

# **STRUCTURE AND ENVIRONMENT**

**ARCHITECTURE, CIVIL ENGINEERING, ENVIRONMENTAL ENGINEERING AND ENERGY**

No. 1/2012 vol. 4 PL ISSN 2081-1500 [www.sae.tu.kielce.pl](http://www.sae.tu.kielce.pl) KIELCE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



# Contents

## structure

---

MELCER JOZEF, LAJČÁKOVÁ GABRIELA

NUMERICAL SIMULATION OF MOVING TRUCK EFFECT ON CONCRETE PAVEMENTS .....	5
---	---

ANNA STĘPIEŃ

MICROSTRUCTURAL AND FUNCIONAL PROPERTIES OF SILICATE PRODUCTS MODIFIED WITH BASALT AGGREGATE .....	10
---	----

## environment

---

MAGDALENA WOŹNIAK

ANALYSIS OF SORPTION PROPERTIES OF CARBON FLY ASH SUBJECTED TO PRESSURE INFLUENCE OF CLIMATIC FACTOR .....	21
---	----

TOMASZ GORECZNY

DESIGN OF MECHANICAL VENTILATION SYSTEMS – EFFICIENT USE OF ENERGY .....	31
--	----

GRZEGORZ SPUREK

THE CLASSIFICATION OF SOLID RECOVERED FUELS FOR THE NEEDS OF POLISH CEMENT INDUSTRY.....	37
--	----

TOMASZ KWIATKOWSKI, MARIA ŻYGADŁO

MODELLING A LANDFILL ENERGY POTENTIAL BASED ON THE MONITORING INVESTIGATION RESULTS .....	43
---	----

HOW TO PREPARE THE MANUSCRIPT .....	53
-------------------------------------	----

THE REVIEW PROCESS .....	54
--------------------------	----

## **EDITORIAL BOARD**

Main Editor Jerzy Z. Piotrowski

Editor Radosław Zaborek

Secretary of the Editorial Board Łukasz Orman

Sectional Editor STRUCTURE Marek Iwański

Sectional Editor ENVIRONMENT Lidia Dąbek

## **SCIENTIFIC BOARD**

### **STRUCTURE**

Chairmanship Jerzy Wawrzeńczyk

Tomasz Arciszewski (USA), Lesław Brunarski, Go Iwahana (Japan), Marek Iwański, Zbigniew Kowal, Jozef Melcer (Slovakia),

Michał V. Nemchinov (Russia), Victor Proskuriakow, Zbigniew Rusin, Bohdan Rymaszewski, Wacław Seruga,

Małgorzata Wilczkiewicz (USA)

### **ENVIRONMENT**

Chairmanship Tomasz Kozłowski

Satoshi Akagawa (Japan), Elżbieta Bezak-Mazur, Dorota Chwieduk, Graham Herbertson (Scotland), Andrzej Kapton,

Andrzej Kulickowski, Janusz Łomotowski, Paweł Purgał, Leszek Radziszewski, Anatol Stroy (Ukraine), Maria Żygała

[www.sae.tu.kielce.pl](http://www.sae.tu.kielce.pl)

[sae@tu.kielce.pl](mailto:sae@tu.kielce.pl)

The quarterly printed issues of Structure and Environment are their original versions

The Journal published by the Kielce University of Technology

PL ISSN 2081-1500

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, 2012

25-314 Kielce, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7

tel. 41 34 24 581

[www.tu.kielce.pl/organizacja/wydawnictwo](http://www.tu.kielce.pl/organizacja/wydawnictwo)



**Kielce University of Technology**  
**2012**



**structure**  
**structure**

MELCER JOZEF<sup>1</sup>

LAJČÁKOVÁ GABRIELA<sup>2</sup>

University of Zilina, Faculty of Civil Engineering, Department of Structural Mechanics  
Univerzitna 8215/1, 010 26 Zilina, Slovak Republic

<sup>1</sup> e-mail: jozef.melcer@fstav.uniza.sk

<sup>2</sup> e-mail: gabriela.lajcakova@fstav.uniza.sk

# NUMERICAL SIMULATION OF MOVING TRUCK EFFECT ON CONCRETE PAVEMENTS

## Abstract

Concrete pavements are widely used construction in road engineering. Today possibilities of computer technique enable to solve various problems by numerical way. The goal of this contribution is to introduce the computing model of the moving truck and the computing model of the concrete pavement and by numerical way to simulate the time histories of pavement vertical deflections, the time histories of vertical component of the tire forces and to follow the influence of various parameters.

**Keywords:** concrete pavements, numerical methods, computing models, dynamic effects

## 1. Introduction

Concrete pavements are widely used road constructions in these latter days. One possibility how to obtain the information about the dynamic effect of moving vehicles on the pavement is to use the numerical simulation methods. This approach demands to create the vehicle and pavement computing models and to solve the mathematical apparatus by numerical way. The finite element method is commonly used. But there are also other possibilities of solution. In this contribution the computing model of the concrete pavement based on the theory of the thin slab on elastic foundation and plane computing model of the truck are introduced. The goal of the calculation is to obtain the time history of vertical deflection in one point of the pavement during the movement of the vehicle Tatra 815 and the time histories of vertical components of the tire forces. The equations of motion are derived in the form of differential equations. The assumption about the shape of the slab deflection area is adopted. It is assumed the validity of Maxwell theorem about mutuality of deflections. The equations of motion are solved numerically in the environment of program system MATLAB. The results following the influence of various parameters (speed of vehicle motion, stiffness characteristics, road profile, ...) on the pavement vertical deflections and the vertical tire forces are introduced. The outputs from numerical solution in time domain can be transformed into frequency domain and subsequently employ for the solution of further tasks.

## 2. Computing model of a vehicle

For the purpose of this contribution the plane computing model of the truck Tatra 815 is adopted, Figure 1. The computing model of the truck has 8 degrees of freedom – 5 mass and 3 massless. The massless degrees of freedom correspond to the vertical movements of the contact points of the model with the surface of the roadway. The vibration of the mass objects of the model is described by the 5 functions of time  $r_i(t)$ , ( $i = 1, 2, 3, 4, 5$ ). The massless degrees of freedom are associated with the tire forces  $F_j(t)$ , ( $j = 6, 7, 8$ ) acting at the contact points. The equations of motions and the expressions for tire force have the following form:

$$\begin{aligned}
 \ddot{r}_1(t) &= -\{+k_1 \cdot d_1(t) + b_1 \cdot \dot{d}_1(t) + \\
 &+ k_2 \cdot d_2(t) + b_2 \cdot \dot{d}_2(t) + f_2 \cdot \dot{d}_2(t) / d_{cv}\} / m_1 \\
 \ddot{r}_2(t) &= -\{-a \cdot k_1 \cdot d_1(t) - a \cdot b_1 \cdot \dot{d}_1(t) + \\
 &+ b \cdot k_2 \cdot d_2(t) + b \cdot b_2 \cdot \dot{d}_2(t) + f_2 \cdot \dot{d}_2(t) / d_{cv}\} / I_{y_1} \\
 \ddot{r}_3(t) &= -\{-k_1 \cdot d_1(t) - b_1 \cdot \dot{d}_1(t) + \\
 &+ k_3 \cdot d_3(t) + b_3 \cdot \dot{d}_3(t)\} / m_2 \\
 \ddot{r}_4(t) &= -\{-k_2 \cdot d_2(t) - b_2 \cdot \dot{d}_2(t) - \\
 &- f_2 \cdot \dot{d}_2(t) / d_{cv} + k_4 \cdot d_4(t) + b_4 \cdot \dot{d}_4(t) + \\
 &+ k_5 \cdot d_5(t) + b_5 \cdot \dot{d}_5(t)\} / m_3 \\
 \ddot{r}_5(t) &= -\{-c \cdot k_4 \cdot d_4(t) - c \cdot b_4 \cdot \dot{d}_4(t) + \\
 &+ c \cdot k_5 \cdot d_5(t) + c \cdot b_5 \cdot \dot{d}_5(t)\} / I_{y_3}
 \end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned} F_6(t) &= -G_6 + k_3 \cdot d_3(t) + b_3 \cdot \dot{d}_3(t) \\ F_7(t) &= -G_7 + k_4 \cdot d_4(t) + b_4 \cdot \dot{d}_4(t) \\ F_8(t) &= -G_8 + k_5 \cdot d_5(t) + b_5 \cdot \dot{d}_5(t) \end{aligned} \quad (2)$$

The meaning of the used symbols is as follows:  $k_i, b_i$ ,  $f_i$  are the stiffness, damping and friction characteristics of the model,  $m_i, I_{yi}$  are the mass and inertia characteristics,  $a, b, c, s$  are the length characteristic of the model,  $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ,  $G_i$  are the gravity forces acting at the contact points with the surface of the roadway. The deformations of the spring elements are  $d_i(t)$  and the derivation with respect to time is denoted by the dot over the symbol.

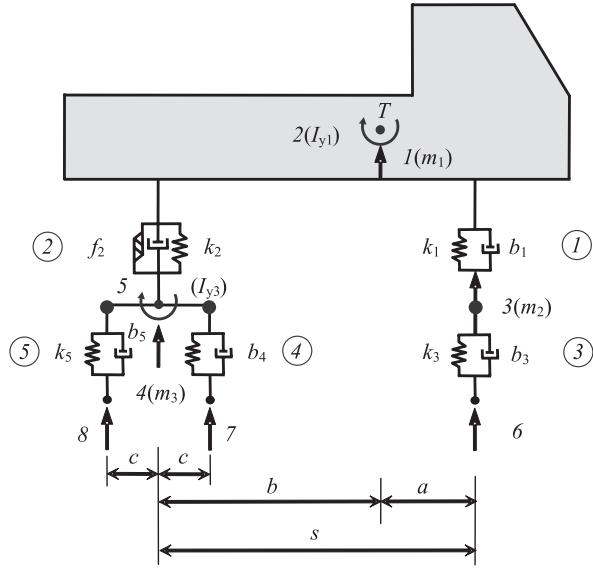


Fig. 1. Truck computing model

### 3. Computing model of a concrete pavement

The computing model of the concrete pavement is based on the Kirchhoff theory of thin slabs on elastic foundation [1].

$$\begin{aligned} D \left( \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + 2 \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 w}{\partial y^4} \right) + \\ + K \cdot w + \mu \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + 2\mu\omega_b \frac{\partial w}{\partial t} = p(x, y, t) \end{aligned} \quad (3)$$

The wanted function  $w(x, y, t)$  describing the slab vertical deflections will be expressed as the product of two functions

$$w(x, y, t) = w_0(x, y) \cdot q(t) \quad (4)$$

The function  $w_0(x, y)$  figures as known function and it is dependent on the coordinates  $x, y$  only and the function  $q(t)$  figures as unknown function and it is dependent on the time  $t$ . The function  $q(t)$  has the

meaning of generalized Lagrange coordinate. The assumption about the shape of the function  $w_0(x, y)$  was introduced as in Figure 2.

$$w_0(x, y) = \frac{1}{2} \left( 1 - \cos \frac{2\pi x}{l_x} \right) \cdot \left( \sin \frac{\pi y}{l_y} \right) \quad (5)$$

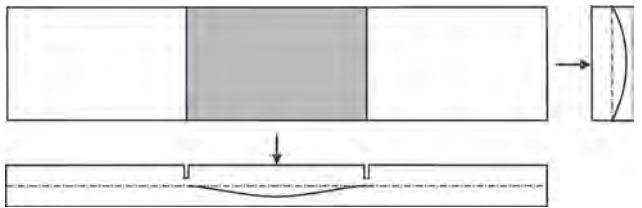


Fig. 2. Assumption about the shape of the slab deflection area

The meaning of remaining symbols is as follows:  $D$  slab stiffness  $\text{N}\cdot\text{m}^2/\text{m}$ ,  $K$  modulus of foundation  $[\text{N}\cdot\text{m}^3]$ ,  $\mu$  mass intensity  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $\omega_b$  angular frequency of damping  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ .

