

OCENA STOPNIA ZANIECZYSZCZENIA WYSUSZONYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH ORAZ STAŁYCH PRODUKTÓW ICH ZGAZOWANIA METODĄ SPEKTROSKOPII PODCZERWIENI

Mariusz Dudziak¹, Sebastian Werle², Klaudiusz Grübel³

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska w Gliwicach, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, e-mail: mariusz.dudziak@polsl.pl

² Instytut Techniki Ciepłej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska w Gliwicach, ul. Konarskiego 22, 44-100 Gliwice, e-mail: sebastian.werle@polsl.pl

³ Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, e-mail: kgrubel@ath.bielsko.pl

STRESZCZENIE

Bezpieczne i ekologiczne wykorzystanie osadów ściekowych np. jako nawozu wymaga informacji o ich zanieczyszczeniu. Dotyczy to również ubocznych produktów powstających podczas zgazowania wysuszonych osadów ściekowych tj. popiołów. Celem niniejszej pracy było przedstawienie spektroskopii podczerwieni (IR) jako sposobu oceny obecności zanieczyszczeń w wysuszonych osadach ściekowych oraz w popiołach. Do badań wykorzystane zostały dwa rodzaje wysuszonego osadu ściekowego tj. osad ściekowy pochodzący z oczyszczalni ścieków działającej w systemie mechaniczno-biologicznym oraz osad ściekowy pobrany z mechaniczno-biologiczno-chemicznej oczyszczalni ścieków. Analizom poddano również popioły powstałe w trakcie zgazowania przedmiotowych osadów ściekowych, które było realizowane w reaktorze ze złożem stałym. Uzyskane wyniki analiz porównano do otrzymanych z wykorzystaniem najbardziej popularnej metody analitycznej tj. chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Analiza IR wykazała istotne różnice w stopniu zanieczyszczenia badanych wysuszonych osadów ściekowych jak i popiołów. Odnotowano wyraźne różnice w stopniu zanieczyszczenia pomiędzy porównywanymi wysuszonymi osadami ściekowymi. Określono również, że popioły ze zgazowania nie były zanieczyszczone przez wszystkie substancje organiczne zidentyfikowane pierwotnie w wysuszonych osadach ściekowych. Podobne wnioski wyciągnięto na podstawie analiz GC-MS. Uzyskane rezultaty prowadzą do stwierdzenia, że metodą spektroskopii podczerwieni można zastosować do wstępnej oceny stopnia zanieczyszczenia próbek przed analizą chromatograficzną np. w badaniach przesiewowych.

Słowa kluczowe: wysuszone osady ściekowe, popioły ze zgazowania, analiza spektroskopii podczerwieni

EVALUATION OF CONTAMINATION OF DRIED SEWAGE SLUDGE AND SOLID BY-PRODUCTS OF DRIED SEWAGE SLUDGE GASIFICATION BY INFRARED SPECTROSCOPY METHOD

ABSTRACT

Safe and ecological treatment of sewage sludge eg. as a fertilizer, requires information about their contamination. This also applies to by-products (ashes) formed during the gasification of the dried sewage sludge. The aim of this study was to present infrared spectroscopy (IR) as a way of assessing the presence of contaminants in the dried sewage sludge and ashes. Two types of sewage sludge were used in the study. The sludge came from a wastewater treatment plant operating in mechanical-biological system and sewage sludge taken from the mechanical-biological-chemical wastewater treatment plant. Ash formed during the fixed bed gasification process of sewage sludge was also analyzed. The results of the analysis were compared to the results obtained using the most popular method of analysis – gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). IR analysis showed significant differences in the degree of contamination of analyzed dried sewage sludge and ashes. There Significant differences in the degree of contamination between compared dried sewage have also been noted. It was also determined that the ashes from gasification were not contaminated with all of the organic substances originally identified in the dried sewage sludge. Similar conclusions were drawn based on the GC-MS analysis. The results lead to a conclusion that the infrared spectroscopy method can be used as a preliminary assessment of the degree of contamination of the samples prior to chromatographic analysis, eg. in screening studies.

