

Klaudiusz GRÜBEL¹, Stanisław WACŁAWEK²

¹ University of Bielsko-Biala, Department of Environmental Protection and Engineering, Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biala, Poland

² Technical University of Liberec, Institute for Nanomaterials, Advanced Technologies and Innovation, Studentská 1402/2, 46117 Liberec 1, Czech Republic

ORCID / e-mail:

¹ 0000-0002-0787-9324 / kgrubel@ath.bielsko.pl

² 0000-0002-8430-8269 / stanislaw.waclawek@tul.cz

Alkalizacja jako metoda wstępnej hydrolizy osadu czynnego przed procesem fermentacji beztlenowej

Słowa kluczowe:

alkalizacja, osad czynny, hydroliza, dezintegracja hydrodynamiczna

Alkalization as a method of preliminary hydrolysis of waste activated sludge before the anaerobic digestion process

Keywords:

alkalization, waste activated sludge, hydrolysis, hydrodynamic disintegration

Abstract

The aim of the research work was to determine the possibility of initial hydrolysis of the waste activated sludge with the use of the alkalization process. On the basis of the tests performed, it was found that the obtained pH value drops quite quickly after adding NaOH. In practice, after a period of 30 minutes, a further decrease in the pH value takes place, but at a lower rate. Therefore, 30 minutes was considered as a technically valid reaction time. After this reaction time, the COD (soluble COD; S-COD) values were recorded. They represented the release of organic matter into the liquid phase.

In addition, a second disintegration method was carried out, on the alkalized earlier waste activated sludge, based on the phenomenon of hydrodynamic cavitation. Carrying out such a hybrid method of destroying activated sludge flocs and microorganisms contributed to the achievement of much greater hydrolysis effects. On the basis of the conducted research, it can be concluded that the use of such hydrolysis processes lead to good results in relation to further sludge processing, e.g. anaerobic digestion, which may result in a significant improvement in biogas production and an increase in biogas yield.

1. WSTĘP

Anaerobowe procesy przeróbki osadów ściekowych stosowane są powszechnie w średnich i dużych komunalnych oczyszczalniach ścieków [Mao i in. 2015, Meegoda i in. 2018].

Wprowadzone pod koniec ubiegłego stulecia procesy oczyszczania ścieków, zmierzające do równoczesnego biologicznego usuwania związków pożywkowych (pracujące do dnia dzisiejszego), wyeliminowały osadniki wstępne (podstawowy element mechanicznego oczyszczania) celem zapewnienia zwiększonej ilości substratu organicznego w zmodyfikowanym procesie osadu czynnego. Konsekwencją było i jest wyeliminowanie „łatwo” fermentujących osadów wstępnych i zastąpienie ich około dwukrotnie większą ilością nadmiernego osadu czynnego.

O efektywności i szybkości biodegradacji w procesie fermentacji osadów decyduje hydroliza związków organicznych [Taboada-Santos i in. 2019]. Najwolniej i najtrudniej hydrolizie ulegają mikroorganizmy osadu czynnego. Istnieje więc konieczność wstępnej hydrolizy (liza komórek bakteryjnych) przed wprowadzeniem osadów do komór fermentacyjnych [Wilkins i in. 2015]. Rozważane, analizowane, badane i zastosowane w ograniczonym stopniu w praktyce są bardzo różne metody wstępnej hydrolizy [Tongco i in. 2020]. Wymienić można metody fizyczne i chemiczne. Te ostatnie znajdują duże zainteresowanie ze względu na umiarkowane koszty, łatwość i elastyczność stosowania.

Główne metody hydrolizy chemicznej stosowane w technice sanitarnej polegają na utlenieniu przy zastosowaniu chloru, nadtlenku wodoru (H_2O_2), ozonu (O_3) lub stężonych zasad [Yu i Fang 2001, Chu i in. 2009, Meng i in. 2015]. Ze względu jednak na koszty utleniania H_2O_2 lub ozonem metody te praktycznie nie są stosowane w skali technicznej w działających komunalnych oczyszczalniach ścieków. Natomiast zakwaszanie lub alkalizacja prowadzące także do lizy komórek bakteryjnych jest atrakcyjną technologią [Li i in. 2005, Saghinkaya i in. 2012]. Efekty lizy komórek bakteryjnych oceniane poprzez pomiar wartości ChZT rozpuszczonego (R-ChZT) dowodzą skuteczności metod poprzez wzrost tej wartości, zarówno w warunkach kwaśnych – pH 4,0 i 5,0, jak też w warunkach alkalicznych – pH 9,0, 10,0 i 11,0 [Ma i Lin 2011, Grübel i in. 2013, Grübel i Suschka 2015].

