

Tomasz Ciesielczuk*, Grzegorz Kusza*, Anna Nems*

NAWOŻENIE POPIOŁAMI Z TERMICZNEGO PRZEKSZTAŁCANIA BIOMASY ŹRÓDŁEM PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH DLA GLEB

FERTILIZATION WITH BIOMASS ASHES AS A SOURCE OF TRACE ELEMENTS FOR SOILS

Słowa kluczowe: metale ciężkie, popiół, biomasa, nawożenie.

Key words: heavy metals, ash, biomass, fertilization.

In order to progressively reduce consumption of fossil fuels as coal, natural gas and oil there are increasingly used renewable energy sources, including biomass. The recovery of energy contained in the waste biomass is the most common way of incineration. Biomass burning can save fossil fuels what is a realization of the rules of sustainable development. Ash is formed as a result of biomass combustion, which due to its chemical composition may be used for soils fertilization. In the time of increasing interest in biomass use as a fuel, both in the industrial sector as well as farms, we will find a growing number of emerging ashes. The aim of this study was to assess the content of trace elements in ashes from various types of biomass. We analyzed five types of fly ashes from biomass burning in the laboratory conditions. In the studied materials were determined main quality parameters and content of heavy metals (Zn, Cu, Pb, Ni, Cd, Cr and Mn). The highest metal content was observed in the case of fly ash derived from pine and beech. Particularly low amounts of the studied elements (except zinc) was noted in ash from straw of triticale. Except ash from pine wood (due to high lead content), all investigated samples could be used as fertilizers in agriculture.

1. WPROWADZENIE

Bilans energetyczny Polski zakłada na najbliższe lata stały wzrost udziału energii wytwarzanej ze źródeł odnawialnych. Wszystkie procesy i technologie zmierzają do ograniczenia wy-

* *Dr inż. Tomasz Ciesielczuk, dr Grzegorz Kusza, Anna Nems – Samodzielna Katedra Ochrony Powierzchni Ziemi, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 22, 45-052 Opole; tel: 77 401 60 27; e-mail: tciesielczuk@uni.opole.pl*

korzystania nieodnawialnych źródeł energii – ropy naftowej i węgla, pokrywających odpowiednio: 35 i 25,3% światowego zapotrzebowania na energię pierwotną [Heinimo, Junginger 2009]. Wymusza to wdrażanie nowych technologii oraz pozyskiwanie nowych terenów inwestycyjnych.

Jednym z obiecujących źródeł energii odnawialnej w warunkach Polskich jest biomasa. Paliwo to, pochodzące z terenów leśnych lub specjalnych upraw roślin energetycznych, jest w coraz szerszym stopniu wykorzystywane, zatem powstają coraz większe ilości odpadów z procesu termicznego przekształcania – głównie w postaci popiołów.

Odpady pochodzenia rolniczego (np. resztki poźniwne) i przemysłowego, w szczególności zaś odpady z przemysłu drzewnego, mogą być bezpośrednio wykorzystywane jako paliwo alternatywne [Domańska, Zachar 2008]. Odpady drzewne w postaci zrębków mogą być wykorzystywane nie tylko w procesie spalania, ale także zgazowania z wytworzeniem gazu procesowego stosowanego jako paliwo.

Odpady drzewne w postaci heblowin oraz pyły szlifiarskie poddane procesowi peletowania lub brykietowania są cennym, coraz powszechniej stosowanym paliwem nie tylko w gospodarstwach domowych, ale także w małych firmach, a nawet dużych zakładach do ogrzewania hal produkcyjnych. Paliwo to jest produktem uniwersalnym o zawartości popiołu w granicach 0,8–1,5%, łatwym zapłonie i stosunkowo wysokiej wartości opałowej porównywalnej z zawartością węgla niskiej jakości [Komorowicz i in. 2009].

Brykietowaniu i peletowaniu może być poddana biomasa pochodząca z przemysłu, rolnictwa czy nawet gospodarstw domowych. Duże nadzieje wiąże się z wykorzystaniem biomasy do kogeneracji energii w cyklach ORC i EFGT [Kautz, Hansen 2007].

