

Klaudiusz GRÜBEL¹, Marta DUDA²

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

ORCID / e-mail:

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

Wpływ chemicznego kondycjonowania na własności grawitacyjne osadu czynnego nadmiernego

Słowa kluczowe:

nadsiarczany, osad czynny nadmierny, dezintegracja chemiczna, własności grawitacyjne osadu

Impact of chemical conditioning on the gravitational properties of surplus activated sludge

Keywords:

peroxydisulfates, waste activated sludge, chemical disintegration, gravitational sludge properties

Abstract

The formation of sludge is an inevitable consequence of wastewater treatment processes and their disposal and utilization requires knowledge, technology and engineering.

Sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs) are gaining popularity as a feasible alternative for sludge conditioning and removing recalcitrant pollutants in an aqueous environment. Application of the pretreatment processes/conditioning allows to obtain better mechanical properties of sludge. In the last decade can be noticed a lot of research from around the world focused on new methods of conditioning of sludge, i.e. the processes of disintegration, of which the destruction of the mechanical, chemical and biological.

Nowadays, advanced oxidation processes (AOPs) has been proposed as one of the most promising technology over conventional water treatment processes to destroy persistent organic contaminants, as well as better sludge conditioning. Persulfate-based AOPs have attracted significant interest in the AOPs due to the following merits: 1) lower costs of storage and transportation; 2) easy availability of persulfate salts; 3) high yield of sulfate radicals formation and their longer half-life compared to other reactive oxygen species in AOPs.

Persulfates, namely peroxydisulfate (PDS), are the most common sulfate radical donors. In order to generate them the peroxide bonds of persulfates can be cleaved homolytically or heterolytically by various activation methods. SR-AOPs activation by heat is considered feasible due to the high concentration of radicals produced as well as the lack of catalysts leaching.

The research focuses on determining the impact of activated PDS on the gravitational surplus activated sludge properties. Characteristic parameters were determined in sludge sedimentation processes, i.e. the rate of descent and compaction, sludge density index and sludge volume index, and changes in the supernatant liquid. Conditioned sewage sludge with PDS activated by microwaves changes its sedimentation parameters: the sludge volume index decreased with the dose of PDS and was dependent on it, the settling of the conditioned sludge occurred with the highest intensity in the first minutes of gravitational thickening, the oxidation efficiency of the formed radicals caused a decrease in the turbidity and color of the supernatant liquid.

1. WSTĘP

Gospodarka osadowa i ściekowa jest jednym z najważniejszych wyzwań współczesnej nauki [Escudero-Curiel i in. 2021, Mousel i in. 2021, Pandis i in. 2022]. Problem generowanych w trakcie oczyszczania ścieków osadów, które wymagają zagospodarowania, jest znany od wielu lat. Do wzrostu ilości powstających osadów bezsprzecznie przyczynia się rozwój cywilizacji oraz polepszenie się stopy życiowej człowieka.

Procesy przeróbki osadów ściekowych są procesami czasochłonnymi i kosztochłonnymi. Na te cechy wpływają dodatkowo przepisy limitujące zawartość w osadach substancji zanieczyszczających w zależności od ścieżki ich zagospodarowania [Rozporządzenie 2015], tak, aby były bezpieczne dla środowiska. Poszukuje się zatem nieustannie efektywnych procesów, które pozwoliłyby w pierwszej kolejności na zmniejszenie ilości powstających osadów ściekowych, a w drugiej na lepsze ich odwodnienie i aglomerację [Podedworna i Umiejewska 2008].

W ostatnich latach jednymi z zastosowanych rozwiązań umożliwiających destrukcję kłaczków osadu oraz lepsze zagęszczenie osadów okazały się procesy dezintegracji osadów ściekowych. Dezintegracje polegają na niszczeniu struktury osadu, jak również na rozerwaniu osłon komórkowych przy pomocy sił zewnętrznych i uwolnieniu substancji organicznych, nieorganicznych oraz wewnątrzkomórkowych polimerów do fazy płynnej osadu [Nowicka i Machnicka 2013]. Wśród stosowanych i badanych metod dezintegracji wykorzystuje się głównie: ozonowanie [Campios i in. 2009], alkalizowanie [Grübel i in. 2014], zakwaszanie [Woodard i Wukasch 1994], użycie wysokiego ciśnienia [Grübel i in. 2009], rozdrabnianie mechaniczne [Müller 2000], enzymy [Roman i in. 2006], ultradźwięki [Zhang i in. 2007], promieniowanie mikrofalowe [Dębowski i Zieliński 2009] oraz zamrażanie/rozmarzanie [Montusiewicz i in. 2010, Nowicka i Machnicka 2014].