Stwierdzono większe efekty lizy w warunkach zasadowych wyrażone wzrostem R-ChZT, jak i większymi stężeniami uwolnionych białek i węglowodanów. Także produkcja lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) w wyniku alkalizacji jest lepsza aniżeli w wyniku zakwaszania. Wysokie pH 10,0 i 11,0 nie sprzyja jednak produkcji metanu. Alkalizacja prowadzi również do zwiększenia podatności na odwadnianie osadów [Li i in. 2008]. Wynika to m.in. z hydrolizy pozakomórkowych polimerów (EPS – extracellular polymer substances) złożonych z białek, substancji humusowych, wielocukrów, lipidów, kwasów nukleinowych. W zasadowym roztworze następuje osłabienie, a potem naruszenie wiązań pomiędzy węglem i azotem w grupie peptydowej. Następuje hydroliza wiązań peptydowych, alkaliów, następnie rozkład uwolnionych aminokwasów, aż do wydzielania gazowego amoniaku. Dodatek alkaliów powoduje zmydlanie kwasu moczowego. Zachodzą także reakcje z wolnymi rodnikami i neutralizacja kwasów powstałych z degradacji stałych substancji organicznych. Już przy niewielkiej dawce 0,2 g NaOH/g_{s.m.org.}, w powstałym środowisku alkalicznym do roztworu przechodzą także składniki hemicelulozy, a dalej składniki ligninowe i częściowo składniki celulozowe. Rozpuszczanie się ligniny w środowisku alkalicznym tłumaczy się zawartością w niej grup fenolowych, które w takim środowisku dają rozpuszczalne fenolany.

Zawieja i in. [2008] uzyskali wyjątkowo doskonałe efekty alkalizacji nadmiaru osadu czynnego i dezintegracji ultradźwiękowej. Uzyskali oni dwukrotne zwiększenie redukcji lotnej frakcji (organicznej) osadów i jednocześnie czterokrotne zwiększenie produkcji biogazu w porównaniu do osadu czynnego niedezintegrowanego.

Alkalizacja w aspekcie niezbędnych urządzeń i eksploatacji jest przedsięwzięciem względnie prostym. Znaczna alkalizacja – podniesienie pH do 12,5 – wiąże się jednak z konieczności późniejszej neutralizacji. Zwiększone dawki NaOH powodują polimeryzację i żelatynowanie, co czyni hydrolizę chemiczną nieprzydatną. Zjawisko to jest często interpretowane jako inhibujące działanie. Poprzez podniesienie pH następować może także uwalnianie amoniaku do atmosfery. Biorąc pod uwagę ewentualne negatywne skutki nadmiernej alkalizacji praca przedstawia skutki „łagodnej” alkalizacji poprzez zmianę odczynu i podniesienie do wartości $\text{pH} \approx 8,0\text{--}10,0$.

2. METODY BADAŃ

Materiał do badań stanowił osad czynny nadmierny pobierany z komunalnej oczyszczalni ścieków zlokalizowanej w południowej części Polski, stosującej zaawansowany proces oczyszczania ścieków (bez osadników wstępnych, z biologicznym usuwaniem związków azotu i fosforu). Pobór próbek odbywał się za pomocą czepaka. W zależności od ilości wykonywanych oznaczeń były one pobierane do pojemników plastikowych o różnej objętości (od 5 do 30 litrów).

2.1. Dezintegracja chemiczna – alkalizacja

Do dezintegracji chemicznej zastosowano 2 M NaOH (Sigma-Aldrich Sp. z o.o., Poland) dodawany w ilości potrzebnej do utrzymania określonej wartości $\text{pH} \approx 8$, $\text{pH} \approx 9$ i $\text{pH} \approx 10$ przez 30 minut. Użyta dawka wyniosła od 1,3 do 4,4 cm^3/dm^3 w zależności od uzyskanego progu pH.

2.2. Dezintegracja hydrodynamiczna

Badania wpływu procesu dezintegracji hydrodynamicznej na skuteczność uwalniania substancji organicznych z osadu czynnego przeprowadzono, tłocząc osad przy pomocy pompy ślimakowej o wydajności 0,5 m^3/h (pod ciśnieniem 12 bar) do zaprojektowanej w tym celu zwężki kawitacyjnej [Mirota i in. 2011]. Jednokrotny proces dezintegracji próbki osadu czynnego o objętości 25 dm^3 trwał 3 minuty, co oznaczało 10-krotną recyrkulację osadu przez zwężkę w czasie 30 minut.

2.3. Hybrydowa dezintegracja

Dezintegrację hybrydową osadu czynnego nadmiernego wykonano poprzez połączenie alkalizacji dla wybranych progów pH oraz dezintegracji hydrodynamicznej dla czasu 30 minut.