Na szczególną uwagę jako potencjalne źródło popiołu zasługuje słoma. Sektor rolniczy w Polsce wytwarza 200–300 mln Mg biomasy, w tym około 25 mln Mg słomy [Bzdawka-Piątkowska 2007, Kwaśniewski 2008]. Średnio otrzymać można 740 tys. Mg popiołu do zastosowania nawozowego w rolnictwie.

Podczas spalania samej biomasy powstaje uboczny produkt spalania – popiół, którego właściwości, jeśli są dobrze poznane, umożliwiają skierowanie go do wykorzystania w przemyśle lub – co szczególnie cenne – rozpatrzenie możliwości rolniczego wykorzystania. Podobne próby były podejmowane z wykorzystaniem popiołów paleniskowych [Antonkiewicz 2009, Roszyk i in. 2004]. W związku z tym, istotnym problemem staje się analiza i opracowanie technologii zagospodarowania tych popiołów. Z jednej strony, popioły są źródłem składników pokarmowych dla roślin, mają także właściwości odkwaszające, stanowią alternatywę dla nawozów mineralnych, natomiast z drugiej – zauważa się pewne niedogodności związane z zastosowaniem tych odpadów, a także zawartością w nich substancji szkodliwych, takich jak metale ciężkie.

Szczegółnej kontroli wymaga popiół uzyskany ze spalania roślin energetycznych nawożonych ściekami lub osadami ściekowymi [Bielicka i in. 2007].

Istnieją przesłanki o znacznych korzyściach wynikających z pozyskania składników nawozowych z produktów odpadowych pochodzących ze spalania biomasy. Błędem środowi-

skowym byłoby zatem kierowanie popiołów na składowiska odpadów w sytuacji, gdy cenne składniki mogą być wykorzystane do nawożenia roślin i poprawy właściwości glebowych.

2. PODSTAWY PRAWNE

Prawo polskie definiuje nawozy zapisem ustawy z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu (Dz.U. Nr 147 poz. 1033) jako produkty przeznaczone do dostarczania roślinom składników pokarmowych lub zwiększenia żyzności gleb albo zwiększania żyzności stawów rybnych, w postaci nawozów mineralnych, nawozów naturalnych, nawozów organicznych oraz nawozów organiczno-mineralnych. Podstawowe parametry (w tym zawartość metali ciężkich) określające jakość nawozów zawarte są w rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 21 grudnia 2009 r. w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz.U. z 2009 r. Nr 224 poz. 1804).

Definicja biomasy zawarta jest w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 20 grudnia 2005 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (Dz.U. Nr 260 poz. 2181). W świetle tego rozporządzenia biomasę stanowi produkt składający się w całości lub części z substancji roślinnych, które pochodzą z rolnictwa, leśnictwa, a są spalane w celu odzyskania zawartej w nich energii.

Jako biomasa traktowane są także odpady pochodzące z rolnictwa, leśnictwa, roślinne z przemysłu spożywczego. Zgodnie z tymi przepisami także drewno jest uznawane jako biomasa, jednak odpady drewniane pokryte lub nasączone impregnatami lub środkami ochrony drewna nie stanowią już biomasy w rozumieniu ww. rozporządzenia.

Za biomasę nie będzie uznawane drewno pełnowartościowe. Zapis taki (§ 7 pkt 6) znalazł się w przygotowywanym rozporządzeniu Ministra Gospodarki w celu ochrony surowca dobrej jakości. Biomasa zdefiniowana jest również w rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 19 grudnia 2005 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej oraz zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii (Dz.U. Nr 261, poz. 2187, z późn. zm.). Według tego rozporządzenia biomasa definiowana jest jako: stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, i które pochodzą z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej oraz leśnej, a także części pozostałych odpadów, które ulegają biodegradacji. Zastosowanie odpadowej biomasy drzewnej do termicznego przekształcania (jako paliwa alternatywnego) jest zgodne z wytycznymi Europejskiego Komitetu Standaryzacji CEN [Alakangas i in. 2006].

3. MATERIAŁ I METODY

Do badań jako prób użyto pięciu popiołów pochodzących z termicznego przekształcania biomasy. Wykorzystano popioły z: sosny, świerka, buka, dębu oraz słomy z pszenżyta.

