



**GDAŃSK UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY**



Faculty of Civil and Environmental Engineering

The author of the PhD dissertation: Dominika Derwis
Scientific discipline: Environmental Engineering, Mining and Energy

DOCTORAL DISSERTATION

Title of PhD dissertation: The impact of sulfur transformations on nitrogen removal processes in systems with granular sludge

Title of PhD dissertation (in Polish): Wpływ przemian siarki na procesy usuwania azotu w układach z osadem granulowanym



Summary

The aim of the doctoral dissertation was to optimize the integration of nitrogen (N), sulfur (S), and carbon (C) cycles in wastewater treatment systems with granular sludge, with particular emphasis on the impact of sulfate (SO_4^{2-}) supplementation. This work focused on studying how increasing SO_4^{2-} concentrations affect the efficiency of N and S removal, especially in the context of processes such as ammonium (NH_4^+) oxidation with SO_4^{2-} reduction (SRAO), sulfur-dependent autotrophic denitrification (SDAD), and anammox. A key goal was also to understand how the presence or absence of compounds like organic carbon (COD) and nitrites (NO_2^-) affects the functioning of these integrated cycles, ultimately aiming to improve the efficiency and sustainability of wastewater treatment processes.

The first stage of the research focused on a detailed literature review concerning the integration of S cycles with N removal processes, with an emphasis on the sustainable development of wastewater treatment technologies. This review highlighted that S -dependent processes, such as SRAO and SDAD, can be efficient alternatives to traditional N removal methods that require external C sources. S compounds serve as electron donors, enabling effective N removal in C -limited conditions while reducing greenhouse gas emissions. The identified processes can also contribute to reducing the operational costs of wastewater treatment plants.

Experiments comparing the anammox and SRAO processes showed that increasing SO_4^{2-} concentration (up to 952 mg S/L) in the SBR reactor led to a 2.1-fold increase in NH_4^+ removal rate and a 15-fold increase in SO_4^{2-} reduction rate compared to the control reactor. The combination of S-driven processes with anammox in single-stage systems introduced a completely new quality to wastewater treatment, with *Nitrosomonas* and *Thauera* playing key roles in N and S metabolism, respectively. These results demonstrated that the cooperation of N and S cycles can significantly improve pollutant removal efficiency, opening new possibilities for more sustainable wastewater treatment.

In the next stage, a 200-day experiment with a combined anammox/mixotrophic denitrification process showed that SO_4^{2-} supplementation significantly improved NH_4^+



oxidation efficiency (with a 10% higher NH_4^+ utilization rate (AUR) in SBR2 compared to SBR1). Total nitrogen (TN) removal efficiency ranged from 62% to 99%, with the SO_4^{2-} -enriched reactor consistently outperforming the control. These results clearly show that the simultaneous application of S-driven processes and anammox, combined with alternating autotrophic and heterotrophic conditions, introduces a new perspective for sustainable wastewater treatment.

The final stage of the research analyzed partial denitrification/anammox (PD/anammox) processes under both autotrophic (N-S cycle) and mixotrophic (N-S-C cycle) conditions. The results showed that increasing SO_4^{2-} concentration significantly improved AUR, with NH_4^+ and TN removal reaching a maximum of 57% in SBR1 and almost 100% in SBR2, where organic compounds were also introduced. Even in the absence of NO_2^- , SO_4^{2-} -dependent systems were able to support N removal. These findings demonstrate that the interaction of N, S, and C cycles can significantly enhance wastewater treatment efficiency under varying operational conditions.

The innovative aspect of this work lies in the combination of S-driven processes, such as SRAO and SDAD, with traditional N removal pathways in single-stage granular sludge systems. Unlike previous studies that examined N and S cycles separately, this dissertation comprehensively investigates their interaction under varying SO_4^{2-} , COD, and NO_2^- concentrations. The simultaneous use of autotrophic and heterotrophic operational conditions was also innovative, opening new perspectives for more sustainable wastewater treatment technologies. Additionally, the advanced stoichiometric models introduced in this work offer new opportunities for optimizing reactor configurations. These results are particularly relevant for SO_4^{2-} -rich systems, increasingly common in industrial applications.

The conclusions of the research indicate that the integration of N, S, and C cycles can significantly improve the efficiency of wastewater treatment, especially in conditions of variable organic matter and SO_4^{2-} content. These findings are particularly important for the treatment of low- C wastewater, as S -dependent processes can effectively compensate for the lack of organic electron donors.



Streszczenie

Celem rozprawy doktorskiej było zoptymalizowanie integracji cykli azotu (N), siarki (S) i węgla (C) w systemach oczyszczania ścieków z osadem granulowanym, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu suplementacji siarczanami (SO_4^{2-}). Praca ta koncentrowała się na badaniu, jak wzrastające stężenia SO_4^{2-} wpływają na efektywność usuwania N i S, szczególnie w kontekście procesów takich jak utlenianie amonu (NH_4^+) przy redukcji SO_4^{2-} (SRAO), autotroficzna denitryfikacja zależna od siarki (SDAD) oraz anammox. Kluczowym celem było także zrozumienie, jak obecność lub brak związków takich jak węgiel organiczny (COD) i azotyny (NO_2^-) wpływają na funkcjonowanie tych zintegrowanych cykli, co miało prowadzić do zwiększenia wydajności i zrównoważenia procesów oczyszczania ścieków.