2.4. Stosowane metodyki oznaczeń

Wszystkie analizy chemiczne przeprowadzono w próbkach przed i po procesie dezintegracji. Podstawową część analiz chemicznych realizowano przy użyciu spektrofotometru UV-Vis firmy HACH DR 5000 (HACH LANGE Sp. z o.o., Poland) zgodnie z procedurami i metodyką zawartą w Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (22nd ed.) [Rice i Bridgewater 2012]. Jako miarę ilości związków organicznych zastosowano ChZT (R-ChZT) oznaczone metodą dwuchromianową zgodnie z normą PN-ISO 6060:2006. Lotne kwasy tłuszczowe (LKT) oznaczono metodą destylacji bezpośredniej [PN-75/C-04616/04].

Temperaturę, przewodnictwo elektryczne, potencjał oksydacyjno-redukcyjny (ORP) oraz pH określono pH-metrem WTW firmy inoLab Level2 (WTW Pomiarowy i Analityczny Sprzęt Techniczny Sp. z o.o., Poland).

Przedstawione w artykule wyniki uzyskano w badaniach powtórzonych 10 razy i podano jako wartości średnie $n = 10$ i odchylenia standardowe. Do wyznaczenia odchylenia standardowego użyto estymatora o najwyższej wiarygodności (STATISTICA 6.0).

3. WYNIKI I DYSKUSJA

3.1. Uwalnianie materii organicznej

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że uzyskana wartość pH natychmiast po dodaniu NaOH ulega dość szybko obniżeniu. Praktycznie po okresie 30 minut następuje dalsze obniżenie wartości pH, jednak już z mniejszą prędkością. Dlatego też jako technicznie uzasadniony czas reakcji uznano czas 30 minut. Po takim czasie reakcji oznaczano wartości ChZT (R-ChZT) jako wyraz uwolnienia wewnątrzkomórkowych i pozakomórkowych substancji organicznych do cieczy.

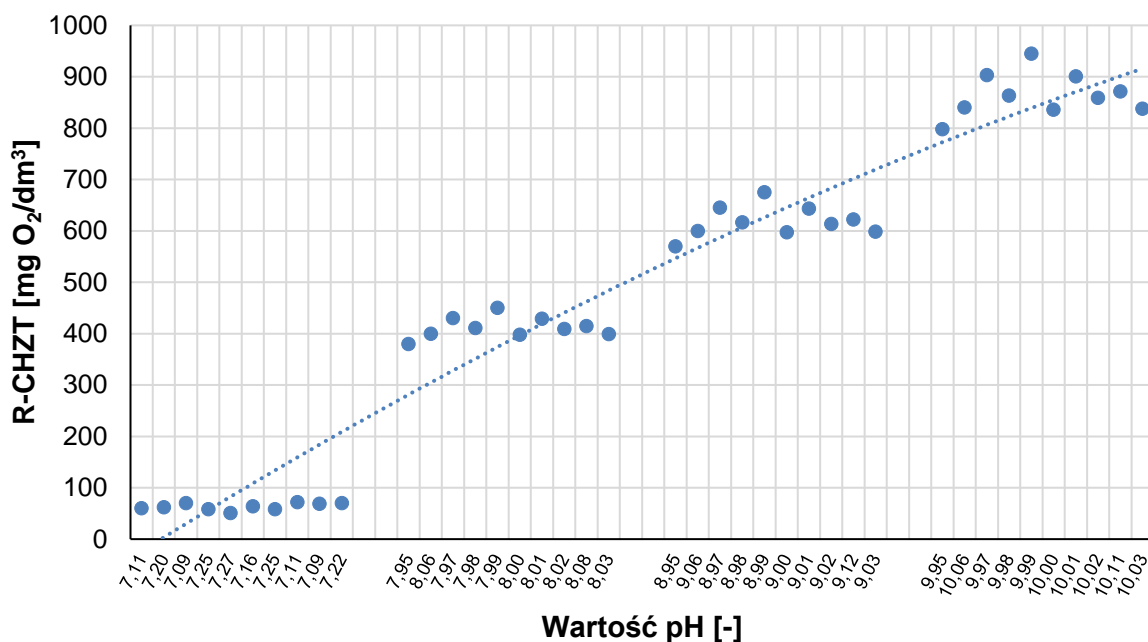
Także inne oznaczenia, takie jak ORP, przewodnictwo, oraz lotne kwasy tłuszczowe, wykonano po 30 minutowym czasie reakcji. Przykład uzyskiwanych rezultatów przedstawiono w Tab. 1.

Tab. 1. Wpływ procesu alkalizacji na jakość osadu czynnego.

Tab. 1. Impact of alkalization process on waste activated sludge parameters.

