

BOLESŁAW STARSKI

WYNIKI BADAŃ NAD MOŻLIWOŚCIĄ ZASTOSOWANIA POPIOŁÓW PO WĘGLU BRUNATNYM I KAMIENNYM W ROLNICTWIE I LEŚNICTWIE

Dynamiczny rozwój w naszym kraju górnictwa węglowego i energetyki pracującej na tym surowcu, intensyfikuje równocześnie prace badawcze i działalność gospodarczą, zmierzające do zagospodarowania kopalin towarzyszących złożom węgla, odpadów od robót górniczych oraz paleniskowych w energetyce w postaci popiołów lotnych i żużli.

Popioły lotne po węglu brunatnym powstają w elektrowniach: Pątnów, Adamów, Konin oraz Turoszów, a po roku 1980 dysponować nimi będzie Kombinat Paliwowo-Energetyczny w Bełchatowie. Popioły po węglu kamiennym występują na terenie elektrowni zlokalizowanych w różnych rejonach kraju.

Rocznie uzyskuje się obecnie około 13 mln ton popiołów (w tym 30% stanowią popioły po węglu brunatnym) i wzrosną one do 18 mln ton w 1980 r. Dodać należy, że popioły lotne, które w około 90% ujmowane są przez elektrofiltry, w całości odpadów paleniskowych stanowią około 85%, pozostałe 15% to żużle.

Składowane na hałdach popioły zapyłają środowisko i zajmują znaczne obszary (w Polsce około 100 ha rocznie) zmniejszając w ten sposób areal użytków rolnych.

Dla rozwiązania uciążliwego dla gospodarki narodowej problemu, prowadzi się w szeregu krajach prace w dwóch zasadniczych kierunkach: rekultywacja (techniczna i biologiczna) wyeksploatowanych składowisk popiołów, zapobiegająca wtórnemu pyleniu i przywracająca rolnictwu tereny dotychczas bezużyteczne oraz wykorzystanie tych odpadów w różnych gałęziach gospodarki, w tym również w rolnictwie. Prace na tym ostatnim odcinku prowadzone są w Polsce, Czechosłowacji, Niemieckiej Republice Demokratycznej, Niemieckiej Republice Federalnej, Wielkiej Brytanii, Danii i Stanach Zjednoczonych.

Zainteresowanie rolnictwa popiołami wynika stąd, że w większości gleb polskich występuje deficyt wapnia, magnezu a według dotychczasowego rozpoznania liczyć się również należy z pewnymi niedoborami mikroelementów pożytecznych dla organizmów żywych — boru, miedzi, molibdenu, manganu i cynku, a więc składników których potencjalnym

źródłem są te odpady. Podać należy, że w stosunku do opracowanego przez zespół pod kierunkiem Czuby [6] zapotrzebowania na nawozy wapniowe i wapniowo-magnezowe obecne dostawy tych środków produkcji stanowią tylko 60—65%.

Jako pierwsi w literaturze krajowej zwrócili uwagę na wartość nawozową popiołów konińskich Lityński i Jurkowska [13] podając na podstawie doświadczeń przeprowadzonych w Wyższej Szkole Rolniczej w Krakowie, że mikroelementy zawarte w tych odpadach, działają na *Aspergillus niger* w małych dawkach stymulująco, a w dużych toksycznie.

Obecnie badania nad przydatnością rolniczą i w leśnictwie popiołów po węglu brunatnym i kamiennym, prowadzone są w Polsce w wielu ośrodkach naukowo-badawczych. Jednak prace te nie są jeszcze odpowiednio zsynchronizowane, a uzyskiwane wyniki dość kontrowersyjne. Odczuwa się potrzebę dokonania syntezy etapowej, tych najczęściej będących w toku wycinkowych badań, na tle dostępnych światowych prac badawczych oraz ustalenia w odpowiedniej hierarchii wniosków stąd wynikających, co jest zasadniczym celem niniejszego opracowania.

Powyższe badania prowadzone są przez Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa w ramach problemu węzłowego 09.12., Instytut Warzywnictwa w Skierniewicach, Instytut Ochrony Roślin w Poznaniu, Akademii Rolnicze w Warszawie, Wrocławiu, Poznaniu Krakowie i Olsztynie. Wymienić tu też należy Stację Doświadczalną Polskiej Akademii Nauk w Koninie, Wojewódzkie Ośrodki Postępu Rolniczego w Bratoszewicach, Sielinku i Kościelcu, a także Okręgową Stację Chemiczno-Rolniczą w Łodzi.

Centralne Biuro Studiów i Projektów Wodnych Melioracji opracowuje biologiczne metody zabezpieczenia składowisk z popiołami, ale również inspirowane prace badawcze nad tymi odpadami jak środkiem nawozowym czy też poprawiającym fizyczne właściwości gleb, współpracując w tym zakresie z uczelniami rolniczymi. Cenne są opracowania Wnorowskiego i Dłużewskiego [23—29] stanowiące monografię dużej części badań nad zastosowaniem popiołów w rolnictwie.

W resorcie górnictwa i energetyki problem wykorzystania popiołów w rolnictwie znajduje miejsce w pracach Centralnego Ośrodka Badawczo-Projektowego Wzbogacania i Utylizacji Kopaliny „Seperator”, Centralnego Ośrodka Badawczo-Projektowego „Poltegor”, a ostatnio zajmuje się nim głównie Przedsiębiorstwo Zagospodarowania Odpadów Elektrowniowych w Katowicach.

Badania nad możliwością zastosowania popiołów w rolnictwie i leśnictwie w Polsce i pozostałych krajach zajmujących się tym problemem, prowadzone są pod kątem ich przydatności jako nawozu a ponadto jako źródła mikroelementów oraz środka do poprawy właściwości fizyko-chemicznych.

micznych gleb, komponenta do tworzenia substratów z dodatkiem nawozów mineralnych, komponenta do kompostów i ścieków oraz do podłoży szklarniowych jak też wypełniacza w pestycydach.

Niezależnie od tych prac badawczych, rolnicy rejonu przyległego do Zespołu Elektrowni — Pątnów, Adamów, Konin, wykorzystali już przez ostatnie cztery lata kilkadziesiąt tysięcy ton popiołów, a opinie producentów rolnych o tych odpadach na skutek uzyskania w wyniku ich zastosowania dobrych efektów produkcyjnych — są nader pochlebne.