Osobną grupę procesów stanowią metody zaawansowanego utleniania (AOP: *advanced oxidation processes*), które zostały zaproponowane jako jedna z najbardziej obiecujących technologii w oczyszczaniu ścieków i wody zarówno do niszczenia trwałych zanieczyszczeń organicznych, jak i usuwania innych substancji zanieczyszczających [Wacławek i in. 2017, Krawczyk i in. 2020, Silvestri i in. 2021, Wacławek 2021, Gao i in. 2022]. Nadsiarczany, nadtlenek wodoru i ozon są najczęściej stosowane w AOP [Guan i in. 2018, Deniere i in. 2022, Zheng i in. 2022]. Wśród AOP zastosowanie metod na bazie nadsiarczanów jest w niektórych przypadkach uważane za bardziej reaktywne niż nadtlenek wodoru (H_2O_2) i ozon (O_3). Peroksydisiarczan sodu (PDS, $Na_2S_2O_8$) należy do najsilniejszych utleniaczy stosowanych w remediacji środowiska. Wynika to z wartości potencjału oksydacyjno-redukującego, który wynosi 2,01 V. Zastosowanie tej soli wzbudza duże zainteresowanie wśród metod AOP ze względu na następujące zalety: 1) łatwa dostępność soli nadsiarczanowych; 2) niższe koszty magazynowania i transportu; 3) wysoka wydajność tworzenia rodników siarczanowych i ich dłuższy okres półtrwania w porównaniu z innymi reaktywnymi formami tlenu [Wacławek i in. 2017, Wacławek 2021]. Kluczem w utlenianiu opartym na PDS jest tworzenie się wysoko reaktywnych rodników, które same mają potencjał do degradacji zanieczyszczeń. W celu ich wytworzenia wiązania nadtlenkowe nadsiarczanów można rozszczepiać homolitycznie lub heterolitycznie różnymi metodami aktywacji [Fang i in. 2013, Tripathy i Kumar 2019, Wang i in. 2019, Dong i in. 2021, Checa-Fernández i in. 2022]. Powszechnie stosowane techniki aktywacji to światło widzialne i UV, ciepło, metale przejściowe i inne.

Jedną z metod aktywacji/wzbudzenia rodników jest podnoszenie temperatury – ciepło. Można tego dokonywać różnymi sposobami, m.in. wykorzystując promieniowanie mikrofalowe. Stanowi ono składową widma elektromagnetycznego, którego długość fali wynosi od 1 mm do 1 m, co odpowiada częstotliwości od 300 MHz do 300 GHz [Wang i in. 2019]. Spektrum

widma zawarte jest w przedziale pomiędzy promieniowaniem podczerwonym, a falami radiowymi (krótkimi) – jest to zakres odpowiadający częstotliwości od $3 \cdot 10^9$ do $3 \cdot 10^{12}$ Hz, a długości λ od 10^{-4} do 10^{-1} m [Krzemieniewski i in. 2012].

Celem pracy było rozpoznanie wpływu dawki nadsiarczanów i generowanych w wyniku termicznej aktywacji rodników na wybrane własności grawitacyjne osadu czynnego nadmiernego.

2. METODY BADAŃ

2.1. Materiał i procesy

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 czerpaka. W zależności od ilości wykonywanych oznaczeń były one pobierane do pojemników plastikowych o różnej objętości (od 5 do 30 litrów). Materiałem badawczym był osad czynny nadmierny (z osadnika wtórnego) o stężeniu suchej masy średnio $10,21 \text{ g/dm}^3$.

Do dezintegracji chemicznej zastosowano peroksydisiarczan sodu (PDS, Sodium persulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich Sp. z o.o., Poland) dodawany w ilości $4\text{--}40 \text{ g/dm}^3$. W celu wzbudzenia rodników, jako metodę aktywacji wykorzystano temperaturę podnoszoną przy pomocy mikrofal.

W celu podniesienia temperatury, a tym samym aktywacji PDS, wykorzystano fale elektromagnetyczne (mikrofały). Proces podgrzewania osadu czynnego nadmiernego (próbka o objętości $2 \times 500 \text{ cm}^3$) przeprowadzono przy użyciu fali elektromagnetycznej (mikrofały) o częstotliwości $2,45 \text{ GHz}$ i mocy 700 W . Czas ekspozycji osadu czynnego nadmiernego na promieniowanie mikrofalowe wynosił 5 minut .