Keywords: dried sewage sludge, ash, infrared spectroscopic analysis

WSTĘP

Najnowsze dane wskazują [Leonard, 2011], że w roku 2020 w Unii Europejskiej zostanie wyprodukowanych ponad 13 milionów ton suchej masy osadów ściekowych. Produkowane osady ściekowe muszą zostać zagospodarowane zgodnie z przepisami stosowanymi w zakresie ochrony środowiska [Werle, 2014]. Wprowadzenie w życie postanowień Dyrektywy o Komunalnych Osadach Ściekowych nr 91/271/EWG z dnia 21.05.1991 roku spowodowało w Europie zasadnicze zmiany nie tylko w ilości produkowanych osadów, ale również zmiany w sposobie ich zagospodarowania. Prognozuje się, że nowe i innowacyjne technologie bazujące na pirolizie i zgazowaniu będą się rozwijać w wieloaspektowych kierunkach [Dichtl i in., 2007]. Z jednej strony dążyć się będzie do optymalizowania tych technologii w kontekście wykorzystania osadów, z drugiej jednak strony skupiać się będzie na wykorzystaniu produktów i określeniu ich szkodliwości środowiskowej [Leonard, 2011].

W badaniach wstępnych przedstawionych w pracy [Werle i Dudziak, 2014 a] określono, że wysuszone osady ściekowe jak i powstające podczas ich zgazowania stałe (popioły) i ciekłe (smoły) produkty uboczne charakteryzują się dużym zróżnicowaniem składu ilościowego jak i jakościowego pod względem występujących w nich zanieczyszczeń. Dla przykładu w osadach ściekowych jak i w smołach identyfikowane są zarówno toksyczne i niebezpieczne substancje organiczne (w osadach ściekowych głównie wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, a w smołach fenole i ich pochodne) jak i nieorganiczne (zidentyfikowano m.in. dziewięć różnych metali ciężkich). Z kolei w popiołach stwierdzono głównie obecność substancji nieorganicznych (metale ciężkie).

Techniki analityczne służące do kontroli zanieczyszczeń chemicznych są kosztowne i czasochłonne. Tak więc wciąż aktualnych jest temat poszukiwania metod pośrednich często o charakterze analiz przesiewowych możliwych do zastosowania w tym zakresie.

Zgodnie z posiadaną wiedzą i na podstawie dostępnej literatury można stwierdzić, że do chwili obecnej niewiele jest prac opisujących możliwość wykorzystania spektroskopii podczerwieni (IR) do oceny zanieczyszczeń w osadach ściekowych oraz w produktach ubocznych ich zgazowania.

Promieniowanie podczerwone jest promieniowaniem elektromagnetycznym o długości fal pomiędzy światłem widzialnym, a falami radiowymi (zakres od 750 nm do 1 mm). Odpowiada to częstotliwości od 405 THz do 300 GHz i energii fotonu (eV) 1.24 meV-1.7 eV. Promieniowanie elektromagnetyczne, a w zasadzie strumień fotonów padający na próbkę zostaje zaadsorbowany w przypadku, gdy na swojej drodze natrafi na drgające z tą samą częstotliwością pole elektryczne molekuł. W zakresie średniej podczerwieni zakres częstotliwości promieniowania pochłanianego pokrywa się z drgającym polem elektrycznym wygenerowanym w ugrupowaniach chemicznych przez elektrony walencyjne wchodzące w skład wiązań chemicznych. W związku z tym pole elektryczne fotonu musi drgać z tą samą częstotliwością oraz oddziaływać w tej samej fazie i w tej samej płaszczyźnie polaryzacji, co drgające pole elektryczne ugrupowania chemicznego. Drgania pola elektrycznego ugrupowań chemicznych w zależności od budowy mogą drgać w przestrzeni oraz w określonych płaszczyznach w sposób rozciągający symetryczny, asymetryczny, nożycowy, wahający, deformacyjny, kołyszący, skręcający oraz w sposób specyficzny dla szkieletu cząsteczki. Dla każdego rodzaju drgań ugrupowania chemicznego obserwuje się pasma absorpcyjne w różnych miejscach zakresu pomiarowego [Zieliński i Rajca, 2000]. Przy pomocy spektroskopii w podczerwieni istnieje możliwość określenia charakterystycznych grup funkcyjnych (organicznych i nieorganicznych) w badanych próbkach przy określonym specyficznym zakresie absorpcji IR. Podkreślić należy również fakt, że bardzo rzadko zdarza się, że dwa różne związki chemiczne mają identyczne widma w całym zakresie, co wynika z ich złożoności. Ta niezwykła złożoność widm pozwala na jednoznaczny identyfikację związków i odniesienie się do innych stosowanych metod analitycznych np. chromatografii gazowej ze spektrometrią mas [Morris, 1993; Berset i Holzer, 1999].

