanów w warunkach beztlenowych poprzez prawdopodobnie wybiórcze działanie pH na bakterie niezdolne do usuwania fosforanów.

Niskie pH ścieków powoduje w strefie beztlenowej reaktora biologicznego mniejsze uwalnianie fosforu. Główną przyczyną tego procesu jest mniejsza ilość energii niezbędna w takim wypadku do pobrania octanów, co w konsekwencji powoduje obniżoną efektywność poboru w strefie niedotlenionej i tlenowej.

Przy wyższych wartościach pH może wystąpić, obok procesów biologicznego usuwania fosforu, również chemiczne współstrącanie. Wówczas efekt pobierania fosforu przez organizmy PAOs zmniejsza się, prowadząc do zwolnienia ich wzrostu.

8 | Wiek osadu

Usunięcie fosforanów zgromadzonych w komórkach PAOs może nastąpić tylko przez usuwanie osadu nadmiernego z układu biologicznego oczyszczalni ścieków. W przeciwnym wypadku nadmierny przyrost osadu czynnego spowoduje obniżenie obciążenia osadu łatwo rozkładalnymi związkami organicznymi, wpływając w konsekwencji na EPBP. Minimalny wiek osadu czynnego zależy przede wszystkim od kinetyki procesu, a w szczególności od: maksymalnej zawartości PHA w komórkach, czasu niezbędnego do kumulacji przez komórki lotnych kwasów tłuszczowych w postaci PHA w warunkach beztlenowych, temperatury i czasu niezbędnego do wykorzystania zgromadzonych PHA w warunkach anoksycznych i tlenowych. Obniżenie czasu przetrzymania ścieków w fazie beztlenowej z dwóch godzin do jednej, według badań przeprowadzonych w oczyszczalni Kelowna w Kolumbii Brytyjskiej, poprawiało jakość biologicznego usuwania fosforu [36]. Dłuższy czas przetrzymania w strefie beztlenowej powodował zwiększenie uwalniania ortofosforanów, które miało charakter uwalniania wtórnego, powodując równocześnie obniżenie jego pobierania w warunkach tlenowych. Czas zatrzymania w strefie beztlenowej w zależności od zastosowanego systemu EPBR powinien wynosić od 0,5 do 2 h, chociaż może sięgać nawet 4 h [5, 28]. Wielkość tej strefy, według własnych doświadczeń autora, powinna być korygowana w trakcie rozruchu układu biologicznego (takiej możliwości nie uwzględniają jednak rozwiązania projektowanych reaktorów biologicznych). W przeciwnym razie fakultatywne organizmy niezwiązane z EPBR będą skutecznie współzawodniczyły z PAOs. Ponadto PAOs przed długim okresem tlenowym nie będą potrzebowały mechanizmu akumulującego polifosforany aby przetrwać krótki okres beztlenowy. W tym przypadku, nawet jeśli podczas krótkiej początkowej fazy beztlenowej obserwuje się usuwanie łatwo rozkładalnego węgla, dalsza akumulacja fosforanów podczas fazy tlenowej będzie obniżona.

