



Influence of sewage sludge fermentation for heavy metals mobility in wastewater treatment plant in Skarżysko-Kamienna

Jarosław GAWDZIK¹, Joanna DŁUGOSZ²

^{1,2} Politechnika Świętokrzyska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, Kielce 25-314, j_dlugosz@interia.eu

Abstract

The paper presents the impact of sewage sludge fermentation on heavy metal mobility. Sewage sludge from STP near to Skarżysko-Kamienna was researched. The heavy metals: chromium, zinc, cadmium, copper, nickel and lead was analyzed in accordance with the extraction method proposed by the Community Bureau of Reference (BCR). Based on this, it was found that the percent of mobile forms of HMS into sewage sludge after anaerobic digestion decreases.

Keywords: sewage sludge, heavy metals, metal fractions

Streszczenie

Wpływ fermentacji osadów ściekowych na mobilność metali ciężkich na przykładzie oczyszczalni w Skarżysku-Kamiennym

W publikacji przedstawiono wpływ fermentacji osadów ściekowych na mobilność metali ciężkich. Analizie poddano osad ściekowy pochodzący z oczyszczalni ścieków w Skarżysku-Kamiennej. Badanymi metalami ciężkimi były: chrom, cynk, kadm, miedź, nikiel oraz ołów. Zastosowano metodę proponowaną przez Community Bureau of Reference (BCR). Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, iż procentowy udział form mobilnych w osadach ściekowych po fermentacji metanowej zmniejsza się.

Słowa kluczowe: osad ściekowy, metale ciężkie, frakcje metali

1. Wstęp

Podstawowym celem procesu oczyszczania ścieków jest zmiana składu i właściwości ścieków, aby przy odprowadzaniu oczyszczonych ścieków do odbiornika nie zagrażało zdrowiu i życiu ludzi oraz zwierząt [1]. Produktami ubocznymi oczyszczania ścieków są różnego rodzaju odpady, w tym m.in. osady ściekowe. Stanowią one około 2÷3% objętości ścieków [2]. Według Ustawy o odpadach [3] komunalne osady ściekowe to pochodzące z oczyszczalni ścieków osady z komór fermentacyjnych oraz innych instalacji służących do oczyszczania ścieków komunalnych, a także innych ścieków o składzie zbliżonym do składu ścieków komunalnych.

Właściwości osadów ściekowych zależą w głównej mierze od rodzaju oczyszczanych ścieków oraz technologii oczyszczania [4]. Gospodarka osadami ściekowymi stanowi poważny problem zarówno eksploatacyjny, jak i ekonomiczny. Ze względu na techniczne, a także prawne ograniczenia możliwości ich magazynowania muszą być one usuwane z terenu oczyszczalni ścieków. Poza tym w przypadku osadów ściekowych nie ma jednej uniwersalnej metody zagospodarowania oraz utylizacji. Osady mogą być poddane suszeniu, składowaniu, spalaniu lub też mogą być wykorzystane przyrodniczo. Powstające w procesie oczyszczania ścieków komunalnych osady ściekowe zawierają wiele cennych składników nawozowych. O właściwości glebotwórczej, a także nawozowej osadów decyduje przede wszystkim zawartość substancji organicznych, azotu, fosforu, mikroelementów, jak i również organizmów chorobotwórczych oraz metali ciężkich. Znajomość całkowitej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych nie obrazuje jednak zagrożenia jakie stwarzają. Toksyczność metali ciężkich zależy bowiem od formy fizyczno-chemicznej w jakiej one występują [5,6]. Dlatego też istotne jest rozpoznanie ilości metali ciężkich związanych z poszczególnymi frakcjami osadów ściekowych. Ocenę taką można oprzeć na metodzie ekstrakcji sekwencyjnej, która pozwala na identyfikację grup związków oraz

minerałów, z którymi metal jest związany, przez wyodrębnienie operacyjnie zdefiniowanych frakcji: wymiennej, węglanowej, redukcyjnej, utleniającej (związanej z materią organiczną) oraz rezydualnej. Formy metali ciężkich występujące w osadach ściekowych zależą od wielu czynników, w tym od pierwiastka, jego właściwości chemicznych oraz pochodzenia, a także od samych właściwości osadów [7].