2.2. Stosowane metodyki oznaczeń

Opadanie osadów obserwowano w cylindrach o pojemności $V = 1000 \text{ cm}^3$ i powierzchni przekroju wynoszącej $F = 26,4 \text{ cm}^2$. Zakres badań obejmował określenie kinetyki sedymentacji opartej na krzywych opadania osadu i prędkości zagęszczania. Dodatkowo wykonano oznaczenia zmian mętności cieczy nadosadowej, co pozwoliło potwierdzić destrukcję kłaczków i mikroorganizmów osadu czynnego nadmiernego.

W próbkach osadu, zarówno kontrolnych, jak i tych poddanych procesowi dezintegracji, według Tchobanoglous`a i in. [2002] wykonano obliczenia:

1) indeksu gęstości osadu na podstawie wzoru:

$$\text{I. G. O} = \frac{m}{V \cdot 10} [\text{g/cm}^3]$$

gdzie:

m – masa zawiesin ogólnych w próbce $[\text{g/dm}^3]$,

V – objętość osadu odczytana po 30 min sedymentacji próbki o objętości 1000 cm^3 $[\text{cm}^3/\text{dm}^3]$;

2) indeksu objętości osadu na podstawie wzoru:

$$\text{I. O. O} = \frac{1}{\text{I.G.O}} [\text{cm}^3/\text{g}]$$

3) prędkości zagęszczania na podstawie wzoru:

$$v = \frac{V_r - V_n}{t_n} \text{ [mm/s]}$$

gdzie:

V_r – wysokość słupa osadu użyta w procesie sedymentacji [400 mm],

V_n – objętość osadu dla n czasu sedymentacji [mm],

t_n – czas sedymentacji [s].

Przeprowadzono 3 serie badawcze, z których wyliczono średnią arytmetyczną.

Temperaturę, przewodnictwo elektryczne oraz pH określono z wykorzystaniem urządzenia wielofunkcyjnego WTW firmy inoLab Level2 (WTW Pomiarowy i Analityczny Sprzęt Techniczny Sp. z o.o., Poland). Barwę oraz mętność oznaczono zgodnie z normami PN-EN ISO 7887:2012 oraz PN-EN ISO 7027-1:2016-09.

Przedstawione w artykule wyniki uzyskano w badaniach powtórzonych 3 razy i podano jako wartości średnie $n = 3$ i odchylenia standardowe. Do wyznaczenia odchylenia standardowego użyto estymatora o najwyższej wiarygodności (STATISTICA 6.0).

3. WYNIKI I DISKUSJA

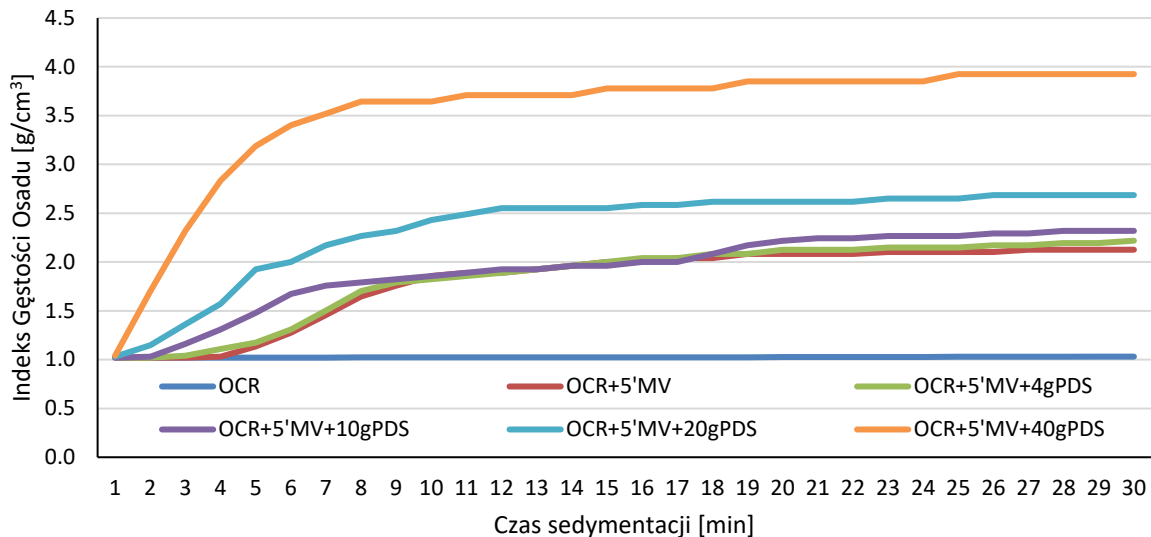
Zagęszczanie osadów jest klasyczną metodą usuwania wody z osadów na każdym etapie ich powstawania. Polega na sedymentacji cząstek osadu oraz ich komprymacji pod wpływem działania siły ciężkości, co prowadzi do zwiększenia zawartości suchej masy w osadzie, a w konsekwencji do znacznego zmniejszenia jego objętości. Nieustannie poszukuje się nowych metod zagęszczania oraz udoskonala istniejące i stosowane powszechnie metody. Przedstawione wyniki prac badawczych potwierdzają korzystny wpływ dodatku nadsiarczanu sodu jako czynnika intensyfikującego proces zagęszczania. Zwiększanie dawki PDS skutkuje likwidacją pęcznienia (zmniejszeniem objętości) i flotacji osadów oraz zmianą własności sedymentacyjnych w stosunku do osadu niezdezintegrowanego (Tab. 1).