Drewno dębowe spalane było wraz z korą. W celu oznaczenia ilości popiołu w poszczególnych typach paliwa biomasę spalano w temperaturze 600°C przez 3 godziny w piecu muflowym, a następnie dopalano w tej temperaturze przez 1 godzinę [Xiao i in. 2011]. W tak uzyskanych popiołach oznaczono: odczyn (pH), przewodność elektrolityczną właściwą (EC) metodami elektrometrycznymi, gęstość nasypową metodą wagową oraz zawartość węgla organicznego metodą Thiurina. Zawartość sodu, potasu i wapnia oznaczono w mineralizacjach mokrych metodą FES za pomocą aparatu BWB XP. Zawartość magnezu oraz metali ciężkich, takich jak: cynk, miedź, ołów, nikiel, chrom, kadm oznaczono metodą spektroskopii absorpcji atomowej za pomocą aparatu Philips Unicam PU 9100X po mikrofalowej mineralizacji na mokro z wodą królewską w aparacie Mars-X.

4. Dyskusja wyników

Wszystkie badane popioły charakteryzowały zabarwienie od jasnoszarego do jasnobrązowego oraz niewielki ciężar nasypowy. Wartości podstawowych parametrów charakteryzujących badane materiały przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka badanych popiołów z biomasy

Table 1. Basic characteristics of biomass ashes

Wyszczególnienie	Sosna	Świerk	Buk	Dąb	Pszennyto
Popiół, %	0,41	1,78	0,52	0,34	2,96
Odczyn (pH)	11,11	10,78	11,47	11,71	11,03
EC, mS/cm	4,10	16,29	12,13	3,85	11,63
Ciężar nasypowy, g/cm ³	0,064	0,120	0,071	0,270	0,088
Węgiel organiczny, %	0,05	1,62	0,02	0,70	1,41
CaO	38,9	14,9	20,1	50,9	7,2
MgO	10,6	3,9	14,6	5,9	7,5
Na ₂ O	1,1	0,6	0,4	0,5	0,6
K ₂ O	22,0	69,3	33,2	12,2	42,0
P ₂ O ₅	7,0	3,7	4,8	3,8	9,2

Zawartość popiołu była niska, chociaż po prażeniu słomy zanotowano niemal 3% pozostałości. Dane literaturowe wskazują na jeszcze wyższe zawartości popiołu w biomacie osiągnące dla słomy ryżowej niemal 10%, pszennej – 7,9%, rzepakowej – 4,37%, a dla drewna sosnowego – od 0,60 do 3,25%. Paliwo tradycyjne (węgiel brunatny) zawiera 7,6% popiołu [Bakisgan i wsp. 2009, Komorowicz i wsp. 2009, Wielgoński 2009, Xiao i wsp. 2011].

Odczyn badanych popiołów (tab. 1) we wszystkich przypadkach był silnie zasadowy. Jak podają Arvidsson, Lundkvist [2003], Park i inni [2005] popiół drzewny alkalizuje glebę, zwiększa pojemność wymienną i stopień wysycenia kationami zasadowymi. Wysoki odczyn (pH>13) może być czynnikiem decydującym o zastosowaniu popiołu do higienizacji osadów

ściekowych, co dodatkowo skutkuje znaczną redukcją przyswajalnych dla roślin ilości metali ciężkich [Hermann i Harasimowicz-Hermann 2005, Su i Wong 2003]. Alkaliczacja gleb po zastosowaniu popiołu (wzrost o jednostkę pH) może wpływać na zmniejszenie mobilności metali (w tym obniżenie aktywności glinu wymiennego) szczególnie w glebach podatnych na zakwaszenie [Ciba i in. 2007].

Analizując dane przewodności elektrolitycznej, zauważono znaczne różnice pomiędzy badanymi próbkami. Najwyższe wartości zanotowano w popiele z drewna świerkowego (16,29 mS/cm), natomiast najniższe – w popiele uzyskanym z drewna dębowego (3,85mS/cm).

Zawartość węgla organicznego w popiele z biomasy była niewielka. Najwięcej stwierdzono go w popiele świerkowym (1,62%), najmniejszą zaś – w pozostałości po spaleniu drewna bukowego (0,02%). Według Winnickiej i in. [2005] w temperaturze 600°C następuje całkowite spopielenie biomasy, a zatem brak jest węgla organicznego w popiele uzyskanym w tych warunkach.

