

APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Założenia technologiczne wdrożenia produkcji halokompostu z wykorzystaniem komunalnych osadów pościekowych oraz osadów zanieczyszczonych metalami ciężkimi

PIOTR M. SŁOMKIEWICZ^{1,2}, ANNA ŚWIERCZ³

UNIwersytet JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH, ¹INSTYTUT CHEMII, ²LABORATORIUM BADAŃ STRUKTURALNYCH, ³KATEDRA OCHRONY I KSZTAŁTOWANIA ŚRODOWISKA

STRESZCZENIE

Przedstawiono technologię utylizacji osadów pościekowych za pomocą minerału haloizytowego. Omówiono przepisy prawne, których należy przestrzegać przy wykorzystaniu przyrodniczym tych osadów oraz propozycję badań wazonowych, jakie należy wykonać przed ich stosowaniem, jako nawozu.

Technological assumptions of initiating the halocompost production from utilized waste plant deposits and from deposits polluted by heavy metals

ABSTRACT

The technology of utilization waste plant deposits by halloysite clay was introduced. The law rules which should be comply before the natural usage these waste plant deposits was discussed and the proposal of investigation potted, what should be executed before their usage as fertilizer.

1. WSTĘP I CEL PRACY

Osady ściekowe, w zależności od przygotowania oraz warunków lokalnych są najczęściej odpadem do składowania, ale mogą też być produktem do wykorzystania przyrodniczego. Osady pochodzące z procesu oczyszczania ścieków ze względu na swoją wartość nawozową, mogą być wykorzystane do nawożenia lub do rekultywacji terenów zielonych. Oczywiście, aby osad mógł być wykorzystany przyrodniczo musi być odpowiednio przygotowany w procesach pozwalających na usunięcie toksycznych związków, które mogłyby negatywnie wpłynąć na jakość uprawianych na nim roślin.

Osady ściekowe są produktem powstałym w wyniku oczyszczania ścieków i powstają wskutek szeregu procesów fizycznych, fizykochemicznych i biologicznych mających miejsce w oczyszczalni ścieków. Ilość generowanych osadów wynosi ok. 1-3% objętości powstających ścieków.

Według definicji podawanej przez Europejski Komitet Normalizacyjny (CEN) *osadem ściekowym nazywamy mieszaninę wody oraz ciał stałych oddzielonych z różnych typów wody w rezultacie procesów naturalnych lub sztucznych*.

Zgodnie z ustawą dotyczącą odpadów [1] przez komunalne osady ściekowe rozumie się pochodzący z oczyszczalni ścieków osad z komór fermentacyjnych oraz innych instalacji do oczyszczania ścieków komunalnych oraz innych ścieków o składzie zbliżonym do składu ścieków komunalnych.

Przeróbka i recykling osadów ściekowych traktowane do niedawna, jako zadanie drugoplanowe w stosunku do ich oczyszczania, szybko nabierają znaczenia równorzędnego. Istniejące oczyszczalnie oraz wiele spośród tych budowanych obecnie w oparciu o wcześniej przygotowane projekty, będą zmuszone do uzupełnień i modernizacji linii technologicznych. Zmiany w tym zakresie są uwarunkowane prawem obowiązującym w Państwach Unii Europejskiej. Z całą pewnością osady ściekowe, bez względu na sposób ich zagospodarowania będą nadal stanowić odpad przeznaczony do składowania (m.in. w lagunach, na komunalnych składowiskach odpadów) albo produkt do wykorzystania (m.in. jako substrat nawozowy, wypełniacz, w procesie spalania). Osady przewidziane do składowania będą musiały podlegać daleko idącym przetworzeniom. Obecnie wielu inwestorów i projektantów oczyszczalni z trudem godzi się z koniecznością daleko idącego odwadniania osadów, higienizacji i stabilizacji, jako warunków niezbędnych do ich zdeponowania na składowisku, a już trzeba brać pod uwagę nową sytuację. W krajach Unii

obowiązują akty prawne, które zakładają istnienie tylko dwóch typów składowisk. Pierwszym typem są składowiska aktywne dla odpadów reagujących, w tym dla odpadów komunalnych i osadów ściekowych, a drugim są składowiska tzw. ostateczne, dla odpadów niereagujących, w tym komunalnych i osadów ściekowych, ale po ich przetworzeniu.

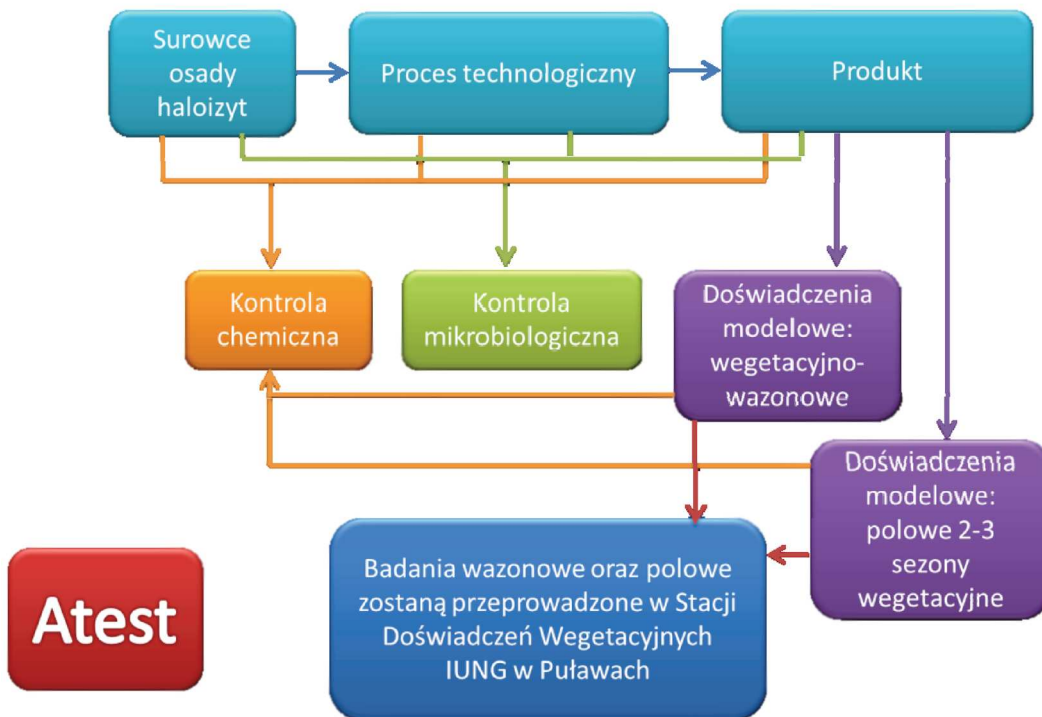
Zakładano, że już od 2005 roku rozpocznie się likwidacja i utylizacja aktywnych składowisk, i z tego powodu przetwarzanie osadu ściekowego stanie się nieuniknione. Osady ściekowe, jako produkt finalny będą musiały spełniać szereg wymogów, co do formy i jakości przygotowania. Konieczne jest wdrażanie takich technologii ich przetwarzania, aby po ich zastosowaniu, otrzymać produkt, który może być bezpiecznie wykorzystany w gospodarce. Zakładając, że wymieniony produkt wytworzony z osadu byłby traktowany, jako odpad niereaktywny, to i tak koszty jego wytwarzania mogą być niższe aniżeli koszty związane ze składowaniem, jako odpad niebezpieczny na terenie oczyszczalni.