Badania potwierdzają, że podwyższanie wieku osadu powoduje zwiększanie udziału procentowego fosforu w osadzie, które jest zależne od ilości LKT w ściekach dopływających [37]. Biorąc pod uwagę techniczne możliwości kumulacji fosforu na poziomie 6%, wiek osadu jest ograniczony do 20 dni. Procentowa zawartość fosforu wzrasta również dlatego, że równocześnie z wiekiem osadu zmniejsza się w nim ilość frakcji PAOs [5]. Na podstawie obserwacji w oczyszczalni Great Billing, działającej w oparciu o system technologiczny UCT, stwierdzono że minimalny wiek osadu dla oczyszczalni z biologicznym usuwaniem zarówno fosforu, jak i azotu jest ograniczony wiekiem osadu, dla którego proces nitryfikacji zachodzi prawidłowo [5]. Sama nitryfikacja jest zależna od temperatury, co pozwoliło określić dla tej oczyszczalni wiek osadu dla okresu letniego w granicach 10÷12 dni, a dla okresu zimowego 16÷18 dni. Inne analizy podają dla systemu UCT i Bardenpho optymalny wiek w granicach 10÷30 dni, dla układów A/O od 2 do 6 dni, dla układu A_2/O w zakresie 4÷8 dni. Działanie systemów biologicznego usuwania fosforu, jak pokazują obserwacje, jest prawie niezależne od wieku osadu w zakresie od 2 do 40 dni [5], według innych badań – w zakresie od 3 do 60 dni [36]. Przedstawiono również hipotezę, że dłuższy średni czas przetrzymania fosforu w komórce może wpłynąć na powstanie pewnych form krystalizacji [36].

9 | Podsumowanie

Fosfor stanowi niezbędny element funkcjonowania żywych organizmów. Z drugiej strony, jest podstawowym związkiem biogennym, którego obecność w śro-

dowisku wodnym powoduje eutrofizację. W celu zachowania właściwego stanu środowiska usuwanie fosforu z wysoką efektywnością ze ścieków w oczyszczalniach komunalnych jest jednym z podstawowych wymagań ustawowych. Proces biologicznego usuwania fosforu z wykorzystaniem osadu czynnego jest ograniczony możliwościami przyrostu osadu czynnego i jego kumulacją w masie komórkowej usuwanej z układu w postaci osadu nadmiernego. Istnieje bardzo wiele czynników, które pośrednio i bezpośrednio wpływają na EPBP, trudno przy dzisiejszym stanie wiedzy jednoznacznie zdefiniować i określić wszystkie mechanizmy rządzące tym procesem. Większość oczyszczalni ścieków eksploatowanych w naszym kraju jest przygotowana do usuwania równocześnie związków węgla, fosforu i azotu. W związku z tym, eksploatator oczyszczalni jest zmuszony do szukania kompromisu w celu uzyskania zakładanych efektów i zapewnienia optymalnych warunków wszystkim organizmom uczestniczącym w procesach biologicznego oczyszczania ścieków, w tym również usuwającym fosfor.

10 | Literatura

[1] Klaczyński E., *Komunalne oczyszczalnie ścieków. Podstawy projektowania i eksploatacji*, Envirotech, Poznań 2016.

[2] Pell M., *Microbiology and nitrogen transformations in sand-filter systems for treatment of household septic-tank effluents.* Raport 48, Swedish University of Agricultural Sciences Department of Microbiology, Uppsala 1991.

[3] Klaczyński E., *Eksploatacja sieci kanalizacyjnych na terenach wiejskich w gminie Śrem,* w: *Eksploatacja systemów wodociągowo-kanalizacyjnych. Doświadczenia krajowe i zagraniczne,* III Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, PZITS Oddział w Gdańsku i Koło Zakładowe PZiTS przy Saur Neptun Gdańsk S.A., Gdańsk 3-4.06.2004, s. 85-96.

[4] Bever J., Stein A., Teichmann H., *Zaawansowane metody oczyszczania ścieków,* Projprzem-Eko, Bydgoszcz 1997.

[5] Barnard L J., *Projektowanie oczyszczalni z osadem czynnym usuwających związki biogenne,* w: *Filozofia projektowania a eksploatacja oczyszczalni ścieków,* w: Materiały seminarium szkoleniowego, LEM Projekt s.c., Kraków 28-29.06.2000, s. 13-59.

[6] Błażejewski R., *Kanalizacja wsi,* PZITS Oddział Wielkopolski w Poznaniu, Poznań 2003.

[7] Kalckar H.M., *50 years of biological research-from oxidative phosphorylation to energy requiring transport regulation,* „Annual Review of Biochemistry" 1991, s. 60.1-60.37.