Wskaźnik	Osad czynny surowy	Alkalizacja do pH≈8	Alkalizacja do pH≈9	Alkalizacja do pH≈10
pH	7,17±0,6	8,02±0,6	9,01±0,7	10,03±0,6
T [°C]	18,2±0,2	18,8±0,2	18,8±0,2	17,9±0,2
ORP [mV]	152±7	200±12	-43±13	-112±18
Przewodnictwo [mS/cm]	0,661±0,031	1,025±0,052	1,243±0,063	1,365±0,062
R-ChZT [mg O ₂ /dm ³]	63,4±2,8	412,1±16,3	618,1±22,4	865,2±30,6
LKT [mg/dm ³]	87,3±3,6	87,3±2,6	149,7±4,6	124,8±4,2

Dla wyraźnego podkreślenia efektu lizy komórek wprowadzono pojęcie rozpuszczonego chemicznego zapotrzebowania tlenu R-ChZT, oznaczanego z prób odwirowanych i przesączonych. Wraz ze wzrostem pH wzrastają wartości R-ChZT (Rys. 1).



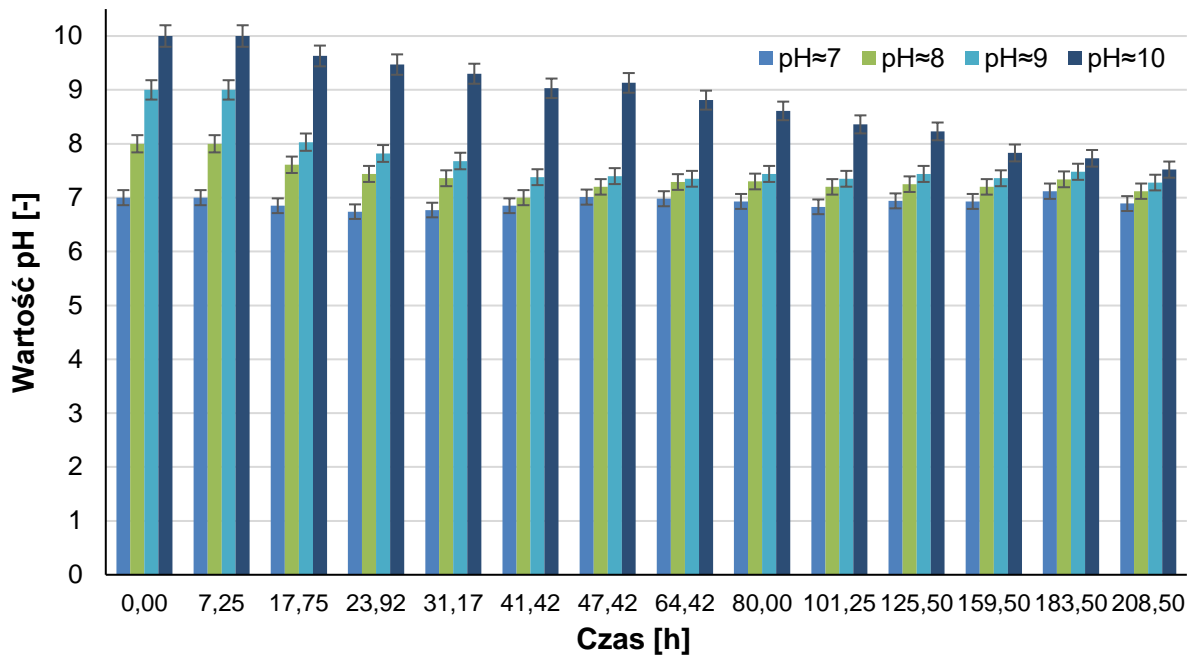
Rys. 1. Zmiana R-CHZT (mierzone po 30 minutach reakcji) w cieczy nadosadowej w wyniku prowadzenia alkalizacji.

Fig. 1. Changes of S-COD (measured after 30 minutes of reaction) in the liquid phase during alkalization process.

Uzyskiwane efekty chemicznej lizy w wyniku alkalizacji prób osadu czynnego były bardzo różne. Wynika to z bardzo różnych prób pobranego osadu czynnego o różnym stopniu zagęszczenia. Podkreślić należy realizację badań z wykorzystywaniem wyłącznie materiału rzeczywistego, niejednorodnego.