Istnieje szereg technologii wykorzystujących, jako surowiec energetyczny osady ściekowe. Należą do nich spalanie lub współspalanie z innymi surowcami energetycznymi, piroliza osadów, zgazowanie osadów i in. Takie technologie wykorzystujące osady są traktowane, jako mało odpadowe. Jednak po spalaniu osadów pozostają popioły i żużle, na ogół ze znaczną zawartością metali ciężkich, które są także uciążliwym odpadem dla środowiska wymagającym utylizacji. Ponadto spalanie osadów o wysokiej wilgotności wymaga znacznego zużycia nośników energii, a opłaty wnoszone za emisję ditlenku węgla w najbliższej przyszłości mogą uczynić te technologie mało opłacalnymi.

Do technologii bezodpadowych można zaliczyć te, które prowadzą do przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych. Ich wykorzystanie wymaga jednak spełnienia szeregu warunków. Pierwszy i najważniejszy z nich to spełnienie Rozporządzenia Ministra Środowiska [2] (szczegóły tego rozporządzenia zamieszczono w drugiej części tego artykułu). Ponadto stosowane surowce, proces technologiczny i powstały w jego wyniku nawóz muszą być kontrolowane chemicznie i biologicznie. Schemat ideowy tego postępowania zamieszczono na Rysunku 1.

W świetle powyższych celem pracy jest przedstawienie projektu badań chemicznych, biologicznych i wegetacyjnych, które zostały rozpoczęte w Instytucie Chemii, Instytucie Biologii oraz Katedrze Ochrony i Kształtowania Środowiska UJK w Kielcach.

W proponowanym projekcie wykorzystana zostanie technologia uzyskiwania produktu organiczno-mineralnego, który może mieć potencjalne znaczenie



Rysunek 1. Schemat ideowy procesu uzdatniania osadów ściekowych w celu ich przyrodniczego wykorzystania wraz z niezbędnymi pomiarami

także dawkę osadu wprowadzaną w celach nawozowych do gruntu, w zależności od jego rodzaju (składu granulometrycznego). Są także ściśle określone metody referencyjne badań komunalnych osadów ściekowych oraz badań gruntów, na których mają być stosowane komunalne osady ściekowe. Technologia utylizacji osadów ściekowych musi spełniać wymagania Rozporządzenia. Jako surowiec do dalszego przetwarzania powinno się wykorzystywać

rynkowe. Planuje się, że produktem tym będzie nawóz – halokompost – otrzymany poprzez zmieszanie osadów z oczyszczalni ścieków komunalnych z odpowiednimi komponentami chemicznymi i naturalną zwierzliną bazaltową – halozytem.

2. UWARUNKOWANIA PRAWNE GOSPODARKI OSADAMI ŚCIEKOWYMI

W Polsce zasady postępowania z komunalnymi osadami ściekowymi reguluje Rozporządzenie Ministra Środowiska [2].

Rozporządzenie Ministra Środowiska ściśle precyzuje rodzaj osadu ściekowego w zależności od zawartości metali ciężkich i wskazuje jego przeznaczenie. Określa

osady ściekowe, o niewielkiej zawartości metali ciężkich. Ponadto istota rozwiązania technologicznego oprócz problemów związanych z doбором komponentów stosowanych w procesie utylizacji osadów ściekowych i samego rozwiązania tego procesu, musi spełniać wysokie wymagania norm prawnych zawartych w cytowanym powyżej rozporządzeniu. Istotne w tym rozporządzeniu jest określenie warunków, jakie muszą być spełnione przy wykorzystywaniu komunalnych osadów ściekowych; dawki komunalnych osadów ściekowych, które można stosować na gruntach oraz zakresu, częstotliwości i metod referencyjnych badań komunalnych osadów ściekowych i gruntów, na których osady te mają być stosowane.

Tabela 1. Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w stosowanych komunalnych osadach ściekowych

Lp.	Metale	Zawartość metali ciężkich w mg/kg s.m. osadu nie większa niż:		
		Zastosowanie: w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne	Zastosowanie: do rekultywacji terenów na cele nierolne	Zastosowanie: przy dostosowywaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz
1	Ołów (Pb)	750	1.000	1.500
2	Kadm (Cd)	20	25	50
3	Rtęć (Hg)	16	20	25
4	Nikiel (Ni)	300	400	500
5	Cynk (Zn)	2.500	3.500	5.000
6	Miedź (Cu)	1.000	1.200	2.000
7	Chrom (Cr)	500	1.000	2.500

Rozporządzenie określa, że komunalne osady ściekowe mogą być stosowane, jeżeli:

- 1) zawartość w nich metali ciężkich nie przekracza ilości ustalonych zestawionych w Tabeli 1 (załącznik nr 1 do rozporządzenia);
- 2) w komunalnych osadach ściekowych stosowanych w rolnictwie i do rekultywacji gruntów na cele rolne nie wyizolowano bakterii z rodzaju *Salmonella* – w 100 g przeznaczonych do badań osadów;
- 3) łączna liczba żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.* - w 1 kg s.m. przeznaczonych do badań osadów stosowanych:
 - a) w rolnictwie — wynosi 0,
 - b) do rekultywacji terenów — jest nie większa niż 300.
 - c) do dostosowania gruntów do określonych potrzeb wynikających z gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach: zabudowy i zagospodarowania terenu — jest nie większa niż 300,
 - d) do upraw roślin przeznaczonych do produkcji kompostu — jest nie większa niż 300,
 - e) do upraw roślin nieprzeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz — jest nie większa niż 300.

Zawartość metali ciężkich w wierzchniej (0-25 cm) warstwie gruntu, na którym komunalne osady ściekowe mają być stosowane, nie przekracza ilości ustalonych zestawionych w Tabelach 2 i 3.

Rozporządzenie określa także wielkość i sposób dawkowania komunalnych osadów ściekowych:

- a. Przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych w rolnictwie dawkę osadu ściekowego ustala się dla każdej partii osadu osobno.
- b. Wielkość dawki komunalnego osadu ściekowego zależy od rodzaju gruntu, sposobu jego użytkowania, jakości komunalnego osadu ściekowego i zapotrzebowania roślin na fosfor i azot.
- c. Ilości metali ciężkich, które mogą być wprowadzone z komunalnym osadem ściekowym w ciągu roku do gleby, średnio w okresie 10 lat, nie mogą przekroczyć: ołowiu (Pb) – 1.000 g/ha/rok; kadmu (Cd) – 20 g/ha/rok; rtęci (Hg) – 10 g/ha/rok; niklu (Ni) – 200 g/ha/rok; cynku (Zn) – 5.000 g/ha/rok; miedzi (Cu) – 1.600 g/ha/rok; chromu (Cr) – 1.000 g/ha/rok.
- d. W rolnictwie stosuje się komunalne osady ściekowe w postaci płynnej lub ziemistej, a do pozostałych celów mogą być także wykorzystywane komunalne osady ściekowe w postaci mazistej.
- e. Komunalne osady ściekowe w postaci płynnej mogą być wprowadzane do gruntu tylko metodą iniekcji (wstrzykiwania) lub metodą natryskiwa-

nia, w tym hydroobsiewu, a komunalne osady ściekowe w postaci mazistej i ziemistej należy rozprowadzać równomiernie na powierzchni gruntu i niezwłocznie z nim zmieszać.

