

Joanna CHWIAŁKOWSKA, Ewelina JANKOWSKA,  
Piotr OLEŚKOWICZ-POPIEL

*Institut Inżynierii Środowiska  
Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska  
Politechnika Poznańska*

## OCZYSZCZALNIE ŚCIEKÓW JAKO BIORAFINERIE

### WASTERWATER TREATMENT PLANTS AS BIOREFINERIES

*Due to diminishing fossil resources, the chemical industry is constrained to find new ways and alternative production steps for common chemical compounds. Sewage sludge and the organic wastes might be the source of many desirable products i.e. biochemicals, biomaterials or biofuels which could be obtained throughout various physical, chemical or biological processes.*

*The aim of this short review was to indicate that modern wastewater treatment plants (WWTPs) could act as biorefineries. Moreover, the aim was to introduce several new methods for generation of bioproducts from waste streams by means of physical, chemical or biological conversions.*

*One of the promising technology for sewage sludge and organic waste treatment is mixed-culture fermentation focused on volatile fatty acids (VFAs) production. Accumulated VFAs serve as carboxylic platform which might be a starting point for further processing in order to produce fuels and high-value chemicals. It is plausible that in the near future significant part of the chemical industry will be based on recovering resources from waste and that WWTPs will play an important role in this development.*

## 1. Wprowadzenie

Na przestrzeni ostatnich kilku lat zaobserwowano ustabilizowanie się ilości zbieranych odpadów komunalnych na poziomie 10 mln Mg. Według GUS-u w roku 2010 zostało wytworzonych w Polsce ok. 12 mln Mg odpadów komunalnych, a zebrano ich ok. 10 mln Mg. W porównaniu z rokiem 2009 odnotowano nieznaczny spadek w ilości odpadów komunalnych wytworzonych i zebranych wynoszący ok. 0,1%. Źródłami powstawania odpadów komunalnych są: gospodarstwa domowe oraz obiekty infrastruktury tj. handel, usługi, rzemiosło, szkolnictwo, przemysł i inne. Ilość odpadów komunalnych zebranych, w przeliczeniu na jednego mieszkańca, zależy w dużej mierze od kondycji ekonomicznej poszczególnych regionów kraju. Istotną część odpadów komunalnych stanowią odpady biodegradowalne (papier, tektura, odzież, tekstylia z materiałów naturalnych, odpady z terenów zielonych, odpady kuchenne i ogrodowe, drewno, odpady wielomateriałowe oraz frakcja drobna) [1], mogące ulec rozkładowi tlenowemu lub beztlenowemu przy udziale mikroorganizmów. Masę komunalnych odpadów,

ulegających biodegradacji, wytworzoną w 2008 roku oszacowano na poziomie 6614 tys. Mg, a ich udział w odpadach komunalnych stanowił 54,7% [2]. W 2008 roku składowano 4,29 mln Mg odpadów komunalnych ulegających biodegradacji [1].

Celem dalekosiężnym krajowego planu gospodarki odpadami jest dojście do systemu zgodnego z założeniami zrównoważonego rozwoju, w którym w pełni realizowane są kolejno następujące zasady: zapobieganie powstawaniu odpadów, następnie przygotowanie do ponownego użycia, recykling, odzysk materiałów i energii, unieszkodliwianie, przy czym niepożądanym sposobem ich zagospodarowania jest składowanie. Realizacja tych przedsięwzięć umożliwi osiągnięcie kolejnych celów takich jak: ograniczenie składowania odpadów, w szczególności odpadów ulegających biodegradacji, ograniczenie negatywnego wpływu na zmiany klimatu powodowanego przez gospodarkę odpadami czy też zwiększenie udziału w bilansie energetycznym kraju energii ze źródeł odnawialnych przez zastępowanie paliw kopalnianych odzyskaną energią z odpadów biodegradowalnych.

Odpady organiczne posiadają bardzo niski wskaźnik emisji tzw. gazów cieplarnianych, który nie wpływa na wzrost stężenia CO<sub>2</sub> w atmosferze. W analizie cyklu życia ilość CO<sub>2</sub> uwalniania w procesie wytwarzania energii jest na poziomie ilości CO<sub>2</sub> sekwestrowanej z atmosfery przez rośliny podczas wzrostu i rozwoju. Utylizacja odpadowych strumieni organicznych wpisuje się w naturalny obieg węgla w przyrodzie.