Charakterystyka właściwości chemicznych popiołów

Popioły charakteryzują się bardzo dużym zróżnicowaniem składu chemicznego. Uzależniony on jest od licznych czynników [29], a przede wszystkim od rodzaju węgla (brunatny czy kamienny), pochodzenia jego złoża — co podkreślają również Plank i Martens [18] i miejsca pobrania tych odpadów. Skład chemiczny popiołów uzależniony jest również od sposobu ich ujmowania (filtry względnie gromadzenie ich na hałdzie bez udziału filtrów) sposobu odprowadzania z elektrofiltrów na hałdy (mechanicznie lub hydraulicznie) od strefy elektrofiltrów przez którą są one pobierane, długości istnienia składowiska i jego miąższości. Według Barty [3] skład chemiczny popiołów uzależniony jest w dużym stopniu od technologii spalania węgla (spalanie to jest przeważnie niecałkowite, także zawartość węgla w popiele wynosi 1—20%).

Nowosielski [14] i Zięba [32] stwierdzają, że w składzie chemicznych popiołów po węglu brunatnych i roślin uprawnych zachodzi istotne podobieństwo.

Spośród dość licznych analiz zawartych w literaturze, podano w tab. 1 [19] wyniki ilustrujące różnice w składzie chemicznym pomiędzy popiołami po węglu brunatnym i kamiennym.

Ponieważ analizy wykonane przez poszczególne placówki różnią się w dużych granicach ilością przebadanych składników, a także uzyskanymi wynikami — w celu przedstawienia możliwie najpełniejszego składu chemicznego, zestawiono w tabelach 2 i 3 wyniki badań popiołów z różnych źródeł i dla porównania niektórych tradycyjnie już stosowanych nawozów wapniowych i wapniowo-magnezowych. W tabeli 2 podano również ilości składników (według Nowosielskiego) dostarczone do gleby z dawką 5 ton popiołów po węglu brunatnym na ha, na tle dawek zalecanych.

Wszyscy autorzy wypowiadają się pozytywnie o popiołach z węgla ze złóż konińskich, do czego upoważnia przede wszystkim ich zdolność odkwaszająca równorzędna do tej jaką posiada wapniak rolniczy. Zawartość magnezu jest w tych odpadach niższa niż w obecnie stosowanych odpa-

Skład chemiczny popiołów

Skład chemiczny	Graniczne wartości składników		
	z węgla kamiennego	z węgla brunatnego	
		w Turossowie	w zagłębiu konińskim
SiO ₂	43,5—57,0	45—52	35—50
Al ₂ O ₃	18,0—28,0	28—32	6—9
Fe ₂ O ₃	7,5—16,0	6—8	4—6
CaO	4,0—10,0	2,5—4,5	14—15
MgO	1,0—5,5	0,5—3,0	2—4
SO ₃	0,5—3,3	0,1—1,5	5—8
Na ₂ +K ₂ O	1—3	0,5—2,5	0—0,5
Zawartość części nierozpuszczalnych w kwasie solnym	76—89	78,5	22—62
Straty prażenia	1—5	1—3	1—6

dach z flotacji rud cynkowo-ołowiowych, tym niemniej Nowosielski [16] i Tuchołka [26] uważają zawartość tego składnika za wystarczającą dla roślin. Stosunek wapnia do magnezu w popiołach szczególnie pochodzących z drugiej i trzeciej strefy elektrofiltrów, kształtują się w granicach uważanych przez wielu autorów za optymalne tzn. jak około 6:1 (tabela 4) przytoczona za Wnorowskim i Dłużewskim [29].

Podkreślić należy, że Komisja Nawozowa Rady Naukowo-Technicznej przy Ministrze Rolnictwa uznała na posiedzeniu w grudniu 1975 r. popioły po węglu brunatnym ze złóż konińskich za dobry nawóz wapniowo-magnezowy o ile zawierają one minimum 30% tlenków wapnia i magnezu w przeliczeniu na CaO.

Według Nowosielskiego [14] podobną zawartość wapnia i magnezu co popioły z zagłębia konińskiego będą miały popioły z Bełchatowa (tabela 2 i 3 — poz. 11), natomiast najmniej przydatne dla rolnictwa są popioły turossowskie.

Natomiast w odniesieniu do popiołów po węglu kamiennym Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa wyraża negatywną opinię [14] motywując to stanowisko ich niekorzystnym dla rolnictwa składem chemicznym, a więc bardzo niską zawartością składników użytecznych: wapnia, magnezu i potasu i równocześnie wysoką zawartością krzemionki oraz tlenków glinu i żelaza, co dyskwalifikuje te odpady jako nawóz mineralny. Taki pogląd nie zawsze jest prezentowany przez innych autorów, w odniesieniu do popiołów po węglu kamiennym z niektórych elektrowni (Tuchołka, badania czeskie).

Tabela 2

Skład chemiczny popiołów (dla porównania również niektórych nawozów wapniowych) odczyn, zasadowość, zawartość makroskładników

Lp	Wyszczególnienie	pH		Zasado- wość (ozna- czo- na)	Zawartość procentowa										części nie- rozp. w HCl		
		w H ₂ O	w KCl		CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	S	SO ₃	SiO ₂ ogól.			
1	Wapniak rolniczy	9,6		51,63	51,78	0,67	0,377	0,614	0,412	0,12	1,68						1,43
2	Wapno poflotacyjne z prze- mysłu siarkowego				41,58	0,20				1,06					2,01	9,33	
3	Wapno magnezowe z K.E. „Bolesław”			27,3	27,3	16,0				7,0	1,9	0,74				2,13	
4	Wapno magnezowe z H.C. w Miasteczku Śl.			52,42	37,68	18,50				24,09	6,33	1,15					13,0
5	Dolomit				31,95	15,85	0,02	0,05	0,007	3,56	1,22	0,0				3,97	
6	Pyły cementowe	11,5	10,0— —11,5	38,28	36,6	1,5	0,81	4,35	0,36			2,16					
7	Pałnów, Adamów, Konin (cyfry skrajne)	11,1— —11,4		24,9— —37,8	25,0— —35,4	2,74— —5,60	0,29— —0,93	0,25— —0,37	0,11— —0,39	4,50— —8,30	4,82— —10,67						25,13— —58,20
8	Pałnów (średnia z 25 partii z lat 1964—75 *)			36,0	30,2	8,4	0,2	0,3	0,1	6,8							
9	Pałnów — strefa elektrofiltrów I II III			8,8	9,6	3,8	0,1	0,0	0,1	6,8							
10	Pałnów — blok 6 — mieszanina z 2 i 3 strefy elektrofiltrów	13,0			35,0	5,0	1,0			4,0					4,0	6,0	

c.d. tab. 2

Lp.	Wyszczególnienie	Zawartość procentowa											SiO ₂ ogól.	części nie- rozp. w HCl	
		pH		Zasado- wość (ozna- czo- na)	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	S			SO ₃
		w H ₂ O	w KCl												
	— mieszanina z 1, 2 i 3 strefy elektrofiltrów	12,5		30,0	4,0	1,0				6,0		3,0		8,0	
	Adamów — mieszanina z 1, 2 i 3 strefy elektrofiltrów oraz żużla	12,0		25,0	3,0	0,7				8,0		2,0		20,0	
11	Bełchatów — popiół z próbných spalań	12,8		35,0	3,8										
12	Popioły z 13 elektrowni — cyfry skrajne	8,6— —11,0	8,5— —11,0	3,05— —7,92	2,41— —2,84	0,14— —0,73	0,011— —0,38	0,17— —0,52	2,9— —14,3	1,76— —5,96				63,25— —78,53	
13	Popioły z 6 elektrowni cyfry średnie			6,0	3,0	1,8			13,0	23,0		1,0	52,0	83,0	