- f. Komunalne osady ściekowe nie mogą być wykorzystywane podczas wegetacji roślin przeznaczonych do bezpośredniego spożycia przez ludzi.

Przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych stosuje się dawki ustalone w Tabeli 4.

Rozporządzenie nakłada także obowiązek wykonywania określonych badań chemicznych i biologicznych komunalnych osadów ściekowych oraz gruntów, do których są wprowadzane.

Tabela 2. Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w wierzchniej (0-25 cm) warstwie gruntu przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne

Lp.	Metale	Zawartość metali ciężkich w mg/kg s.m. gruntu nie większa niż: przy gruntach:		
		lekkich	średnich	ciężkich
1	Ołów (Pb)	40	60	80
2	Kadm (Cd)	1	2	3
3	Rtęć (Hg)	0,8	1,2	1,5
4	Nikiel (Ni)	20	35	50
5	Cynk (Zn)	80	120	180
6	Miedź (Cu)	25	50	75
7	Chrom (Cr)	50	75	100

Tabela 3. Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w wierzchniej (0-25 cm) warstwie gruntu przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych do rekultywacji terenów na cele nierolne, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz oraz przy dostosowywaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu

Lp.	Metale	Zawartość metali ciężkich w mg/kg s.m. gruntu nie większa niż: przy gruntach:		
		lekkich	średnich	ciężkich
1	Ołów (Pb)	50	75	100
2	Kadm (Cd)	3	4	5
3	Rtęć (Hg)	1	1,5	2
4	Nikiel (Ni)	30	45	60
5	Cynk (Zn)	150	220	300
6	Miedź (Cu)	50	75	100
7	Chrom (Cr)	100	150	200

Tabela 4. Dawki komunalnych osadów ściekowych

Lp.	Cel wykorzystywania komunalnych osadów ściekowych		Dawka komunalnych osadów ściekowych w mg s.m./ha	Uwagi
1	Rolnictwo		do 10 dawka w ciągu 5 lat	zabieg jednokrotny lub dwukrotny
2	Rekultywacja:	gruntów na cele rolne	200 zależnie od pożądanej zawartości substancji organicznej w gruncie (do 3%)	zabieg jednokrotny z jedno- lub wielorazowym wprowadzaniem osadu do gruntu
		terenów na cele nierolne	do 200	zabieg jednokrotny z jedno- lub wielorazowym wprowadzaniem osadu do gruntu
3	Dostosowanie do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu		do 200	zabieg jednokrotny z jedno- lub wielorazowym wprowadzaniem osadu do gruntu
4	Uprawa roślin przeznaczonych do produkcji kompostu		do 250 dawka na pierwsze 3 lata	zabiegi wielokrotne
			do 10 dawka w kolejnych dalszych latach	
5	Uprawa roślin nie przeznaczonych do spożycia i produkcji pasz		do 250 dawka na pierwsze 3 lata	zabiegi wielokrotne
			do 10 dawka w kolejnych dalszych latach	

3. CHEMICZNA STABILIZACJA OSADÓW

Ten rodzaj stabilizacji polega na mieszaniu osadu z reagentami chemicznymi, które powodują zmiany we właściwościach cząstek osadu. Do chemicznej przeróbki osadu stosuje się tylko wapno w postaci wapna palonego (CaO) lub w postaci wapna hydratyzowanego (Ca(OH)₂)[3-5]. Wapno używane jest do stabilizacji osadów surowych (wstępne i wtórne) lub osadów ustabilizowanych w procesach fermentacji lub tlenowej stabilizacji. Stąd też mieszanie osadu z wapnem można prowadzić w celu:

- stabilizacji osadów,
- higienizacji osadów.

Mieszanie osadu z wapnem CaO powoduje wzrost odczynu mieszaniny osadowo-wapiennej do pH>12 w czasie do 2 godzin oraz ogrzewanie do temperatury około 70°C. Przy mieszaniu osadu z wapnem należy liczyć się z emisją gazowego amoniaku. Emisja ta zależy od zawartości jonów amonowych w cieczy nadosadowej. Wapnowanie osadu powoduje podwyższenie temperatury w przybliżeniu do 70°C i podwyższa pH>12, w rezultacie patogeny giną (dezynfekcja osadu). Chemiczna stabilizacja osadów wapnem wymaga wstępnego odwadniania osadów. Wzrost uwodnienia osadu wpływa na zwiększenie dawki wapna. Chemiczna stabilizacja osadów wstępnie odwodnionych wymaga od 0,5 do 1,2 kg wapna / kg s.m. osadu zaś do higienizacji od 0,15 do 0,25 kg

wapna/kg s.m. osadu. Mieszanie osadu z wapnem jest bardzo korzystne przy rolniczym wykorzystaniu osadów. Zaletą tego procesu jest dezynfekcja osadu oraz dostarczenie z osadem wapna, co obniża zużycie wapna nawozowego służącego m.in. do odkwaszenia gleb. Zaletą tego procesu jest także prostota i niezawodność urządzeń wykorzystywanych do mieszania, zaś wadą koszty surowca (wapna) i jego transportu. Chemiczna stabilizacja może być prowadzona w sposób okresowy (najczęściej) lub w układach o ciągłym dopływie osadów (rzadziej).

Wadą wapnowania jest nietrwałe wiązanie jonów toksycznych metali ciężkich zawartych w osadzie. Wprawdzie początkowo wysokie pH sprawia, że w otrzymanym w wyniku procesu higienizacji nawozie, jony tych metali są w postaci trudno rozpuszczalnych związków węglanowych i wodorotlenków, to jednak pod wpływem różnych czynników, na przykład kwaśnych depozycji mogą zostać ponownie uwolnione.

3.1 Chemiczna stabilizacja metali ciężkich w osadach

Chemiczna stabilizacja metali ciężkich w osadach jest próbą rozwiązania problemu metali ciężkich, których obecność jest główną przeszkodą w wykorzystaniu przyrodniczym przerobionych osadów ściekowych lub ich bezpiecznym składowaniu na składowiskach. Aktualnie nie proponuje się rozwiązań technolo-

gicznego przerobu osadów ściekowych nadmiernie skażonych metalami ciężkimi, które pozwalają poszukiwać dla nich wykorzystania gospodarczego, poza propozycjami ich spalania lub składowania na składowiskach, a obowiązujące przepisy prawne ściśle określają dopuszczalną zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych wykorzystywanych przyrodniczo i rolniczo.

Alternatywą może być technologia chroniona patentem [6], polegająca na wytwarzaniu organicznego nawozu magnezowo-potasowego z odpadów, jakimi są osady pofermentacyjne z komunalnych oczyszczalni ścieków i pyły zatrzymywane przez elektrofiltry cementowni (zawierające około 40% CaO). Celem tej technologii jest dobór i sposób przygotowania krajowych surowców mineralnych, pozwalający osiągnąć pełną higienizację osadów pofermentacyjnych i trwałą stabilizację metali ciężkich (przy pH gleby > 4,0). Opisywana technologia musi ulec modyfikacji ze względu na zmianę procesu produkcji cementu i brak odpadowego pyłu cementowego. Jednak pozostałe elementy tej technologii mogą być z powodzeniem wykorzystane.