The intensity of the dynamic load is  $p(x, y, t)$ . In the case of moving vehicles the discrete load due to tire forces  $F_j(t)$  must be transformed on continuous load by the procedure proposed by Dirac [1]:

$$p(x, y, t) = \sum_j \varepsilon_j \cdot F_j(t) \cdot \delta(x - x_j) \cdot \delta(y - y_j) \quad (6)$$

$$\begin{aligned} p(x, y, t) = \sum_j \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} p_{mn,j}(t) \cdot \\ \cdot \frac{1}{2} \left( 1 - \cos \frac{m2\pi x}{l_x} \right) \cdot \left( \sin \frac{n\pi y}{l_y} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

where

$$\begin{aligned} p_{mn,j}(t) = \frac{2}{l_x} \cdot \frac{2}{l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} \varepsilon_j \cdot F_j(t) \cdot \delta(x - x_j) \cdot \\ \cdot \delta(y - y_j) \cdot \frac{1}{2} \left( 1 - \cos \frac{m2\pi x}{l_x} \right) \left( \sin \frac{n\pi y}{l_y} \right) dx dy = \quad (8) \\ = \varepsilon_j \cdot F_j(t) \cdot \frac{4}{l_x l_y} \cdot \frac{1}{2} \left( 1 - \cos \frac{m2\pi x_j}{l_x} \right) \cdot \left( \sin \frac{n\pi y_j}{l_y} \right) \end{aligned}$$

Then

$$\begin{aligned} p(x, y, t) = \sum_j \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon_j \cdot F_j(t) \cdot \frac{1}{l_x l_y} \cdot \\ \cdot \left( 1 - \cos \frac{m2\pi x_j}{l_x} \right) \cdot \left( \sin \frac{n\pi y_j}{l_y} \right) \cdot \\ \cdot \left( 1 - \cos \frac{m2\pi x}{l_x} \right) \cdot \left( \sin \frac{n\pi y}{l_y} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

Regarding to the convergence of the series in equation (9) we can take in to account the 1st member of the series only. Then the equation (9) can be rewritten as

$$p(x, y, t) = \sum_j \varepsilon_j \cdot F_j(t) \cdot \frac{1}{l_x l_y} \cdot \left( 1 - \cos \frac{2\pi x_j}{l_x} \right) \cdot \left( \sin \frac{\pi y_j}{l_y} \right) \cdot \left( 1 - \cos \frac{2\pi x}{l_x} \right) \cdot \left( \sin \frac{\pi y}{l_y} \right). \quad (10)$$

For the plane truck computing model

$$F_j(t) = -G_j + k_j \cdot d_j(t) + b_j \cdot \dot{d}_j(t), \quad (j = 6, 7, 8) \quad (11)$$

where  $G_j$  is the gravity force of  $j$ -th axis,  $k_j$  and  $b_j$  stiffness and damping of the  $j$ -th tire and  $d_j(t)$  is the tire deformation. Derivation with respect to the time  $t$  is denoted by the dot over the symbol.

Substituting the assumption (4) and (5) into equation (3) the left side of the equation (3) will change into

$$\begin{aligned} \ddot{q}(t) \cdot & \left[ \frac{1}{2} \mu \left( 1 - \cos \frac{2\pi x}{l_x} \right) \cdot \sin \frac{\pi y}{l_y} \right] + \dot{q}(t) \cdot \\ & \left[ \frac{1}{2} 2\mu \cdot \omega_b \left( 1 - \cos \frac{2\pi x}{l_x} \right) \cdot \sin \frac{\pi y}{l_y} \right] + q(t) \cdot \\ & \left[ -\frac{D}{2} \left( \frac{2\pi}{l_x} \right)^4 \cdot \cos \frac{2\pi x}{l_x} \cdot \sin \frac{\pi y}{l_y} - \right. \\ & \left. -\frac{2D}{2} \left( \frac{2\pi}{l_x} \right)^2 \left( \frac{\pi}{l_y} \right)^2 \cdot \cos \frac{2\pi x}{l_x} \cdot \sin \frac{\pi y}{l_y} + \right. \\ & \left. + \frac{D}{2} \left( \frac{\pi}{l_y} \right)^4 \left( 1 - \cos \frac{2\pi x}{l_x} \right) \cdot \right. \\ & \left. \cdot \sin \frac{\pi y}{l_y} + \frac{K}{2} \left( 1 - \cos \frac{2\pi x}{l_x} \right) \cdot \sin \frac{\pi y}{l_y} \right] = p(x, y, t) \end{aligned} \quad (12)$$

When we will follow the deflections in one point of the slab only, for example in the middle of the slab, than  $x = l_x/2$  and  $y = l_y/2$  and the equation (3) comes by the definitive form

$$\begin{aligned} \ddot{q}(t) \cdot \mu + \dot{q}(t) \cdot 2\mu \cdot \omega_b + q(t) \cdot D \cdot \\ \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{2\pi}{l_x} \right)^4 + \left( \frac{2\pi}{l_x} \right)^2 \left( \frac{\pi}{l_y} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{l_y} \right)^4 + \frac{K}{D} \right] = \\ = \sum_j \varepsilon_j \cdot F_j(t) \cdot \frac{2}{l_x l_y} \cdot \left( 1 - \cos \frac{2\pi x_j}{l_x} \right) \cdot \left( \sin \frac{\pi y_j}{l_y} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

## 4. Numerical analysis

### 4.1. Parameters of the computing model

For the purpose of numerical analysis the following pavement construction was considered as in Figure 3.

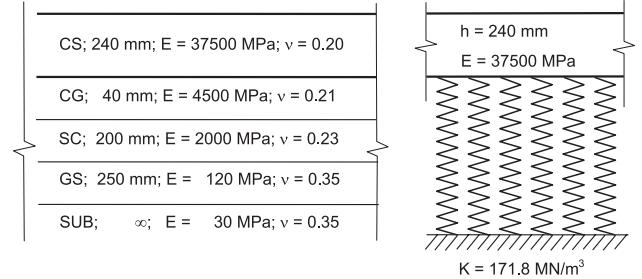


Fig. 3. Pavement computing model, CS – concrete slab, CG – coated gravel, SC – soil cement, GS – gravel sand, SUB – subgrade

The 1st layer of the pavement construction is considered as the concrete slab with the height  $h = 0.24$  m, length in longitudinal direction  $l_x = 6.0$  m, width in transverse direction  $l_y = 3.75$  m. Modulus of elasticity  $E = 37500$  MPa, Poisson's number  $v = 0.20$ . The layers 2-5 are taken into calculation as Winkler elastic foundation. The modulus of compressibility  $K = 171.8$  MN·m<sup>-3</sup> was calculated by the use of the program LAYMED [2]. The mass intensity of the slab  $\mu = \rho \cdot h = 2500 \times 0.24 = 600.0$  kg·m<sup>-1</sup>. The damping circular frequency is taken as  $\omega_b = 0.1$  rad·s<sup>-1</sup>.

Parameters of truck computing model are as follows:  $k_1 = 143716.5$  N/m,  $k_2 = 761256$  N/m,  $k_3 = 1275300$  N/m,  $k_4 = 2511360$  N/m,  $k_5 = 2511360$  N/m,  $b_1 = 9614$  kg/s,  $b_2 = 130098.5$  kg/s,  $b_3 = 1373$  kg/s,  $b_4 = 2747$  kg/s,  $b_5 = 2747$  kg/s,  $m_1 = 11475$  kg,  $m_2 = 455$  kg,  $m_3 = 1070$  kg,  $I_{y1} = 31149$  kg·m<sup>2</sup>,  $I_{y3} = 466$  kg·m<sup>2</sup>,  $a = 3.135$  m,  $b = 1.075$  m,  $c = 0.660$  m,  $s = 4.210$  m. The parameters of the truck computing model correspond to the truck TATRA 815.

### 4.2. Influence of the speed of truck motion

For the numerical solution of the mathematical apparatus the computer program in the programming language MATLAB was created. The program enables to calculate the time courses of all kinematical values of the truck (deflection, speed, acceleration), kinematical values at 1 point of the pavement and tire forces under the individual axles. The illustrations of the form of the obtained results are in Figure 4, 5.

The results of solution are influenced by various parameters of the considered system (speed of truck motion, stiffness of subgrade, modulus of elasticity of the slab, thickness of the slab, road profile, ...).

The influence of the speed of the vehicle motion was analyzed in the interval of speeds  $V = 0\text{--}120 \text{ km/h}$  with the step of  $5 \text{ km/h}$ . The maximums of vertical deflections at the monitored point of the pavement versus speed of the truck motion are plotted in the Figure 6. The results are obtained for the smooth road surface.

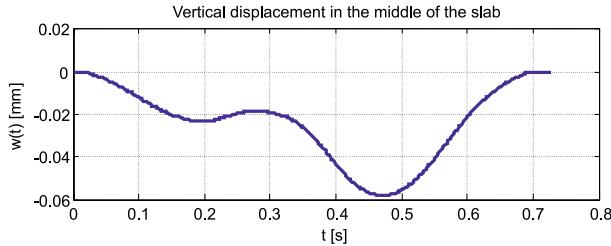


Fig. 4. Vertical displacement in the middle of the slab, speed  $V = 55 \text{ km/h}$

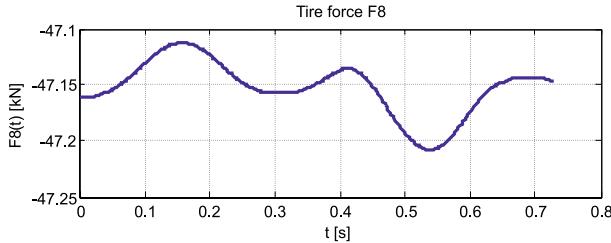


Fig. 5. Tire force  $F_8(t)$  under rear axle, speed  $V = 55 \text{ km/h}$

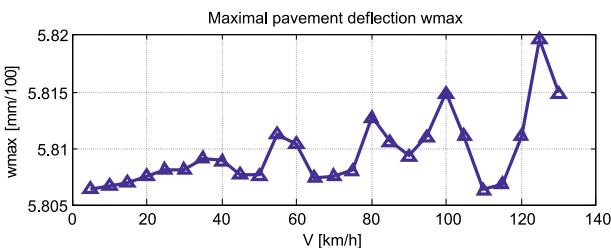


Fig. 6. Maximal deflection in the middle of the slab versus truck speed

### 4.3. Influence of the subgrade stiffness

The influence of the modulus of foundation  $K$  was analyzed in the interval  $50\text{--}200 \text{ MPa}$  with the step of  $25 \text{ MPa}$  and in the interval  $200\text{--}500 \text{ MPa}$  with the step of  $50 \text{ MPa}$ .