Fermentacja osadów ściekowych to beztlenowy biologiczny proces rozkładu złożonych wysokocząsteczkowych substancji organicznych prowadzący do ustabilizowania się właściwości osadów. Może on być prowadzony w warunkach psychrofilowych, mezofilowych (stosowana powszechnie w przypadku osadów ściekowych) albo termofitowych. Proces ten determinuje wiele czynników, w tym m.in.: skład chemiczny osadu, czas procesu fermentacji, odczyn, zawartość LKT, intensywność mieszania, zawartość P_{og} i N_{og} . W wyniku fermentacji metanowej osadów zachodzą zmiany w zawartości oraz właściwościach ciał stałych. Najistotniejszymi celami stabilizacji beztlenowej są m.in.: zmniejszenie objętości osadu, zmniejszenie oporu właściwego osadu oraz pozbawienie osadów ściekowych zdolności do zagniwania i zmniejszenie zawartości w osadach organizmów patogennych. Proces fermentacji metanowej stosowany jest najczęściej na dużych obiektach obsługujących jednostki osadnicze o liczbie mieszkańców powyżej 15000 oraz o przepustowości minimum $5000\text{m}^3/\text{d}$ [8,9].

Najbardziej powszechną metodą uzyskiwania próbek do badań specjacji metali jest ekstrakcja sekwencyjna, która polega na ługowaniu z próbki różnych form metali za pomocą ekstrahentów. Natomiast w przypadku analizy osadów ściekowych najpopularniejszą procedurą jest Community Bureau of Reference (BCR) [10]:

Etap I: ekstrakcja CH_3COOH – identyfikacja oraz pomiar zawartości metali przyswajalnych i związanych z węglanami (frakcja I – FI),

Etap II: ekstrakcja $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ – identyfikacja i pomiar zawartości metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – FII),

Etap III: ekstrakcja $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – identyfikacja i pomiar zawartości frakcji metaloorganicznej i siarczkowej (frakcja III – FIII),

Etap IV: mineralizacja frakcji rezydualnej mieszaniną stężonych kwasów (HCl , HF , HNO_3) – identyfikacja i pomiar zawartości metali związanych z krzemianami (frakcja IV – FIV).

Celem pracy była ocena wpływu fermentacji metanowej osadów ściekowych na mobilność metali ciężkich z wykorzystaniem procedury BCR.

2. Materiały i metody badań

2.1. Materiał badań

Osady ściekowe pobrane do badań pochodziły z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków zlokalizowanej w Skarżysku-Kamiennej. Obiekt oddano do eksploatacji w 1962 roku. Oczyszczanie ścieków na terenie oczyszczalni w Skarżysku-Kamiennej realizowane jest w oparciu o dwa ciągi technologiczne:

- „stary” ciąg ze złożami biologicznymi o przepustowości hydraulicznej $15000\text{ [m}^3/\text{d]}$,
- „nowy” ciąg z osadem czynnym o przepustowości hydraulicznej $9000\text{ [m}^3/\text{d]}$.

Rozdział ścieków następuje w budynku krat, który jest wspólny dla obu ciągów. Odbiornikiem oczyszczonych ścieków jest rzeka Kamienna, gdzie średni niski przepływ w przekroju wylotu z oczyszczalni wynosi $\text{SNQ}=1,88\text{ [m}^3/\text{s]}$. W 2009r w wyniku funkcjonowania oczyszczalni ścieków powstało:

- 16984 m^3 osadów ściekowych prefermentowanych pompowanych na poletka lagunowe,
- 474 m^3 osadów ściekowych prefermentowanych odwodnionych na prasie,
- $72,5\text{ Mg}$ osadów ściekowych prefermentowanych wysuszonych w suszarni słonecznej.

Proces mineralizacji związków organicznych zawartych w osadzie na opisywanym obiekcie trwa od 25 do 30 dni. Proces fermentacji metanowej zachodzi sprawniej dzięki możliwości regulowania dawki osadu oraz poprzez system sztucznego ogrzewania i mieszania osadu. Retencja WKF zależy od ilości doprowadzanego w ciągu doby osadu ściekowego. Minimalna ilość doprowadzeń osadu wynosi 6 w ciągu doby.