miejsca puste — brak oznaczeń
pozycje: 7, 8, 9, 10, 11 — popioły po węglu brunatnym, poz. 12, 13 — popioły po węglu kamiennym, poz. 1, 7, 12 według
Tucholki [2, 6], poz. 6, 8, 9 według Zakładu Chemii Gleb i Nawożenia Roślin, Instytutu Uprawy, Nawożenia i Gle-
boznawstwa [14], poz. 3 i 4 według Stacji Chemiczno-Rolniczej w Opolu [14], poz. 10 i 13 według Nowosielskiego
[14] i poz. 13 według Wnorowskiego i Dłużewskiego [29].

* w okresie przejściowym 1976—1978 elektrownia Patnów spala węgiel z Turossowa o niższych parametrach jakościowych pod
względem zawartości wapnia i magnezu. W związku z tym uzyskiwany w tym czasie popiół będzie się również charakte-
ryzował niższą zawartością tych związków (13—26%). W przeliczeniu na CaO.

Nowosielski [14, 16], a także Wnorowski i Dłużewski [29] pierwsi zwrócili uwagę na konieczność i co ważne możliwość selektywnego wykorzystania popiołów przez rolnictwo, w zależności od strefy elektrofiltrów. Takie podejście do tego problemu jest bodajże ewenementem w skali światowej i stąd zagadnienie to jest warte nieco szerszego omówienia.

Otóż popioły ujmowane w filtry, unoszone prądem powietrza gromadzą się w różnych pojemnikach (używa się tu terminologii strefa, względnie lej) tworząc różniące się pod względem właściwości fizykochemicznych frakcje. Pierwsza frakcja, najgrubsza, jest to prawie wyłącznie krzemionka. Następne coraz drobniejsze, zawierają coraz mniej krzemionki a wzrasta zawartość tlenków wapnia i magnezu (tabela 2 i 4). Wszystkie frakcje wspólnie z żużlem odprowadzane były jeszcze do niedawna na składowisko. Ostatnio jednak w związku z wykorzystaniem popiołów na różne cele gospodarcze zwraca się uwagę na ich segregację.

Popioły z elektrofiltrów transportowane są na hałdy mechanicznie lub hydraulicznie. Można podać za Rosiakiem [19], że największą efektywnością, to jest wysoką zasadowością, zawartością wolnego wapnia i zdolnością wiązania charakteryzują się popioły suche, pobrane bezpośrednio z elektrofiltrów, następnie z taśmociągu, potem ze składowiska suchego, a na końcu ze składowiska transportem hydraulicznym, co potwierdza również Nowosielski [14].

Komentując poszczególne cechy chemiczne popiołów, warto podkreślić za Rosiakiem [19] Wnorowskim i Dłużewskim [29] i Nowosielskim [14], że alkaliczność popiołów jest trudno w pewnej mierze funkcją zawartości w nich wapnia. Decydującą rolę gra tutaj suma wszystkich tlenków. Akademia Rolnicza we Wrocławiu wyraża pogląd, że wysoka alkaliczność popiołów wynika głównie z dużej zawartości w nich sodu.

Tuchołka [26] stwierdza, że odczyn wszystkich popiołów jest alkaliczny, ale nie ma przy tym istotnych różnic pH w H_2O i KCl co świadczy o tym, że nie ma w popiołach wymiennych kationów wodoru oraz glinu i żelaza.

Na podstawie analizy statystycznej pomiarów popiołów z elektrowni Pątnów, przeprowadzonej ostatnio metodą najmniejszych kwadratów stwierdzono [31], że pomimo dużych wahań związków wapnia i magnezu w popiołach z poszczególnych stref, istnieje korelacja liniowa pomiędzy ogólną zasadowością, a sumą związków Ca i Mg w przeliczeniu na CaO. Wartość ogólnej zasadowości w większości przypadków jest niższa od sumy zawartości związków CaO i Mg, co wynika prawdopodobnie z tego, że przy oznaczeniu ogólnej zasadowości nie uwzględnia się zawartości związków Ca i Mg nierozpuszczalnych w kwasie solnym. I tak zawartości związków Ca i Mg równej przykładowo 30% odpowiada około 24% ogólnej zasadowości.

Skład chemiczny popiołów (dla porównania)

Lp.	Wyszczególnienie	Procentowa				
		B	Cu	Mn		
1	Wapniak rolniczy	0,0040	0,0008	0,0038		
2	Wapno poflotacyjne z przemysłu siarkowego		0,0023	0,0620		
3	Wapno magnezowe z K.G.H. „Bolesław”		0,042	0,2070		
4	Wapno magnezowe z H.C. w Miasteczku Śl.	0,0096	0,0090	0,8100		
5	Wapno magnezowe z Huty im. Lenina		0,0028	3,9200		
6	Dolomit surowy		0,0	0,0		
7	Popioły po węglu brunatnym	Pątnów, Adamów, Konin (cyfry skrajne)	0,0386— 0,0520	0,0016— 0,0035	0,0200— 0,0580	
8		Pątnów i Konin (średnia z 25 partii w latach 1964—75)	0,0312	0,0016	0,0154	
9		Pątnów — strefa elektrof.				
		I	0,00950	0,0008	0,0067	
		II	0,0235	0,00220	0,0210	
		III	0,0275	0,00210	0,0215	
10		Pątnów 6-ty blok (2 i 3 strefa elektrof.)	0,0500	0,0050	0,1000	
11		Bełchatów — próbne spalania	0,0400	0,0050	0,0500	
12		Popioły po węglu kamiennym	Popioły z 13 elektrowni, cyfry skrajne	0,0032— 0,0580	0,0039— 0,0102	0,0180— 0,0550
13			Elektrownie: Łaziska i Łagisza			
14	Ilość składników dostarczanych z dawką popiołu 5 ton/ha (w kg/ha)	5,0	0,1	10,0		
15	Dawki składników najczęściej zalecane **)	1,0	1,0	1,0		

miejsca puste — brak oznaczeń

* w niektórych partiach osiąga 0,4—0,5 Pb

** Koter [14] podaje dużo różniące się od przytoczonych przez Nowosielskiego dawki optymalne dla: Mn 5—10 kg/ha, Zn 4—11 kg/ha, Cu 7—15 kg/ha, Czuba i Szukalski [14] zalecają dla Cu 2—12 kg/ha.