Celem niniejszej pracy było przedstawienie spektroskopii podczerwieni (IR) jako sposobu oceny obecności zanieczyszczeń w wysuszonych osadach ściekowych oraz w stałych produktach ubocznych powstających w trakcie ich zgazowania (popioły). Uzyskane wyniki analiz porównano do otrzymanych z wykorzystaniem najbardziej popularnej metody analitycznej tj. chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) pochodzących z wcześniejszych prac z tego zakresu.

MATERIAŁY I METODY

Charakterystyka badanych próbek wysuszonych osadów ściekowych i popiołów

Badaniom poddane zostały dwa rodzaje osadów ściekowych, które oznaczono numerami 1 i 2. Osady ściekowe pochodziły z różnych oczyszczalni ścieków zlokalizowanych w Polsce. Osad ściekowy nr 1 pochodził z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni, a osad ściekowy nr 2 z oczyszczalni mechaniczno-biologiczno-chemicznej z symultanicznym strącaniem fosforu. W obu przypadkach część biologiczna oczyszczalni pracowała przy niskoobciążonym osadzie czynnym, co pozwalała na skuteczne usuwanie ze ścieków substancji biogenych (azotu oraz fosforu). Powstające w oczyszczalniach osady poddawane są procesowi fermentacji a następnie po odwodnieniu są suszone w suszarce cylindrycznej na półkach podgrzanych do 260°C (osad ściekowy nr 1) i przy użyciu gorącego powietrza o temperaturze 150°C w suszarce taśmowej (osad ściekowy nr 2). W końcowym efekcie powstały osad ściekowy nr 1 ma formę granulatu, a osad ściekowy nr 2 nieregularnie ciętych „makaroników”. Analizom poddano również popioły powstałe w trakcie zgazowania przedmiotowych osadów ściekowych, które było realizowane w reaktorze ze złożem stałym przy użyciu powietrza jako czynnika zgazowującego o temperaturze 298 K oraz stosując ilość czynnika odpowiadającą stosunkowi nadmiaru powietrza (λ) 0,18. Analizowanym popiołom przypisano numerację zgodną z numeracją osadu ściekowego, który został zgazowany.

W tabeli 1 przedstawiono stopień zanieczyszczenia substancjami organicznymi i nieorganicznymi zarówno wysuszonych osadów ścieko-

wych jak i popiołów powstających podczas ich zgazowania, co zostało określone we wcześniejszych badaniach własnych przedstawionych m.in. w pracy [Werle i Dudziak, 2014 a]. Określono, że wysuszone osady ściekowe są zanieczyszczone przez wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy i polichlorowane bifenyle oraz różne metale ciężkie. Z kolei w popiołach nie zidentyfikowano żadnych substancji organicznych, które występowały pierwotnie w osadzie ściekowym. Produkty stałe zanieczyszczone były głównie przez metale ciężkie.