Na przekroju ostatnich lat obserwuje się systematyczny wzrost ilości powstających osadów ściekowych. Szacuje się, że od roku 2018 będzie w Polsce wytwarzanych ponad 700 tys. ton s.m. osadów ściekowych [3] zaś w roku 2020 już niemal milion ton s.m. [4]. Dyrektywa Unii Europejskiej w sprawie składowania odpadów ogranicza możliwość ich deponowania oraz zastrzega kryteria jakie muszą spełniać osady ściekowe, aby można je było składować na składowiskach innych niż niebezpieczne, a co za tym idzie, zagospodarowanie osadów ściekowych stało się niezwykle ważnym zagadnieniem ekologicznym i technicznym. Zgodnie z obowiązującym prawem osady ściekowe uznaje się również za surowiec neutralny pod względem CO<sub>2</sub>, ze wskaźnikiem emisji CO<sub>2</sub> wynoszący zero. Utylizacja osadów i odpadów „zero-emisyjnych” zagwarantuje zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska oraz konsekwentną regenerację naturalnych zasobów środowiska.

Utylizacja osadów ściekowych i odpadów organicznych odbywać się może w tzw. biorafineriach będących odpowiednikami zakładów przeróbki ropy naftowej (rafinerii), ale wykorzystujących surowce odnawialne i dzięki temu stanowiące znacznie mniejsze zagrożenie dla środowiska, szczególnie w zakresie ilości emitowanych gazów cieplarnianych.

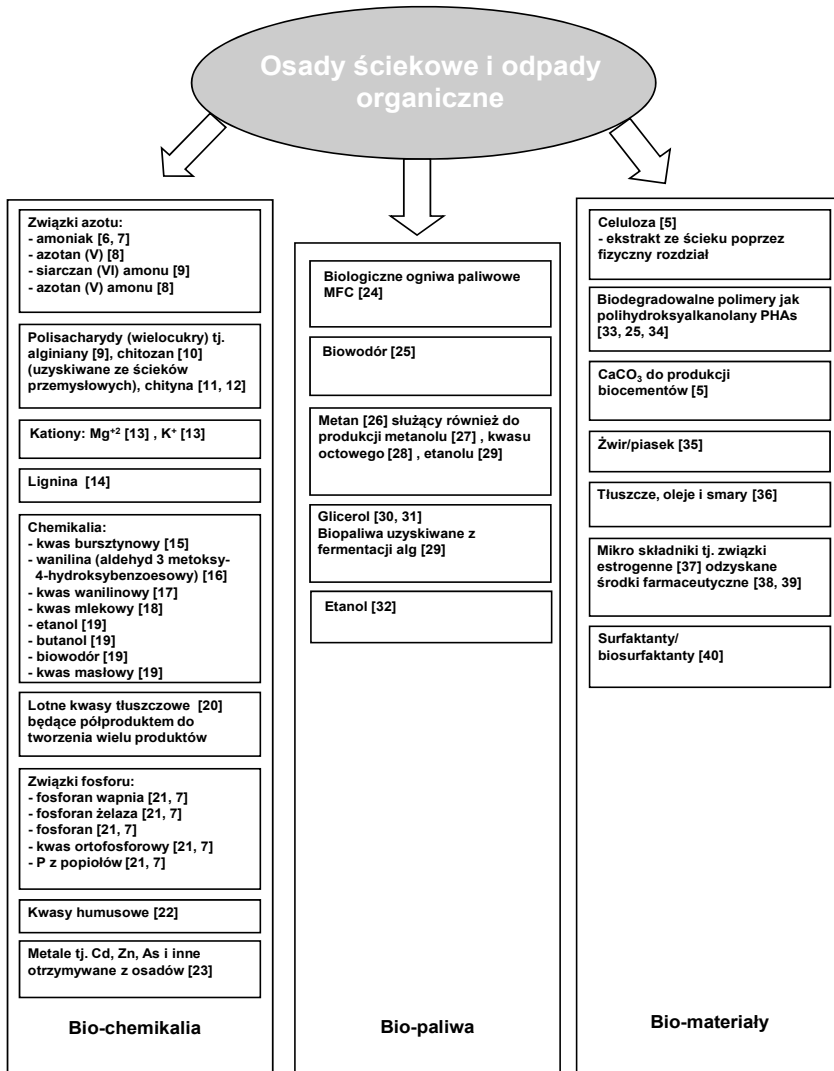
Biorafineria stanowi kompleksowy układ technologiczny, łączący w sobie proces konwersji odpadów organicznych, biomasy lub osadów ściekowych i dalszego przetwarzania produktów tej konwersji na paliwa i związki chemiczne finalne bądź z przeznaczeniem do dalszych procesów. W przedstawionej pracy przeglądowej opisano możliwe techniki utylizacji osadów ściekowych i odpadów organicznych.