Tabela 3

również niektórych nawozów wapniowych)

zawartość mikroskładników								
Mo	Zn	Pb	Cr	Cd	Co	As	Ni	Be
0,0003	0,0016				0,0		0,0	
0,0560	0,1200	0,0110	0,0090		0,0078			
	1,5000	0,2110 *)	0,0150		0,0075			
	0,2800	0,0350	0,0		0,0075		0,0015	
	0,2090	0,0300	0,2080		0,0095			
	0,2600	0,050			0,0	0,0001		
0,0004— 0,0007	0,0130— 0,0240				0,0009— 0,0044		0,0028— 0,0053	
	0,0041	0,0014		0,0002				
	0,0015	0,0012		0,0001				
	0,0054	0,0013		0,0002				
	0,0029	0,0017		0,0003				
0,0400								
0,0500	0,0400							
0,0003— 0,0010	0,0012— 0,0480				0,0015— 0,0027		0,0034 0,0055	
	0,0045— 0,0672	0,0019— 0,0473	0,0057 0,1149			0,0002 0,0007	0,0008 0,0055	0,0008— 0,0035
2,0	2,5							
0(5	1,0							

poz. 1, 4, 7, 12 według Tuchołki [26], poz. 8 i 9 według IUNG [14], poz. 10, 11, 14 i 15 według Nowosielskiego [14], poz. 2, 3 i 5 według Stacji Chemiczno-Rolniczej w Opolu, poz. 13 według Przedsiębiorstwa Zagospodarowania Odpadów Elektrowniowych [30] i poz. 6 według materiałów uzyskanych z przemysłu materiałów budowlanych [14].

Tabela 4

Charakterystyka chemiczna i niektórych cech fizycznych popiołów
po węglu brunatnym w zależności od strefy elektrolitów

Frakcja	CaO	MgO	Sto- sunek CaO do MgO	pia- sek	SiO ₂ rozp.	Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	C nie- rozp.	Zasadowość	
								ozna- czona	w przel. na CaO
II	6,56	2,01	3,26	76,22	3,08	3,67	6,16	8,61	9,35
III	27,36	5,07	5,39	44,32	6,99	5,74	2,04	32,73	34,40
IV	35,89	5,95	6,03	31,39	8,46	6,60	1,60	40,60	44,16

Opinie różnych autorów odnośnie przydatności rolniczej zawartych w popiołach makroelementów (poza omówionym już wapniem i magnezem) są dość podzielone. Tym niemniej z podsumowania wypowiedzi Wnorowskiego i Dłużewskiego przytoczonych za Hryniewiczem, [27], Tuchołki [26] i Adamczyka [1] wynika, że przy wysokich dawkach w popiołach przypadających na jeden hektar, znajdują się znaczne ilości fosforu i potasu, eksperymentalnego stwierdzenia wymaga jednak forma w jakiej te składniki występują, co będzie decydowało o ich przyswajalności.

Jak podaje Barta [3] na podstawie badań czeskich, popioły lotne oddziałują jako katalizatory kontaktowe niektórych reakcji i odgrywają rolę składnika buforowego w glebie. Dłuższe ich przebywanie w glebie powoduje znaczne zmiany, gdyż występuje hydroliza.

Bardzo duża rozbieżność poglądów panuje w zakresie roli i stopnia przydatności rolniczej mikroelementów występujących w popiołach.

Badania Tuchołki wskazują [26], że rozpuszczalność mikroelementów w popiołach jest niewielka, a autor ten twierdzi, że mogą one występować w różnych formach decydujących o ich przyswajalności dla roślin.

Natomiast wg Nowosielskiego [14] i Zięby [31] ilość mikroelementów w popiołach po węglu brunatnym z zagłębia konińskiego jest w przybliżeniu zrównoważona w stosunku do wymagań pokarmowych roślin, a przy tym są one łatwo dostępne dla roślin (w 80% rozpuszczają się w 2% kwasie cytrynowym).

Jak stwierdza Barta [3] na podstawie badań czeskich, cenną właściwością popiołów jest duża ilość pierwiastków śladowych: Mn, Zn, Co, Ni, V, Ge i innych. Niektóre rodzaje popiołów zawierają dużo tytanu. Wydaje się, że niewystarczająco rozpoznanym, jest zagadnienie toksykologii popiołów. Trzeba jednak zaznaczyć, że obok mikroelementów użytecznych dla roślin, w popiołach lotnych znajdują się i pierwiastki które zwłaszcza dla organizmów zwierzęcych są toksyczne. Należą do nich arsen, beryl, chrom, ołów i inne.

Tuchołka [14] przy opiniowaniu przydatności rolniczej dolomitu surowego, sugeruje zwrócenie również uwagi na nikiel, który jest wymieniany jako element rakotwórczy, a Wnorowski i Dłużewski podają [29] że według Reesa i Sidrona właśnie wysoka zawartość niklu w niektórych popiołach jest przyczyną ich toksyczności. Ci sami autorzy podają, że Holiday i inni na podstawie doświadczeń wazonowych, toksyczne działanie popiołów przypisują nadmiernej ilości boru, co stoi w sprzeczności ze stanowiskiem autorów polskich, a szczególnie Zięby [32], czy np. czeskich przytoczonych już za Bartą [3].

Przypadki toksycznego działania popiołów, przypisywane też są nadmiernej ilości glinu i manganu o czym informują Wnorowski i Dłużewski za [29] bibliografią podaną przez Gabryelewicza, a także znacznej ilości siarki w formie siarczanowej co podkreśla Akademia Rolnicza w Wrocławiu [27] w popiołach po węglu kamiennym z elektrowni Blachownia.

Tuchołka [26] na podstawie liczb granicznych opracowanych przez IUNG dla dolomitu surowego, opracował zmieniając je w odpowiednim stosunku (biorąc pod uwagę że dawki popiołów są wyższe od dawek dolomitu) wartości graniczne dla popiołów i skonfrontował je, z rzeczywistą zawartością mikroskładników w tych odpadach. Okazało się, że zawartość boru w popiołach po węglu kamiennym z 12 elektrowni z których te odpady były badane, manganu w popiołach z Adamowa i z 7 elektrowni po węglu kamiennym oraz cynku w przypadku jednej elektrowni z węglem kamiennym — przekracza obliczoną normę.

Badacze czescy np. Kolar [14] podają, że wielocykliczny węglowodór 3—4 benzynopyren, związek silnie toksyczny o udowodnionym działaniu karcinogennym, który tworzy się podczas rozkładu węglowodorów parafinowych znajdujących się w popiołach, jeśli występuje w większych ilościach, wyklucza to stosowanie tych odpadów do użyźniania gleb. Brak analiz dotyczących zawartości tego składnika w popiołach z polskich elektrowni jest poważną luką, którą należałoby szybko wypełnić przez odpowiednie badania.