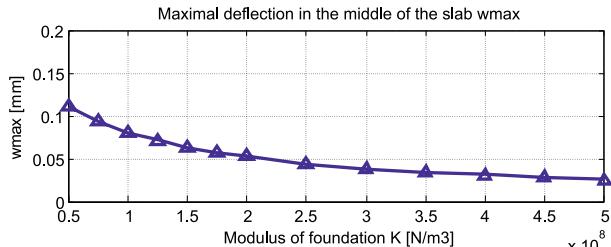


Fig. 7. Maximal deflection in the middle of the slab versus modulus of foundation  $K$

The speed of vehicle motion was  $V = 55 \text{ km/h}$ . The maximums of vertical deflections at the monitored point of the pavement versus modulus of foundation are plotted in the Figure 7. The extremes (maximum, minimum) of tire force under rear axle versus modulus of foundation are plotted in Figure 8.

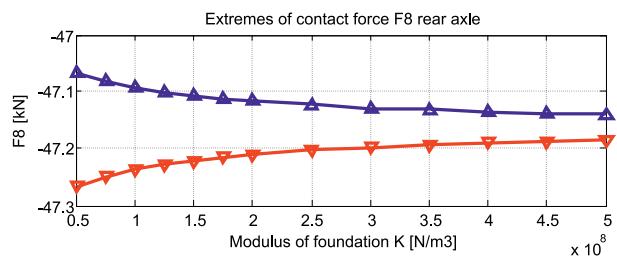


Fig. 8. Extremes of tire force  $F_8(t)$  under rear axis versus modulus of foundation  $K$

Similarly as the influence of the subgrade stiffness there is possible to follow also the influence of the slab modulus of elasticity and influence of the slab thickness on the changes of slab deflections and the changes of tire forces. There is possible to carry out the general deduction. When the stiffness of the structure is increased from any reason the vertical slab deflections are decreased and the range between the maximal and minimal value of the tire force is decreased.

### 4.4. Influence of the road profile

The above-mentioned results were obtained for the smooth road profile. The real road profile has random character and it represents the dominant source of kinematical excitation of vehicle. Also the vehicle response has random character. Random road profile can be approximated by a Power Spectral Density (PSD) in the form of

$$S(\Omega) = S(1) \cdot \Omega^{-k} \quad (14)$$

where  $\Omega = 2\pi/L$  in  $[\text{rad}/\text{m}]$  denotes the wavenumber and  $S(1) = S(\Omega_0)$  in  $[\text{m}^2/(\text{rad}/\text{m})]$  describes the value of the PSD at reference wavenumber  $\Omega_0 = 1 \text{ rad}/\text{m}$ . According to the international directive ISO 8608 [3], typical road profiles can be grouped into classes from A to E. By setting the waviness to  $k = 2$ , each class is simply defined by its reference value  $S(1)$ . Class A with  $S(1) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/(\text{rad}/\text{m})$ , class E  $S(1) = 256 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/(\text{rad}/\text{m})$ . In the next the random road profile of average quality (class D,  $S(1) = 64 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/(\text{rad}/\text{m})$ ) was numerically generated by the equation (15), Figure 9.

$$h(x) = \sum_{j=1}^N \sqrt{2 \cdot S(\Omega_j) \cdot \Delta\Omega} \cdot \cos(\Omega_j \cdot x + \varphi_j) \quad (15)$$

In the equation (15) the  $\varphi_j$  is the uniformly distributed phase angle in the range between 0 and  $2\pi$ . The results of solution can be presented in time or in frequency domain. As an example the tire force under front axle  $F_6(t)$  and its PSD evaluated for average profile are presented in Figures 10 and 11.

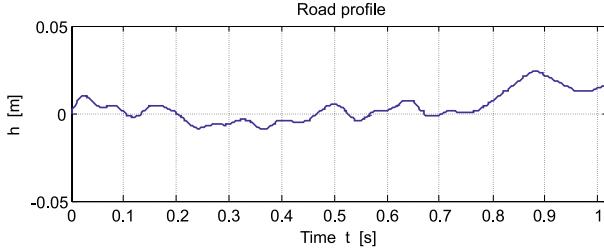


Fig. 9. Random road profile of the average quality pavement

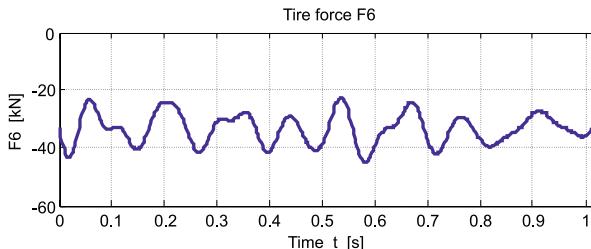


Fig. 10. Time history of tire force  $F_6(t)$  under front axle

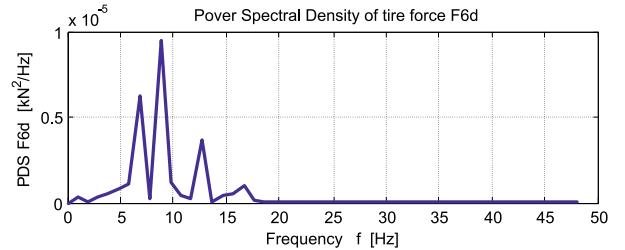


Fig. 11. PSD of the dynamic component of tire force  $F_6(t)$  under front axle

## 5. Conclusions

Computing model of the concrete pavement based on the theory of thin slab on elastic foundation with adopting the assumption about the shape of the slab deflection area provides the effective tool for the solution of many dynamic problems in time domain. Numerical solution can be realised in the environment of the program system MATLAB. The outputs from numerical solution in time domain can be transformed into frequency domain and subsequently employed for the solution of further tasks.

## References

- [1] Fryba, L.: *Vibration of Solids and Structures under Moving Loads*, ACADEMIA Praha, Noordhoff International Publishing, Groningen, 1972.
- [2] Novotny, B., Hanuska, A.: *Theory of layered half-space* (in Slovak), VEDA, SAV, Bratislava, 1983.
- [3] ISO 8608 *Mechanical vibration – road surface profiles – reporting of measured data*. International standard, 1995.

ANNA STĘPIEŃ

Kielce University of Technology  
Faculty of Civil and Environmental Engineering  
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7  
25-314 Kielce, Poland  
e-mail: ana\_stepien@wp.pl

# MICROSTRUCTURAL AND FUNCIONAL PROPERTIES OF SILICATE PRODUCTS MODIFIED WITH BASALT AGGREGATE

## Abstract

The paper presents the key properties of calcium silicate products modified with basalt aggregate. Silicates are organic products which are widely used in the construction industry. They are used to build partition, structural and even foundation walls. They are characterized by the low level of radioactivity compared to other building materials for walls. Interesting effect may also be seen in the microstructure of these products. Next to the C-S-H phase, other phases emerge in even more structured order. Appropriate production technology and modification leads to the formation of tobermorite or xonotlite. It has been noticed that their presence is strictly related to the durability of silicates.

**Keywords:** silicate, sand-lime products, microstructure, aggregate, compressive strength, basalt

## 1. Introduction

Selection of a building material for walls often causes problems among investors. Silicate products are well known under different names such as calcium-silicate products or "the white bricks". It is a group of building materials having a high compressive strength. Depending on the purpose, the value of compressive strength varies between 15 to 25 MPa. Silicates may be used to build construction and partition walls of 18–25 cm thickness as well as foundation walls. They are characterized by high resistance to environmental factors as well as to biological and chemical corrosion. Moreover, they are applicable in almost every environment. Silicates can be also used in chemically aggressive environments. In such case, it is always necessary to consult manufacturers before selecting a particular product.

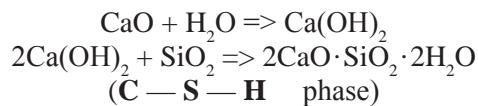
Silicate products belong to the group of safe components which do not have a negative impact on the environment or directly on people. They also present the lowest radioactivity compared to other building materials for construction walls. Not only are silicate products eco-friendly but they could also be cost-effective. Depending on the purpose and amount of the bricks the price range is between 1.20 zł/item to 4.50 zł/item. Undoubtedly, they are user and environment friendly materials. All these above mentioned factors result in the silicates providing a reliable structure and favourable microclimate.

In recent years, much emphasis is placed on sustainable development and environmental performance in civil engineering. Such trend is also noticeable while considering silicate products. Greater focus is currently on the use of additives and admixtures. They improve the properties of silicate products and, therefore, do not show aggression towards the environment. Moreover, silicate products modified with additives, which do not have a negative impact on the environment, may eventually become a recyclable material in the form of aggregates. Widely used as an additive in concrete and calcium-silicate products is basalt aggregate of different granulation (depending on purpose, e.g. road aggregates).

Accordingly, the main aim of this research is to evaluate physical properties of traditional and modified silicate products and to determine their microstructure and its effect on the physical and mechanical properties. In order to perform the necessary research, the traditional silicate products were modified with the basalt aggregate and subjected to comparative analysis. The main evaluation criteria of the examined samples included compressive strength, absorbability and microstructure analysis, in particular the phase structure of selected components.

The manufacturing process of silicate products is analogical to the process of sandstone formation in the earth's crust. Production of silicates is based solely

on natural resources. Silicates are obtained from a mixture of ground quartz sand (around 90% of Si) and slaked lime (around 7% of Ca) with a small amount of water (around 3% of H<sub>2</sub>O). The production technology of "the white brick" (silicates) is therefore, an eco-friendly and energy efficient process. Subsequently, the mixture is poured into steel reactors where it is kept for 2 to 4 hours. At this point, the process of lime slaking takes place with the temperature up to app. 60°C. Silica loses its crystal structure which facilitates the subsequent formation of the products. The prepared mixture is placed into the press, in which it is compressed at a pressure between 200 to 300-atm and formed into bricks and blocks of the appropriate size and shape. The most popular products among consumers are silicate blocks with dimensions 250 x 80 x 220, 250 x 120 x 220, 250 x 150 x 220, 250 x 180 x 220 and 250 x 250 x 220 mm. In the final stage, the products are placed in an autoclave and subject to the process of hardening at a temperature of 203°C and at 16-atm pressure. During 6 to 12 hours of autoclaving, chemical reactions that occur between the lime and sand followed by the recrystallisation process of the mixture, improve the compressive strength and durability of the product [1–6]:



## 2. Methodology of experimental examinations

Currently, many additives and admixtures intended to improve properties of the final product are added to the sand-lime mixture, which is used for the production of silicates. These include i.e.: lithium silicate Li<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>11</sub>, barium aggregate (BaSO<sub>4</sub>), technical graphite or various organic compounds and pigments that change the colour of milky-white silicates. It is worth noticing that widely used in civil engineering is also basalt aggregate.

The sand-lime mixture examined in this research was prepared in Zakład Produkcji Silikatów Ludynia (*Silicate Production Plant Ludynia*). Same mixture is used for the production of silicate elements on a commercial scale. The basalt aggregate of a 2–4mm grain size, applied to the sand-lime traditional mixture at the manufacturing stage, has a positive impact on the process occurring during autoclaving of the mentioned components. As a result, a product with improved compressive strength properties is obtained. The main factor determining application of the basalt aggregate into the sand-lime mixture was its density (around 3,2 kg/m<sup>3</sup>). Traditional and modified silicate products were subject to the following tests: compressive

strength, microstructure and absorbability. The tests have initially used small samples (experimental) of 4 x 4 x 17 cm size and standard samples of 220 x 250 x 180 cm. Compressive strength tests on small samples were performed using a hydraulic press (manufactured by Italian company Tecnotest KC 300 – KS 300 EUR, Fig. 2). Large samples were tested on a standard hydraulic press (Fig. 3). The microstructure analysis (i.e. phase structure) was done on the basis of images made by a scanning electron microscope (FEI Company – Quanta 250 FEG, Fig. 1).