## 2. Możliwości zagospodarowania osadów ściekowych i odpadów

Utylizacja osadów ściekowych i odpadów organicznych zmierza w dwóch kierunkach:

- otrzymywania zdefiniowanych związków chemicznych, zawierających dwie lub więcej różnych grup funkcyjnych, mogących również służyć do syntezy kolejnych związków, produkowanych dotychczas z surowców ropopochodnych, bądź do nowych związków, których synteza z surowców ropopochodnych jest utrudniona lub niemożliwa;
- otrzymywania biopaliw ciekłych lub gazowych.

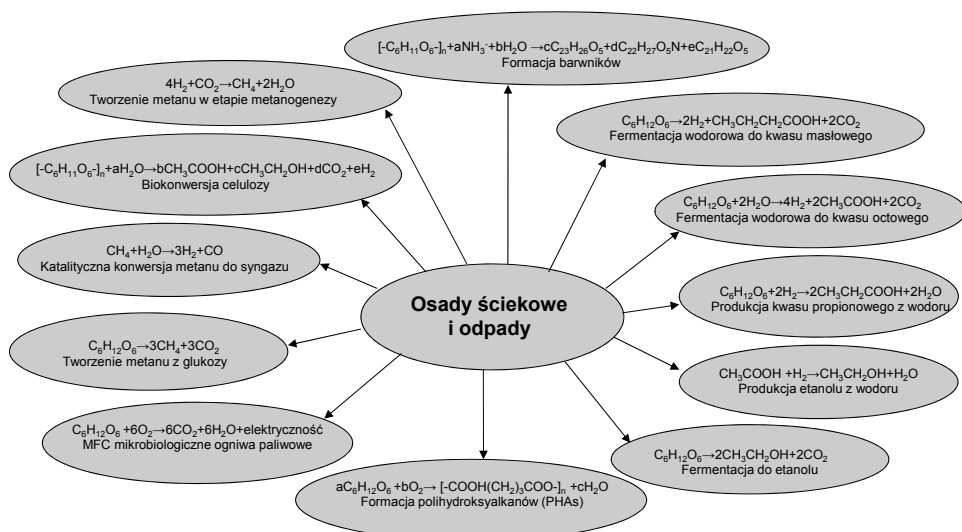
Wykorzystanie biomasy do produkcji chemikaliów, biomateriałów i biopaliw wymaga dużej i stałej dostawy substratu [5] co w przypadku biomasy roślinnej nie zawsze jest łatwe do osiągnięcia. Oczyszczalnie ścieków zapewniają stałe zaopatrzenie osadów ściekowych doskonale nadających się do przetwarzania w procesach biorafineryjnych. Szereg możliwych do uzyskania produktów z osadów ściekowych oraz odpadów poprzez procesy fizyczne, chemiczne lub biologiczne zostało przedstawionych na rysunku 1.



Rys.1. Produkcja biochemikaliów, biomateriałów i biopaliw z osadów ściekowych i odpadów organicznych

Fig. 1. Production of biochemicals, biomaterials and biofuels from sewage sludge and organic wastes

Na rysunku 2 przedstawiono schemat możliwych dróg chemicznych i biochemicznych w produkcji biopaliw i biochemikaliów z osadów ściekowych i odpadów organicznych.