Nadmienić należy że w literaturze [27] spotyka się wyodrębnienie trzech grup roślin ze względu na ich stopień wrażliwości na popioły:

- a) tolerancyjne — buraki pastewne i cukrowe, szpinak, kalarepa,
- b) średnio tolerancyjne — koniczyna, lucerna, jarmuż, gorczyca,
- c) wrażliwe — jęczmień, groch, wyka, fasola, sałata, marchew, gryka.

Charakterystyka właściwości fizycznych popiołów

Skład granulometryczny popiołów, który w zasadniczy sposób rzutuje na technologię ich stosowania (duże rozdrobnienie powoduje silne pylenie się) oraz przydatność tych odpadów do poprawienia fizycznych właści-

Tabela 5

Skład granulometryczny popiołów (dla porównania wg Oleksynowej [14]
pyły cementowe posiadają ziarno dla 7 mikronów)

Elektrownia	Analiza sitowa Ø cząstek w mm w %/0 masy										Analiza sedymetacyjna				
	1 mm	0,5— —1,0 mm	0,315 —0,5 mm	0,25— 0,315 mm	0,16— —0,25 mm	0,125 —0,10 mm	0,1— 0,125 mm	0,1 mm	0,05— —0,1 mm	0,02 0,05 mm	0,002 0,02 mm	0,002 0,002 mm	ra- zem 0,315 mm		
Jaworzno II	0,1	1,8	4,5	3,1	13,4	10,3	10,8	44,0	16,2	29,7	8,1	2,0	93,6		
Ostrołęka	0,2	2,6	8,5	5,2	19,7	7,6	6,4	50,2	11,0	17,6	20,0	1,2	90,7		
Chorzów	0,2	1,9	4,0	2,5	15,5	10,9	10,2	45,2	15,2	21,3	18,3	0,0	93,9		
Żerań	0,1	1,1	3,8	2,7	12,8	10,6	9,4	40,5	7,0	18,7	31,8	2,0	95,0		
Skawina	0,0	1,5	1,8	1,8	4,6	9,9	5,9	25,5	12,3	24,8	33,4	4,0	96,7		
Siekierki	0,1	5,2	6,7	3,0	11,8	8,5	4,7	40,0	15,0	24,6	18,4	1,0	88,0		
Łańsko Górne	0,2	1,0	4,2	2,9	8,6	8,5	4,8	30,2	17,1	19,6	33,1	0,0	95,6		
Kędzierzyn	0,3	4,7	6,7	3,1	12,3	7,9	5,3	40,3	15,0	19,2	22,5	3,0	88,3		
Ruda Śl. „Hatamba”	0,1	2,0	1,6	1,7	3,9	9,9	5,5	24,2	20,3	21,4	30,1	4,6	96,3		
Turów	0,1	1,4	4,0	2,3	15,5	11,6	10,7	45,6	12,6	21,8	15,0	5,0	94,5		
Stalowa Wola	1,6	7,0	28,8	3,6	23,3	3,6	3,2	71,1	10,6	9,6	5,1	3,6	62,6		
Kozienice	0,1	1,3	4,6	4,0	12,7	4,7	2,7	30,1	6,5	8,6	54,6	0,0	94,0		
Szczecin	0,0	2,9	7,3	4,9	17,0	7,7	5,4	45,2	12,9	22,4	19,5	0,0	89,8		
Łódź	0,1	15,2	9,2	2,8	10,2	4,0	3,6	45,1	14,6	23,4	15,1	1,8	75,5		
Pątnów II	0,1	0,9	1,2	1,4	6,9	2,7	1,3	14,5	4,8	71,2	9,5	0,0	97,8		
Adamów	0,2	1,2	3,3	1,8	11,3	8,4	8,6	34,8	18,3	38,5	8,4	0,0	94,3		

wości gleb (frakcja ilasta i koloidalna), charakteryzuje się bardzo dużą niejednorodnością [29]. Wielkość ziaren uzależniona jest od rodzaju i stopnia rozdrobnienia spalanego węgla, rodzaju paleniska, temperatury spalania i sposobów przemieszczenia popiołów na hałdy. Skład granulometryczny popiołów waha się używając nomenklatury opracowanej dla gruntów naturalnych [29] od piasków grubych, aż po grunty ilaste o zawartości części ilastych do 30%. Plank i Martens [18] podają, że skład ten przypomina pyły lub utwory pylaste i przedstawia się następująco: 70—90% części pylaste, 10—30% części piaszczyste, 0,9% części ilaste.

W tabeli 5 podano za Tuchołką [26] skład granulometryczny popiołów z siedemnastu elektrowni (analiza sitowa i sedymentacyjna). Zdaniem Tuchołki, występująca w popiołach w sumie ilość cząstek spławialnych i koloidalnych przy stosowaniu dawek według kwasowości hydrolitycznej, może mieć wpływ na fizyczne właściwości gleb. Poniżej podaje się za Wnorowskim i Dłużewskim [29] krótką charakterystykę innych cech fizycznych popiołów.

Ciężar właściwy — zawarty jest w szerokich granicach i zależy głównie od składu granulometrycznego popiołów. Wynosi on przykładowo dla popiołów z Konina (g/cm^2) 2,30—2,74 i z Turowszowa — 2,00 (dla porównania pyłów cementowych przeciętnie $2,60 \text{ g/cm}^2$).

Ciężar objętościowy popiołów z Konina wynosi od 0,45 do $1,4 \text{ T/m}^3$ (pyłów cementowych przeciętnie — $0,85 \text{ T/m}^3$, a wapna poflotacyjnego z Ogorzelca — $1,85 \text{ T/m}^3$).

Polowa pojemność wodna — jest wysoka i wynosi od 23 do 37% objętości całkowitej masy popiołów i jest zbliżona do pojemności gleb pyłowych, a zatem zdolność okresowego utrzymywania wody jest kilkakrotnie wyższa w porównaniu np. z utworami piaszczystymi.

Liczba olejowa popiołów — 31—35.

Właściwości pucolamiczne — odpowiadają [14] w przybliżeniu energii wiązania cementu. Wnorowski i Dłużewski podają [29], że właściwości wiążące popiołów frakcji najdrobniejszej są takie jak w przypadku betonów niskich gatunków.

Badania nad radioaktywnością popiołów

Literatura techniczna [14, 17] podaje wyniki badań z zakresu radioaktywności popiołów jako materiałów budowlanych, które są dość kontrowersyjne, ale w każdym razie stanowią sygnał o konieczności intensyfikowania badań na tym odcinku. Natomiast badań nad radioaktywnością popiołów, pod kątem ich przydatności dla celów rolniczych przeprowadzono dotąd niewiele.