3.2. Zmiany wartości pH

Zadane początkowe wartości pH w wyniku dodania ługu sodowego ulegają dość szybko zmianom w warunkach beztlenowych. Typowy przebieg obniżenia wartości pH przedstawiono na Rys. 2. Przedstawione zmiany pH w czasie posiadają duże znaczenie praktyczne. Utrzymując wybrany czas reakcji ługu z osadem czynnym, równy 30 minut, a następnie pozostawiając daną próbę w warunkach beztlenowych (próby okresowo mieszane), obserwuje się powolne zmniejszanie pH. Dla początkowych wartości pH≈8,0 i pH≈9,0 (po 30 minutach reakcji), pH obniża się do poziomu 7,3–7,6. Wynika to z powstawania lotnych kwasów tłuszczowych (LKT). W przypadku początkowego pH≈7,0 obserwowane jest zmniejszenie się wartości pH do ok. 6,7, także w wyniku powstawania LKT (po ok. 2 dobach pH nieco zwiększa się do pH zbliżonego do początkowego, tj. ok. 7,0).



Rys. 2. Zmiany pH w alkalizowanych próbach nadmiernego osadu czynnego w warunkach beztlenowych.

Fig. 2. Changes in the pH value of the alkalized waste activated sludge samples under anaerobic conditions.

Alkalizacja próby do $\text{pH} \approx 10,0$ (mierzona po 30 minutach reakcji) prowadzi do hamowania procesu tworzenia lotnych kwasów tłuszczowych. Dopiero po ok. 9 dobach pH zmniejsza się do poziomu 7,5. W warunkach technicznych pokazane hamowanie powstawania LKT nie posiada zasadniczego znaczenia, bo do komór dozuje się, np. przy czasie retencji rzędu 20 dni, jedynie 1/20 objętości komory fermentacji. Dla krótszej retencji dziennie dodawane porcje osadu będą stanowiły odpowiednio większą część objętości komór fermentacji. Mając na uwadze możliwość zastosowania dwustopniowej fermentacji mezofilowo-termofilowej, np. realizacja fermentacji mezofilowej jako pierwszy stopień o czasie retencji nawet tylko 4-5 dobowym, uznaje się alkalizację do wartości $\text{pH} \approx 10,0$ za zbyt wysoką, mogącą powodować zakłócenia w procesie fermentacji (acidogenezy).

3.3. Dezintegracja hybrydowa

Efekty hydrolizy uzyskane w wyniku alkalizacji środowiska (osadu czynnego) można istotnie dalej zwiększyć poprzez zastosowanie następnie dezintegracji hydrodynamicznej. Uzyskane efekty przedstawia Tab. 2.

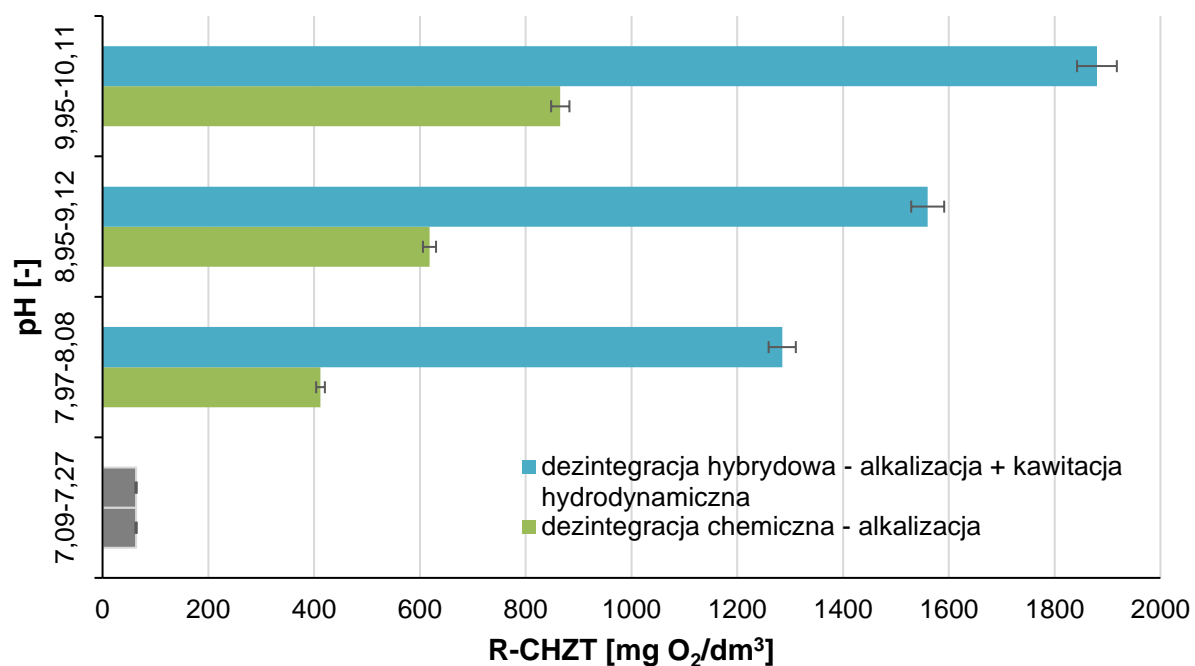
Tab. 2. Wpływ procesu dezintegracji hydrodynamicznej, po wcześniejszej alkalizacji, na jakość osadu czynnego.