Fig. 1. Scanning Electron Microscope (SEM), microstructure test, Kielce University of Technology



Fig. 2. Hydraulic Press – compressive strength test, Kielce University of Technology

All included photographs present a method of conducting particular tests.



Fig. 3. Compressive strength test of the product modified with basalt aggregate



Fig. 4. Absorption test of the traditional and modified products

### 3. Results of experiments

Silicate products modified with the basalt aggregate of a 2–4 mm grain size in the amount of 10, 20, 30, 40, 50% respectively, have shown an increase in compressive strength to 47 MPa at a density of 2,2–2,6 kg/m<sup>3</sup>. Absorbability of such modified products reduced to 9% (16% in traditional products), whilst the phase structure of those products was slightly changed.

Optimal amount of the basalt aggregate in the silicate mixture is 25–40%. Further increase in the amount of the aggregate in the product results in a decrease in compressive strength. A test with samples using 60% of the additive showed the worst results. Compressive strength of such products rapidly decreased to 9–10 MPa. Excessive interference with the standard composition of the silicate product may therefore lead to the deterioration of the compressive strength as well as other physical and mechanical properties.

Due to their properties, products modified with the basalt aggregate may also be used for the foundation and basement walls. Foundation silicate blocks guarantee that compressive strength is not worse than the one in traditional silicates, whilst the products appropriately modified may reach even higher values (over 30 MPa with this kind of application). Furthermore, the modified products meet all the other criteria (i.e., they are completely non-flammable, have minimized absorbability, meet frost resistance standards). An additional advantage of the application of the basalt aggregate in the production of silicates is better protection against noise. Blocks of this type have very good acoustic parameters. Increased weight of calcium silicate products (and thus their density) has a positive impact on improving acoustics in the rooms made of such materials. It additionally improves temperature and humidity conditions in the room. Buildings made of this type of product can be exploited for the studio, fitness studio, or, in case of single-family houses, a backyard workshop with no unnecessary noise.

Images obtained from a scanning electron microscope (SEM) (Fig. 5) show the existence of different phases in the structure of the tested product. Since silicate products are formed in the process of autoclaving (hydrothermal treatment), it is possible to assume the existence of hydrated calcium silicates of ordered or disordered structure. Studies have demonstrated the appearance of the C–S–H phase (Fig. 5) and another phase referred to as the tobermorite phase (Fig. 6) in the traditional silicate product.

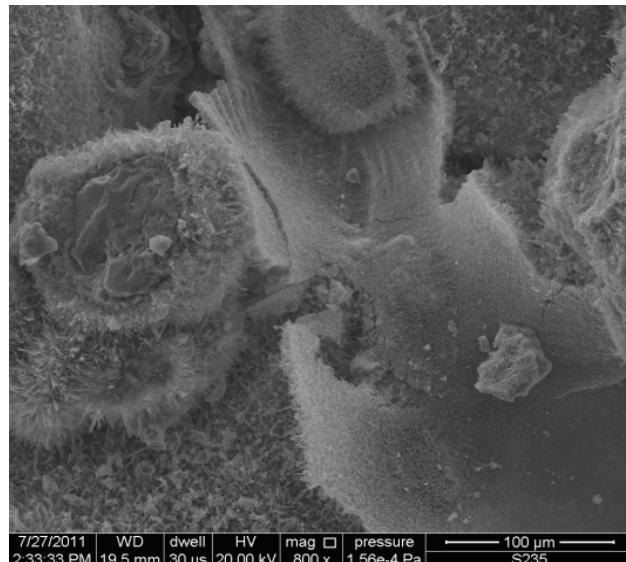


Fig. 5. Phase structure of a traditional silicate product ( $\text{SiO}_2$ , C-S-H, tobermorite)

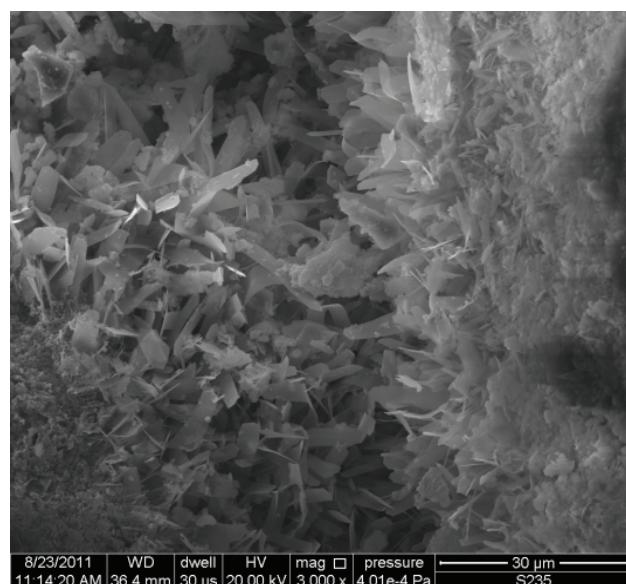


Fig. 6. Phase structure of a traditional silicate product (tobermorite)

Modification of calcium silicate products with the basalt aggregate led to significant improvements in compressive strength of the tested samples. However, it had a less significant impact on the phase structure. Tobermorite, which is often described as the most perfect form of the C-S-H phase, is a hydrated calcium silicate of ordered structure. It usually reveals blade-like shapes in the more or less regular form of hexagons, honeycombs or spherical clusters. In traditional silicates, tobermorite occurs only in a few places and does not constitute the dominant phase. On the other hand, the tobermorite phase occurs predominantly in the modified products. The

scanning microscope allows performing elemental analysis (EDS spectrum) both at any place in the product, as well as in the selected area. Elemental analysis showed the presence of typical silicate elements (Si, O, Ca). The presence of carbon results from the method of the test sample preparation (carbon sputtering).

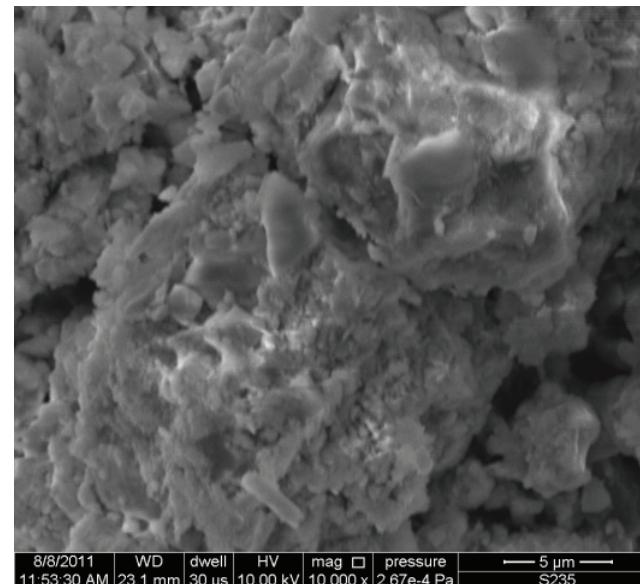


Fig. 7. The microstructure of the modified silicate product

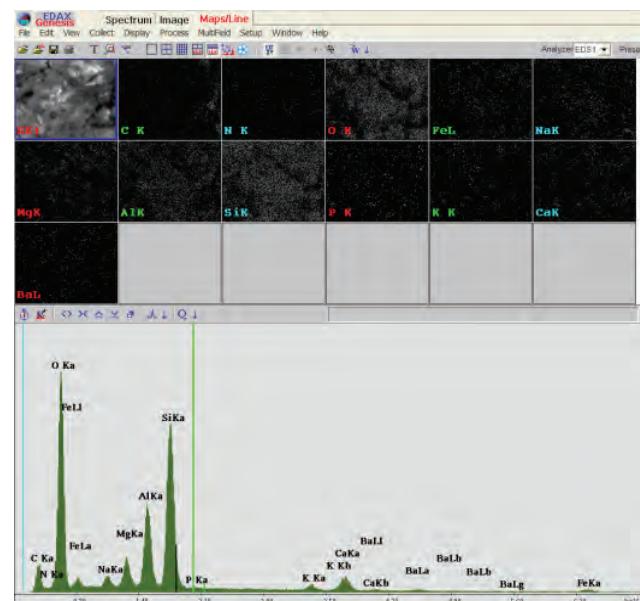


Fig. 8. Analysis in the selected area of the modified silicate product

It is also possible to notice the presence of other elements such as Al, Mg, and Fe, which is related to the method and place of obtaining substrates. However, it was demonstrated that aluminium (Al) has a very good impact on chemical processes in

autoclaving. Synthesis of tobermorite along with aluminium goes much faster (Fig. 9, 10) [7].

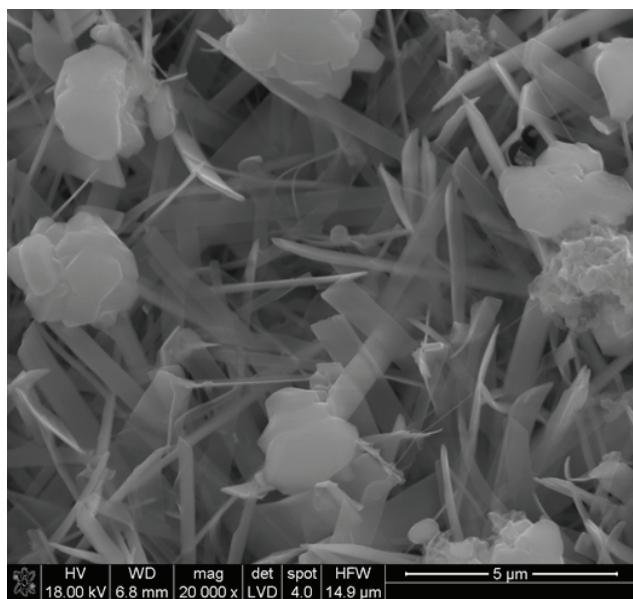


Fig. 9. The microstructure of the modified silicate product (tobermorite)

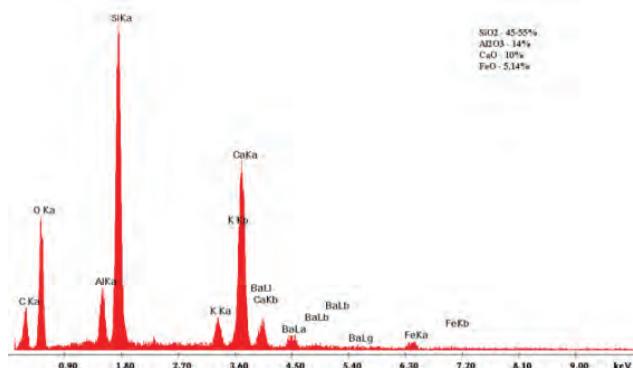


Fig. 10. Elemental analysis at the selected place of the modified silicate product (tobermorite)

#### 4. Conclusions

1. Modification of calcium silicate products with the basalt aggregate nearly tripled their compressive strength.
2. Modification of calcium silicate products with the basalt aggregate resulted in reduction of absorbability from 16% to 9% relatively to the weight of the product.
3. Applying the basalt aggregate to the sand-lime mixture led to an increase in the bulk density of the modified product ( $2.2\text{--}2.6 \text{ kg/m}^3$ ).
4. Excessive interference in the composition of the silicate mixture (60% of basalt aggregate) caused deterioration of physical and mechanical properties of the tested products.