Zastosowanie w tym wynalazku częściowo prażonego dolomitu (w temp. 873 K przez 2 h) polega na dodaniu tlenu magnezu powstającego z termicznego rozkładu węgla magnezowego oraz nierozłożonego w tej temperaturze węgla wapniowego do mieszanki o składzie opisanym zastrzeżoną recepturą. Węglan wapnia w tej mieszance spełnia rolę długotrwałego stabilizatora pH gleby nawożonej organicznym nawozem magnezowo-potasowym. Dalsze uzyskanie zwiększenia stabilizacji metali toksycznych zgodnie z zaproponowaną technologią, osiąga się poprzez dodanie do reagującej mieszanki haloizytu wypalanego w temperaturze 400°C. Haloizyt zawiera glinokrzemiany związane między innymi z żelazem dwu- i trójwartościowym, wapniem i magnezem. Dodatek tak spreparowanego minerału pełni

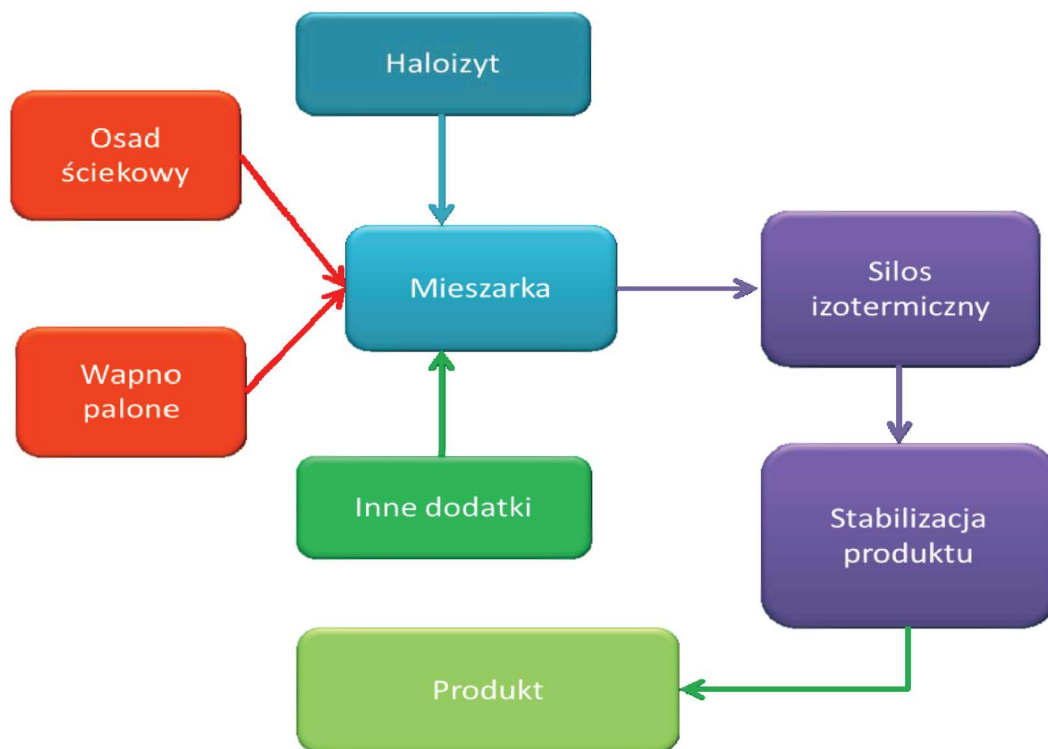
funkcję naturalnego sorbentu i wymiennicza jonowego o silnym powinowactwie do jonów metali ciężkich oraz ich wodorotlenków. Otrzymana mieszanina zawiera unieruchomione metale ciężkie, które w niewielkim stopniu ulegają wymyciu kwasem octowym przy pH >4.

Nowością rozwiązania metody stabilizacji i higienizacji osadów jest dobór i sposób przygotowania krajowych surowców mineralnych, pozwalający osiągnąć wyższy poziom unieruchomienia metali ciężkich przy uwzględnieniu niskich kosztów i dostępności surowców mineralnych. Główną zasadą tej technologii jest higienizacja zagęszczonego wstępnie osadu do 25-35% suchej masy, przy pomocy pyłu wapiennego. Jej schemat przedstawiono na Rysunku 2.

Technologia procesu higienizacji wymaga stosowania osadów ze ścieków kierowanych do oczyszczalni miejskich lub komunalnych. Zawartość suchej masy w osadzie może się zmieniać od 18 do 40 %.

Technologia ta może być prowadzona w dwóch alternatywnych procesach:

- sposób I: mieszaninę odwodnionego osadu i materiałów alkalicznych suszy się w naturalnych warunkach na powietrzu, pH mieszaniny musi przewyższać 12,0 w czasie pierwszych 7 dni suszenia, które powinno trwać co najmniej 30 dni, aż do osiągnięcia 65% suchej masy, przy temperaturze powietrza >5°C.
- sposób II: mieszanina odwodnionego osadu i materiałów alkalicznych powinna utrzymywać



Rysunek 2. Schemat ideowy procesu technologicznego wytwarzania mieszanki nawozowej z osadu ściekowego w wapnem palonym i haloizytem

temperaturę powyżej 52°C przez co najmniej 12 godzin, pH mieszaniny musi być wyższe od 12 przez co najmniej 72 godziny od chwili rozpoczęcia procesu, po 12 godzinach mieszanina jest suszona np. poprzez odwracanie (przewracanie pryzm) lub suszona inną metodą, aż do osiągnięcia co najmniej 50% suchej masy.

Sposób II jest niezależny od temperatury otoczenia. W chemicznym i fizycznym wpływie pyłu wapiennego na osad można wyróżnić następujące czynniki działania:

- pH powyżej 12,
- przyspieszone suszenie,
- ogrzewanie w temperaturze 52°C, co najmniej przez 12 godzin,
- uwolnienie amoniaku,
- przeprowadzenie metali ciężkich w trudno rozpuszczalne związki,
- znaczne zmniejszenie odrażającej woni.

Znaczne rozdrobnienie pyłu wapiennego ma wpływ na rozkład pH w całej objętości mieszaniny. Przyspieszone suszenie mieszaniny dzięki znacznej higroskopijności pyłu wapiennego, zmienia jej konsystencję do stanu pulchnego naturalnej gleby, którą cechuje wysoka zawartość suchej masy (co najmniej 50%).

Wzrost temperatury powyżej 52°C, pH powyżej 12,0, oraz przyspieszone suszenie stwarzają niezbędne warunki do higienizacji osadu, eliminując obecne w nim mikroorganizmy. Zestawienie wyników badań bakteriologicznych i parazytologicznych (Tab. 5) osadu surowego i próbki produktu sporządzonego zgodnie z powyższym opisem dowodzi, że higienizacja osadu pofermentacyjnego przebiega całkowicie, i spełnia wymagania polskich norm sanitarnych.