Tab. 1. Zmiana objętości osadu (cm^3) po 30 min sedymentacji w wyniku wstępnego kondycjonowania.
Tab. 1. Changes in the volume of sludge (cm^3) after 30 minutes of sedimentation as a result of preconditioning.

Składowe eksperymentu	Czas oddziaływania mikrofal [min]	Dawka PDS [g/dm ³]	Objętość osadu po 30 min sedymentacji [cm ³]
osad czynny nadmierny (OCR)	0	0	990
OCR + mikrofałe (MV)	5	0	480
OCR + MV + PDS	5	4	460
OCR + MV + PDS	5	10	440
OCR + MV + PDS	5	20	380
OCR + MV + PDS	5	40	260

Analizując wyniki (Tab. 1) można odnotować, że kondycjonowanie osadu nadmiernego energią pola elektromagnetycznego powoduje 51,5% redukcję objętości osadu po procesie sedymentacji. Efektywność ta wzrasta do 73,7% przy dozowaniu do osadu 40 g PDS/dm³. Świadczy to jednoznacznie o skuteczności termicznej aktywacji rodników i ich oddziaływaniu na osad czynny.

Jak wspomniano w metodyce, I.G.O. definiuje się jako masę zawiesin ogólnych wyrażoną w gramach, jaka przypada na objętość 100 cm^3 osadu poddanego 30 minutowemu procesowi sedymentacji [Gajkowska-Stefańska i in. 2007]. Wzrost I.G.O. spowodowany był zmianą stosunków wodnych w próbkach i rozerwaniem kłaczków osadu, co przyczyniło się do ich wstępnego rozproszenia (Rys. 1).

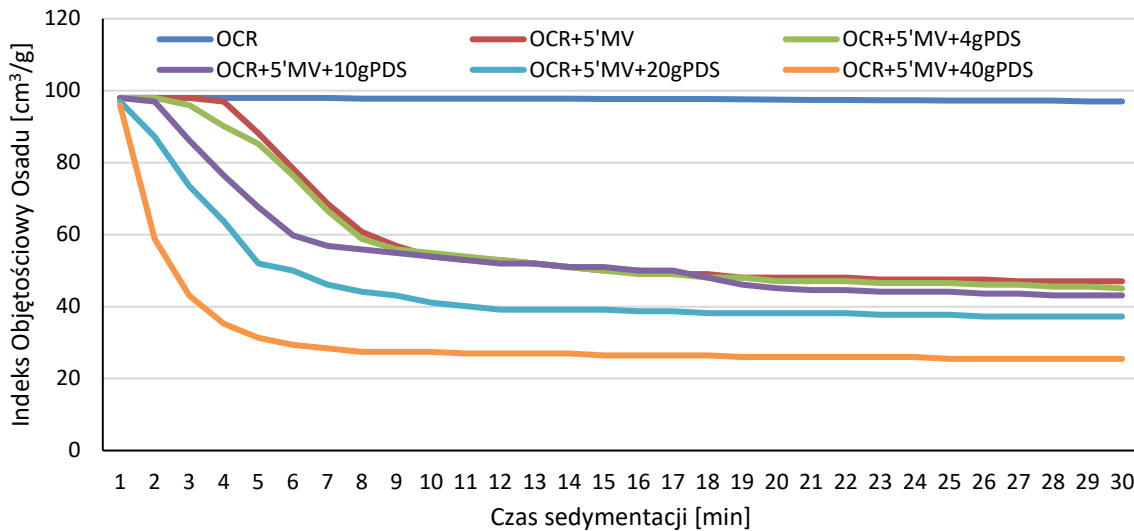


Rys. 1. Zmiana wartości I.G.O. osadu w zależności od dawki PDS.

Fig. 1. Sludge density index (SDI) changes with dose of PDS.