Rys. 2. Przegląd reakcji chemicznych w produkcji biochemikaliów i bioenergii ze ścieków (na podstawie [43])

Fig. 2. Examples of chemical reactions for production of biochemicals and biofuels from sewage sludge (based on: [43])

### 3. Fermentacja beztlenowa jako trzon biorafineryjnych oczyszczalni ścieków

#### 3.1. Fermentacja metanowa

Jedną z podstawowych metod przeróbki osadów ściekowych powstających w procesie oczyszczania ścieków jest fermentacja metanowa. Proces fermentacji polega na biochemicznym rozkładzie związków organicznych tj. węglowodanów, lipidów i białek, zawartych w osadach ściekowych przez bakterie beztlenowe do metanu i dwutlenku węgla. W wyniku procesu następuje znaczne obniżenie suchej masy organicznej osadu. Po zakończeniu osad zawiera mniejsze ilości zarodników patogennych, czy mikroorganizmów chorobotwórczych [41, 42].

Proces fermentacji zależny jest od biorących w niej udział mikroorganizmów, a także od dostępnych dla nich substratów pokarmowych. Składa się z następujących faz:

- hydrolizy – w wyniku zachodzącej hydrolizy osadów następuje rozpad polimerowych związków organicznych w rozpuszczalne monomery przez działanie enzymów bakterii hydrolizujących;
- fazy kwaśnej (kwasogeneza) – fakultatywne bakterie kwasogenne przetwarzają rozpuszczone w wodzie związki chemiczne (w tym również produkty hydrolizy) do krótko łańcuchowych kwasów organicznych, alkoholi, aldehydów oraz  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$ ;
- fazy octanogennej (octanogeneza) – przetworzenie wyższych kwasów organicznych do kwasu octowego,  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$ ;
- fazy metanowej (metanogeneza) – polegającej na wytworzeniu metanu przez bakterie metanogenne z octanu, wodoru, dwutlenku węgla i mrówczanu.

Zastosowanie tego procesu prowadzi do redukcji związków organicznych o ok. 50%, a także zmniejsza ilość szkodliwej materii biologicznej. Fermentacja metanowa jest korzystna energetycznie a produkt końcowy – biogaz bogaty w metan (ok. 55-65%  $\text{CH}_4$ ) – służyć może jako paliwo do kogeneratorów zasilających oczyszczalnię w energię elektryczną i ciepłą.

### 3.2. Platforma karboksylowa

Alternatywą do produkcji metanu jest zmaksymalizowanie wytwarzania kwasów karboksylowych. Możliwe jest to poprzez inhibitowanie etapu metanogenezy. W wyniku tego procesu następuje kumulacja lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) [25]. LKT są krótko-łańcuchowymi kwasami karboksylowymi składającymi się z czterech lub mniej atomów węgla w łańcuchu. Skumulowane LKT tworzą tzw. platformę karboksylową, która może być punktem wyjścia do dalszych procesów biorafineryjnych. Główną zaletą takiego rozwiązania jest możliwość wykorzystania jako substratów odpadów np. frakcję organiczną odpadów komunalnych, osadów ściekowych, obornika [25].