W niniejszym eksperymencie, pomimo zastosowanego godzinnego dopalania, notuje się jednak pozostałości węgla, będące zapewne efektem braku dostępu tlenu do dolnych warstw spalanej biomasy. Jednak popiół uzyskany w warunkach rzeczywistych może zawierać większe ilości niespalonego węgla, w zależności od rodzaju spalanej biomasy (szczapy, pelety) oraz od typu kotła, a w szczególności konstrukcji rusztu.

W skład chemiczny popiołów wchodzi zarówno metale alkaliczne, jak i pierwiastki mogące kumulować się w tkankach organizmów roślinnych i zwierzęcych, w tym metale ciężkie. Zawartość Cr, Cd, Cu, Ni czy Pb w popiele drzewnym jest zróżnicowana w zależności od rodzaju drewna i miejsca jego pozyskiwania [Szyszlak-Bargłowicz, Piekarski 2009]. Jest ona jednak znacznie niższa niż w popiołach powstałych po spaleniu węgla kamiennego [Demeyer i in. 2001, Zimmermann, Frey 2002]. W szczególnych przypadkach, popioły paleniskowe pochodzące z termicznego przekształcania węgla kamiennego zawierają niewielkie ilości metali, porównywalne z ich zawartością w popiołach z biomasy [Antonkiewicz 2009].

Wyniki badań zawartości metali ciężkich różnych rodzajów biomasy przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w badanych popiołach, mg/kg s.m.

Table 2. Heavy metals content in biomass ashes, mg/kg d.w.

Wyszczególnienie	Sosna	Świerk	Buk	Dąb	Pszenżyto
Zn	3937	1430,6	1284,2	1737,9	2777,8
Cu	206,8	277,6	231,8	112,8	56,0
Ni	36,98	26,31	187,2	13,98	5,03
Pb	186,6	60,77	52,40	25,64	18,44
Cd	25,55	2,59	1,30	1,38	5,03
Cr	21,3	7,81	24,45	15,36	11,42
Mn	30845	7630	45197	5462	3024

Wyniki badań metali ciężkich w popiołach wykazały duże zróżnicowanie w zależności od rodzaju biomasy, z której je uzyskano. Popiół z drewna bukowego charakteryzowała bardzo wysoka zawartość Ni (187,2 mg/kg s.m.), a także Mn (45 197 mg/kg s.m.), odpowiednio ponad 40- i 14-stokrotnie wyższa niż w popiele uzyskanym z pszenżyta. Zanotowano również wysoką zawartość manganu w popiele z drewna sosnowego (30 845 mg/kg s.m.).

Porównując zawartość kadmu w popiołach z różnych gatunków biomasy zauważono, iż najwyższe stężenie tego pierwiastka znajdowało się w popiele sosnowym – na poziomie 25,55 mg/kg s.m., w pozostałych popiołach jego zawartość była znacznie niższa (1,30–5,03 mg/kg s.m.) i utrzymywała się na podobnym poziomie.

Zawartość cynku we wszystkich analizowanych popiołach była wysoka. Zawartość ołowiu w badanych próbach była bardzo zróżnicowana. Najniższe stężenie zanotowano w popiele ze słomy (18,44 mg/kg s.m.), natomiast najwyższe przypadło na popiół z pochodzący ze spalania drewna sosnowego (186,6 mg/kg s.m.).

Chrom we wszystkich próbach utrzymuje się na dosyć niskim poziomie i nie przekroczył poziomu 25 mg/kg s.m. Biorąc pod uwagę zawartość miedzi w badanych próbach, to w popiele z drewna sosnowego, świerkowego oraz bukowego była na podobnym poziomie. Dwukrotnie mniej tego pierwiastka zanotowano w popiele dębowym, najniższe stężenie, nieco ponad 5 mg/kg s.m. wykryto w popiele ze słomy pszenżyta. Według danych literaturowych popioły z drewna mieszanego i sosnowego były także zasobne w Mn, Cd, Cu, Ni i Pb. Popiół z drewna mieszanego odznaczał się większą niż popiół sosnowy zawartością Cr, Cd i Mn [Kucharski, Jastrzębska 2005].