[8] Sudiana I.M., Mino T., Satoh H., Nakamura K., Matsuo T., *Metabolism of enhanced biological phosphorus removal and non-enhanced biological phosphorus removal sludge with acetate and glucose as carbon source,*„Water Science and Technology" 1999, 39, s. 29-35.

[9] Klimiuk E., *Kinetyka przemian związków azotu i fosforu w osadzie czynnym w warunkach beztlenowo-tlenowych,* rozprawa habilitacyjna, Wydawnictwo Akademii Rolniczo-Technicznej, Olsztyn 1998.

[10] Oleszkiewicz J.A., Barnard L.J., *Fermentacja kwaśna osadu wstępnego dla intensyfikacji biologicznego usuwania fosforu i azotu,* w: *Usuwanie związków biogennych ze ścieków,* w: Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej, Kraków 16-18.06.1997, s. 11.1.-11.21.

[11] Christensson M., Blackall L.L., Welander T., *Metabolic transformations and characterization of the sludge community in an enhanced biological phosphorus removal system,* „Applied Microbiology and Biotechnology"1998, 49, s. 226-234.

[12] Schuler A.J., Jenkins D., Ronen P., *Microbial storage products, biomass density, and settling properties of enhanced biological phosphorus removal activated sludge,* „Water Science and Technology" 2001,43, s. 173-180.

[13] Wentzel M.C., Loewenthal R.E., Ekama G.A., Marais G.V.R., *Enhanced polyphosphate organism cultures in activated sludge system,* Part 1: *Enhanced future development,* „Water South Africa" 1988, 14, s. 81-92.

[14] Barnard L.J., *Osadniki wtórne w biologicznym usuwaniu związków biogennych,* w: *Filozofia projektowania a eksploatacja oczyszczalni ścieków,* w: Materiały seminarium szkoleniowego, LEM PROJEKT s.c., Kraków 28-29.06.2000, s. 171-190.

[15] Henze M., Harremoes P., la Cour Jansen J., Arvin E., *Oczyszczanie ścieków. Procesy biologiczne i chemiczne,* Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach, Kielce 2000.

[16] Siebritz I.P. et al., *A parametric model for biological excess phosphorus removal,* „Water Science and Technology" 1983,15, s. 127-152.

[17] Tetreault M.J., Benedict A.H., Kaempfer C., Barth E.F., *Biological phosphorus removal: a technology evaluation,* „Journal of the Water Pollution Control Federation" 1986, 58, 8, s. 823-837.

[18] Klaczyński E., *Ładunek zanieczyszczeń w wodach osadowych powstających w procesach technologicznych oczyszczalni ścieków,* „Forum Eksploatatora" 2016, 6, s. 29-31,34.

[19] Malej J., *Oczyszczanie ścieków z zastosowaniem cyrkulacyjnych komór osadu czynnego – wybrane zagadnienia technologiczne,* PZITS Oddział Wielkopolski w Poznaniu, Poznań 1999.

[20] Llabres P., Pavan P., Battistioni P., Cecchi F., Mata-Alvarez J., *The use of organic fraction of municipal solid waste hydrolysis products for biological nutrient removal in wastewater treatment plants,* „Water Research" 1999, 33, 1, s. 214-222.

[21] Jodłowski A., *Wykorzystanie produktów fermentacji kwaśnej osadu wstępnego w biologicznym usuwaniu fosforu ze ścieków,* w: *Rozwój technologii w ochronie wód,* III Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna, PZITS Oddział w Szczecinie, Międzyzdroje-Szczecin 23-25.06.1999, s. 189-199.

[22] Skalsky & Daigger, *Wasterwater solid fermentation for volatile acid production and enhanced biological phosphorus removal,* „Water Environment Research" 1995, 67, 2, s. 230-237.