#### References

- [1] Dachowski R., Stępień A., *Masa do produkcji wyrobów silikatowych o podwyższonej wytrzymałości na ściskanie*. Zgłoszenie patentu P.393518, 2010.
- [2] Dachowski R., Stępień A. *Masa na wyroby silikatowe*. Zgłoszenie patentu P.396499, 2011.
- [3] Dachowski R., Stępień A., *Masa na wyroby silikatowe o podwyższonej wytrzymałości na ściskanie*. Zgłoszenie patentu P.396498, 2011.
- [4] Dachowski R., Stępień A., *The impact of technical graphite on the structure and compressive strength of calcium silicate products*. 9th European Conference of Young Research and Science Workers. TRANSCOM 2011. Žilina 2011, pp. 23–26.
- [5] Dachowski R., Stępień A., *The impact of barium aggregate on the microstructure of sand-lime products*. Advanced Materials Research Vols. 250–253 (2011) pp. 618–621.
- [6] Dachowski R., Stępień A., *Structural modification of sand-lime blocks regarding their physical and mechanical features*. 8th fib International, PhD Symposium in Civil Engineering. Kgs, Lyngby, Denmark, June 20–23, 2010, pp. 413–417.
- [7] Nocuń-Wczelik W., *Struktura i najważniejsze właściwości wybranych uwodnionych krzemianów wapniowych*. CERAMICS 59, 1999.

The research is co-financed by the European Union from European Social Fund (ESF), Project „INVENTION – potential young scientists and knowledge transfer and innovation support to important areas of the economy Świętokrzyskie”, identification number: WND-POKL.08.02.01-26-020/11.

Anna Stępień

# Właściwości mikrostrukturalne i użytkowe wyrobów silikatowych modyfikowanych kruszywem bazaltowym

## 1. Wprowadzenie

Wyroby silikatowe znane są również pod nazwą silikaty czy wyroby wapienno-piaskowe lub „biała cegła”. Należą do szeroko stosowanej grupy materiałów budowlanych nie wykazujących negatywnego wpływu ani na środowisko, ani na człowieka. Można je stosować do wznoszenia ścian: działowych, konstrukcyjnych, a nawet fundamentowych. Odznaczają się najniższą zawartością pierwiastków promieniotwórczych w porównaniu z innymi materiałami budowlanymi przeznaczonymi do wznoszenia ścian budynków. Ciekawe zjawiska występują również w mikrostrukturze tych wyrobów. Jako, że są to wyroby powstające w wyniku obróbki hydrotermalnej (autoklawizacja) w ich mikrostrukturze można zaobserwować istnienie struktur fazowych (C–S–H, tobermoryt). Ta grupa materiałów budowlanych charakteryzuje się wysoką wytrzymałością. W zależności od przeznaczenia wartość wytrzymałości na ścislanie mieści się w granicach 15–25 MPa. Silikaty można stosować do wznoszenia ścian działowych i konstrukcyjnych o gr. 18–25 cm, czy ścian fundamentowych. Z uwagi na fakt, że są to elementy, które odznaczają się wysoką odpornością na działanie czynników atmosferycznych, odpornością na korozję biologiczną i chemiczną, można je stosować praktycznie w każdym środowisku. Silikaty znajdują zastosowanie również w środowiskach agresywnych chemicznie, choć w tym przypadku przy dobrze konkretnego wyrobu należy zasięgnąć porady producenta. Wyroby silikatowe to materiał nie tylko ekologiczny, ale także ekonomiczny. Ceny bloczka w zależności od przeznaczenia i ilości wahają się od 1,20 zł/szt. do 4,50 zł/szt.

W ostatnich latach duży nacisk kładzie się na rozwój zrównoważony i ekologiczność w budownictwie. Trend ten nie pominął również wyrobów silikatowych. Większą uwagę poświęca się obecnie stosowaniu dodatków i domieszek, które poprawiając właściwości wyrobów budowlanych na przestrzeni lat nie będą działały ujemnie na środowisku. Duże zastosowanie jako dodatek do betonów i wy-

robów silikatowych znajduje kruszywo bazaltowe o różnym uziarnieniu (w zależności od przeznaczenia np. jako kruszywo drogowe). Ponadto wyroby silikatowe modyfikowane dodatkami nie wykazującymi szkodliwego oddziaływania na środowisko po okresie ich użyteczności mogą stać się materiałem odzyskiwalnym (w postaci kruszywa).

W związku z powyższym, celem badań jest ocena właściwości fizycznych tradycyjnych i modyfikowanych wyrobów silikatowych oraz określenie ich mikrostruktury, a dalej wpływu mikrostruktury na właściwości fizyko mechaniczne.

Do przeprowadzenia potrzebnych badań, tradycyjne silikaty zmodyfikowano kruszywem bazaltowym i poddano je analizie porównawczej. Głównym kryterium oceny badanych wyrobów była wytrzymałość, nasiąkliwość oraz analiza mikrostruktury. Proces produkcji wyrobów silikatowych jest powtórzeniem procesu powstawania piaskowca w skorupie ziemskiej. Produkcja silikatów opiera się o surowce naturalne (piasek, wapno, woda). Technologia produkcji „białej cegły” jest więc procesem ekologicznie neutralnym i energooszczędnym. Przygotowaną mieszankę wsypuje się do stalowych reaktorów, gdzie pozostaje od 2 do 4 godzin. Tu następuje proces gąszenia wapna, a wraz z nim wzrost temperatury do poziomu ok. 60°C, w którym krzemionka traci swą krystaliczną strukturę. Następnie mieszanka silikatowa kierowana jest do prasy, w której pod ciśnieniem 200–300 atmosfer formowane są cegły oraz bloki o odpowiednich rozmiarach i kształcie. Największą popularnością wśród konsumentów cieszą się bloczki silikatowe o wymiarach 250 x 80 x 220, 250 x 120 x 220, 250 x 150 x 220, 250 x 180 x 220 oraz 250 x 250 x 220 mm. W końcowej fazie uformowane elementy umieszczane są w autoklawach i poddane procesowi hartowania w temperaturze 203°C pod ciśnieniem 16 atmosfer. W czasie 6–12 godzin autoklawizacji zachodzą reakcje chemiczne między wapnem i piaskiem oraz następuje proces rekrytalizacji mieszanki dzięki czemu wyroby uzyskują dużą wytrzymałość i trwałość.

### 2. Metodyka badań eksperymentalnych

Do masy silikatowej wprowadza się obecnie wiele dodatków i domieszek, które mają na celu polepszenie określonych właściwości końcowego produktu. Należą do nich m.in.: krzemian litu, kruszywo bazaltowe, grafit techniczny czy różnego rodzaju związki organiczne i pigmente mające na celu zmianę barwy mlecznobiałych silikatów. Szerokie zastosowanie znajduje w budownictwie również kruszywo bazaltowe. Bardzo korzystnie wypadają próby modyfikacji wyrobów silikatowych kruszywem bazaltowym. Mieszanka wapienna-piaskowa wykorzystywana w badaniach przygotowywana jest w Zakładach Produkcji Silikatów w Ludyni. Z tej samej mieszanki produkowane są elementy silikatowe na skalę przemysłową. Wprowadzenie na etapie produkcji do tradycyjnej masy silikatowej kruszywa bazaltowego o uziarnieniu 2–4 mm w sposób korzystny wpływa na przebieg procesów zachodzących w czasie autoklawizacji omawianych elementów. W efekcie tego uzyskuje się wyrób o podwyższonych właściwościach wytrzymałościowych. Czynnikiem warunkującym wprowadzenie do masy silikatowej kruszywa bazaltowego był jego ciężar (około 3,2 kg/m<sup>3</sup>). Odpowiednio przygotowane wyroby poddano badaniom: wytrzymałości, mikrostruktury oraz nasiąkliwości. Badaniom zostały poddane elementy doświadczalne o wymiarach 4 x 4 x 16 cm oraz standardowe silikaty o wym. 220 x 250 x 180 cm. Badanie wytrzymałości na ściskanie małogabarytowych elementów wykonane zostało na prasie hydraulicznej włoskiej firmy Tecnotest KC 300–KS 300 EUR (rys. 2). Wielko-gabarytowe wyroby zbadano na standardowej prasie hydraulicznej (rys. 3). Analiza mikrostruktury wykonana została na elektronowym mikroskopie skaningowym Quanta 250 FEG firmy FEI Company (rys. 1).

### 3. Wyniki badań eksperymentalnych

Wyroby silikatowe modyfikowane kruszywem bazaltowym w ilości odpowiednio: 10, 20, 30, 40, 50 % kruszywa wykazały zwiększenie wytrzymałości na ściskanie do 47 MPa, przy gęstości 2,2–2,6 kg/m<sup>3</sup>. Nasiąkliwość tak modyfikowanych wyrobów została ograniczona do 9% w stosunku do ich masy (ze standardowych 16%). Struktura fazowa wyrobów uległa nieznacznej zmianie. Optymalny udział kruszywa bazaltowego w masie silikatowej to 25–40 % w stosunku do masy wyrobu. Dalsze zwiększenie udziału kruszywa w wyrobie powoduje pogorszenie ich parametrów użytkowych. Silikaty modyfikowane kruszywem bazaltowym ze względu na swoje właściwości mogą być stosowane również

do wykonywania ścian i murów fundamentowych i piwniczych. Bloczki fundamentowe posiadają gwarancje wytrzymałości nie mniejszą od tradycyjnych silikatów, a odpowiednio zmodyfikowane osiągają większe wartości (przekraczające 30 MPa), spełniając również wszystkie pozostałe kryteria. Dodatkowym atutem zastosowania kruszywa bazaltowego w produkcji silikatów jest polepszona ochrona przed hałasem. Bloczki tego typu posiadają bardzo dobre parametry akustyczne. Zwiększoną masa wyrobów silikatowych (a tym samym gęstość) ma korzystny wpływ na poprawę akustyki pomieszczeń wykonanych z tego rodzaju materiału. Budynki wykonane z tego typu wyrobów można zagospodarować na studio czy warsztat (w przypadku domów jednorodzinnych) bez obawy o uciażliwy hałas. Zwiększoną masą wpływa też na polepszenie warunków cieplno-wilgotnościowych w pomieszczeniu. Uzyskane z mikroskopu skaningowego (SEM) zdjęcia (rys. 5) dowodzą istnienia poszczególnych faz w strukturze badanego wyrobu. Jako, że wyroby silikatowe powstają w procesie autoklawizacji można założyć istnienie uwodnionych krzemianów wapniowych o uporządkowanej (tobermoryt, rys. 6) lub nieuporządkowanej strukturze (faza C–S–H, rys. 5). Tobermoryt określony mianem najdoskonalszej postaci fazy C–S–H najczęściej przybiera postać blaszkową. W tradycyjnym silikacie tobermoryt występuje miejscami i nie jest fazą dominującą. W modyfikowanym wyrobie jak pokazują zdjęcia skaningowe tobermoryt występuje w przeważającej mierze. Elektronowy mikroskop skaningowy pozwala na wykonanie analizy pierwiastkowej (tzw. widmo EDS) zarówno w dowolnym punkcie wyrobu, jak również w zaznaczonym obszarze. Analiza pierwiastkowa wykazała obecność typowych dla silikatów pierwiastków (Si, O, Ca). Obecność węgla wynika w przeważającej mierze ze sposobu przygotowywania próbki do badań (najpylanie węglem). Obecność innych pierwiastków tj. Al, Mg i Fe wynika ze sposobu i miejsca pozyskiwania substratów. Jak udowodniono glin (Al) korzystnie wpływa na przebieg procesów chemicznych w czasie autoklawizacji. Synteza tobermorytu w obecności glinu przebiega zdecydowanie szybciej (rys. 9, 10) [7].