Dodatek haloizytu, jako naturalnego sorbentu metali ciężkich umożliwia znaczne obniżenie ich wymywania z gleby. W Tabeli 6 przedstawiono zawartość wybranych metali ciężkich w próbkach osadu pofermentacyjnego, pyłu wapiennego [mg/kg s.m.]. Wykonano próby wymywania metali ciężkich kwasem octowym o zadanym pH, zgodnie z metodyką opisaną w [7-9]. W Tabeli 7 przedstawiono stopnie wymywania metali ciężkich z osadów po stabilizacji dodanymi minerałami [11]. Wynika z niej, że tylko niewielka ich część ulega wymyciu.

Opracowano także szereg modyfikacji technologii przeróbki osadów ściekowych [11, 12]. Otrzymywany według receptury zastrzeżonej przez patent nawóz ma niejednorodną formę albowiem ulega zbrylaniu, kruszeniu i pyleniu. Obniża to jego walory użytkowe,

Tabela 5. Zestawienie wyników badań bakteriologicznych i parazytologicznych procesu higienizacji z wymaganiami sanitarnymi dla osadów [7]

Rodzaj próbki	Miano <i>Coli</i>	Miano <i>Clostridium perfringens</i>	Bakterie z rodzaju <i>Salmonella</i>	Jaja <i>Ascaris lumbricoides</i> i <i>Trichocephalus trichiura</i>	Liczba bakterii wegetatywnych w 1g osadu
osad pofermentacyjny	0,0001 g	0,0001 g	nie stwierdzono	A 28/100g T 37/100g	178000000
osad po higienizacji	>> 1g	>> 1g	nie stwierdzono	martwe	0
Rozp. Ministra Środowiska z dnia 1 sierpnia 2002	nie dotyczy	nie dotyczy	niewykrywalne	nie więcej niż 300 kg sm osadu	nie dotyczy

Tabela 6. Zawartość wybranych metali ciężkich w próbkach osadu pofermentacyjnego, pyłu wapiennego [mg/kg s.m.]

Rodzaj próbki	Ołów	Miedź	Cynk	Chrom	Mangan	Nikiel	Kadm
osad pofermentacyjny	243,0	36,3	4681,0	830,0	410,0	118,0	24,8
pył wapienny	16,3	43,7	745,0	42,4	243,0	61,4	22,3

Tabela 7. Stopień wymywania metali ciężkich z preparatów po procesie higienizacji (ekstrakcja kwasem octowym przy pH = 4,5 +/- 0,1) [% wag.]

Rodzaj próbki	Ołów	Miedź	Cynk	Chrom	Mangan	Nikiel	Kadm
osad po higienizacji (według sposobu I)	6,4	8,1	24,7	4,8	11,4	14,3	11,1
osad po higienizacji (według sposobu II)	6,0	6,8	12,4	3,4	7,9	8,4	4,2

poprzez utrudnienie jego równomiernego dawkowania w warstwę gleby, co powoduje, że gleba nie jest jednakowo odkwaszana w całej warstwie.

Modyfikacja polegała na dodawaniu do mieszaniny osadu z wirówki i mielonego haloizytu w postaci surowej kopaliny, a nie jak w opisywanym poprzednim przypadku haloizytu wypalanego w temperaturze 400°C. Wykorzystano właściwości haloizytu, a mianowicie jego znaczną zdolność do pochłaniania wody i zdolność do wymiany jonowej i ten dodatek pełni rolę naturalnego wymiennicza jonowego wiążąc jony tzw. metali ciężkich, zarazem uwalniając jony metali alkalicznych, takich jak potas, magnez i wapń [11]. Inna modyfikacja polegała na dodawaniu masy celulozowej do mieszaniny osadu ściekowego, pyłu wapiennego i haloizytu [12]. Skład wybranych mieszanin przedstawiono w Tabeli 8. Dodatek masy celulozowej ułatwia kontakt wody zawartej w wilgotnym osadzie z pylistą zwietrzeliną bazaltową, co poprawia jej zdolności sorpcyjne. W wyniku tego działania uzyskuje się niewielki stopień wymywania metali ciężkich z mieszaniny (Tab. 9).

4. BADANIA GLEBOZNAWCZE Z WYKORZYSTANIEM DOŚWIADCZENIA WAZONOWEGO

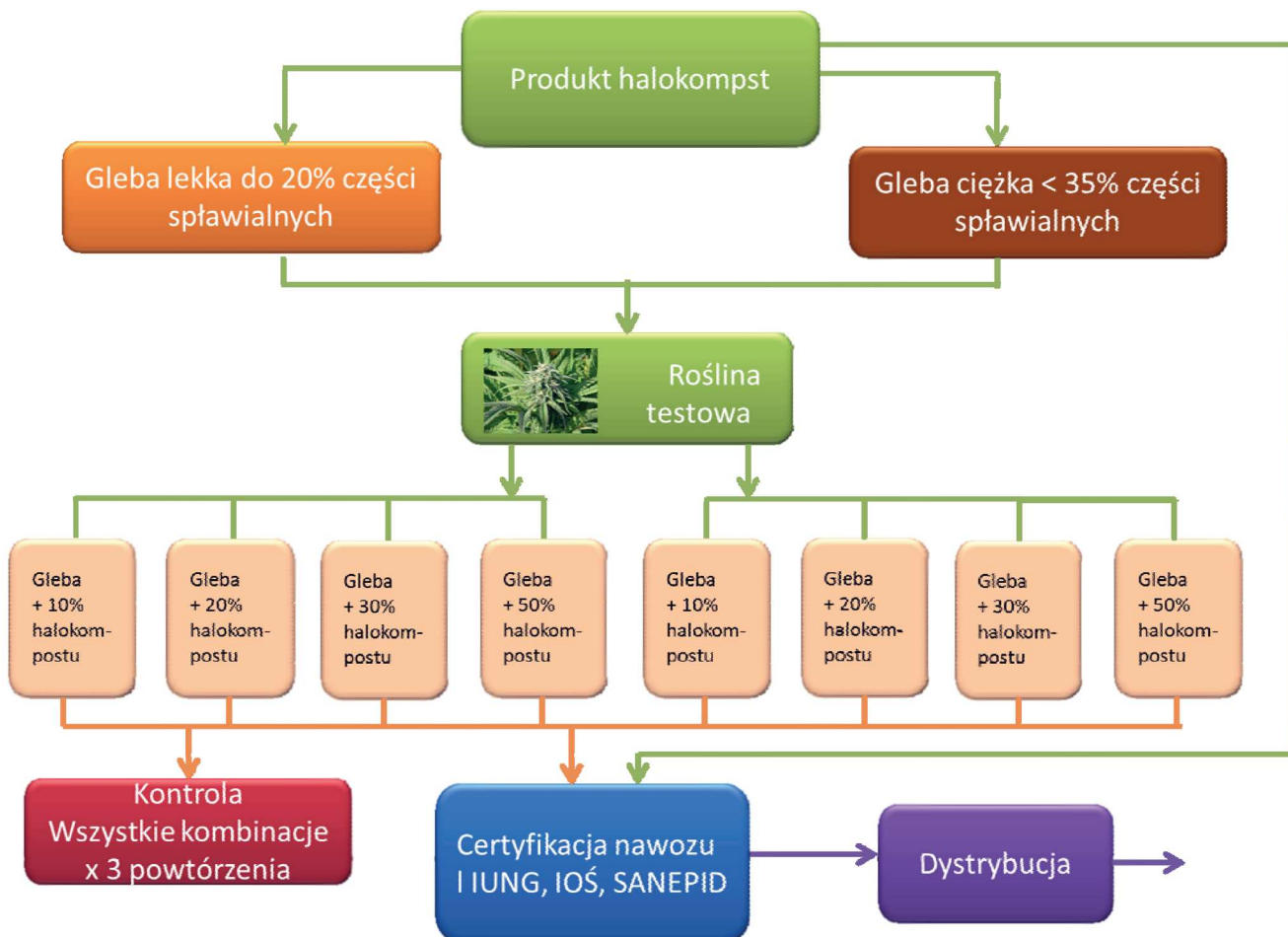
Ustabilizowane pod względem chemicznym i odpowiednio spreparowane osady pościekowe powinny zostać poddane dalszej procedurze badawczej. Na podstawie uzyskanych wyników z hali wegetacyjnej można wnioskować o dopuszczeniu nowego nawozu do obrotu, określając jednocześnie jego docelowe przeznaczenie – wypełniacz, stabilizator na gruntach zdegradowanych, nawóz organiczno-mineralny w uprawach polowych. Problemy z rolniczym wykorzystaniem osadów ściekowych skłaniają do szukania takiej przeróbki osadów, aby produkt spełniał warunki bezpieczeństwa sanitarnego i odznaczał się formą łatwą w transporcie [13]. Osady ściekowe w krajach Unii Europejskiej coraz częściej poddawane są stabilizacji termicznej, a dzięki technologii oferowanej przez firmy np. SWISS COMBI, Mozer, Andritz odznaczają się wysokim stopniem higienizacji, właściwym uziarnieniem, niską zawartością wilgoci, brakiem specyficznego zapachu i znaczną zawartością