Tab. 2. Influence of the hydrodynamic disintegration process, after the alkalization, on the waste activated sludge parameters.

Wskaźnik	Osad czynny bez dezintegracji	Dezintegracja hybrydowa		
		pH≈8+30 minut dezintegracja hydrodynamiczna	pH≈9+30 minut dezintegracja hydrodynamiczna	pH≈10+30 minut dezintegracja hydrodynamiczna
pH	7,17±0,6	6,53±0,2	7,46±0,2	7,56±0,2
T [°C]	18,2±0,2	19,8±0,2	24,7±0,2	20,8±0,2
ORP [mV]	152±7	-147±6	-88±4	-158±9
Przewodnictwo [mS/cm]	0,661±0,022	1,154±0,064	1,311±0,051	1,421±0,047
R-ChZT [mg O ₂ /dm ³]	63,4±2,7	1285±24,6	1560±30,6	1880±36,6
LKT [mg/dm ³]	87,3±2,6	106±4,6	162,2±6,6	137,2±5,7

Uwalnianie materii organicznej

Uzyskany wzrost wartości R-ChZT w cieczy nadosadowej przedstawiono na Rys. 3. Wzrost ten jak można było przypuszczać był większy aniżeli w przypadku stosowania tych procesów, tj. alkalizacji i dezintegracji oddzielnie.



Rys. 3. Uwolnienie materii organicznej mierzonej jako R-ChZT w cieczy próbek dezintegrowanych w procesie alkalizacji i dezintegracji hybrydowej.

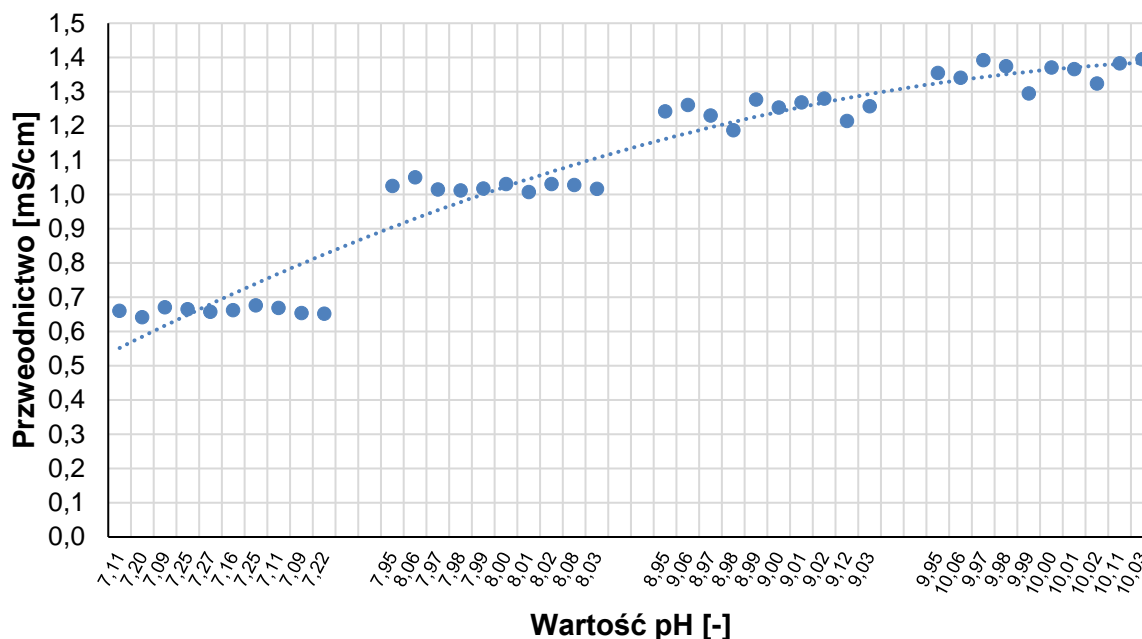
Fig. 3. Release of organic matter after alkalization and hybrid disintegration (hydrodynamic and alkalization) expressed as S-COD.

Dezintegracja hydrodynamiczna oparta o powstające zjawisko kawitacji jest bardzo efektywnym procesem destrukcji mikroorganizmów. Proces ten jednak związany jest z relatywnie znacznym zużyciem energii. Dezintegracja hydrodynamiczna realizowana przez okres 30 minut pozwala na zwiększenie wskaźnika zawartości związków organicznych (R-ChZT) w przybliżeniu 2,5 krotnie. Wstępna alkalizacja prowadzi do dalszego zwiększenia skutków

hydrodynamicznej dezintegracji. Te zdecydowanie większe efekty hydrolizy, wynikające ze wstępnego procesu alkalizacji (dodatek NaOH), a następnie dezintegracji hydrodynamicznej, wynikają ze „zmiękczenia” ścianek komórkowych bakterii i rozpuszczenia polimerów pozakomórkowych.