Destrukcja (mikrofalowa i termiczna aktywacja PDS) kłaczków i mikroorganizmów osadu czynnego nadmiernego powodowała uwalnianie wody związanej oraz wody związanej biologicznie, co przyczyniło się do szybszego odwadniania i lepszego zagęszczania osadu. I.G.O. wzrósł w procesie dezintegracji z $0,92 \text{ g/cm}^3$ do $3,54 \text{ g/cm}^3$ dla najwyższej dawki PDS aktywowanej w czasie 5 minut działania mikrofal (Rys. 1). Należy zauważyć, iż samo promieniowanie mikrofalowe spowodowało wzrost I.G.O. o 106,3%, a dodatek PDS przyczynił się do dalszego wzrostu wartości – o 280% wyższej w stosunku do OCR (przy dawce PDS 40 g/dm^3).

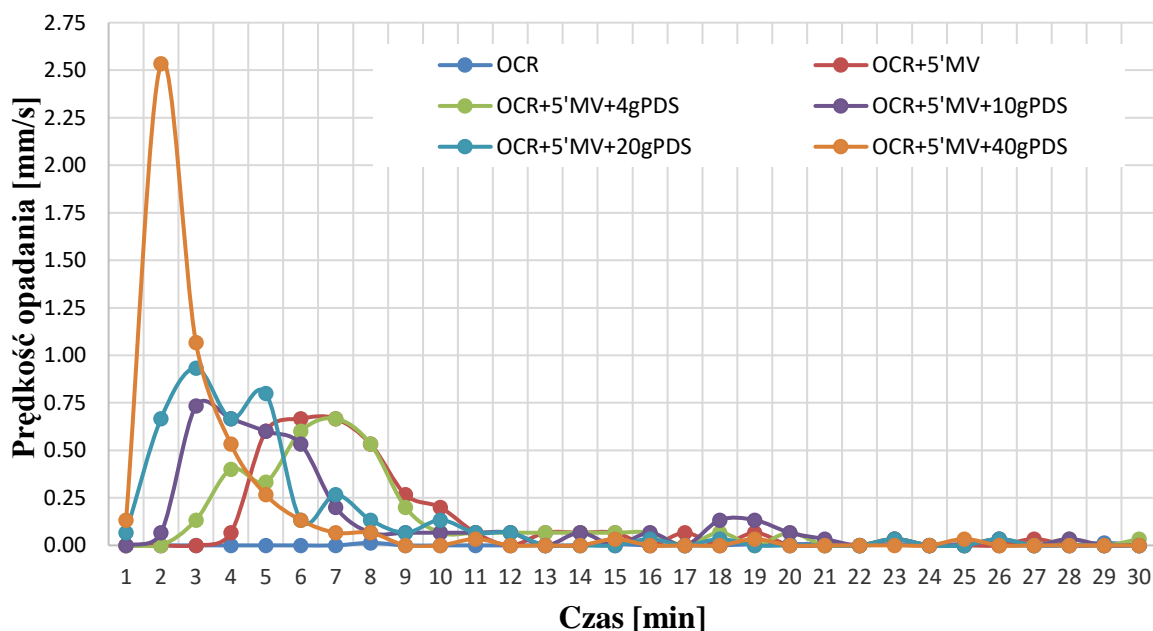
Odwrotnością I.G.O. jest tzw. indeks Mahlmana, czyli Indeks Objętości Osadu (I.O.O.), określający własności sedymentacyjne oraz uwodnienie osadu. Jest to parametr, który przedstawia objętość osadu w cm^3 po 30 minutach sedymentacji, przypadającą na 1 g zawiesin ogólnych oznaczonych w próbce pobranej z osadu czynnego [Gajkowska-Stefańska i in. 2007]. Na podstawie I.G.O. obliczono I.O.O., którego średnia wartość dla OCR wyniosła $97,0 \text{ cm}^3/\text{g}$. Jak przedstawiono na Rys. 2 dla promieniowania mikrofalowego o mocy 700 W odnotowano zmniejszenie I.O.O. do $47,0 \text{ cm}^3/\text{g}$. Wartość I.O.O. dla czasu 5 min MV oraz dawki 40 g PDS/dm^3 osiągnęła $25,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, co stanowiło blisko 74% redukcję w stosunku do osadu rzeczywistego nie poddanego procesom kondycjonowania. Jak wiadomo obniżenie wartości indeksu wskazuje na wysoką zdolność osadu czynnego nadmiernego do odwadniania w wyniku zastosowanych procesów kondycjonowania.



Rys. 2. Zmiana wartości I.O.O. osadu poddanego w zależności od dawki PDS.