Badane próbki zawierały osad doprowadzany oraz prefermentowany na Wydzielonej Komorze Fermentacji. Do badań pobrano 2 kg próbę osadów ściekowych zgodnie z *PN-EN ISO 5667-13:2004. Jakość wody-Pobieranie*

próbek-Część 13: Wytyczne dotyczące pobierania próbek osadów z oczyszczalni ścieków i stacji uzdatniania wody. Oznaczenia, których wyniki zostały opisane w dalszej części pracy, wykonano za pomocą spektrometru absorpcji atomowej firmy Perkin-Elmer 3100 F-AAS w opcji z zaworem kulkowym. Badania przeprowadzono metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR. Mineralizację frakcji rezydualnej przeprowadzono przy pomocy wody królewskiej. Pobraną próbę zredukowano do masy 8g i suszono (warunki powietrzno-suche) w temperaturze 20°C w czasie 48 h. Osady ściekowe nie były poddawane inny zabiegom niż te, które opisano w artykule.

2.2. Metody badań

Specjacja to proces identyfikacji różnych form fizyczno-chemicznych metali w analizowanym materiale lub/oraz jego wzajemne proporcje tych form [11]. Poprzez specjację można określić zachowanie się metali ciężkich w środowisku przyrodniczym. Metale będące w formie mobilnej mogą przenikać do środowiska gruntowego, a wówczas są istotnym zagrożeniem w aspekcie toksykologicznym.

Próbkę osadu o masie 8g suszono przez 48h w temperaturze 20°C do stanu powietrzno-suchego. Następnie osady ściekowe poddano procedurze ekstrakcji progresywnej proponowanej przez European Community Bureau of Reference [12]. Proces mineralizacji przeprowadzono za pomocą wody królewskiej (tab. 2.1).

Tabela 2.1. Schemat ekstrakcji sekwencyjnej używanej do rozdzielania próbek osadu [13]

Frakcja/forma występowania	Wersja rozszerzona (Kersten & Forstner, 1986)	Wersja EC/BCR
Jony wymienne	1mol/l CH ₃ COONH ₄	Do 0.5 g osadu należy dodać 20ml CH ₃ COOH 0,11 mol/l. Wytrząsać 16h
Metale związane z węglanami	1mol/l CH ₃ COONa, pH 5 w/ CH ₃ COOH	
Frakcje łatwo redukowalne (np. tlenki Mn)	0,01 mol/l NH ₂ OH HCl w/ 0,01 mol/l HNO ₃	Do pozostałości z powyższego należy dodać: 20ml NH ₂ OH.HCl o stęż. 0,1mol/l HNO ₃ (pH =2) Wytrząsać 16h
Frakcje średnio redukowalne (np. tlenki Fe)	0,1 mol/l buforu szczawowego pH 3	
Siarczki/ Frakcja organiczna	30% H ₂ O ₂ pH 2/ 0,02 mol/l HNO ₃ ekstrakcja za pomocą 1mol/l CH ₃ COONH ₄ , 6% HNO ₃	10 ml H ₂ O ₂ 8,8 mol/l (x2); 50ml CH ₃ COONH ₄ o stęż. 1 mol/l Wytrząsać 16h
Frakcja rezydualna	Gorące, stężone HNO ₃	HNO ₃ + HCl

Po wykonaniu ekstrakcji została zbadana obecność metali ciężkich (Pb, Cd, Cu, Zn, Ni oraz Cr) przy pomocy spektrofotometru absorpcji atomowej firmy Perkin-Elmer 3100 FAAS-BG. Oznaczenia wykonano przy następujących długościach fal:

- Pb – 217,0nm,
- Cd – 228,8nm,
- Cu – 324,8nm,
- Zn – 213,9nm,
- Ni – 232,0nm,
- Cr – 357,9nm.

3. Wyniki i dyskusja

Uzyskane wyniki badań przedstawiono w tabelach 3.1 oraz 3.2, a także na rys. 3.1-3.3.

Metalami najbardziej mobilnymi są formy frakcji I, czyli metale wymienne, zaadsorbowane na powierzchni ciał stałych. Mobilne są także metale frakcji II, czyli związane z węglanami. Metale związane z tlenkami żelaza i

manganu (frakcja III) są częściowo mobilne, ponieważ ich uwalnianie zachodzi dużo wolniej niż we frakcji I i II. Frakcję IV stanowią metale, które są niedostępne dla roślin związane są z glinokrzemianami.

W tabeli 3.1 przedstawiono zawartość metali ciężkich w poszczególnym frakcjach oraz wartość sumaryczną w osadach ściekowych pobranych przed WKF.