Zmiany przewodnictwa

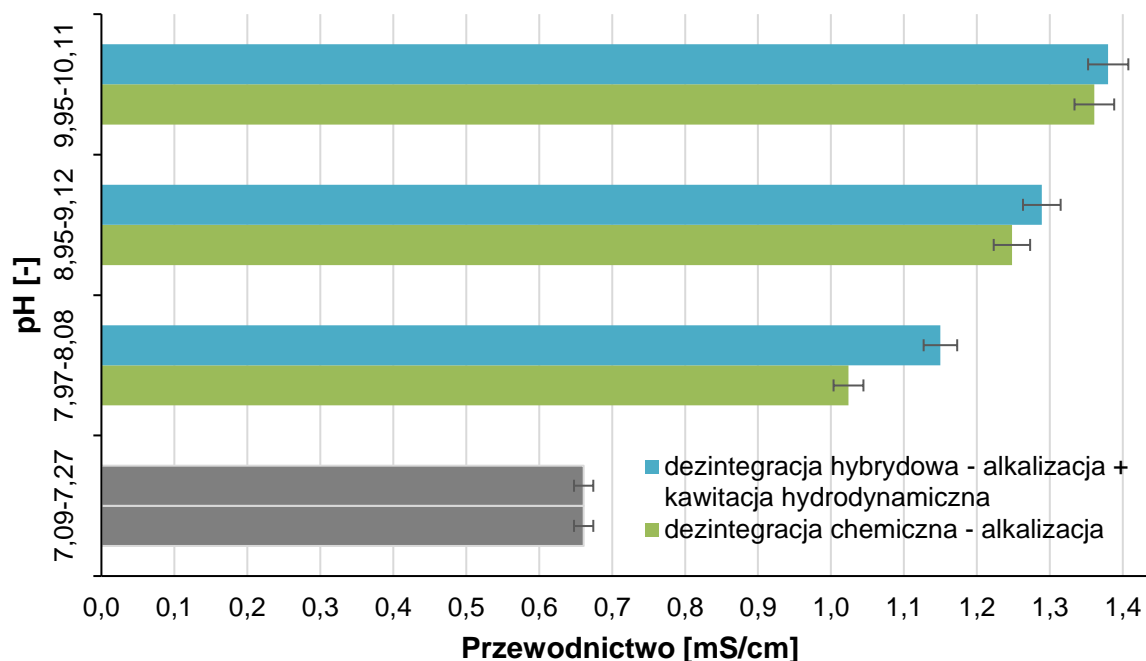
Hydroliza poprzez alkalizację próby osadu czynnego prowadzi nie tylko do uwolnienia związków organicznych, wyrażanych jako R-ChZT, ale także do uwalniania różnych elektrolitów. Wzrasta więc także istotnie przewodnictwo cieczy (Rys. 4).



Rys. 4. Wzrost przewodnictwa cieczy w wyniku alkalizacji próby osadu czynnego.

Fig. 4. Increase of the solution conductivity as a result of the waste activated sludge alkalization.

Dodatkowa dezintegracja hydrodynamiczna posiada już zdecydowanie mniejszy wpływ na wzrost zasolenia cieczy (Rys. 5).



Rys. 5. Zmiany przewodnictwa cieczy po alkalizacji i dezintegracji hybrydowej.

Fig. 5. Changes in the conductivity of a liquid phase after alkalization and combined hybrid disintegration.

Zrealizowane badania, zmierzające do optymalizacji zarówno procesu alkalizacji, jak i procesu hydrodynamicznej dezintegracji, posiadają więc istotne znaczenie dla poprawienia (zwiększenia) procesu dekompozycji osadu czynnego w następującym procesie fermentacji beztlenowej [Suschka i Grübel 2016].

Jak wynika z przeprowadzonych badań, uzasadniona jest alkalizacja osadu czynnego do początkowej wartości $\text{pH} \approx 9$, a następnie dezintegracja mechaniczna tak spreparowanego osadu. Ponadto, mając na uwadze prostotę procesu alkalizacji, niewielkich dawek NaOH, a więc stosunkowo niewielkich kosztów, zastosowanie tego procesu można uznać za celowe i uzasadnione.