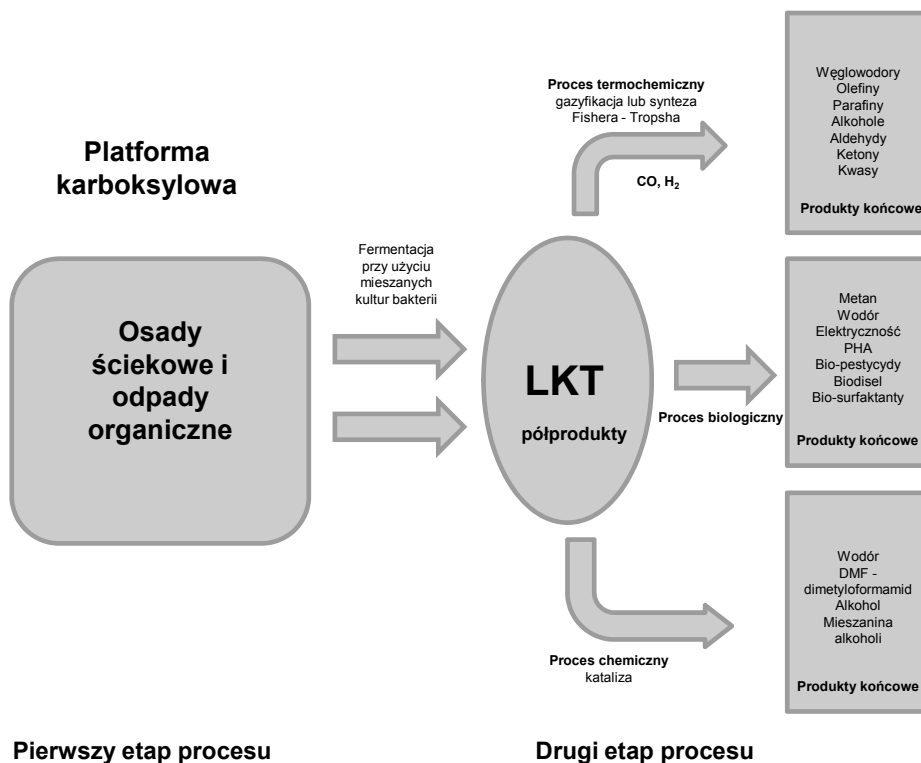
Proces fermentacji beztlenowej uzależniony jest od wielu czynników o charakterze technologicznym mającym wpływ na produkcję LKT, a mianowicie: temperatury, pH, stosunku węgla do azotu, czasu zatrzymania, obciążenia objętościowego fermentora czy obecności inhibitorów. Ważną rolę odgrywa również skład chemiczny oraz zawartość składników pokarmowych w substracie, ponieważ istotnie wpływają na rozwój konsorcjum mikroorganizmów.

Przekształcanie osadów ściekowych do LKT jest beztlenowym procesem łączącym hydrolizę i kwasogenezę (zwaną również fermentacją kwasogenną lub acydolizą) [44]. Hydroliza i acydoliza przeprowadzane są w jednym beztlenowym reaktorze przy pomocy tego samego konsorcjum mikroorganizmów. W produkcji LKT z osadów ściekowych hydroliza jest procesem limitującym z powodu skomplikowanej struktury osadów. Aby usprawnić proces różne metody obróbki wstępnej zostały wprowadzone by zwiększyć solubilizację [45] np.: chemiczne: kwasem, zasadą, ozonem i nadtlakiem wodoru, biologiczne, za pomocą enzymów hydrolitycznych, oraz fizyczne, wśród których wyróżnić możemy: obróbkę mikrofalową oraz ultradźwiękami. Zwiększenie stopnia dezintegracji osadów ściekowych wpływa na intensyfikację procesu hydrolizy, wynikiem czego jest wzrost stężenia oraz tempa generowania lotnych kwasów tłuszczowych.

Otrzymane LKT przekształcane są na substancje chemiczne albo paliwa za pomocą trzech metod:

- biologicznych z użyciem mikroorganizmów,
- termochemicznych do których należy gazyfikacji i synteza Fischera-Tropscha,
- chemicznych – kataliza chemiczna.

Potencjalne związki możliwe do uzyskania w wyniku procesu zostały przedstawione na poniższym schemacie (rys. 3)



Rys. 3. Platforma karboksylowa do otrzymywania biopaliw i biochemikaliów

Fig. 3. Carboxylic platform for biofuels and biochemicals

W wyniku obróbki termochemicznej zachodzi katalityczna reakcja chemiczna tworzenia węglowodorów z mieszaniny tlenku węgla i wodoru, czyli tak zwanego gazu syntezowego. Celem syntezy jest produkcja paliw płynnych. W wyniku chemicznej katalizy uzyskiwany jest pośrednio wodór służący do syntezy czystych alkoholi bądź mieszanin alkoholi oraz DMF-dimetyloformamidu – organicznego związku chemicznego z grupy amidów stosowanego jako polarny rozpuszczalnik aprotyczny (mieszający się w dowolnym stosunku z wodą oraz wieloma rozpuszczalnikami organicznymi) szeroko wykorzystywany w zrównoważonym przemyśle chemicznym. W wyniku biologicznych