Tabela 3.1. Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych przed WKFz dla 8 badanych prób [mg/kg s.m.o.]

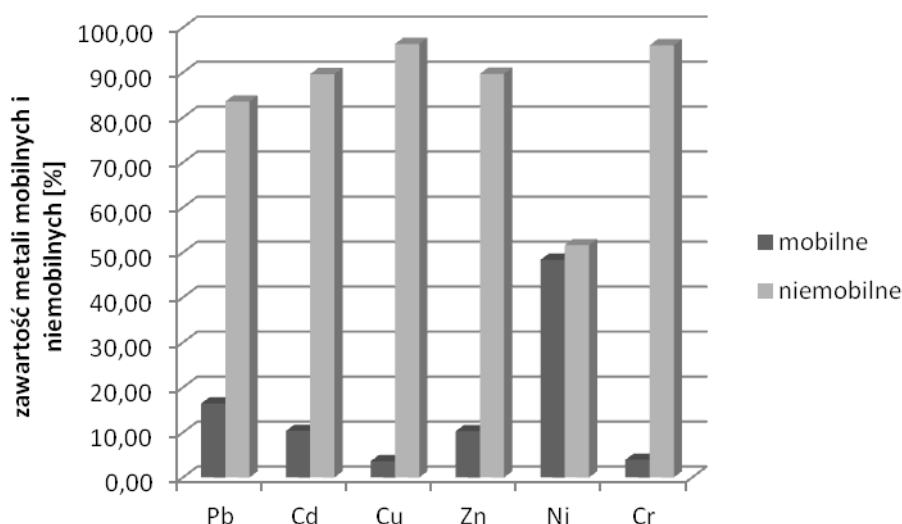
Specjacja BCR	Metal [mg/kg s.m.]					
	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	Cr
I frakcja	7,2 ± 0,4	0,4 ± 0,1	4,8 ± 0,1	123,0 ± 1,2	22,9 ± 0,5	17,2 ± 1,3
II frakcja	7,8 ± 0,4	0,5 ± 0,1	2,3 ± 0,1	384,1 ± 0,3	6,2 ± 0,2	7,1 ± 0,3
III frakcja	2,9 ± 0,3	0,5 ± 0,1	139,6 ± 2,0	138,8 ± 1,5	20,6 ± 2,1	370,3 ± 4,2
IV frakcja	73,1 ± 2,0	6,9 ± 0,2	49,7 ± 0,4	4288 ± 23	10,5 ± 1,1	221,2 ± 1,9
Suma: ΣFI...IV	91,0 ± 3,1	8,3 ± 0,5	196,4 ± 2,6	4934 ± 26	60,2 ± 3,9	615,8 ± 7,7

Przeprowadzone badania wykazały duże zróżnicowanie sumarycznej zawartości pierwiastków w badanym osadzie, ale także różnorodną przynależność do poszczególnych frakcji. Sumaryczną zawartość poszczególnych metali można przedstawić w postaci następującego szeregu: Zn (4934mg/kg_{s.m.}) > Cr (615,8mg/kg_{s.m.}) > Cu (196,4mg/kg_{s.m.}) > Pb (91,0mg/kg_{s.m.}) > Ni (60,2mg/kg_{s.m.}) > Cd (8,3mg/kg_{s.m.}). Jednak sumaryczna zawartość nie jest równoznaczna z ilością pierwiastka jaka przedostanie się do środowiska, dlatego też przedstawiono zawartość w poszczególnych frakcjach. Średni udział badanych metali ciężkich wyrażonych w mg/kg_{s.m.} w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym pobranym przed WKF przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (139,6) > FIV (49,7) > FI (4,8) > FII (2,3)
- dla Cr: FIII (370,3) > FIV (221,2) > FI (17,2) > FII (7,1)
- dla Cd: FIV (6,9) > FII (0,5) > FIII (0,5) > FI (0,4)
- dla Ni: FI (22,9) > FIII (20,6) > FIV (10,5) > FII (6,2)
- dla Pb: FIV (73,1) > FII (7,8) > FI (7,2) > FIII (2,9)
- dla Zn: FIV (4288) > FII (384,1) > FIII (138,8) > FI (123,0)