Tabela 8. Zawartość metali ciężkich w wybranych mieszaninach [mg/kg s.m.]

Rodzaj próbki	Zawartość wybranych metali ciężkich w próbkach [mg/kg s.m.]					
	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
B10 (10% wag. zwietrzelina bazaltowa)	462	65,3	1280	423	166	2640
B15 (15% wag. zwietrzelina bazaltowa)	435	62,6	1310	381	152	2510
B10 (10% wag. zwietrzelina bazaltowa) C10 (10% wag. masa celulozowa)	395	58,1	1220	345	128	2300
B10 (10% wag. zwietrzelina bazaltowa) C20 (20% wag. masa celulozowa)	378	55,8	1262	323	115	2420
B15 (15% wag. zwietrzelina bazaltowa) C10 (10% wag. masa celulozowa)	389	54,9	1355	204	134	2390
B15 (15% wag. zwietrzelina bazaltowa) C20 (20% wag. masa celulozowa)	366	48,4	1246	340	108	2250

Tabela 9. Stopień wymywania metali ciężkich z preparatów po procesie higienizacji (ekstrakcja kwasem octowym przy pH = 4,5 +/- 0,1) [% wag.]

Rodzaj próbki	Stopień wymywania metali ciężkich z preparatów po procesie higienizacji [% wag.]					
	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
B10 (10% wag. zwietrzelina bazaltowa)	7,5	8,2	8,6	13,5	8,9	11,4
B15 (15% wag. zwietrzelina bazaltowa)	6,8	8,0	8,3	12,8	8,7	11,0
B10C10 (10% wag. zwietrzelina baza łtowa, 10 % wag. masa celulozowa)	6,6	7,5	7,82	11,5	8,3	10,7
B10C20 (10% wag. zwietrzelina baza łtowa 20 % wag. masa celulozowa)	6,4	7,5	7,8	11,7	8,0	10,5
B15C10 (15% wag. zwietrzelina baza łtowa 10 % wag. masa celulozowa)	6,0	6,8	7,7	12,2	7,5	9,9
B15C20 (15% wag. zwietrzelina baza łtowa 20% wag. masa celulozowa)	5,8	6,8	7,5	12,5	7,6	9,6



Rysunek 3. Schemat ideowy doświadczenia wazonowego

składników przyswajalnych dla roślin. Istnieją jednak liczne przeszkody ograniczające możliwość rolniczego wykorzystania osadów. Pamiętać należy także o tym, że z osadami ściekowymi oraz innymi substancjami, które w sposób kontrolowany lub nie dostają się do gleby (np. podłoża organiczne wielokrotnie użytkowane, przepracowane oleje silnikowe) wprowadza się do niej substancje toksyczne w tym metale ciężkie [14-16, 18]. Problemem jest też fakt, że zawartość metali ciężkich w osadach zmienia się w szerokim zakresie i wymaga analizy chemicznej każdej partii osadu przeznaczonego do wykorzystania rolniczego [17, 18], kolejnym zaś jest często zły stan sanitarny osadów powodowany obecnością jaj helmintów, bakterii, wirusów, substancji hormonalnych i in. Doświadczenia vegetacyjne (wazonowe, polowe) są stosowane powszechnie bowiem pozwalają ocenić m.in. odporność roślin na różnorodne zanieczyszczenia wprowadzane do gleby oraz ustalić prawidłowe dawkowanie nawozów [19]. Doświadczenia te, umożliwiają także określenie wpływu zastosowanego nawozu na właściwości fizykochemiczne gleby oraz potwierdzenie jego przydatności, warunków bezpiecznego stosowania na gruntach

o zróżnicowanym składzie granulometrycznym. Eksperymenty vegetacyjne przeprowadza się najczęściej w halach vegetacyjnych lub fitotronach. Umożliwiają one roślinom testowym zapewnienie jednakowych, a więc porównywalnych warunków wzrostu (m.in. temperatury, wilgotności, natężenia światła). Wazonny powinny mieć pojemność ok. 8 dm³ (Ø minimum 20 cm). Poszczególne dawki składników pokarmowych (N, P, K, Mg) zależą od planu doświadczenia i mogą być wprowadzone do gleby przedsięwnie lub pogłównie [19]. Doświadczenia prowadzi się w minimum 3 powtórzeniach, zwykle przez 1-3 sezony vegetacyjne. Dobór roślin testowych jest zróżnicowany i ściśle zależy od celu badań. W przypadku badania przydatności nawozowej osadów ściekowych najkorzystniejsze jest zastosowanie mieszanki traw lub roślin z grupy tzw. energetycznych np. konopi siewnych, miskanta olbrzymiego, rzepaku, kukurydzy, lnu [m.in. 14, 20, 22, 23]. Liczba wysianych nasion zależy od ich wielkości i tempa wzrostu roślin. Regułą jest dwukrotnie wyższa obsada niż planowana, docelowa liczba roślin, co oznacza, że po wschodach zostawia się do dalszych badań i obserwacji najsilniejsze siewki. Podczas okresu vegetacji prowadzi się szczegółowe

obserwacje biometryczne. Są one przydatne przy analizie i interpretacji wyników. Zebraną biomasę waży się oddzielnie z każdego wazonu, jako powtórzenie traktując tę wartość. Zarówno próby roślinne jak i gleby poddaje się analizie chemicznej zgodnie z założeniami doświadczenia.