Pierwszy etap badań skupił się na szczegółowym przeglądzie literatury dotyczącej integracji cykli siarki z procesami usuwania azotu, z naciskiem na zrównoważony rozwój technologii oczyszczania ścieków. Przegląd ten podkreślił, że procesy zależne od siarki, takie jak SRAO i SDAD, mogą być wydajnymi alternatywami dla tradycyjnych metod usuwania azotu, które wymagają zewnętrznych źródeł węgla. Związki siarki pełnią funkcję donorów elektronów, co pozwala na skuteczne usuwanie azotu w warunkach ubogich w węgiel, jednocześnie zmniejszając emisję gazów cieplarnianych. Zidentyfikowane procesy mogą również przyczynić się do redukcji kosztów operacyjnych oczyszczalni ścieków.

Eksperymenty porównujące procesy anammox oraz SRAO wykazały, że wzrost stężenia SO_4^{2-} (do 952 mg S/L) w reaktorze SBR prowadził do 2,1-krotnie wyższej szybkości usuwania NH_4^+ oraz 15-krotnie wyższej szybkości redukcji SO_4^{2-} w porównaniu do reaktora kontrolnego. Połączenie procesów napędzanych S z anammox w systemach jednoetapowych wprowadziło zupełnie nową jakość do procesów oczyszczania ścieków, przy czym *Nitrosomonas* i *Thauera* odgrywały kluczową rolę w metabolizmie odpowiednio N i S. Wyniki te dowiodły, że współpraca cykli N i S może znacząco poprawić efektywność usuwania zanieczyszczeń, otwierając nowe możliwości w zakresie bardziej zrównoważonego oczyszczania ścieków.

W kolejnym etapie badania, które trwały 200 dni, z połączonym procesem anammox/miksotroficznej denitryfikacji wykazały, że dodatek SO_4^{2-} znacząco poprawia



wydajność utleniania NH_4^+ (o 10% wyższą szybkość wykorzystania NH_4^+ (AUR) w SBR2, w porównaniu do SBR1). Całkowita efektywność usuwania N (TN) wynosiła od 62% do 99%, a reaktor wzbogacony o SO_4^{2-} osiągał stałą przewagę w wydajności. Te wyniki jasno pokazują, że równoczesne stosowanie procesów napędzanych S oraz anammox, w połączeniu z naprzemiennymi warunkami autotroficznymi i heterotroficznymi, wprowadza nową perspektywę do zrównoważonego oczyszczania ścieków.

W ostatnim etapie badań analizowano procesy częściowej denitryfikacji/anammox (PD/anammox) zarówno w warunkach autotroficznymi (cykl N-S), jak i miksotroficznymi (cykl N-S-C). Wyniki wykazały, że wzrost stężenia SO_4^{2-} znacząco poprawia AUR, a usuwanie NH_4^+ i TN osiągnęło maksymalnie 57% w SBR1 oraz prawie 100% w SBR2, gdzie wprowadzono także związki organiczne. Nawet w warunkach braku NO_2^- systemy zależne od SO_4^{2-} były w stanie wspierać usuwanie N. Wyniki te pokazują, że interakcja cykli N, S i C może znacznie zwiększyć wydajność oczyszczania w zmiennych warunkach operacyjnych.

Nowatorski charakter tej pracy polega na połączeniu procesów zależnych od S, takich jak SRAO i SDAD, z tradycyjnymi ścieżkami usuwania N w jednoetapowych systemach z osadem granulowanym. W przeciwieństwie do wcześniejszych badań, które analizowały cykle N i S oddzielnie, rozprawa ta kompleksowo bada ich współdziałanie w zmiennych warunkach stężeń SO_4^{2-} , COD i NO_2^- . Innowacyjne było także równoczesne stosowanie autotroficznymi i heterotroficznymi warunków operacyjnych, co otwiera nową perspektywę w kontekście bardziej zrównoważonych technologii oczyszczania ścieków. Ponadto, wprowadzone w pracy zaawansowane modele stechiometryczne oferują nowe możliwości optymalizacji konfiguracji reaktorów. Wyniki te mają szczególne znaczenie dla systemów bogatych w SO_4^{2-} , coraz częściej spotykanych w zastosowaniach przemysłowych.

Wnioski z badań wskazują, że integracja cykli N, S i C może znacząco poprawić efektywność oczyszczania ścieków, szczególnie w warunkach zmiennego składu związków organicznych i SO_4^{2-} . Wyniki te są szczególnie ważne dla oczyszczania ścieków o niskiej zawartości C, ponieważ procesy zależne od S mogą efektywnie kompensować brak organicznych donorów elektronów.