### 4. Wnioski

1. Modyfikacja wyrobów silikatowych kruszywem bazaltowym doprowadziła do trzykrotnego wzrostu wytrzymałości na ściskanie.
2. Modyfikacja wyrobów silikatowych kruszywem bazaltowym spowodowała ograniczenie nasiąkliwości z 16% na 9% w stosunku do masy wyrobu.

3. Wprowadzenie do masy wapienno piaskowej kruszywa bazaltowego doprowadziło do zwiększenia gęstości objętościowej modyfikowanego wyrobu ( $2,2\text{--}2,6 \text{ kg/m}^3$ ).
4. Nadmierna ingerencja w skład mieszanki silikatowej (60% kruszywa bazaltowego) powoduje pogorszenie właściwości użytkowych badanych wyrobów.

**Praca współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Projektu „INWENCJA - Potencjał młodych naukowców oraz transfer wiedzy i innowacji wsparciem dla kluczowych dziedzin świętokrzyskiej gospodarki” o numerze identyfikacyjnym WND-POKL.08.02.01-26-020/1.**



**environment**  
**environment**

MAGDALENA WOŹNIAK

Kielce University of Technology  
Faculty of Civil and Environmental Engineering  
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7  
25-314 Kielce, Poland  
e-mail: wozniakmk@vp.pl

# ANALYSIS OF SORPTION PROPERTIES OF CARBON FLY ASH SUBJECTED TO PRESSURE INFLUENCE OF CLIMATIC FACTOR

## Abstract

The main source of fly ash is the energy sector. Consequently, there is a need to utilise this massive waste material. One of the proposed utilisation methods is the use of its sorption properties. The tests have been performed on coal ash taken from the electrofilters of the Kielce, Lublin and Rzeszów heat and power plants. The impact of the chemical and physical activation of ash on its sorption properties has been determined. The chemical modification has been focused on the application of NaOH into fly ash under certain temperature and pressure conditions, while the physical modification has been based on periodic freezing and defreezing of moistened samples. The aim of the physical modification has been to simulate the impact of decay processes in ash dumping conditions on surface properties of ash with the focus on the application of ash as sorbents. The level of absorption has been tested on a model stand with a spectrophotometric method with the use of methylene blue.

**Keywords:** fly ash, sorption properties, freezing

## 1. Introduction

Poland belongs to countries where the production of heat and electricity is mainly based on the combustion of coal or lignite. In Poland, energy plants – both commercial and industrial – consume more than 50 million Mg/yr of coal. This gives a picture of how massive the waste is that we have to deal with. In recent years, the use of ashes from the power industry has dramatically increased, from 42% to 96%. Disposal and recycling are the best available option and as such have priority. In many countries, power plant ashes and slags are treated not as industrial waste, but as a raw material [1]. Fly ash is used as a raw material for the production of cement and construction materials in civil engineering, road construction, land reclamation, mining, and to a lesser extent in agriculture and forestry [2, 3]. A separate application is to exploit the sorption properties of fly ash [4]. The ashes have found use for the production of sorbents used in waste management for removal of metal ions from wastewater as well as for the production of sorbents for the removal of SO<sub>2</sub> from flue gases [5–9].

Observations of how one deals with ashes in large industrial plants have shown that, given the growing demand for fly ash, it is no longer sufficient to just take ash directly from the electrostatic precipitators; one therefore takes recourse to the ashes previously stored in landfills. Ash storage often takes several months until receipt by the interested parties. Subsequently, the ashes are used in industrial processes. According to current law – the law on waste (Article 63, Official Journal of Current Legislation No. 62, item. 628 of 2001), it is acceptable to store ash from a power plant for a period of no longer than 36 months. In practice, the storage time of ashes in landfills ranges from a few weeks to two years. While being stored, the ashes are subject to the influence of weathering. As a result, their physical and chemical structure changes as compared to the ashes collected directly from an electrostatic precipitator. There is no sufficient information in literature about the changes taking place in the ashes because of weathering during storage, about the dynamics of these changes and about how these changes affect the functional characteristics of the

ashes. Among the functional properties of the ashes, this paper concentrates on their sorption properties, which are important in environment protection.

## 2. Characteristics of fly ashes

The composition of combustion waste depends on the type of coal burned (coal, lignite), the amount and the nature of its non – inflammable components (waste rock or soil) and technical equipment (boilers, mills, dust removal equipment) [15]. The composition of ash varies considerably, which is one of the reasons preventing their full utilization.

In the primary phase composition of fly ash the following can be found [9, 13]:

- vitreous phase (a large number of irregular aggregates, as well as a large number of spherical particles);
- crystalline phase, which is composed mainly of mullite, quartz, hematite, magnesium oxide, gypsum, magnetite, calcite, as well as calcium, magnesium, aluminum and iron oxides;
- clay phase (amorphous).

The basic chemical composition of fly ash [7]:

- clay silicates in quantities ranging from 60 to 70% of dry waste mass;
- iron, calcium, magnesium and potassium oxides - quantities of the order of a few percent;
- titanium, sodium and phosphorus oxides - in quantities ranging from 0.1 do 2%;
- sulphur oxides – in quantities ranging from 2 do 7% (for ashes from coal) and from 1 to 5% (for ashes from lignite);
- unburned coal – in quantities ranging from 2 do 5% of waste mass.

Fly ashes are characterized by varied specific surface area – 250–500 m<sup>2</sup>/kg and poorly developed pore structure. The degree of development of the grain surface and the size of specific surface area to a large extent determine their usefulness [9].

## 3. Test materials and methods

**Raw materials.** Fly ashes extracted directly from under electrostatic precipitators in thermoelectric power plants located in Kielce, Lublin and Rzeszów were used in laboratory experiments. Sampling in an air-dry state was consistent with the standard PN-EN 450-1.

In the experiment the climate factors including: humidity, ash – water interaction time, with emphasis on the frost factor were simulated. Simulation was conducted to estimate the actual changes taking place in the structure of ash molecules in natural storage conditions in temporary landfills called storage places.

The laboratory experiments included cyclic freezing of water-wetted ashes. The wetting of ashes was carried out with a constant ash – water ratio of 2:1 during the entire experiment. The wetting of the ashes was motivated by the intention to stimulate the destructive process of water crystallization while freezing samples.

The cycles of freezing/defreezing were repeated 20 times. It was assumed that one test cycle consisted of ash exposure to changing conditions including:

- 14 hours of freezing in the temperature of -15°C
- 10 hours of defreezing in room temperature of 200°C ± 10°C.

Ash structure may vary with time due to their reactivity in atmospheric conditions. Therefore, in order to eliminate the impact of other factors than freezing in the evaluation of the results it was necessary to take into account “reference sample”.

The reference sample was kept in the laboratory in a wet state, for a time corresponding to freezing tests. Conducting tests on a reference sample made it possible to estimate the impact of the time factor, humidification and chemical reactions (dissolution, precipitation, carbonation), and allowed to isolate the impact of a freezing factor.

**The tests of sorption capacity** were conducted on an organic substance – methylene blue – by the spectrophotometric method on AQUAMAT Thermo Scientific spectrophotometer.

The tests of sorption capacity consisted in mixing the ash sample of weight of 1g with a properly prepared dye solution – methylene blue in the quantity of 0.1 dm<sup>3</sup>.

The obtained suspension of ash and dye was shaken for four hours, and then filtered. In the filtered solution the concentration of the residual dye was determined spectrophotometrically. To determine sorption the procedures described in [4, 11] were used.

The tests of sorption capacity were conducted on:

- fly ashes extracted directly from under electrostatic precipitators in an air-dry state, hereinafter referred to as raw ashes;
- the ashes physically modified, that is after 5 and 20 cycles/days of freezing, as well as on the reference samples not subjected to freezing factor and of the same age as the frozen ones;
- raw ashes modified chemically by NaOH.

**Chemical modification** procedure aimed to create the structures of zeolite type [3] formed due to contact of ash with strong alkalines. The methodology used was based on the impact of NaOH on ash at room temperature of 20°C and at atmospheric pressure.

For this purpose, a 1-gram aliquot sample of ash was placed in a solution of 7M NaOH. The contact time of ash with NaOH was 21 hours. Then the precipitate was filtered, washed with warm distilled water and ethanol, filtered off and dried at 105°C.

#### 4. Results and discussion

In fly ash collected for testing from three thermoelectric power plants located in Kielce, Lublin, Rzeszow, density and specific surface area were determined prior to tests of sorption capacity. The moisture content of the samples collected for examination was also determined. The tests were conducted in accordance with the standards PN-EN 450-1, PN-66/B-04100 and BS EN 196-6:1997. The above parameters are summarized in Table 1.

**Table 1.** Physical properties of fly ashes collected for examination

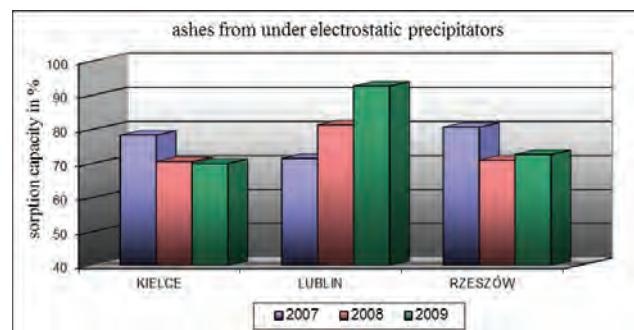
Year	Parameter	Kielce	Lublin	Rzeszów
2009	Specific surface area* [cm <sup>2</sup> /g]	3952	3743	4421
		6170	4680	5350
		3240	2975	3016
2008	Specific density** [g/cm <sup>3</sup> ]	2.13	2.21	2.09
		2.13	2.24	2.11
		2.12	2.22	2.09
2007	Humidity [%]	0.21	0.18	3.76
		0.18	0.18	3.56
		0.19	0.17	4.12

\*conducted by Blaine's method

\*\*conducted according to the standard PN-EN196-6:1997

The examination of oxidic composition of fly ash samples was also conducted. The results are shown in Table 2.

The comparative study of methylene blue sorption capacity by ashes taken directly from under the electrostatic precipitators of the three mentioned thermoelectric power plants was conducted. The results are presented in Figure 1.



**Fig. 1.** Comparison of sorption capacity of raw ashes collected directly from under electrostatic precipitators of thermoelectric power plants: Kielce, Lublin, Rzeszów in the years 2007–2009

All ash samples tested showed a high sorption capacity. On average it was about 70%. The best sorption properties of an organic compound were observed for “raw” ash from Lublin and the weakest ones for ashes from Kielce.

Block diagrams in Figure 2 show the impact of weathering factors on the change of sorption capacity of the ashes from the three tested heat recovery installations.