Do oznaczeń substancji organicznych stosowano metodę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) wyposażoną w kolumnę SLB™-5ms o wymiarach 30×0,25 mm i grubości fazy stacjonarnej 0,25 μ m. Wykorzystano iniektor mż podziałem strumienia próbki, w którym utrzymywano stałą temperaturę 240°C. Jako gaz nośny stosowano hel (5 N), którego natężenie przepływu wynosiło 1,1 cm³/min. Program temperaturowy pieca chromatograficznego był następujący: 50°C (4 min) – 8°/min – 260°C – 4°/min – 300°C (5 min). Temperatura pułapki jonowej i źródła jonów wynosiła 200°C. W oznaczeniu rejestrowano jony w zakresie m/z od 40 do 400. Jako etap przygotowawczy przed chromatograficznym oznaczaniem zastosowano ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika organicznego wspomaganą ultradźwiękami. W tym celu naważkę osadu (od 100 mg) zalewano chlorkiem metylenu (1 cm³) i umieszczano w łaźni ultradźwiękowej (30 min). Uzyskany ekstrakt zagęszczano i poddawano analizie GC-MS. Z kolei do oznaczenia metali ciężkich zastosowano metodę spektrometrii absorpcyjnej. Szczegóły procedur analitycznych przedstawiono we wcześniejszej pracy z tego zakresu [Werle i Dudziak, 2014].

Tabela 1. Stężenie związków organicznych i nieorganicznych w osadach ściekowych i popiołach [Werle i Dudziak, 2014 a]

Table 1. Concentration of organic and inorganic compounds in sewage sludge and ash [Werle i Dudziak, 2014 a]

Związki organiczne	Stężenie, μ g/kg suchej masy			
	Osad ściekowy 1	Osad ściekowy 2	Popiół 1	Popiół 2
Suma WWA ¹	2433,40	621,33	n.o.	n.o.
Suma pestycydów ²	18,85	1,28	n.o.	n.o.
Suma PCBs ³	66,86	12,47	n.o.	n.o.
Związki nieorganiczne	Stężenie, mg/kg suchej masy			
Suma metali ciężkich ⁴	1841,19	1848,60	4903,56	3620,65

¹ Fenantren, antracen, benzo(a)fluoranten, piren, chryzen, benzo(b)fluoranten, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-cd)piren; ² heptachlor, aldrin, endrin; ³ 2,2',5,5'-PCB, 2,2',4,5,5'-PCB, 2,2',4,4',5,5'-PCB; ⁴ Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, As, Hg, Se; n.o. – nie oznaczono.

Analiza wysuszonych osadów ściekowych i popiołów z ich zgazowania za pomocą spektroskopii podczerwieni

Badania spektroskopowe wykonano przy pomocy spektrofotometru Magna-IR 860 firmy Nicolet. Analizę spektroskopii podczerwieni wykonano dla próbek wysuszonych osadów ściekowych oraz popiołów odpowiednio przygotowanych. Próbkę przed badaniami wygrzewano w temperaturze 105°C w celu usunięcia z nich wody i wilgoci. Następnie odpowiednie ilości wcześniej sproszkowanej w moździerzu próbki wykorzystano do przygotowania 5% (w/w) mieszaniny ze spektralnie czystym bromkiem potasu. Tak przygotowane próbki zostały poddane analizie spektroskopowej. Widma były rejestrowane przy liczbach falowych w zakresie liczb falowych od 400 do 4000 cm^{-1} . Dla każdej próbki wykonywano 64 skany – otrzymane widma stanowiły uśrednienie otrzymanych analiz. Widma tak uzyskanych próbek zestawiono w zakresie absorbancji proporcjonalnie do ilości pobranych próbek, co pozwoliło na jakościową i ilościową interpretację wyników.