przemian otrzymywany może być wodór lub metan, wysokoenergetyczne gazy możliwe do dalszego wykorzystania. Jako alternatywa mogą być zastosowane drobnoustrojowe ogniwa paliwowe (MFC – ang. microbial fuel cell) wykorzystujące kwasy karboksylowe jako substraty do generowania energii elektrycznej [24]. W biologicznej przemianie możliwa jest również produkcja polihydroksyalcolnianów stanowiących surowiec do wytwarzania biodegradowalnych tworzyw sztucznych o właściwościach podobnych do polipropylenu. Produktami końcowymi uzyskiwanymi z platformy karboksylowej mogą być również średnio-łańcuchowe kwasy tłuszczowe (np. kwas kapronowy i kaprylowy) wytwarzane poprzez wydłużanie łańcucha węglowego. Związki te mogą być dalej wykorzystywane do produkcji biodiesla i węglowodorów paliwowych [20]. Inne innowacyjne produkty powstałe w wyniku konwersji LKT zaproponowano w pracy [46], gdzie odpowiednio sterując procesem uzyskać można bio-pestycydy oraz bio-surfaktanty (pod względem budowy chemicznej klasyfikuje się bio-surfaktanty na: glikolipidy, lipopeptydy/lipoproteiny i związki polimerowe).

#### 4. Podsumowanie

Nie ulega wątpliwości, że zasoby kopalne tj. węgiel kamienny, gaz ziemny czy ropa naftowa ulegają zmniejszaniu i prawdopodobne jest ich wyczerpanie w przyszłości. Dlatego też poszukiwane są nowe drogi w przemyśle chemicznym będące alternatywą dla produktów petrochemicznych. Ponadto, wykorzystanie odnawialnych źródeł energii i surowców spowoduje uniknięcie nieodwracalnej degradacji środowiska związanej z wydobywaniem konwencjonalnych źródeł kopalnych.

Wykorzystanie w przemyśle chemicznym biomasy z osadów ściekowych oraz odpadów organicznych, surowców o innych od węglowodorów właściwościach fizykochemicznych, wymusza stosowanie innowacyjnych metod produkcji. Wśród wyzwań współczesnej inżynierii środowiska wymienić można rozwój procesów biotechnologicznych oraz ich integrację z istniejącą infrastrukturą. Przemysłowa biorafinaria osadów ściekowych ma duże szanse wdrożenia, rozwojowi sprzyjać będzie całoroczna dostępność surowca (osadów ściekowych), możliwość uzyskania produktów dotąd wytwarzanych konwencjonalnie oraz nowego asortymentu związków chemicznych o wysokiej wartości rynkowej. Rozwój koncepcji biorafineryjnych wpisuje się w wymogi zrównoważonego rozwoju a biorafinerie-oczyszczalnie ścieków wykorzystujące osady ściekowe i odpady organiczne stanowić powinny podstawę rozwoju nowej gałęzi przemysłowej zgodnej z priorytetami w hierarchii postępowania w gospodarce odpadami oraz polityką ekologiczną Unii Europejskiej.

*Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu „Wpływ czynników zewnętrznych (temperatury, składu i stężenia substratów, pH, stosunku węgla do azotu) na katabolizm w procesach fermentacji przy użyciu kultur mieszanych (MixFerment)” (2012/05/D/ST8/02289) w programie Sonata 3.*