Fig. 2. Sludge volume index (SVI) changes with dose of PDS.

Zgodnie z metodyką badań obliczono prędkość opadania cząstek osadu czynnego w zależności od dawki PDS. Zmiany prędkości opadania osadu czynnego w wyniku zwiększania dawki PDS przedstawiono na Rys. 3. Stwierdzono, że wprowadzenie PDS i jego termiczna aktywacja przyczynia się do intensyfikacji prędkości opadania w pierwszych minutach sedimentacji. Najbardziej intensywnie ten proces był obserwowany do około 9 minuty opadania. Podobne wyniki wzrostu sprawności fazy sedimentacyjnej (prędkości opadania) dla dezintegracji ultradźwiękowej uzyskał Bień i in. [2005]. Analizując wyniki przedstawione na Rys. 3 można wywnioskować, iż dodatek PDS i jego termiczna aktywacja powodują gwałtowny wzrost prędkości opadania osadu czynnego. Najprawdopodobniej uwalniane rodniki przyczyniają się do szybkiego utlenienia oraz rozrywania i rozdrabniania cząstek osadu, co następnie wpływa na ich rosnącą koncentrację oraz aglomerację. Powoduje to zmniejszenie odległości między kłaczkami osadu, zmniejszenie ich objętości, wzrost gęstości, a przez to poprawę własności grawitacyjnych.

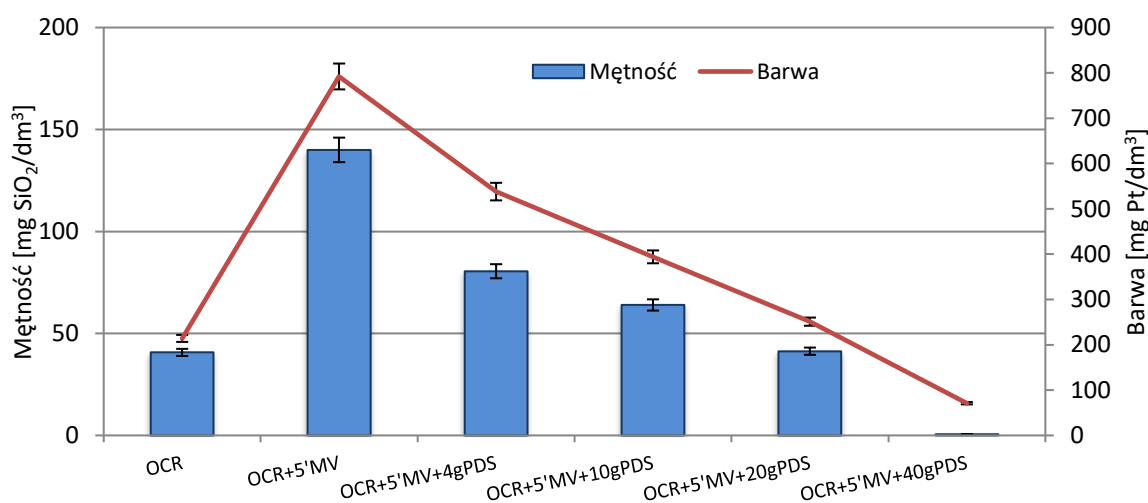


Rys. 3. Zmiana prędkości opadania osadu w zależności od dawki PDS.

Fig. 3. Changes of speed of sludge sedimentation with dose of PDS.

Przeprowadzone badania dotyczące wpływu dawki PDS oraz jego aktywacji przy pomocy promieniowania mikrofalowego na sedymentację i zagęszczanie cząstek osadu ściekowego dowiodły, iż udział PDS wpływa znacząco na strukturę badanego materiału, poprawiając właściwości sedymentacyjne osadu oraz zwiększając jego zdolność do odwadniania.

Zniszczenie mikrobiologicznej struktury kłaczków promieniowaniem mikrofalowym przyczyniło się do wzrostu mętności oraz barwy fazy płynnej osadu (Rys. 4), głównie na skutek uwolnienia substancji wewnątrzkomórkowej, ale również i zewnątrzkomórkowych polimerów. W osadzie nadmiernym nie poddanym dezintegracji mikrofalowej mętność cieczy nadosadowej wynosiła 40,7 mg SiO₂/dm³, a barwa 214 mg Pt/dm³, a po procesie destrukcji mikrofalowej (5 minut) mętność zwiększyła się do 140 mg SiO₂/dm³, a barwa do 792 mg Pt/dm³. Wprowadzenie do osadu PDS i aktywacja rodników spowodowała utlenienie uwolnionych związków, a tym samym gwałtowny spadek barwy i mętności cieczy nadosadowej (Rys. 4). Dla dawki 40 g PDS/dm³ barwa została zredukowana do 71 mg Pt/dm³, a mętność do 0,5 mg SiO₂/dm³.