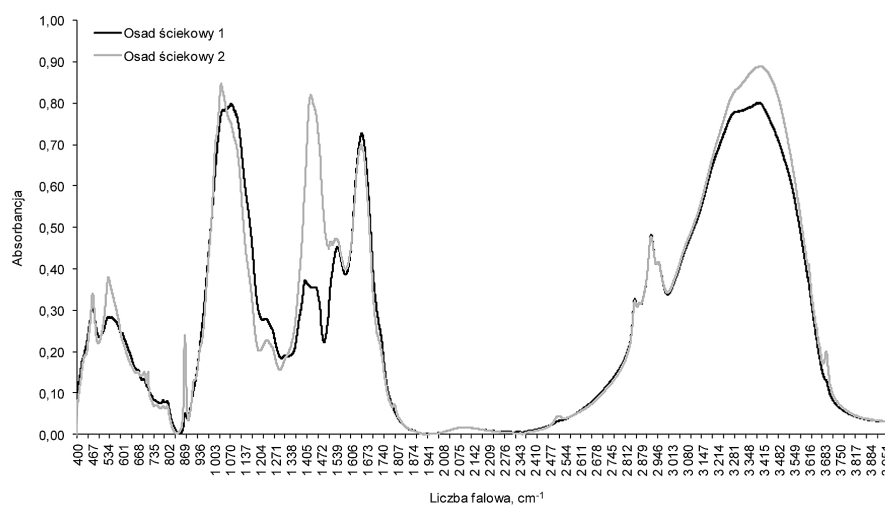
WYNIKI BADAŃ

Jak zostało przedstawione we wstępie oraz w metodyce badań oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego na próbkę stanowi zespół złożonych zjawisk optycznych, które nakładają się wzajemnie na siebie dając w rezultacie wynik w postaci widma. Oddziaływująca

z próbką wiązka pomiarowa podczerwieni ulega na powierzchni osadu dyfrakcji, rozproszeniu, załamaniu oraz interferencji. Jednak przyjęty w badaniach pomiar widm absorpcyjnych osadów wymagał zastosowania działań mechanicznych, które mają na celu ujednolicenie próbek oraz usunięcie przeszkód związanych ze strukturą zarówno wysuszonych osadów jak i popiołów. Zasadniczym sposobem jest rozdrobnienie próbek i wymieszanie z bromkiem potasu (spektralnie czysty i przezroczysty nośnik dla danego zakresu pomiarowego) oraz wykonanie pastylki, którą umieszcza się w wiązce pomiarowej. Tak przygotowane próbki poddano analizie.

Na podstawie analizy jakościowej widm IR próbek wysuszonych osadów ściekowych można stwierdzić wyraźne różnice w stopniu zanieczyszczenia pomiędzy porównywanymi wysuszonymi osadami ściekowymi (rys. 1).

Dla osadu ściekowego nr 2 w porównaniu do osadu ściekowego nr 1 obserwowano wyższą absorbancję przy poszczególnych charakterystycznych długościach fal dla oscylatorów ugrupowań chemicznych. Wzrost pola pod pikami przy długości fali ok. 3350 cm^{-1} świadczy o wzroście stężenia oscylatorów drgań rozciągających O-H i N-H. Z kolei wzrost absorbancji przy długości fali ok. 2500 cm^{-1} oraz ok. 2900 cm^{-1} i 1400 cm^{-1} świadczy o wzroście stężenia oscylatorów odpowiednio S-H oraz C-H. Ponadto wzrost pól pod pasmami przy długościach fali 1800 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} i 1500 cm^{-1} świadczy o wzroście stężenia oscylatorów drgań C=O występujących odpowiednio w kwasach karboksylowych, estrach i amidach. Natomiast zmiana absorbancji przy