## Bibliografia

- [1] Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2014. Załącznik do uchwały nr 233 Rady Ministrów z dnia 29 grudnia 2006 r. Monitor Polski, zał. do nru 90, poz. 946 z dnia 29 grudnia 2006 r
- [2] Dane Głównego Urzędu Statystycznego.
- [3] Bień J., Neczaj E., Worwą M., Grossem A., Nowak D., Milczarek M., Janik M. Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2011, t. 14, nr 4, s. 375-384.
- [4] Werle S. Technologie termicznego zagospodarowania osadów ściekowych, *IV Konferencja Naukowo-Techniczna Woda, ścieki i odpady w przemyśle*, 13-14 września 2010, Wrocław, pp. 15-23.
- [5] Kamm B., Kamm M. Principles of biorafinerie, *Microbiology and Biotechnology*, 2004, 64: 137-145.
- [6] Fu Z., Holtzaple M.T. Anaerobic Mixed-Culture Fermentation of Aqueous Ammonia-Treated Sugarcane Bagasse in Consolidated Bioprocessing, *Biotechnology and Bioengineering*, 2010, Vol. 106, No. 2.
- [7] Yuan Q, Sparling R., Oleszkiewicz J.A. VFA generation from waste activated sludge: Effect of temperature and mixing, *Chemosphere* 82, 2011, 603–607.
- [8] Hong-Duck R., Daekeun K., Heun-Eun L., Sang-Ill L., Nitrogen removal from low carbon-to-nitrogen wastewater in four-stage biological aerated filter system, *Process Biochemistry*, 2008, 729-735.
- [9] Liu S., Yang F., Gong Z., Meng F., Chen H., Xue Y, Furukawa K. Application of anaerobic ammonium-oxidizing consortium to achieve completely autotrophic ammonium and sulfate removal, *Bioresource Technology* 99, 2008, 6817–6825.
- [10] Holtzaple M., Granada C. Carboxylate platform: the MixAlco process. Part 1: comparison of three biomass conversion platform, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2009, 156:95-106.
- [11] Bhatnagar A., Sillanpää M. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater — A short review, *Advances in Colloid and Interface Science* 152, 2009, 26–38.
- [12] Gortari M.C., Hours R. A. Biotechnological processes for chitin recovery out of crustacean waste: A mini-review, *Electronic Journal of Biotechnology*, 2013, Vol. 16.
- [13] Hollister E.B., Engledow A.S, Hammett A., Provin T.L., Wilkinson H.H. Gentry T., Shifts in microbial community structure along an ecological gradient of hypersaline soils and sediment, *The ISME Journal*, 2010, 4, 829–838.
- [14] Ho Nam Chang, Nag-Jong Kim, Jongwon Kang, Chang Moon Jeong, Biomass-derived Volatile Fatty Acid Platform for Fuels and Chemicals, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2010, 15: 1-10.,
- [15] Song H., Yup Lee S., Production of succinic acid by bacterial fermentation, *Enzyme and Microbial Technology* 39, 2006, 352–361.



- [16] Yun-Tao Wu, Ming Feng, Wen-Wu Ding, Xiao-Yu Tang, Yue-Hua Zhong, Ze-Yi Ciao, Preparation of vanillin by bioconversion in a silicon rubber membrane bioreactor, *Biochemical Engineering Journal* 41, 2008, 193–197.
- [17] Cheng H., Wang L. Lignocelluloses Feedstock Biorefinery as Petrorefinery Substitutes, *Biomass Now – Sustainable Growth and Use*, 2013, 347–388.
- [18] Reddy G., Altaf M., Naveena B.J., Venkateshwar M., Kumar V., Amylolytic bacterial lactic acid fermentation — A review, *Biotechnology Advances* 26, 2008, 22–34.
- [19] Rodriguez J., Kleerebezem R., Lema J.M., van Loosdrecht M.C.M. Modeling product formation in anaerobic mixed culture fermentations, *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 93, 3, 592–606.
- [20] Agler M.T., Wrenn B.A., Zinder S., Angenent L.T. Waste to bioproduct conversion with undefined mixed cultures: the carboxylate platform, *Trends in Biotechnology*, 2011, Vol. 29, No. 2
- [21] Grzmil B., Wronkowski J. Removal of phosphates and fluorides from industrial wastewater, *Desalination* 189, 2006, 261–268.
- [22] Amarasiriwardena D., Siripinyanond B.A., Barnes R.M. Trace elemental distribution in soil and compost-derived humic acid molecular fractions and colloidal organic matter in municipal wastewater by flow field-flow fractionation-inductively coupled plasma mass spectrometry (flow FFF-ICP-MS), *Journal Analytic Atom Spectrom*, 2001, 16, 978–986.
- [23] Brown P. A., Gill S. A., Allen S. J. Metal removal from wastewater using peat, *Elsevier Science*, 2000, Vol. 34, No. 16, pp. 3907–3916.
- [24] Markowska K., Grudniak A. M., Wolska K. I. Mikrobiologiczne ogniwa paliwowe: podstawy technologii, jej ograniczenia i potencjalne zastosowania, *Post. Mikrobiol.*, 2013, 52, 1, 29–40.
- [25] Kleerebezem R., van Loosdrecht M.C.M. Mixed culture biotechnology for bioenergy production, *Current Opinion in Biotechnology*, 2007, 18: 207–212.
- [26] Zhang P., Chen Y., Zhou Q. Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions: Effect of pH, *Water Research* 43, 2009, 3735 – 3742.
- [27] Yu H.-Q., Fang H.H. P. Acidogenesis of dairy wastewater at various pH levels, *Water Science and Technology*, 2002, Vol 45 No 10 pp 201–206.
- [28] Kondo T., Kondo M., Efficient Production of Acetic Acid from Glucose in a Mixed Culture of *Zymomonas mobilis* and *Acetobacter* sp., *Journal of fermentation and Bioengineering*, 1996, Vol. 81, No.1, 42–46.
- [29] Ho Nam Chang, Nag-Jong Kim, Jongwon Kang, Chang Moon Leong, Biomass-derived Volatile Fatty Acid Platform for Fuels and Chemicals, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2010, 15: 1–10
- [30] Yusuf Chisti, Biodiesel from microalgae, *Biotechnology Advances* 25, 2007, 294–306.
- [31] Hu Q., Sommerfeld M., Jarvis E., Ghirardi M., Posewitz M., Seibert M., Darzins A. Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances, *The Plant Journal*, 2008, 54, 621–639.