**Table 2.** The analysis of chemical composition of fly ash samples collected from three thermoelectric power plants

	Kielce, %		Rzeszów, %		Lublin, %	
	2009	2008	2009	2008	2009	2008
SiO <sub>2</sub>	50.30	45.67	52.42	47.40	52.60	51.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.41	23.47	25.25	22.12	25.10	22.24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.19	8.01	7.43	5.96	8.87	6.86
CaO	6.35	5.09	4.59	3.62	4.06	4.04
MgO	4.22	3.69	3.73	2.72	2.90	2.81
K <sub>2</sub> O	2.64	1.40	3.08	1.60	2.69	1.19
Na <sub>2</sub> O	1.50	0.83	1.01	0.80	1.48	0.47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.34		0.56		0.37	
SO <sub>3</sub>	0.52	0.61	0.39	0.44	0.24	0.92
	98.47	88.77	98.46	84.66	98.31	89.69
Roasting loss	4.75	7.52	15.26	12.06	15.16	7.31

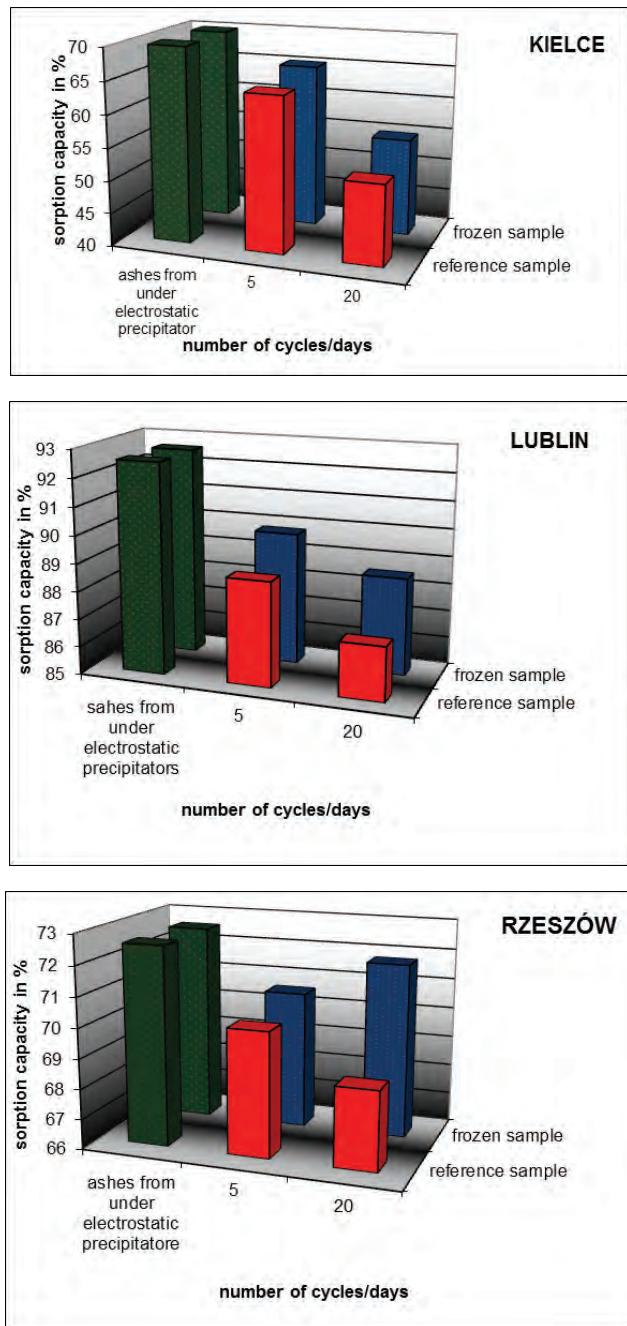


Fig. 2. Test results of the impact of freezing factor and exposure time on the sorption capacity of ashes collected from the three heat recovery installations (2009)

The block diagrams in Figure 2 illustrate that ashes coming directly from under the electrostatic precipitators have the best sorption properties. The reference samples show decreased sorption capacity of methylene blue. Cyclic freezing causes a slight improvement in sorption capacity of the ashes towards organic dye in comparison to ash from a reference sample, which can be explained by the influence of the freezing factor upon specific surface area.

In order to estimate the impact of climate factors, especially of low temperatures and their destructive effects on ash particles, it was purposeful to examine the specific surface area of the ashes. To determine the specific surface area BET – Isotherm Method was used.

As shown in Figure 3 frozen samples have much greater specific surface area than the reference samples after the same time of aging.

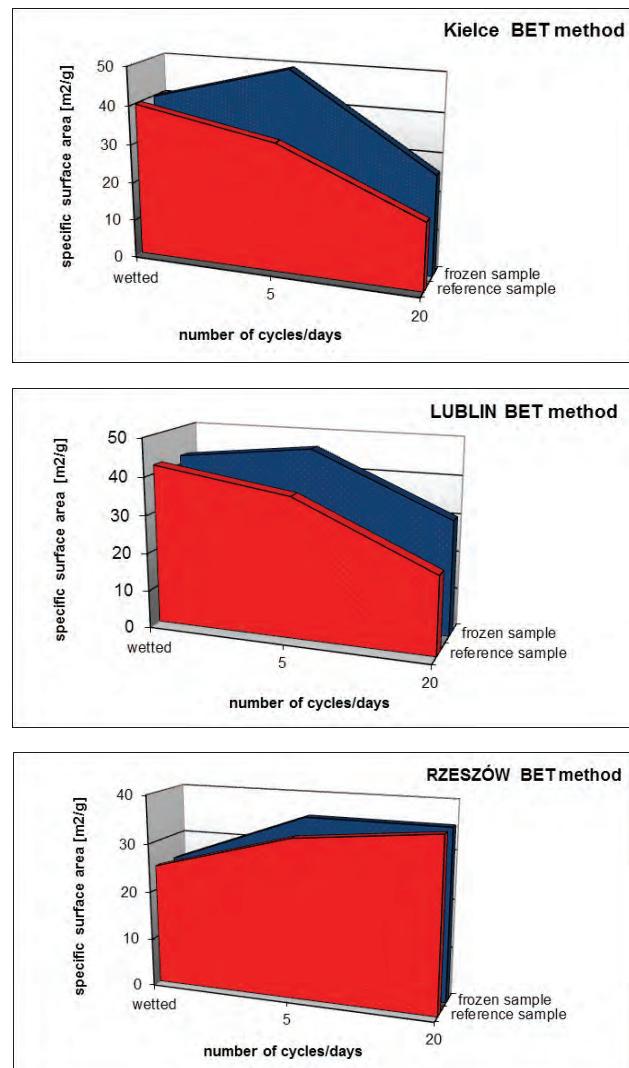


Fig. 3. Impact of freezing factor and exposure time on the change of specific surface area measured by BET method for the ashes collected from the three installations (2009)

In order to improve the sorption capacity of fly ashes they were subjected to chemical modification by NaOH solution. The modification was carried out according to the procedure described in [16].

As a result of chemical modification on the surface of the ash particles the structures of zeolite characteristics were formed, as shown in Figure 4.

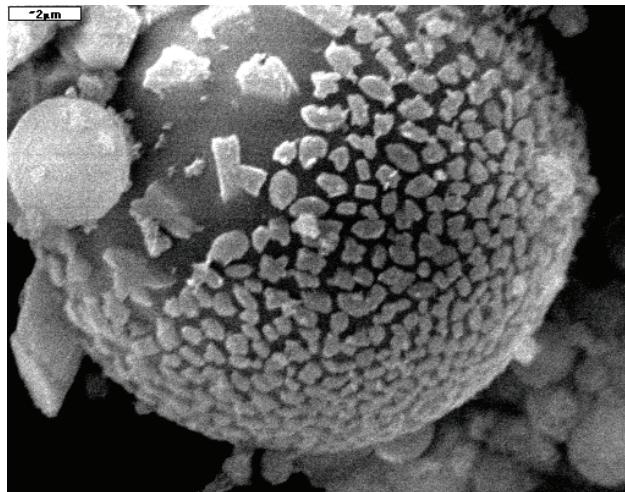


Fig. 4. SEM. Microscopic structure of individual grain of fly ash after modification (Heat and Power Station in Kielce), 7500x magnification

Figure 5 presents the changes of sorption capacity of ashes collected in an air – dry state directly from under electrostatic precipitators before and after chemical modification. The largest increase of sorption after chemical modification has been observed in the case of fly ashes from the thermoelectric power plant in Rzeszów.

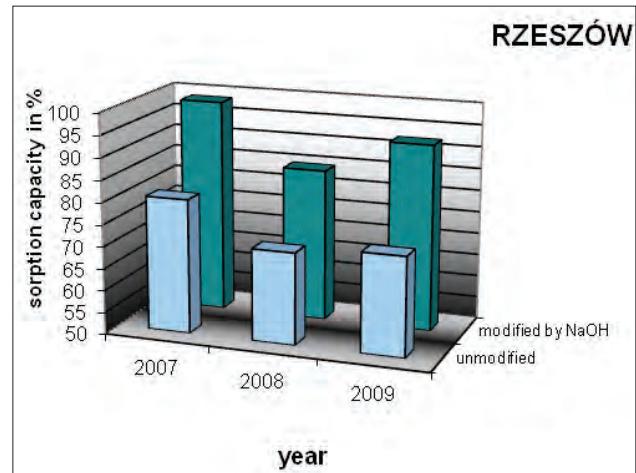
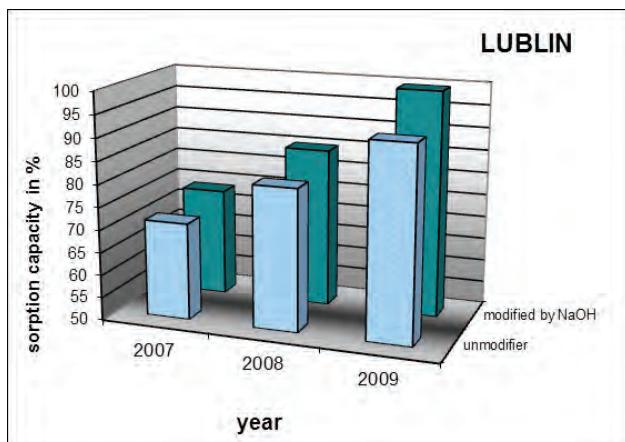
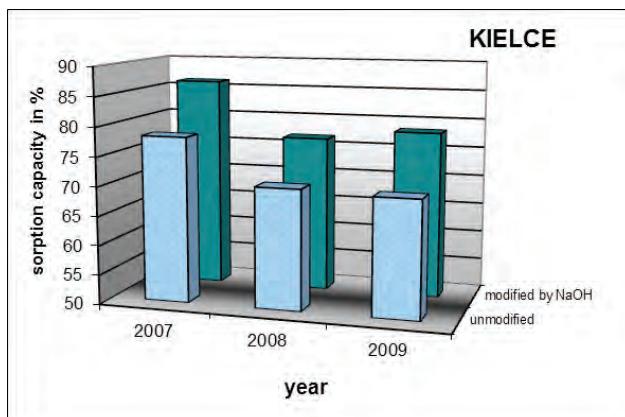
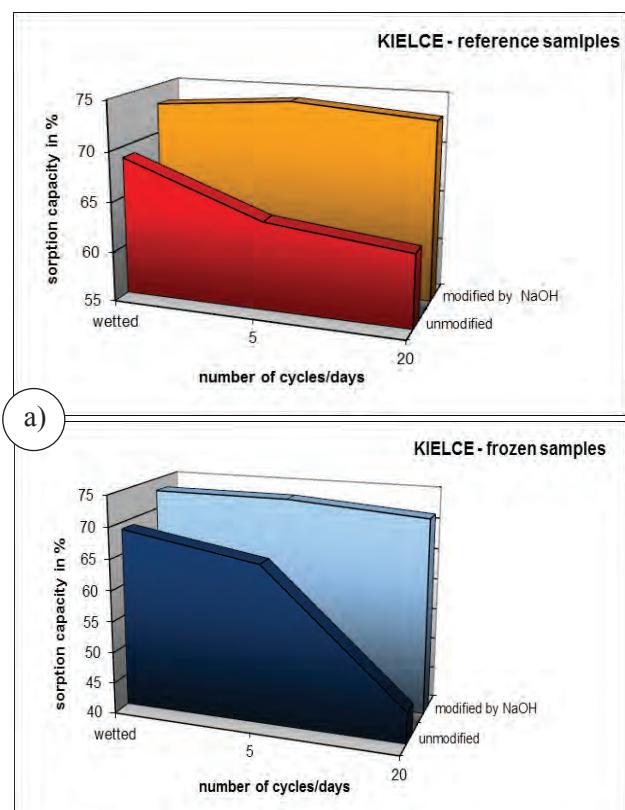


Fig. 5. The results of the examination of sorption capacity of ashes obtained from under electrostatic precipitators in the three installations (between 2007-2009) before and after chemical modification

Chemical modification improves sorption capacity of ashes subjected to weathering and freezing factors, humidity and sorption of carbon dioxide from the air, as shown in Figure 6.