W doświadczeniu nad przydatnością nawozu organiczno-mineralnego – halokompostu, planuje się wykorzystanie konopi włóknistych (*Cannabis sativa* L.). Słoma konopna jest doskonałym surowcem w produkcji długowłóknistej celulozy, bioakumulatorem pierwiastków: Cd, Pb, Hg. Ponadto jest to roślina wysokoplenna (plon słomy wynosi powyżej 13 Mg/ha p.s.m), którą z powodzeniem można stosować w technologiach związanych z uzyskiwaniem *zielonej energii* w elektrociepłowniach, biogazowniach rolniczych, jako biopaliwo (>250 GJ/ha).

Celem głównym badań gleboznawczych zmierzających do oceny przydatności nawozu organiczno-mineralnego – halokompostu jest określenie:

- wpływu na strukturę i właściwości gleby,
- bioakumulację metali ciężkich w materiale roślinnym,
- rekomendację co do możliwości wykorzystania testowanego produktu.

Celem szczegółowych badań jest określenie:

- przydatności nawozu mineralno-organicznego do rekultywacji gruntów zdegradowanych,
- oddziaływania halokompostu na właściwości fizykochemiczne i chemiczne gleb wytworzonych z różnych skał macierzystych o różnym złożeniu granulometrycznym,
- oddziaływanie na wzrost i rozwój roślin,
- ustalenie sposobu nawożenia oraz wielkości dawek (opracowanie zaleceń nawozowych),
- określenie docelowych grup odbiorców (komercjalizacja),
- zainicjowanie procedury opiniowania i certyfikacji nawozu przez IUNG, IOŚ, SANEPID.

Schemat (Rys. 3) przedstawia plan doświadczenia wegetacyjnego.

Tabela 10. Zestaw analiz laboratoryjnych wykonywanych w glebach przed i po zakończeniu doświadczeń wazonowych

Analizy	Metoda
Przygotowanie próbek glebowych do badań fizyczno - chemicznych	PN-ISO 11464:1999
Ekstrakcja pierwiastków śladowych rozpuszczalnych w wodzie królewskiej	PN-ISO 11466:2002
Oznaczenie As, Cr, Co, Cu, Pb, Ni, Zn (mg/kg) (zawartość całkowita i forma czynna)	PN-ISO 11047:2001 metoda płomieniowa i elektrotermiczna absorpcja
Oznaczenie Hg	ISO 16772:2004
Oznaczenie As	ISI/DIS 20280
Oznaczenie WWA Suma WWA, Benzo(a)piren	ISO/DIS 18287 oraz ISO 13877:1998
Węglowodory alifatyczne chlorowane	ISO 15009:2002
Chlorofenole	ISO/FDIS 14154
Odczyn gleby	Potencjometrycznie PN-ISO 10390:1997
Skład granulometryczny	PN-R-04032
Całkowita materia organiczna	Metoda Tiurina PN-ISO 14235:2003
Kwasowość wymienna (H+Al) (cmol(+)/kg)	Metoda Sokołowa
Kationy wymienne (Na, K, Ca, Mg)	0,1 M BaCl ₂ lub 1 M NH ₄ Cl, metoda AAS
Pojemność sorpcyjna	Metoda Kappena
Węglany w przeliczeniu na CaCO ₃	Metoda Sheiblera
Kwasowość hydrolityczna	Metoda Kappena
Azot całkowity Nog. (N _{TOT}) oraz N-NH ₄ , N-NO ₃ Węgiel organiczny całkowity Corg. (TOC)	Metoda destylacyjna PN ISO 11261:2002 Analizator IL 550 TOC -TN
Fosfor całkowity Pog. (w przeliczeniu na P ₂ O ₅)	W mieszaninie HNO ₃ +HClO ₄ (4:1), metoda kolorymetryczna
Fosfor , potas, magnez, żelazo, miedź, cynk przyswajalne (wraz z ekstrakcją)	Metoda molibdenianowa, PN-R04023:1996 spektrofotometrycznie, ASA
Siarka ogółem, SO ₄ ²⁻ , organiczna	nefelometrycznie, ASA, PB-45

Przed i po zakończeniu doświadczeń wazonowych wykonywane są analizy właściwości fizykochemicznych gleb oraz roślin testowych. Badania przeprowadzane są wg metodyk stosowanych w gleboznawstwie (Tab. 10) i analizie roślin (Tab. 11).

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wraz z postępem i modernizacją systemów kanalizacyjnych w Polsce oraz powiększaniem się liczby mieszkańców obsługiwanych przez oczyszczalnie obserwuje się wyraźny wzrost produkowanych osadów ściekowych. Na podstawie prognoz demograficznych szacuje się, że ilość osadów ściekowych, które zostaną wytworzone w Polsce do 2018 r. wzrośnie z 612,8 tys. ton s.m. do 707,0 tys. ton s.m. [21]. W naszym kraju jedną z podstawowych metod unieszkodliwiania osadów ściekowych jest ich składowanie. W ten sposób zagospodarowuje się ok. 42% osadów ściekowych z oczyszczalni. Wykorzystaniu rolniczemu osadów ściekowych poddaje się ok. 14-17% ich całkowitej ilości, zaś na cele rekultywacyjne przeznaczają się do 28% [21]. Z punktu widzenia zobowiązań Polski wynikających z wprowadzenia prawa wspólnotowego przedstawiona struktura wykorzystania osadów jest wysoce niekorzystna. Niestety wzrost rolniczego wykorzystania osadów napotyka na szereg trudności, do których należą znajdujące się w nich m.in. metale ciężkie oraz skażenia sanitarne [14, 16-18]. Wprowadzone do środowiska toksyczne związki mogą doprowadzić do ich nadmiernej kumulacji w glebie, pogarszając walory użytkowe i obniżając żyzność [22-24]. Pobrane następnie przez system korzeniowy roślin negatywnie wpływają na przyrost biomasy [14, 17, 18, 20, 23]. Z drugiej jednak strony ustabilizowany i bezpieczny osad ściekowy jest cennym źródłem makro i mikro-

elementów [22, 23]. Z tego względu wydaje się, że głównym kierunkiem zagospodarowania osadów ściekowych powinno być ich wykorzystanie do celów nawozowych. O glebotwórczej i nawozowej wartości osadów ściekowych, a także zbiornikowych osadów dennych decyduje przede wszystkim znaczna zawartość substancji organicznej, azotu, fosforu i pierwiastków śladowych [13, 17, 24]. Większość naszych gleb odznacza się niską żyznością stąd też korzystna jest poprawa ich właściwości poprzez zastosowanie bezpiecznych nawozów organiczno-mineralnych tworzonych na bazie osadów pościekowych. Odpowiednio przygotowany i sprawdzony pod względem chemicznym i bakteriologicznym nawóz może być z powodzeniem wykorzystany do rekultywacji terenów składowisk, hałd, zagospodarowania wyrobisk i gruntów bezglebowych. Jak wiadomo teoretyczne ustalenie dawki osadu ściekowego nie nastręcza większego problemu [25]. Najistotniejszym zagadnieniem jest określenie tempa uwalniania składników pokarmowych z osadu i szybkość ich pobierania przez rośliny. Ten problem można rozwiązać poprzez obserwacje wzrostu i rozwoju roślin podczas wielosezonalnych doświadczeń wegetacyjnych i polowych. Przedstawiona technologia utylizacji osadów ściekowych wykorzystująca adsorpcyjne właściwości halozytu przede wszystkim musi spełniać wymagania przepisów prawnych. Oprócz tego należy przeprowadzić eksperymenty, w wyniku których zostaną wyznaczone odpowiednie parametry technologiczne procesu utylizacji oraz doświadczenia przyrodnicze, które umożliwią optymalne wykorzystanie przetworzonego osadu, jako nawozu. Te działania należy podjąć, ponieważ w naszym kraju, nadal nie jest kompleksowo rozwiązany problem zagospodarowania osadów ściekowych.