Wysoki (38,05% - 22,9mg/kg_{s.m.}) udział we frakcji I (FI) zaobserwowano dla niklu, w przypadku pozostałych udział w danej frakcji nie przekroczył 10%. Również tylko nikiel we frakcji II (FII) wykazywał udział powyżej 10%. Miedź, nikiel oraz chrom wykazały znaczną zawartość frakcji związanej z materią organiczną (FIII). W przypadku frakcji III miedź stanowiła ok 72%, nikiel stanowił ok 34% a chrom ok 60%. Frakcja III jest to frakcja czasowo niemobilna, ponieważ jej zachowanie uzależnione jest od przebiegającej mineralizacji w gruncie. Najmniej mobilne okazał się ołów, cynk oraz kadm, gdyż pierwiastki w przypadku FIV stanowiły odpowiednio 80,36%, 86,91% oraz 84,19%.

Na rys. 3.1 przedstawiono procentowy udział form mobilnych oraz niemobilnych poszczególnych pierwiastków.



Rys. 3.1. Zawartość procentowa form mobilnych i niemobilnych metali ciężkich w osadach ściekowych przed WKF

Jak wyraźnie widać (rys. 3.1) najbardziej niemobilnym pierwiastkiem jest Cu oraz Cr (procentowy udział FIII+FIV powyżej 96%). Najbardziej mobilnym metalem jest Ni (FI+FII=48,38%), mniejszą mobilność wykazuje Pb (FI+FII=16,44%) oraz Cd (FI+FII=10,34%) i Zn (FI+FII=10,28%).

Badania wykonano również dla osadów ściekowych pobranych po WKF (tab. 3.2, rys. 3.2 i 3.3).

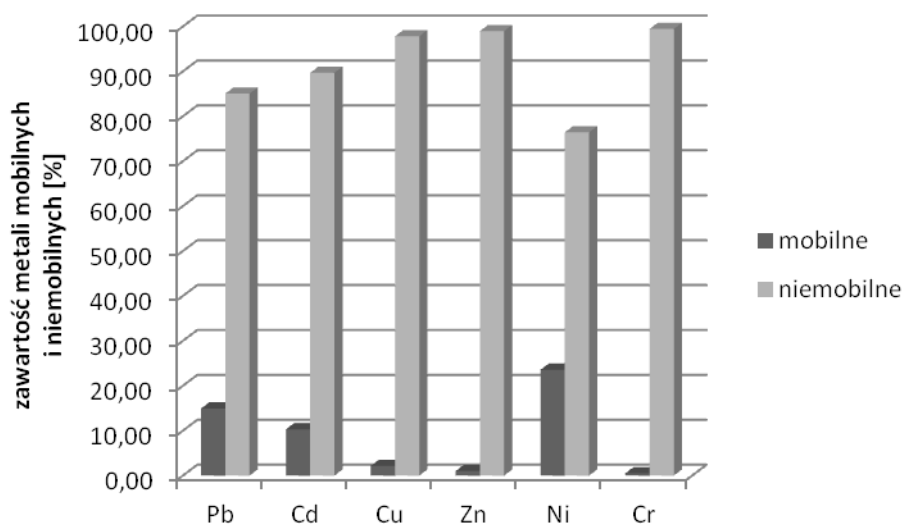
Tabela 3.2. Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych po WKFz dla 8 badanych prób [mg/kg s.m.o.]

Specjacja BCR	Metal [mg/kg s.m.]					
	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	Cr
I frakcja	8,2 ± 0,5	0,5 ± 0,1	2,5 ± 0,1	14,3 ± 0,2	14,7 ± 0,3	2,1 ± 0,2
II frakcja	7,2 ± 0,5	0,2 ± 0,1	1,5 ± 0,1	39,4 ± 0,3	1,4 ± 0,2	0,1 ± 0,1
III frakcja	4,1 ± 0,3	0,2 ± 0,1	68,0 ± 0,5	21,5 ± 0,3	30,5 ± 0,7	125,5 ± 1,1
IV frakcja	83,7 ± 5,2	5,4 ± 0,2	113,9 ± 0,9	5203 ± 51	21,6 ± 0,7	268,6 ± 2,5
Suma: ΣFI...IV	103,2 ± 6,5	6,3 ± 0,5	185,9 ± 1,6	5278 ± 52	68,2 ± 1,9	396,3 ± 3,9