Analizy na zawartość pierwiastków promieniotwórczych w roślinach i w popiołach wykonał Moskal [23] z Akademii Rolniczej w Warszawie. Wyniki pomiarów radioaktywności popiołów oraz analizy chemiczne wskazują, że z wyjątkiem popiołów z Konina, radioaktywność innych popiołów jest znacznie większa niż gleb polskich. W przeciwieństwie jednak do tych gleb, gdzie radioaktywność jest wywołana obecnością potasu (K^{40}), radioaktywność popiołów wynika z zawartości innych niż K^{40} radionukleidów. Aktywność K^{40} stanowi zaledwie 6—13% ogólnej radioaktywności popiołów. Zawartość uranu (U_3O_8) wynosiłaby zatem w popiele z: Adamowa 1,3 mg, Konina 0,5 mg i w popiołach po węglu kamiennym 2,1—3,5 mg na 100 g popiołu. Zawartość toru odpowiednio: 5,9 mg, 2,2 mg i 10—16,3 mg ThO_2 w 100 g popiołu. Z powyższego zestawienia cyfr wynika (w glebie zawartość uranu wynosi około 0,1 mg, a toru 1 mg), że zawartość tych nukleidów w popiołach jest 5—35 razy większa niż w glebach. Nadmienić jednak należy, że pomiary radioaktywności traw na popiołach oraz analizy chemiczne na zawartość potasu, wskazywały że radioaktywność traw wywołana jest całkowicie radioaktywnością K^{40} . Z literatury wiadomo, że uran i tor są pobierane przez rośliny w znikomych ilościach i zatrzymywane są w korzeniach. Należałoby zwrócić na to uwagę przy uprawie roślin korzeniowych.

Z materiałów Przedsiębiorstwa Zagospodarowania Odpadów elektrownianych [30] wynika, że w wyniku badań radiologicznych prowadzonych przez Niewiadomskiego na roślinach uprawianych na hałdach z popiołami po węglu kamiennym, jak też łęt i bulw ziemniaczanych, pędów i kolb kukurydzy oraz ziarna żyta i owsa, w doświadczeniach polowych nie stwierdzono ażeby do roślin przenikały pierwiastki radioaktywne i nie wzrosła też radioaktywność gleb w porównaniu do obiektów kontrolnych, nawet przy zastosowaniu dawek popiołów do 800 ton/ha.

Wyniki doświadczeń wazonowych i polowych z popiołami po węglu brunatnym i kamiennym

Pierwsze w kraju doświadczenia polowe z popiołami końskimi przeprowadził IUNG w latach 1963—66, kiedy to popioły wykazały przeciętnie wartość odkwaszającą podobną do tej jaką posiada wapniak rolniczy mielony. Aktualnie Zakład Chemii Gleb i Nawożenia Roślin IUNG wspólnie z Wojewódzkim Ośrodkiem Postępu Rolniczego w Sielinku prowadzi trzyletnie doświadczenia polowe (1974—77), w których porównuje się działanie popiołów konińskich, wapniaka rolniczego i wapna magnezowego z Huty Cynku w Miasteczku Śl. Jak podaje Drzasowa [14] przy zastosowaniu wapniaka plon żyta wzrósł w pierwszym roku doświadczenia o 1,4 q,

jęczmienia o 2,1 q i ziemniaków o 7 q z ha. Przy zastosowaniu popiołów uzyskano zwwyżki plonów odpowiednio: 3,9, 2,9 i 8,0 q z ha, natomiast w przypadku wapna magnezowego — 4,4, 4,7 i 5,0 q/ha.

Dobrą wartość nawozową popiołów konińskich potwierdza również Tewelak [22], który donosi w wyniku doświadczeń że odpady te przewyższają pod tym względem pyły cementowe.

W opracowaniu IUNG dotyczącym Kombinatu Paliwowo-Energetycznego w Bełchatowie [20] stwierdza się, że popioły zawierają wszystkie niezbędne dla roślin składniki i mogą być stosowane w dawkach nawet 30 ton/ha, lecz kierując się względami ekonomicznymi, należy wprowadzać do gleby tylko niezbędne ilości tej substancji. W opracowaniu tym zakłada się też wykorzystanie popiołów z Bełchatowa, jako komponentów do mieszanek ze ściekami miejskimi Łodzi i z torfami z nad węgla brunatnego.

Jak podaje Nowosielski w dawkach stosowanych do odkwaszania gleb lekko kwaśnych 2—4 tony/ha i bardzo kwaśnych 5—6 ton/ha oraz szklarniowych 10—20 kg/m³ popioły zastępują w działaniu odkwaszającym tradycyjne nawozy wapniowe i poprawiają stan odżywienia roślin magnezem i mikroelementami. Dawki popiołu potrzebne do doprowadzenia torfu do pH 7,0 wynoszą 20 g/litr.

Instytut Gleb i Chemii Rolnej Akademii Rolniczej w Poznaniu przeprowadził w latach 1974 i 1975 doświadczenia polowe z jęczmieniem, burakami i ziemniakami, z zastosowaniem popiołów po węglu brunatnym (elektrownie Konin i Adamów) oraz węgla kamiennym (elektrownie Łódź i Szczecin), jak też dla porównania wapniaka rolniczego i wapna magnezowego z Huty Cynku w Miasteczku Śl. [26], w dawkach odpowiadających 0,5 kwasowości hydrolitycznej gleby. Wszystkie wymienione nawozy istotnie zwiększyły plony roślin w stosunku do obiektu kontrolnego (w najmniejszym stopniu popioły z elektrowni Łódź) poza popiołami z elektrowni Szczecin które spowodowały obniżkę plonu jęczmienia i buraków, czego przyczyną jak przypuszcza Tuchołka była za wysoka zawartość glinu (5,96% Al₂O₃).

Tuchołka podaje, że popioły po węglu kamiennym, które posiadają poniżej 5% zasadowości przeliczonej na CaO nie kwalifikują się jako środek nawozowy z punktu widzenia ekonomicznego, jak też ze względu na możliwość wprowadzenia do gleby szkodliwych składników ubocznych.

Pozytywne rezultaty uzyskano również w szeregu innych doświadczeniach polowych z popiołami po węglu brunatnym, co wyrażało się zarówno wzrostem plonów roślin uprawnych jak i podniesieniem się pH gleby tak przy zastosowaniu wapniaka rolniczego, jak też wapna magnezowego z przemysłu ciężkiego [24, 25, 31].