Tabela 11. Zestaw analiz laboratoryjnych wykonywanych w materiale roślinnym po zakończeniu doświadczeń wazonowych

Analizy	Metoda
Ekstrakcja pierwiastków śladowych rozpuszczalnych w wodzie królewskiej	PN-ISO 11466:2002
Oznaczenie As, Cr, Co, Cu, Pb, Ni, Zn	PN-ISO 11047:2001 (metoda płomieniowa i elektrotermiczna absorpcja)
Oznaczenie Hg	ISO 16772:2004
Oznaczenie As	ISI/DIS 20280
Oznaczanie całkowitej zawartości: K, Mg, Ca, Na	ASA
Oznaczanie całkowitej zawartości: P	ICP-EAS
Substancja organiczna (popielność)	Piec muflowy
Oznaczanie zawartości N og.	Metoda destylacyjna Analizator IL 550 TOC-TN

LITERATURA

- [1] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. O odpadach Dz.U. Nr 39/2007, poz. 251. Art. 3 ust. 3 pkt 2.
- [2] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz. U. nr 137 poz. 234 2010 r.).
- [3] Słomkiewicz P.M., Technologiczne zagadnienia wykorzystania szlamów pofermentacyjnych z komunalnych oczyszczalni ścieków, *Monitoring Świętokrzyski*, 2, 33-37, 1994.
- [4] Słomkiewicz P.M., Technologiczne zagadnienia wykorzystania szlamów pofermentacyjnych z komunalnych oczyszczalni ścieków, *Ekologia i technika*, 5, 11-16, 1994.
- [5] Słomkiewicz P.M., Zdenkowski J.A., Perspektywy rozwojowe technologii utylizacji osadów z komunalnych oczyszczalni ścieków z wykorzystaniem innych odpadów przemysłowych, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej seria Chemia*, z. 142, 195-201, 2001.
- [6] Lipowski M.Ł., Słomkiewicz P.M., Zdenkowski J.A., Sposób higienizacji osadów z komunalnych oczyszczalni ścieków, PL -169896.
- [7] Słomkiewicz P.M., Zdenkowski J.A., Badania nad utylizacją osadów z komunalnych oczyszczalni ścieków - stabilizacja metali ciężkich za pomocą naturalnych sorbentów mineralnych, *Gaz, woda i technika sanitarna*, 2 58-63, 1999.
- [8] Słomkiewicz P. M., Zdenkowski J.A., Badania nad utylizacją osadów z komunalnych oczyszczalni ścieków, *Gaz, woda i technika sanitarna*, 12, 454-456, 1996.
- [9] Słomkiewicz P.M., Zdenkowski J.A., Disinfection of sludge from municipal sewage treatment plants with parallel immobilization of heavy metals, *Polish Journal of Chemical Technology*, 3/3/, 33-35, 2001.
- [10] Słomkiewicz P.M., Zdenkowski J.A., Modification of the process of heavy metals immobilization in wastewater sludge, *Polish Journal of Environmental Studies*, 12/2/, 231-237, 2003.
- [11] Słomkiewicz P.M., Zdenkowski J.A., Technologia utylizacji osadów z komunalnych oczyszczalni ścieków z dodatkiem fosfogipsów, w *Technologie bezodpadowe i zagospodarowanie odpadów w przemyśle chemicznym i rolnictwie*, Prace naukowe Politechniki Szczecińskiej nr 547, Szczecin 1998, s. 87-90.
- [12] Słomkiewicz P.M., Zdenkowski J.A., Stabilization of heavy metals in sludge from sewage treatment plant by using detrital basalt raw and cellulose fibrous mass, *Polish Journal of Chemical Technology*, 3/2/, 26-27, 2001.
- [13] Baran A., Jasiewicz Cz., Tarnawski M., Wpływ zbiornikowego osadu dennego na zmiany właściwości fizykochemicznych gleby lekkiej, *Proceedings of ECOpole*, Vo.3, No2 403-408, 2009.
- [14] Małuszyński M., Małuszyńska I., Odporność wybranych gatunków roślin na zanieczyszczenie gleby przepracowanym olejem silnikowym, *Inżynieria Ekol.* Nr 21 40-47, 2009.
- [15] Antoniadis V., Alloway B.J., Influence of time on the plant availability of Ca, Ni and Zn after sewage sludge has been applied to soils, *Agrochemia* 47, 3-4, 81-93, 2003.
- [16] Alloway B.J., *Heavy metals in soils*, Blackie Gong. And London, John Wiley & Sons, New York, 1990, ss 319,
- [17] Wołoszczyk Cz., Krzywy E., Jeżewska A., Krzywy-Gawrońska E., Balcer K., Wpływ bezpośredni i następczy komunalnego osadu ściekowego i słomy pszennej na wielkość plonu oraz zawartość mikrośladników w roślinach testowych, *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* Z. 512, 647-659, 2006.
- [18] Golicz A., Politycka B., Markiewicz B., Zawartość makrośladników w oierzynie (*Solanum melongena* L.) uprawianej w podłożach organicznych wielokrotnie użytkowanych, *Roczn. Akadem. Roln. Pozn.* CCCLXX, Ogrodn. 39, 13-19, 2005.
- [19] Żurbicki Z., *Metodyka doświadczeń wazonowych*, PWRiL, Warszawa 1974,
- [20] Gorlach E., Zawartość pierwiastków śladowych w roślinach pastewnych jako miernik ich wartości, *Zesz. Nauk AR w Krakowie*, 262 z.34, 13-22, 1991.
- [21] Krajowy Plan gospodarki odpadami 2010, Uchwała Rady Ministrów nr 233 z dn. 29 XII 2006 (Monitor Polski z dn. 29 grudnia 2006).
- [22] Kalembasa D., Malinowska E., Działanie następcze osadu ściekowego zastosowanego do gleby w doświadczeniu wazonowym na zawartość metali ciężkich w trawie *Miscanthus sacchariflorus*, *Acta Agrophysica*, 2009, 13(2), 377-384, 2009.
- [23] Kalembasa D., Malinowska E., Działanie osadu ściekowego na zawartość metali ciężkich w biomase trawy *Miscanthus sacchariflorus* oraz w glebie, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* nr 42, 198-203, 2010.
- [24] Dechnik I., Wiater J., Kształtowanie wartości zakwaszenia gleb nawożonych uciążliwymi odpadami organicznymi, *Zesz. Probl. PNR.*, 482, 121-127, 2002.
- [25] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Dz.U., Nr 165, Poz.1359 z dnia 4 października 2002 r.