Rys. 4. Wpływ dawki PDS na mętność i barwę cieczy nadosadowej osadu czynnego.

Fig. 4. Effect of PDS dose on the turbidity and colour of the waste activated sludge liquid phase.

4. WNIOSKI

Kondycjonowanie osadu ściekowego przy pomocy PDS aktywowanego mikrofalami powoduje zmiany jego parametrów sedymentacyjnych:

- 1) indeks objętości osadu uległ obniżeniu wraz z dawką PDS,
- 2) dla zastosowanych procesów dezintegracji następował wzrost indeksu gęstości osadu; zmiany wartości I.G.O. zależały od dawki PDS,
- 3) opadanie osadu kondycjonowanego zachodziło z największą intensywnością w pierwszych minutach zagęszczania grawitacyjnego,
- 4) własności utleniające powstających rodników powodowały spadek mętności i barwy cieczy nadosadowej.

Informacja od Wydawcy

Temat prezentowany podczas II Konferencji Naukowo-Technicznej „Nauka-Technologia-Środowisko” w dniach 27-29 września 2023 r. w Wiśle. Konferencja finansowana przez Ministra Edukacji i Nauki w ramach programu „Doskonała nauka” – moduł „Wsparcie konferencji naukowych” (projekt nr DNK/SP/546599/2022).

LITERATURA

- Bień J., Kamizela T., Kowalczyk M. 2005. Separacja grawitacyjna osadów poddanych kondycjonowaniu polem ultradźwiękowym. [W:] Zintegrowane, inteligentne systemy wykorzystania energii odnawialnej. Materiały konferencyjne. Częstochowa/Podlesice, 26-28 września 2005 r., 1–10.
- Campios J.L., Otero L., Franco A., Mosquera-Corral A., Roca E. 2009. Ozonation strategies to reduce sludge production of a seafood industry WWTP. *Bioresource Technology*, 100, 1069–1073.
- Checa-Fernández A., Santos A., Conte L.O., Romero A., Domínguez C.M. 2022. Enhanced remediation of a real HCH-polluted soil by the synergetic alkaline and ultrasonic activation of persulfate. *Chemical Engineering Journal*, 440, 135901.
- Deniere E., Alagappan R.P., Langenhove H., Van Hulle S., Van Demeestere K. 2022. The ozone-activated peroxymonosulfate process (O3/PMS) for removal of trace organic contaminants in natural and wastewater: Effect of the (in)organic matrix composition. *Chemical Engineering Journal*, 430, 133000.
- Dębowski M., Zieliński M. 2009. Możliwość zastosowania promieniowania mikrofalowego w procesach suszenia osadów powstających podczas oczyszczania ścieków. *Woda i Ścieki*, 1, 8–11.
- Dong Z., Xu B., Hu C., Zhang T., Tang Y., Pan Y. 2021. The application of UV-C laser in persulfate activation for micropollutant removal : Case study with iodinated X-ray contrast medias. *Science of the Total Environment*, 779, 146340.
- Escudero-Curiel S., Penelas U., Sanromán M.Á., Pazos M. 2021. An approach towards Zero-Waste wastewater technology: Fluoxetine adsorption on biochar and removal by the sulfate radical. *Chemosphere*, 268, 129318.
- Fang G., Gao J., Dionysiou D.D., Liu C., Zhou D. 2013. Activation of persulfate by quinones: Free radical reactions and implication for the degradation of PCBs. *Environmental Science & Technology*, 47, 4605–4611.
- Gajkowska-Stefańska L., Guberski S., Gutowski W., Mamak Z., Sziperliński Z. 2007. Laboratoryjne badania wody ścieków i osadów ściekowych. Część II. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
- Gao Y., Zhu W., Li J., Liu W., Li X., Zhang J., Huang T. 2022. Anthraquinone acted as a catalyst for the removal of triphenylmethane dye containing tertiary amino group: Characteristics and mechanism. *Journal of Environmental Sciences*, 121, 148–158.
- Grübel K., Machnicka A., Suschka J. 2009. Scum hydrodynamic disintegration for waste water treatment efficiency upgrading. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 16, 359–367.
- Grübel K., Machnicka A., Nowicka E., Waclawek S. 2014. Mesophilic-thermophilic fermentation process of waste activated sludge after hybrid disintegration. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 1, 125–136.
- Guan R., Yuan X., Wu Z., Jiang L., Li Y., Zeng G. 2018. Principle and application of hydrogen peroxide based advanced oxidation processes in activated sludge treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 339, 519–530.
- Krawczyk K., Waclawek S., Silvestri D., Padil V.V.T., Řezanka M., Černík M., Jaroniec M. 2020. Surface modification of zero-valent iron nanoparticles with β -cyclodextrin for 4-nitrophenol conversion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 586, 655–662.
- Krzemieniewski M., Dębowski M., Zieliński M. 2012. Zastosowanie elektromagnetycznego promieniowania mikrofalowego i stałego pola magnetycznego w procesach oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych. Wyd. Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego, Olsztyn.
- Montusiewicz A., Lebiocka M., Rożej A., Zacharska E., Pawłowski L. 2010. Freezing/thawing effects on anaerobic digestion of mixed sewage sludge. *Bioresource Technology*, 101, 3466–3473.
- Mousel D., Bastian D., Firk J., Palmowski L., Pinnekamp J. 2021. Removal of pharmaceuticals from wastewater of health care facilities. *Science of the Total Environment*, 751, 141310.
- Müller J. 2000. Disintegration as key-stop in sewage sludge treatment. *Water Science & Technology*, 41, 123–139.
- Nowicka E., Machnicka A. 2013. Ocena skuteczności higienizacji osadu nadmiernego suchym lodem. [W:] Współczesne problemy ochrony środowiska (red. K. Pikoń i S. Stelmach). Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, Gliwice, 105–113.
- Nowicka E., Machnicka A. 2014. Wpływ dezintegracji osadu nadmiernego suchym lodem na uwalnianie materii organicznej i nieorganicznej. *Gaz Woda i Technika Sanitarna*, 8, 307–310.
- Pandis P.K., Kalogirou C., Kanellou E., Vaitsis C., Savvidou M.G., Sourkouni G., Zorpas A.A., Argirusis C. 2022. Key points of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: A mini review. *ChemEngineering*, 6(1), 6010008.
- PN-EN ISO 7887:2012 Jakość wody – Badanie i oznaczanie barwy (data publikacji: 06-02-2015).
- PN-EN ISO 7027-1:2016-09 Jakość wody – Oznaczanie mętności – Część 1: Metody ilościowe (data publikacji: 27-09-2016).