[23] Kurbiel K., Żeglin K., *Zastosowanie wstępnej fermentacji dla zintensyfikowania biologicznego usuwania związków biogennych,* w: *Postęp techniczny w dziedzinie oczyszczania ścieków,* w: Materiały XXIX Konferencji Naukowo-Technicznej, PZITS Oddział w Katowicach, Katowice 12-18.10.1995, s. 109-124.

[24] Kita T., Kita M., *Pomiar potencjału redoks, czy warto go stosować?,* „Forum Eksploatatora" 2001, 1, s. 13-14.

[25] Lee D.S., Jeon C.O., Park J.M., *Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in a sequencing batch reactor using single sludge system,*„Water Research" 2001, 35, s. 3968-3976.

[26] Meinhold J., Arnold E., Isaacs S., *Effect of nitrite on anoxic phosphate uptake in biological phosphorus removal activated sludge,* „Water Research" 1999, 33, s. 1871-1883.

[27] Klaczyński E., Komorowska M., Majcherek H., *Rola sedymentacji wtórnej w procesie biologicznego oczyszczania ścieków,* „Gaz, Woda i Technika Sanitarna" 2003, 7/8, s. 260-263.

[28] Bernacka J., Kurbiel J., Królikowski W., *Usuwanie substancji biogennych metodą biologiczną,* w: *Wytyczne technologiczne projektowania procesów usuwania ze ścieków substancji biogennych metodą biologiczną. Podstawy i zasady procesów,* Biuro Projektów Gospodarki Wodno-Ściekowej PROSAN, Warszawa 1990.

[29] Barnard L.J., *Zintegrowane usuwanie azotu i fosforu,* w: *Usuwanie związków biogennych ze ścieków,* w: Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej, Kraków 16-18.06.1997, s. 5.1-5.18.

[30] Kosarewicz O., Firlus I., Uniejewska G., *Ocena porównawcza metod usuwania fosforu ze ścieków miejskich,* w: *Postąp techniczny w dziedzinie oczyszczania ścieków,* w: Materiały XXIX Konferencji Naukowo-Technicznej, PZITS Oddział w Katowicach, Katowice 12-18.10.1995, s. 141-155.

[31] Gruszecka K., Jaroszyński T., Dymaczewski Z., *Wpływ fermentacji osadu wstępnego na efektywność biologicznego usuwania fosforu na podstawie wstępnych badań w oczyszczalni pilotowej w Poznaniu,* w: *Rozwój technologii w ochronie wód,* HI Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna, PZITS Oddział w Szczecinie, Międzyzdroje, Szczecin 23-25.06.1999, s. 211-224.

[32] Łomotowski J., Szpindor A., *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków,* Arkady, Warszawa 1999.

[33] McGrath J.W., Cleary S., Mullan A., Quinn J.P., *Acid – stimulated phosphate uptake by activated sludge microorganisms under aerobic laboratory conditions,* „Water Research" 2001, 35, s. 4317-4322.

[34] Bond P., Hugenholtz P., Keller J., Blackall L., *Bacterial community structures of phosphate-removing and non-phosphate removing activated sludge from sequencing batch reactor,* „Applied Environmental Microbiology" 1995, 61, s. 1910-1916.

[35] Bond P.L., Erhart R., Wagner M., Keller J., Blackall L.L., *Identification of some of the major groups of bacteria in efficient and nonefficient biological phosphorus removal activated sludge systems,* „Applied Environmental Microbiology" 1999, 65, s. 4077-4084.

[36] Barnard L.J., *Biologiczne usuwanie fosforu,* w: *Usuwanie związków biogennych ze ścieków,* w: Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej, Kraków 16-18.06.1997, s. 4.1-4.18.

[37] Strickland J., *Projektowanie i stosowanie metod biologicznych i chemicznych do usuwania fosforu ze ścieków,* w: *Usuwanie związków biogennych ze ścieków,* w: Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej, Kraków 16-18.06.1997, s. 17.1-17.20.