Rys. 1. Widma IR próbek wysuszonych osadów ściekowych
Fig. 1. IR spectrum of the dried sewage sludge samples

długości fali ok. 1100 cm^{-1} odpowiada wzrostowi stężenia oscylatorów drgań przypisanych do związków kompleksowych, w tym kompleksów metali ciężkich [Zieliński i Rajca, 2000]. Wyższa absorpcja przy wymienionych powyżej długościach fal pośrednio świadczą o wyższych stężeniach w osadzie nr 2 m.in. amin, aminokwasów, grup amidowych (protein), fosforanów, soli amonowych kwasu karboksylowego itp. Niektóre z wyżej wymienionych wiązań są również charakterystyczne dla wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, pestycydów czy też polichlorowanych bifenyli, których obecność potwierdzono w badanych wysuszonych osadach ściekowych wykorzystując analizę chromatograficzną. Porównanie wyników analizy chromatograficznej GC-MS i spektroskopii podczerwieni IR dokonane zostanie w końcowej części pracy.

Analiza IR potwierdziła częściowo inny profil zanieczyszczeń w popiołach ze zgazowania, niż w osadach ściekowych (rys. 2). Udokumentowano wzrost pól pod pasmami przy długości fali ok. 1100 cm^{-1} , co może wynikać z faktu, że w popiołach następuje kumulacja zanieczyszczeń, ale głównie substancji nieorganicznych. W pracy [Werle i Dudziak, 2014 b] określono, że zjawisko to dotyczy tylko substancji nieorganicznych pierwotnie obecnych w osadach ściekowych poddawanych zgazowaniu.

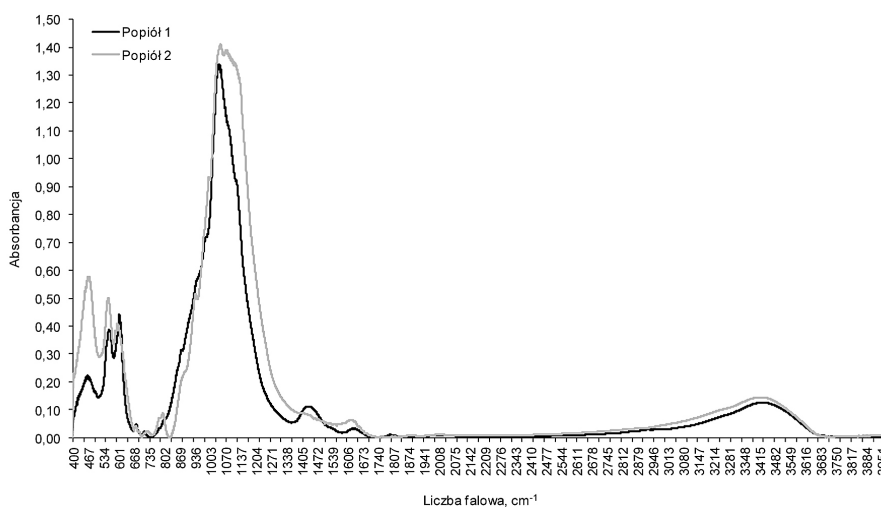
W końcowej części pracy dokonano porównania stopnia zanieczyszczenia wysuszonych osadów ściekowych oraz stałych produktów ich zgazowania metodą spektroskopii podczerwieni w kontekście wcześniejszych analiz przeprowadzonych techniką chromatograficzną. Porów-

nanie ograniczono wyłącznie do substancji organicznych z uwagi na fakt, że analiza GC-MS wykazała ich obecność tylko w wysuszonych osadach ściekowych. Nie występowały one w popiołach ze zgazowania. W tabeli 2 przedstawiono zestawienie otrzymanych wyników.