Wykonane badania wykazały, iż tak samo jak w przypadku osadów ściekowych przed WKF, tak i po WKF, sumaryczna zawartość metali ciężkich jest bardzo zróżnicowana (tab. 3.2). Najwyższą zawartość w osadach pofermentacyjnych odnotowano cynku (5278mg/kg_{s.m.}), stanowczo dużo mniej było pozostałych pierwiastków: Cr (396,3 mg/kg_{s.m.}) > Cu (185,9 mg/kg_{s.m.}) > Pb (103,2 mg/kg_{s.m.}) > Ni (68,2 mg/kg_{s.m.}) > Cd (6,3 mg/kg_{s.m.}). Średni udział badanych metali ciężkich wyrażonych w mg/kg_{s.m.} w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym pobranych po WKF przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

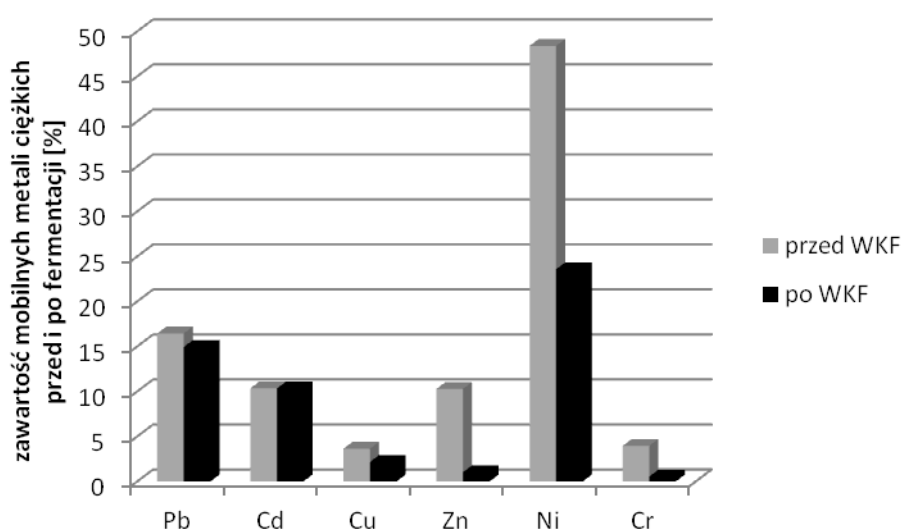
- dla Cu: FIV (113,9) > FIII (68,0) > FI (2,5) > FII (1,5)
- dla Cr: FIV (268,6) > FIII (125,5) > FI (2,1) > FII (0,1)
- dla Cd: FIV (5,4) > FI (0,5) > FIII (0,2) = FII (0,2)
- dla Ni: FIII (30,5) > FIV (21,6) > FI (14,7) > FII (1,4)
- dla Pb: FIV (83,7) > FI (8,2) > FII (7,2) > FIII (4,1)
- dla Zn: FIV (5203) > FII (39,4) > FIII (21,5) > FI (14,3)

W przypadku metali ciężkich uzyskanych z I frakcji, rozpuszczalnych w wodzie i związanych z węglanami, istotny – jak się wydaje, bo prawie 22% udział – odnotowano dla niklu (rys.3.2). Wszystkie pozostałe pierwiastki uzyskały niewielki udział procentowy mniejszy niż 8%. W przypadku FII udział wszystkich analizowanych metali ciężkich zawierał się w przedziale 0,01-7,00%. Zróżnicowanie udziału we frakcji związanej z materią organiczną (FIII) było bardzo duże i przedstawiało się w następującym szeregu: Ni(44,78%) > Cu(36,58%) > Cr(31,67%) > Pb(3,94%) > Cd(3,17%) > Zn (0,41%). Metale ciężkie znajdujące się w osadzie ściekowym po WKF są wyraźnie niemobilne, gdyż poza Ni (31,65%) udział wszystkich analizowanych pierwiastków we frakcji IV jest wyższy niż 61% i osiąga nawet 98,57% w przypadku Zn.



Rys. 3.2. Zawartość procentowa form mobilnych i niemobilnych metali ciężkich w pofermentacyjnych osadach ściekowych

Zawartość form niemobilnych (FIII+FIV) w osadach ściekowych po WKF jest wyraźnie wyższa od zawartości form mobilnych (rys. 3.2). Najwyższą mobilnością wykazuje się Ni (FI+FII=23,57%), następnie Pb (FI+FII=14,94%) i Cd (FI+FII=10,32%), w pozostałych przypadkach procentowy udział frakcji I i II jest niższy niż 2,5%.