Przeprowadzono również doświadczenia wazonowe z sałatą i owsem [23] i doświadczenia mikropoletkowe w szklarni z kalafiorami, kalarepą, kapustą i selerami, gdzie popioły zarówno po węglu brunatnym, jak i kamiennym (Skawina, Siekierki) w kombinacji z glebą piaskową, dały plony wyższe lub zbliżone jak przy zastosowaniu wapniaka i NPK. Inne doświadczenia [23] wykazały, że działanie nawozowe (pod względem mikroelementów) odkwaszające i plonotwórcze popiołów, nie odbiega w dużym stopniu od działania węglanu wapnia z dodatkiem mikroelementów (Cu, Mn, Mo, B, Zn) oraz Mg, z tym, że nieco lepsze rezultaty uzyskano przy stosowaniu pod rzodkiewkę, sałatę i pomidory popiołu po węglu brunatnym niż kamiennym (jednak te ostatnie również przewyższały na ogół w działaniu kombinację: torf+NPK+CaCO₃).

Instytut Przyrodniczych Podstaw Melioracji Akademii Rolniczej w Warszawie przeprowadził badania testowe nad nornikiem zwyczajnym (*Mikrotus arvalia*). Uzyskane przyrosty wagi norników, które były karmione zieloną masą wyprodukowaną na hałdach (kupkówka) wykazały że przeprowadzone testy nie wywarły toksycznych skutków.

Doświadczenia polowe z popiołami po węglu kamiennym w dawkach 200—800 ton/ha prowadzone przez Akademię Rolniczą we Wrocławiu i Krakowie [23, 27] oraz doświadczenia czeskie [14] przy dawkach 30—2000 ton/ha wykazały, że począwszy od dawek 200—500 ton/ha następują znaczne zmiany w składzie mechanicznym gleb lekkich — zwiększenie ich porowatości, pojemności wodnej, ciężaru objętościowego i współczynnika filtracji, jak również wzrasta w nich zasobność w magnez, fosfor i potas, a odczyn zmienia się z kwaśnego na zasadowy. Na ogół w powyższych doświadczeniach wzrostowi dawek popiołów towarzyszył wzrost plonów, ale w doświadczeniach polskich były również przypadki szczególnie przy dawkach 800 ton/ha znacznego spadku plonów, zahamowań wzrostu roślin w okresie wegetacji u jęczmienia i spadku energii kiełkowania u peluski.

Opublikowano rezultaty doświadczeń w Danii [7] w których uzyskano wzrost wydajności ziarna i słomy jęczmienia, zawartości cukru w burakach i krochmalu w ziemniakach, pod wpływem zastosowania popiołów po węglu kamiennym. W kraju tym prowadzi się również prace nad opracowaniem nawozu stanowiącego mieszanek syntetyzowanego popiołu lotnego i mocznika, oraz preparatu przeznaczonego do żywienia zwierząt opartego na popiele węglowym i calcium glukonatem.

Badania amerykańskie, jak podają Capp i Engle [4] potwierdzają, że popioły są dobrym nawozem w dawkach około 200 ton/akr pod zboża (dawki wyższe obniżały plony i działały toksycznie) i środkiem poprawiającym właściwości fizyczne gleb ciężkich i nieprzepuszczalnych czyniąc je łatwiejszymi w uprawie.

W doświadczeniach prowadzonych przez Akademię Rolniczą w Poznaniu, popioły spowodowały wyższe o 10,6—14% przyrosty sosny pospolitej (*Pinus silvestris*) niż wapno rolnicze, natomiast w doświadczeniach czeskich odpady te z dodatkiem szlamu z oczyszczalni biologicznych i odpadów drewna lub pyłu lignitowego [14] spowodowały lepszy wzrost siewek niż przy zastosowaniu kompostów rolniczych.

Są również szanse podjęcia produkcji pestycydów z zastosowaniem popiołów lotnych jako nośnika (2) w miejsce drogich i deficytowych — łupka filitowego, ziemi okrzemkowej oraz substancji syntetycznych, co wynika z badań Instytutu Ochrony Roślin w Poznaniu.

Podsumowanie

Wobec dużego zróżnicowania składu chemicznego popiołów i dopiero wstępnego w większości przypadków etapu badań nad nimi, z ostateczną oceną ich przydatności rolniczej należy jeszcze poczekać. Niemniej już teraz można zakwalifikować popioły po węglu brunatnym ze złóż konińskich jako dobry nawóz wapniowo-magnezowy (druga i trzecia strefa elektrofiltrów). Dalsze badania wykażą czy będzie je można również traktować jako źródło pożytecznych dla organizmów żywych mikroelementów, co uzależnione jest od formy występowania tych składników w popiołach. Brak względnie występowanie w tych odpadach pierwiastków toksycznych w śladowych ilościach oraz ich położenie w centralnym rejonie kraju co ma duże znaczenie w ekonomice przewozów — to dodatkowe atuty popiołów z konińskich złóż węgla — co w sumie uzasadnia intensyfikowanie podjętej już działalności gospodarczej w kierunku ich pozyskiwania przez rolnictwo, z równoczesnym prowadzeniem dalszych badań (formy występowania mikroelementów, praktyczne konsekwencje właściwości pucolamicznych popiołów). Szacując zapotrzebowanie na nawozy wapniowe rejonu o promieniu około 100 km od Konina na około 0,5 mln ton CaO, wykorzystanych mogłoby być w tym zasięgu około 1 mln ton popiołów w rotacji czteroletniej przy równoczesnym wykorzystaniu innych miejscowych źródeł wapna (defekacyjnego, pocelulozowego).

Wartość nawozowa popiołów z Bełchatowa będzie mogła być definitywnie oceniona w czasie ich masowego powstawania, to znaczy po roku 1980, natomiast już teraz można ocenić że najmniej korzystnie dla rolnictwa z grupy popiołów po węglu brunatnym — przedstawiają się popioły z Turossowa.

Badania nad popiołami po węglu kamiennym ukierunkowane zostały głównie na stosowanie wysokich dawek, 200—800 ton/ha (w badaniach zagranicznych nawet więcej) pod kątem poprawienia fizykochemicznych

właściwości gleb lekkich jak i ciężkich. Wyniki niektórych badań polskich wskazują że dawki 250—500 ton/ha powodują zwiększenie porowatości gleb lekkich i ich pojemności wodnej, a także ciężeru objętościowego i współczynnika filtracji, co potwierdzają również i badania zagraniczne.

Z drugiej strony obniżki plonów zbóż w badaniach polskich i amerykańskich w przypadkach stosowania popiołów po węglu kamiennym przy dawkach 500 ton/ha względnie 200 ton na akr, są sygnałami prowokującymi do intensyfikowania badań nad toksykologią tych odpadów.