Popiół drzewny może zawierać niewielkie ilości metali ciężkich, takich jak ołów, kobalt i kadm. Mogą być one szkodliwe jedynie w dużych ilościach.

Dane literaturowe pokazują wyższą zawartość chromu (30,8–133,3 mg/kg s.m.), a znacznie niższą manganu (68,7–398,0 mg/kg s.m.) w popiele z brykietu drzewnego. Odnotowano również niższą zawartość Zn – na poziomie 9,75–47–7 mg/kg s.m. [Wirsz i Matwiejew 2005].

Zapisy rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 21 grudnia 2009 r. w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz.U. z 2009 r. Nr 224, poz. 1804) precyzują dla nawozów mineralnych maksymalną zawartość arsenu, kadmu, ołowiu i rtęci.

Spośród analizowanych popiołów z zastosowania nawozowego należy wykluczyć popiół sosnowy ze względu na ponadnormatywną zawartość ołowiu. Pozostałe popioły są zgodne z zapisami wymienionego rozporządzenia.

Duże spalarnie biomasy dostarczają dziennie 100–170 kg popiołu (który zajmuje około 1 m³), tj. ponad 36 Mg rocznie. Przy zastosowaniu niewielkiej dawki nawozowej, wynoszącej 1 Mg/ha, ilości wprowadzonych do gleby metali wynoszą 1,3–25,6 g Cd/ha oraz 18,4–186,6 g Pb/ha. Jednak w odniesieniu do dopuszczalnych poziomów zawartości metali, podanych w rozporządzeniu Ministra Rolnictwa z dnia 9 września 2002 r. w sprawie stan-

dardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. z 2002 r. Nr 165, poz. 1359), popioły z biomasy będą donorem głównie manganu, cynku i miedzi. Taka dawka nawozowa dostarczy na 1 m² 0,30–4,52 g Mn, 0,13–0,39 g Zn i 0,006–0,028 g Cu.

5. WNIOSKI

Coraz powszechniejszy proces termicznego przekształcania biomasy generuje powstawanie znacznych ilości popiołów, chociaż ilość stałej pozostałości po spalaniu uzyskana w niniejszych badaniach była niewielka i wynosiła 0,34–2,96%. Badane popioły charakteryzuje silnie alkaliczny odczyn oraz niewielka zawartość pozostałego węgla organicznego. Ich zastosowanie do nawożenia może przyczynić się do alkalizacji gleb, szczególnie gleb podatnych na zakwaszanie, oraz zmniejszyć ilość glinu wymiennego. W badanych popiołach zanotowano także znacznie zróżnicowaną zawartość metali ciężkich. Zanotowano szczególnie wysokie zawartości manganu, cynku i miedzi, co może być czynnikiem warunkującym wykorzystanie popiołów jako źródła tych pierwiastków dla gleb, jednak w świetle obowiązujących przepisów z zastosowania rolniczego należałoby wyeliminować tylko popiół uzyskany z drewna sosnowego, ze względu na ponadnormatywną zawartość ołowiu.

PIŚMIENNICTWO I AKTY PRAWNE

- ALAKANGAS E., VALTANEN J., LEVLIN J.E. 2006. CEN technical specification for solid biofuels—Fuel specification and classes. *Biomass Bioenergy* 30: 908–914.
- ANTONKIEWICZ J. 2009. Wykorzystanie popiołów paleniskowych do wiązania metali ciężkich występujących w glebie. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 41: 398–405.
- ARVIDSSON H., LUNDKVIST H. 2003. Effects of crushed wood ash on soil chemistry in young Norway spruce stands. *For. Ecol. Manage.* 176: 121–132.
- BAKISGAN C., DUMANLI A.G., YÜRÜM Y. 2009. Trace elements in Turkish biomass fuels: Ashes of wheat straw, olive bagasse and hazelnut shell. *Fuel* 88: 1842–1851.
- BIELICKA A., BOJANOWSKA I., KRUPA A., SCHUETZ P., LESZCZYŃSKI J. 2007. Biomasza – produkt II stopnia oczyszczania ścieków jako źródło energii odnawialnej. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 31: 296–301.
- BZDAWKA-PIĄTKOWSKA K. 2007. Stan obecny i perspektywy rozwoju energetyki odnawialnej w Polsce. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 33: 20–26.
- CIBA J., SKWIRA M., ZOŁOTAJKIN M. 2007. Wpływ wybranych substancji chemicznych na zawartość glinu wymiennego i pH gleb leśnych – przegląd literaturowy. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 31: 63–67.
- DEMEYER A., VOUNDI NKANA J.C., VERLOO M.G. 2001. Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technol.* 77: 287–295.