Uzyskane rezultaty prowadzą do wniosku, że analizę spektroskopii IR można zastosować do wstępnej oceny stopnia zanieczyszczenia próbek np. przed analizą GC-MS. W próbkach popiołu nie stwierdzono charakterystycznych pasm absorpcyjnym przypisanych do grup związków zidentyfikowanych w osadach ściekowych poddanych zgazowaniu z tego względu nie było potrzeby prowadzenia wielokierunkowych analiz chromatograficznych. Z kolei w przypadku próbek wysuszonych osadów ściekowych pomiędzy porównywanymi technikami wykazano dużą zgodność. Metoda spektroskopii IR może być zatem z powodzeniem stosowana w badaniach przesiewowych.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wykorzystanie metody spektroskopii podczerwieni umożliwiło dokonanie oceny obecności zanieczyszczeń w wysuszonych osadach ściekowych oraz w stałych produktach ubocznych powstających w trakcie ich zgazowania (popioły). Odnotowano wyraźne różnice w stopniu zanieczyszczenia pomiędzy porównywanymi wysuszonymi osadami ściekowymi. Określono również, że popioły ze zgazowania nie były zanieczyszczone przez wszystkie substancje or-



Rys. 2. Widma IR próbek popiołów ze zgazowania wysuszonych osadów ściekowych
Fig. 2. IR spectrum of the dried sewage sludge gasification process ashes

Tabela 2. Porównanie wyników analiz chromatograficznej GC-MS i spektroskopii podczerwieni IR próbek wysuszonych osadów ściekowych i popiołów**Table 2.** Comparison of the chromatography analysis results GC-MS and infrared spectroscopy IR of the dried sewage sludge and ashes samples

Badana próbka	Grupa zanieczyszczeń oznaczona w analizie chromatograficznej	Analiza spektroskopii podczerwieni		
		Wiązanie charakterystyczne dla grupy zanieczyszczeń	Zakres liczb falowych [cm ⁻¹]	Obecność lub jej brak
Osad ściekowy				
1	WWA	C=C	1450–1610	+
	Pestycydy	C=C	1450–1610	+
		C-Cl	600–800	+
2	PCBs	C=C	1450–1610	+
		C-Cl	600–800	+
	WWA	C=C	1450–1610	+
2	Pestycydy	C=C	1450–1610	+
		C-Cl	600–800	+
	PCBs	C=C	1450–1610	+
C-Cl		600–800	+	
Popiół				
1	n.o.	-	-	-
2	n.o.	-	-	-

„+” stwierdzona obecność; „-”, brak obecności; n.o. – nie oznaczono

ganiczne zidentyfikowane pierwotnie w wysuszonych osadach ściekowych. Podobne wnioski wyciągnięto na podstawie analiz metodą GC-MS. Uzyskane rezultaty prowadzą do stwierdzenia, że metodę spektroskopii podczerwieni można zastosować do wstępnej oceny stopnia zanieczyszczenia próbek przed analizą GC-MS np. w badaniach przesiewowych.

LITERATURA

- Berset J.D., Holzer R. 1999. Quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sewage sludges using supercritical fluid extraction and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 852(2), 545–558.
- Dichtl N., Rogge S., Bauerfeld K. 2007. Novel strategies in sewage sludge treatment. *Clean-Soil, Air, Water*, 35(5), 473–479.
- Dudziak M., Werle S. 2016. Studies on the adsorption of phenol on dried sewage sludge and solid gasification by-products, *Desalination and Water Treatment*, 57(3), 1067–1074.
- Leonard A. 2011. Management of wastewater sludge's: a hot topic at the European level, *Journal Residues Science Technology*, 8(2), 38–43.
- Morris M.D. (ed.) 1993. *Microscopic and spectroscopic imaging of the chemical state*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong-Kong.
- Werle S. 2014. Impact of feedstock properties and operating conditions on sewage sludge gasification in a fixed bed gasifier, *Waste Management Research*, 32(10), 954–960.
- Werle S., Dudziak M. 2014a. Analysis of organic and inorganic contaminants in dried sewage sludge and by-products of dried sewage sludge gasification. *Energies*, 7(1), 462–476.
- Werle S., Dudziak M. 2014b. Chemical analysis of quality of the dried sewage sludge and solid waste-products after gasification process, *Ecological Chemistry and Engineering A*, 21(1), 99–108.
- Zieliński W., Rajca A. (ed.) 2000. *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, WNT, Warszawa.