Wydaje się, że dalsze badania nad przydatnością rolniczą popiołów powinny przebiegać w następujących zasadniczych kierunkach,

— określenie zarówno w popiołach po węglu brunatnym jak i kamiennym form występowania, a więc w konsekwencji stopnia przyswajalności jak najszerszego zestawu mikroskładników zarówno pożytecznych jak i toksycznych dla organizmów żywych;

— bardzo silne rozdrobnienie popiołów, a szczególnie ich frakcji najbardziej użytecznych dla rolnictwa pod względem składu chemicznego oraz związane z tym ich silne pylenie się podczas transportu, przeładunków i wysiewu, wskazują na konieczność opracowania i wdrożenia odpowiedniej technologii tych procesów, co jest zasadniczym warunkiem szerszego wykorzystania omawianych odpadów w rolnictwie;

— integralną częścią badań nad rolniczym wykorzystaniem popiołów powinna być analiza ekonomiczna uwzględniająca społeczny koszt zastosowania tych odpadów, szczególnie przy wysokich ich dawkach oraz uzyskane efekty z tytułu ich zastosowania, czego autorzy dotychczasowych badań na ogół nie uwzględnili;

— celowe wydaje się też ustalenie i wdrożenie stałego systemu badań stopnia radioaktywności popiołów w układzie: popiół-gleba-roślina oraz określenia w związku ze stwierdzonymi właściwościami pucolamicznymi popiołów stopnia i szybkości procesów wiązania i praktycznych konsekwencji stąd wynikających zarówno przy ich przemieszczaniu, jak i w glebie.

LITERATURA

1. A d a m c z y k A.: Ocena przydatności nasadzenia drzew i krzewów na hałdach popiołów dymicowych elektrowni Adamów, Halemba, Konin — Polskie Towarzystwo Gleboznawcze. Maszynopis 1974.
2. C z u j L., S k o t n i c k i E., P i k u ł a O.: Program wykorzystania popiołów lotnych jako nośników do produkcji środków ochrony roślin — Materiały na konferencję pt. „Możliwości intensyfikacji odpadów paleniskowych w celu oszczędności materiałów” (Rybnik, 6 czerwiec 1976 r.).

3. Barta J.: Elektrarenske popliky v zemedelstvi Vesmir nr 12 1972 r.
4. Capp J.P., Engle C.F.: „Fly ash in agriculture”. Materiały Ministerstwa Rolnictwa.
5. Centralny Ośrodek Badawczo-Projektowy Przemysłu Wapienniczego i Gipsowego „Program produkcji nawozów wapniowych i wapniowo-magnezowych na lata 1976—1980” Kraków 1975 r.
6. Czuba R.: Zapotrzebowanie rolnictwa na nawozy wapniowe i wapniowo-magnezowe na lata 1976—1980. Praca zbiorowa, Puławy 1973.
7. Effektiv Landbruk nr 12 z 27.01.1975.
8. Endel J.: Fortuna Brown Coal Fly ash as calcium fertilizer Ash Utylization 1970.
9. Jaworowski Z.: Radioaktywność a zdrowie ludzkie, Warszawa 1971.
10. Goralski J.: Nawozy Mineralne „Praca Zbiorowa”. Warszawa PWRL 1971.
11. Lewandowski T.: „Degradacja i rekultywacja gruntów w konińskim okręgu przemysłowym” Nowe Rolnictwo 9, 1975.
12. Lewczenko J.: Sprawozdanie z badań aktywności promieniotwórczej popiołów. Praca wykonana przez pracowników laboratorium izotopowego.
13. Lityński T., Jurkowska H.: „Wartość nawozowa węgla brunatnego” Cz. I. Przemysł Chemiczny Nr 8, 31 1952 r.
14. Ministerstwo Rolnictwa. Materiały różnych placówek badawczych.
15. Mucha W., Sienkiewicz A., Szymańska M.: Efektywność nawożenia upraw sosnowych popiołami po węglu brunatnym. Maszynopis 1974 r.
16. Nowosielski O., Breśniewicz A.: Perspektywy rolniczego wykorzystania popiołów węgla brunatnego Nowe Rolnictwo, nr 11 1975 r.
17. Paprocki A.: Problem popiołów lotnych w aspekcie ich szkodliwości. Przegląd Budowlany nr 9 1974 r.
18. Plank C.O., Martens D.E.: „Amelioration of soils with fly ash.” Soil Consew. nr 1974.
19. Rosiak S.: „Odpady paleniskowe w energetyce zawodowej i możliwości ich wykorzystania” Energetyka nr 8 1971.
20. Siuta A.: Studium Ochrony, rekultywacji i zagospodarowania użytków rolnych w strefie oddziaływania projektowanego Kombinatoru Paliwowo-Energetycznego Bełchatów”.
21. Szmalfuss K.: Żywnienie roślin i nawożenie gleby PWRL, 1964.
22. Terelak H.: Wartość nawozowa popiołów z węgla brunatnego i pyłów odłotowych z cementowni „Nowe Rolnictwo” Nr 22 1974.
23. Wnorowski Z., Dłużewski J.: Optymalizacja metod biologicznej rekultywacji składowisk odpadów paleniskowych elektrowni — Akademia Rolnicza w Warszawie, Instytut Przyrodniczych Podstaw Melioracji, 1974.
24. Wnorowski Z., Dłużewski J.: Wyniki badań „Maszynopis Rolniczego Zakładu Doświadczalnego w Sielinku”.
25. Wnorowski Z., Dłużewski J.: Wyniki badań w 1973 r. nad przydatnością popiołów w produkcji rolnej „Centralne Biuro Studiów i Projektów Wodnych Melioracji”, 1973.
26. Wnorowski Z., Dłużewski J.: Przydatność popiołów z węgla brunatnego i kamiennego dla celów nawozowych”, Akademia Rolnicza w Poznaniu.
27. Wnorowski Z., Dłużewski J.: Wykorzystanie popiołów z elektrowni Blachownia w celu usprawnienia właściwości gleby piaszczystej. Akademia Rolnicza we Wrocławiu.

28. W n o r o w s k i Z., D ł u ż e w s k i J.: Wykorzystanie popiołów elektrowni dla poprawy właściwości gleb lekkich i wzrostu plonów roślin uprawnych. Akademia Rolnicza we Wrocławiu, Instytut Uprawy Roli i Roślin.
29. W n o r o w s k i Z., D ł u ż e w s k i J.: Wyniki pięcioletnich prac badawczo-wdrożeniowych z zakresu biologicznego zabezpieczenia przed pyleniem składowisk odpadów paleniskowych energetyki, 1973.
30. Przedsiębiorstwo Zagospodarowania Odpadów Elektrownianych „Opracowanie sposobów racjonalnego odprowadzania, rozdziału i składowania popiołów lotnych dla umożliwienia ich perspektywicznego wykorzystania w gospodarce narodowej”.
31. Przedsiębiorstwo Zagospodarowania Odpadów Elektrownianych „Zależność pomiędzy ogólną zasadowością a zawartością związków wapnia i magnezu w popiołach lotnych z elektrowni Pątnów”, Katowice 1977 r.
32. Z i ę b a S.: Ocena przydatności rolniczej popiołów z węgla w świetle doświadczeń polowych”. Referat na seminarium w Sandomierzu. 1975.