Rys. 3.3. Zawartość procentowa form mobilnych metali ciężkich w osadach ściekowych przed i po WKF

W zestawieniu procentowym mobilność ołowiu zmniejszyła się z 16,44% do 14,94%. Zawartość procentowa kadmu zmniejszyła się minimalnie z 10,34% do 10,32%, zaś miedzi przed poddaniem procesowi fermentacji wynosiła 3,64%, a po 2,16%. Największe zmiany zaobserwowano dla cynku oraz niklu, gdzie odpowiednio w osadach przed WKF mobilność wynosiła 10,28%, a po fermentacji 1,02% oraz przed 48,38%, a po 23,57%. Ostatnim badanym metalem był chrom, który zmniejszył mobilność z wartości 3,94% do 0,53%.

4. Podsumowanie i wnioski

Jeżeli osady ściekowe wykazują się podwyższoną zawartością metali ciężkich niemożliwe jest ich wykorzystanie przyrodnicze oraz energetyczne. Formy fizyczno-chemiczne metali ciężkich wpływają na ich toksyczność.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż udział form mobilnych zmniejszył się we wszystkich analizowanych metalach ciężkich. Największą różnicę zaobserwowano w przypadku cynku (z 10,28% na 1,02%) oraz niklu (z 43,38% na 23,57%). Najniższą różnicę zaobserwowano w przypadku kadmu – spadek mobilności jedynie o 0,02%.

Analizując powyższe wyniki wnioskuje się, że proces fermentacji wpływa na obniżenie mobilności metali ciężkich, a co za tym idzie może zwiększyć szanse na przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych.

Literatura

1. Małachowska-Jutsz A.: Ocena parametrów fizyczno-chemicznych oraz mikrobiologicznych osadów ściekowych w zależności od sposobu ich stabilizacji, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, t. 9, nr 4, 2006, s. 395-407
2. Piaskowski K.: *Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*, Wyd. Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2005r
3. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012r o odpadach (Dz.U. poz. 21, Warszawa, 08.01.2013)
4. Czyżyk F., Kozdraś M.: Właściwości chemiczne i kompostowanie osadów z wiejskich oczyszczalni ścieków, *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie* t. 4 z. 2a (11), 2004, s. 559-569
5. Ignatowicz K., Garlicka K., Breńko T.: Wpływ kompostowania osadów ściekowych na zawartość wybranych metali i ich frakcji, *Inżynieria Ekologiczna* Nr 25, 2011, s. 231-241
6. Dmochowski D., Gajkowska-Stefańska L., Dmochowska A., Presnarowicz R.K.: Ocena przydatności specjacji metali ciężkich w miejskich osadach pofermentacyjnych do produkcji trawników rolowanych, *Prz. Nauk. Inż. i Kszt. Środ.* Nr 53, 2011, s. 207-216
7. Wilk M., Gworek B.: Metale ciężkie w osadach ściekowych, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* Nr 39, 2009, s. 40-59
8. Magrel L.: Metodyka oceny efektywności procesu fermentacji metanowej wybranych osadów ściekowych, *Wyd. Politechniki Białostockiej, Rozprawy Naukowe* Nr 93, 2002, s. 7,10
9. Magrel L.: Prognozowanie procesu fermentacji metanowej mieszaniny osadów ściekowych oraz gnojowicy, *Wyd. Politechniki Białostockiej, Rozprawy Naukowe* Nr 112, 2004, s.28
10. Latosińska J., Gawdzik J.: Effect of incineration temperature on the mobility of heavy metals in sewage sludge ash. *Environment Protection Engineering* Nr 3(38), 2012, 31-44
11. Dojlido J.R., Taboryska B.: Specjacja związków chemicznych w przepisach prawnych dotyczących jakości wód, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, nr 1, 2001, s. 8-11
12. Sidelko R.: Zmiana form wiązania miedzi, ołowiu i chromu podczas kompostowania odpadów, *Ochrona Środowiska*, Nr 3, 2004, 37-40
13. Chen M. and all.: Total concentration and speciation of heavy metals in sewage sludge from Changasha, Zhuzhou and Xiangtan in middle – south region of China, *Journal of Hazardous Materials*, nr 160, 2008, s. 324-329