4. WNIOSKI

1. Zmiana pH, zarówno w kierunku zakwaszenia lub też alkalizacji jest niezwykle prostym procesem w znaczeniu potrzebnych urządzeń oraz eksploatacji w pełnych warunkach technicznych.
2. Ewentualne zabezpieczenia antykorozyjne zbiornika reakcji są minimalne. Ponieważ pH we względnie krótkim czasie wzrasta lub maleje do przedziału „normalnego” (pH 7,5–8,5), dalsze urządzenia oraz przynależny osprzęt nie wymagają specjalnych zabezpieczeń antykorozyjnych.
3. Wstępna alkalizacja przynosi dobre efekty rozdrobnienia i destrukcji kłaczków osadu czynnego – komórek bakteryjnych. Efektem tego jest wzrost wartości R-ChZT w cieczy nadosadowej nawet do ok. $900 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.
4. Zastosowanie z kolei dezintegracji hybrydowej (dezintegracja hydrodynamiczna poprzedzona alkalizacją) okazuje się mieć jeszcze lepsze efekty i w odniesieniu do dalszych procesów przetwarzania osadów – fermentacji – może skutkować znaczącym poprawieniem produkcji biogazu oraz wzrostem wydatku biogazu.

LITERATURA

- Chu L., Wang J., Wang B., Xing X.H., Yan S., Sun X., Jurcik B. 2009. Changes in biomass activity and characteristics of activated sludge exposed to low ozone dose. *Chemosphere*, 77(2), 269–272.
- Grübel K., Machnicka A., Waclawek S. 2013. Impact of alkalization of surplus activated sludge on biogas production. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 20(2), 343–351.
- Grübel K., Suschka J. 2015. Hybrid alkali-hydrodynamic disintegration of waste-activated sludge before two-stage anaerobic digestion process. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10), 7258–7270.
- Li C.W., Lin J.L., Kang S.F., Liang C.L. 2005. Acidification and alkalization of textile chemical sludge: Volume/solid reduction, dewaterability, and Al(III) recovery. *Separation and Purification Technology*, 42(1), 31–37.
- Li H., Jin Y., Mahar R., Wang Z., Nie Y. 2008. Effects and model of alkaline waste activated sludge treatment. *Bioresource Technology*, 99(11), 5140–5144.
- Ma Y.S., Lin J.G. 2011. Sono-alkalization pretreatment of sewage sludge containing phthalate acid esters. *Journal of Environmental Science and Health – Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 46(9), 980–988.
- Mao C., Feng Y., Wang X., Ren G. 2015. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. In *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 45, 540–555.
- Meegoda J.N., Li B., Patel K., Wang L.B. 2018. A review of the processes, parameters, and optimization of anaerobic digestion. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(10), 2224.
- Meng X., Liu D., Frigon M. 2015. The process of activated sludge ozonation: Effect of ozone on cells, flocs, macromolecules and nutrient release. *Water Science and Technology*, 71(7), 1026–1032.
- Mirota K., Grübel K., Machnicka A. 2011. Design and assessment of cavitation device for enhancement of sewage sludge fermentation. *Ochrona Srodowiska*, 33(1), 47–52.
- Polskie Normy (PN-75/C-04616/04). Wydawnictwo Normalizacyjne, Warszawa.
- Rice E.W., Bridgewater L. 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association.
- Sahinkaya S., Sevimli M.F., Aygün A. 2012. Improving the sludge disintegration efficiency of sonication by combining with alkalization and thermal pre-treatment methods. *Water Science and Technology*, 65(10), 1809–1816.
- Suschka J., Grübel K. 2016. Low intensity surplus activated sludge pretreatment before anaerobic digestion. *Archives of Environmental Protection*, 43, 50–57.
- Taboada-Santos A., Braz G.H.R., Fernandez-Gonzalez N., Carballa M., Lema J.M. 2019. Thermal hydrolysis of sewage sludge partially removes organic micropollutants but does not enhance their anaerobic biotransformation. *Science of the Total Environment*, 690, 534–542.
- Tongco J.V., Kim S., Oh B.R., Heo S.Y., Lee J., Hwang S. 2020. Enhancement of hydrolysis and biogas production of primary sludge by use of mixtures of protease and lipase. *Biotechnology and Bio-process Engineering*, 25(1), 132–140.
- Wilkins D., Rao S., Lu X., Lee P.K.H. 2015. Effects of sludge inoculum and organic feedstock on active microbial communities and methane yield during anaerobic digestion. *Frontiers in Microbiology*, 6(OCT), 1114.
- Yu H.Q., Fang H.H.P. 2001. Acidification of mid- and high-strength dairy wastewaters. *Water Research*, 35(15), 3697–3705.
- Zawieja I., Wolny L., Wolski P. 2008. Influence of excessive sludge conditioning on the efficiency of anaerobic stabilization process and biogas generation. *Desalination*, 222(1–3), 374–381.