- [32] Hongbin C., Lei W. Lignocelluloses Feedstock Biorefinery as Petrorefinery Substitutes, *Biomass Now – Sustainable Growth and Use*, 2013, 347-388.
- [33] Reis M.A.M., Serafim L.S., Lemos P.C., Ramos A.M., Aguiar F.R., Van Loosdrecht M.C.M. Production of polyhydroxyalkanoates by mixed microbial cultures, *Bioprocess Biosystem Engineering* 25, 2003, 377–385
- [34] Akaraonye E., Keshavarz T., Roy I, Production of polyhydroxyalkanoates: the future green materials of choice, *Chemical Technology Biotechnology*, 2010; 85: 732–743
- [35] Song Z., Williams C.J., Edyvean R.G.J. Sedimentation of tannery wastewater, *Water Resource*, 2000, Vol. 34, No. 7, pp. 2171-2176.
- [36] Forster C.F. Oils, fats and greases in wastewater treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2007, Vol 55, Issue 4 Pages 313–41
- [37] Norihide N., Hiroshi N., Masaru N., Akihiko H., Taisen I., Hideshige T. Identification of estrogenic compounds in astewater effluent, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, Vol. 23, No. 12, pp. 2807-2815.
- [38] Norihide N., Hiroyuki S., Ayako M., Kentaro K., Satoshi M., Nobuyuki S., Hideshige T. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant, *Water Research* 41, 2007, 4373 – 4382.
- [39] Mascolo, Balest L., Cassano D., Laera G., Lopez A., Pollice A., Salerno C. Biodegradability of pharmaceutical industrial wastewater and formation of recalcitrant organic compounds during aerobic biological treatment, *Bioresource Technology* 101, 2010, 2585–2591.
- [40] Hua Yin, Jing Qiang, Yan Jia, Jinshao Ye, Hui Peng, Huaming Q., Na Zhang, Baoyan H. Characteristics of biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* S6 isolated from oil-containing wastewater, *Process Biochemistry* 44, 2009, 302–308.
- [41] Zhang G., Zhang P., Yang J., Liu H. Energy – efficient sludge sonication: Power and sludge characteristic, *Bioresource Technology*, 2008, 99: 9029 – 9031.
- [42] Fytild D., Zabaniotou A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and New methods – a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12: 116 – 140.
- [43] Angenent L.T, Karim K., Muthanna H. Al-Dahhan, Wrenn B.A. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater, *Trends in Biotechnology*, 2004, Vol.22 No.9.
- [44] Bengtsson S., Hallquist J., Werker A., Welander T. Acidogenic fermentation of industrial wastewaters: effects of chemostat retention time and pH on volatile fatty acids production, *Biochemical Engineering* 40, 2008, 492–499.
- [45] Fdez.-Güelfoa L.A., C. Álvarez-Gallego C., Sales D., Romero L.I. The use of thermochemical and biological pretreatments to enhance organic matter hydrolysis and solubilization from organic fraction of municipal solid waste (OFMSW), *Chemical Engineering Journal* 168, 2011, 249–254.
- [46] Yin H, Qiang J, Jia Y, Ye JS, Peng H, Qin HM, et al. Characteristics of biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* S6 isolated from oil-containing wastewater, *Process Biochemical*, 2009, 44:302–8.