- DOMAŃSKA D., ZACHARZ T. 2008. Biomass wastes as source of alternative energy. *Archives of Environmental Protection* 34: 39–54.
- HEINIMO J., JUNGINGER M. 2009. Production and trading of biomass for energy – An overview of the global status. *Biomass Bioenerg.* 33: 1310–1320.
- HERMANN J., HARASIMOWICZ-HERMANN G. 2005. Przydatność popiołów ze spalania biomasy do stosowania w rolnictwie i rekultywacji gruntów. *Inżynieria Ekologiczna* 12: 195–196.
- KAUTZ M., HANSEN U. 2007. The externally-fired gas-turbine (EFGT-Cycle) for decentralized use of biomass. *Appl Energ* 84: 795–805.
- KOMOROWICZ M., WRÓBLEWSKA H., PAWŁOWSKI J. 2009 Skład chemiczny i właściwości energetyczne biomasy z wybranych surowców odnawialnych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 40: 402–410.
- KUCHARSKI J., JASTRZĘBSKA E. 2005. Liczebność drobnoustrojów i właściwości fizykochemiczne gleby zanieczyszczonej popiołem drzewnym. *J. Elementol.* 10(3): 513–525.
- KWAŚNIEWSKI D. 2008. Ocena produkcji i potencjalnych możliwości wykorzystania słomy do celów grzewczych na przykładzie powiatu żywieckiego. *Inżynieria Rolnicza* 6: 113–119.
- PARK B.B., RUTH D.Y., JAMES M.S, DON K.L., LAWRENCE P.A. 2005. Wood ash effects on plant and soil in a willow bioenergy plantation. *Biomass Bioenerg.* 28(4): 355–365.
- ROSZYK J., NOWOSIELSKI O., KOMOSA A. 2004. Przydatność ekstraktów z popiołu węgla brunatnego do nawożenia dolistnego kalafiora. *Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu – CCCLVI*: 189–197.
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 21 grudnia 2009 r. w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz.U. z 2009 r. Nr 224, poz. 1804).**
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 grudnia 2005 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (Dz.U. z 2005 r. Nr 260, poz. 2181).**
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 19 grudnia 2005 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawiania do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej oraz zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii (Dz.U. z 2005 r. Nr 261, poz. 2187, z późn. zm.).**
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. z 2002 r. Nr 165, poz. 1359).**
- SU D.C., WONG J.W.C. 2003. Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge. *Environment International* 29: 895–900.
- SZYSZLAK-BARGŁOWICZ J., PIEKARSKI W. 2009. Zawartość wybranych pierwiastków metali ciężkich w biomacie ślazuwca pensylwańskiego (*Sida hermaphrodita* Rusby). *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 40: 357–364.

Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu (Dz.U. z 2007 r., Nr 147, poz. 1033).

WIELGOSIŃSKI G. 2009. Czy biomasa jest paliwem ekologicznym? Polska Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej 1: 347–356.

WINNICKA G., TRAMER A, ŚWIECA G. 2005. Researches for solid biomass utilized in power and heat industry. Karbo 2: 141–147.

WIRSZ J., MATWIEJEW A., 2005. Biomasa – badania w laboratorium w aspekcie przydatności do energetycznego spalania, Energetyka 9: 615.

XIAO R., CHEN X., WANG F., YU G. 2011. The physicochemical properties of different biomass ashes at different ashing temperature. Renewable Energy 36: 244–249.

ZIMMERMANN S., FREY B. 2002. Soil respiration and microbial properties in an amid forest soil: effects of wood ash. Soil Biol. Biochem., 34: 1727–1737.