- Podedworna J., Umiejewska K. 2008. Technologia osadów ściekowych. Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
- Roman H.J., Burgess J.E., Pletschke B.I. 2006. Enzyme treatment to decrease solids and improve digestion of primary sewage sludge. *African Journal of Biotechnology*, 5, 963–967.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych. Dz.U. 2015, poz. 257 (tekst jednolity: Dz.U. 2023, poz. 23).
- Silvestri D., Waclawek S., Sobel B., Torres-Mendieta R., Pawlyta M., Padil V.V.T., Filip J., Černík M. 2021. Modification of nZVI with a bio-conjugate containing amine and carbonyl functional groups for catalytic activation of persulfate. *Separation and Purification Technology*, 257, 117880.
- Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. 2002 *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th edition. Mc Graw Hill, New York.
- Tripathy B.K., Kumar M. 2019. Sequential coagulation/flocculation and microwave persulfate processes for landfill leachate treatment: Assessment of bio-toxicity, effect of pretreatment and cost-analysis. *Waste Management*, 85, 18–29.
- Waclawek S. 2021. Greener catalysis for environmental applications. *Catalysts*, 11, 11050585.
- Waclawek S., Lutze H.V., Grübel K., Padil V.V.T., Černík M., Dionysiou D.D. 2017. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 330, 44–62.
- Wang X., Wang Z., Tang Y., Xiao D., Zhang D., Huan Y., Guo Y., Liu J. 2019. Oxidative degradation of iodinated X-ray contrast media (iomeprol and iohexol) with sulfate radical: An experimental and theoretical study. *Chemical Engineering Journal*, 368, 999–1012.
- Woodard S.E., Wukasz R.F. 1994. A hydrolysis/thickening/filtration process for the treatment of waste activated sludge. *Water Science & Technology*, 30, 29–38.
- Zhang G., Zhang P., Yang J., Chena Y. 2007. Ultrasonic reduction of excess sludge from the activated sludge system. *Journal of Hazardous Materials*, 145, 515–519.
- Zheng X., Niu X., Zhang D., Lv M., Ye X., Ma J., Lin Z., Fu M. 2022. Metal-based catalysts for persulfate and peroxymonosulfate activation in heterogeneous ways: A review. *Chemical Engineering Journal*, 429, 132323.