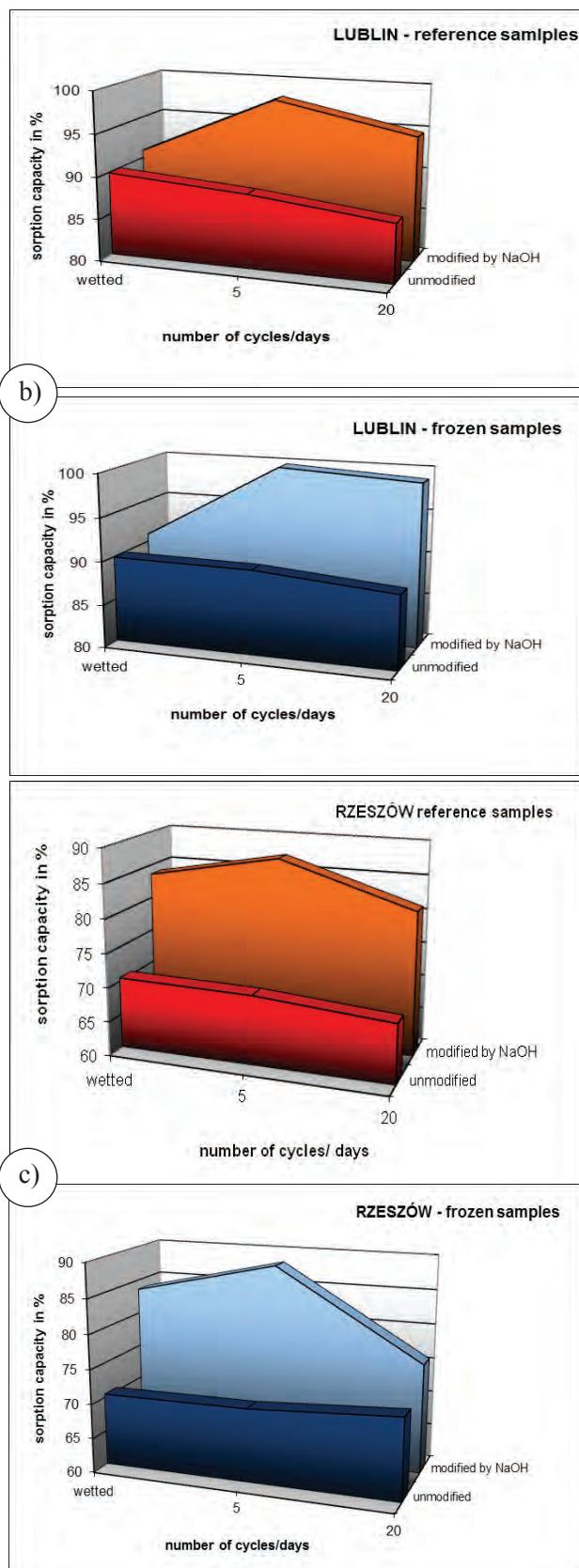


Fig. 6. Impact of weathering factor upon sorption capacity of ashes collected from the installations in: a) Kielce,  
b) Lublin, c) Rzeszów (year 2009)

## 4. Conclusions

Although fly ashes are well-recognized and have found numerous applications it is reasonable to continue the search for their new uses. It seems particularly important to find application of waste deposited in temporary landfills.

Carbon fly ashes collected from the installations in Kielce, Lublin and Rzeszów, exhibit good sorption of organic matter. Ashes coming directly from under the electrostatic precipitators show better sorption properties than the samples subjected to weathering factor. The ashes disposed in temporary landfills can be used as sorbents. In our study, it was confirmed that the ashes subjected to weathering can be used as sorbents. It has been shown that the sorption capacity of the ashes can be improved by chemical conversion, for example in a strongly alkaline NaOH environment. This application of deposited fly ash has two advantages: on the one hand it allows to obtain a new product – high-performance sorbent and on the other hand it enables utilization of environmentally troublesome furnace waste.

## References

- [1] Trzepierczyńska I., *Charakterystyka i możliwości utylizacji odpadów z odsiarczania spalin*. Ochrona Środowiska nr 1 (64), s. 9–12, (1997).
- [2] Derkowsk A., *Zeolit – popiołowy owoc XXI wieku*, Szare na Złote, 10, s. 55–56, (2003).
- [3] Suchecki T. T., *Zeolity z popiółów lotnych. Otrzymywanie i aplikacje w inżynierii środowiska*, Wrocław, p. 15–17, (2005).
- [4] Woolard C.D., Strong J., Erasmus C.R., *Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic wastes streams*. Applied Geochemistry 17, pp. 1159–1164, (2002).
- [5] Skalmowski K., *Poradnik gospodarowania odpadami: poradnik dla specjalistów i referentów ds. ochrony środowiska*. Warszawa, (2002).
- [6] Steenari B.M. et al., *Chemical and leaching characteristics of ash from combustion of coal, peat and wood in a 12 MW CFB – a comparative study*, Fuel 78, pp. 249–258, (1999).
- [7] Iyer R., *The surface chemistry of leaching coal fly ash*, Journal of Hazardous Materials B93, pp. 321–329, (2001).
- [8] Iyer R.S. et al., *The role of diffuse double layer in leaching of calcium from the surface of fly ash particles*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 177, pp. 69–74, (2001).
- [9] Cheerarot R., Jaturapitakkul Ch., *A study of disposed fly ash from landfill to replace Portland cement*, Waste Management 24, pp. 701–709, (2004).

- [10] Łączny J.M., Adamski M., *Model matematyczny oddziaływania składowisk odpadów energetycznych na środowisko*, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Prace i Studia, Wrocław (2002).
- [11] Łączny J.M., *Model emisji zanieczyszczeń ze składowisk odpadów energetycznych do wód podziemnych*, Instytut Kształtowania Środowiska, Oddz. Kielce–Warszawa (1983).
- [12] Kalisz M., *Ocena możliwości wykorzystania popiołów lotnych do blokowania odcieków ze składowisk odpadów komunalnych*, Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 39, s. 4, (2005).
- [13] Giergiczny Z., *Popioły lotne z dużą zawartością wapnia*, Cement Wapno Beton nr 5, s. 271–282, (2005).
- [14] Ilic M., Cheeseman Ch., Sollars Ch., Knight J., *Mineralogy and microstructure of sintered lignite coal fly ash*, Fuel, 82, pp. 331–336, (2003).
- [15] Skalmowski K., *Poradnik gospodarowania odpadami: poradnik dla specjalistów i referentów ds. ochrony środowiska*. Verlag Dashofer, Warszawa (2002).
- [16] Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M., *Energetyka a ochrona środowiska*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1993.
- [17] Żygała M., Seweryn A., Woźniak M., *Evaluation of the use of coal fly ash from municipal heat – power plant with regard to foreign experiences*, Structure and Environmental, vol. 2, pp. 40–51, (2002).

The research was co-financed by the European Social Fund within the project “Invention - the potential of young researchers and knowledge/innovation transfer as support to key areas of the economy of Świętokrzyskie Province, identification number WND-POKL.08.02.01-26-020/1”

Magdalena Woźniak

## Analiza właściwości sorpcyjnych popiołów lotnych powęglowych poddanych presji warunków klimatu

### 1. Wstęp

Polska należy do krajów, w których wytwarzanie energii cieplnej i elektrycznej oparte jest głównie na spalaniu węgla kamiennego lub brunatnego. Przemysł energetyczny – zarówno energetyka zawodowa jak i przemysłowa – zużywa w Polsce ponad 50 mln Mg/a samego węgla kamiennego, co pokazuje z jak wielkim odpadem mamy do czynienia. Na przestrzeni ostatnich lat radykalnie wzrosło wykorzystanie popiołów z energetyki z 42% do 96%. Utylizacja i odzysk stanowią najlepsze z dostępnych rozwiązań i jako takie mają pierwszeństwo. Popioły i żużle elektrowniane są traktowane w wielu krajach nie jako odpady przemysłowe, lecz jako surowiec [1]. Popiół lotny używany jest jako surowiec do produkcji cementu i materiałów budowlanych, w inżynierii lądowej, do budowy dróg, rekultywacji terenów, w górnictwie, oraz w mniejszym zakresie w rolnictwie i w leśnictwie [2–3]. Odrębnym kierunkiem zastosowań jest wykorzystanie zdolności sorpcyjnych popiołów [4]. Popioły znalazły bowiem zastosowanie do produkcji sorbentów wykorzystanych w gospodarce odpadami do usuwania jonów metali ze ścieków, do produkcji sorbentów do usuwania SO<sub>2</sub> z gazów odlotowych [5–9].

Obserwacje sposobu postępowania z popiołami w dużych instalacjach przemysłowych dowodzą, że

wobec rosnącego zapotrzebowania na popioły nie wystarcza już popiołów pobranych bezpośrednio spod elektrofiltrów i sięga się po popioły uprzednio zmagazynowane na kwaterach. Magazynowanie popiołów trwa często szereg miesięcy do chwili odbioru przez zainteresowane podmioty. W dalszej kolejności popioły są wykorzystywane w procesach technologicznych. Według aktualnego stanu prawnego – ustaw o odpadach (art. 63, Dz.U. nr 62, poz. 628, 2001 r.) dopuszczalne jest magazynowanie popiołów z elektrowni przez okres nie dłuższy niż 36 miesięcy. W praktyce czas magazynowania popiołów w otwartych kwaterach wynosi od kilku tygodni do dwóch lat. W okresie magazynowania popioły podlegają oddziaływaniom wietrzeniowym. W efekcie zmieniają się ich właściwości fizyczne i chemiczne, zmienia się ich struktura w stosunku do popiołów pobranych bezpośrednio spod elektrofiltrów. Brak jest w literaturze dostatecznych informacji na temat zmian dokonujących się w popiołach poddanych czynnikom wietrzeniowym w czasie ich magazynowania, jaka jest dynamika tych zmian i jak te zmiany wpływają na cechy użytkowe popiołów. Spośród cech użytkowych popiołów w publikacji skoncentrowano się na właściwościach sorpcyjnych popiołów, co ma istotne znaczenie w ochronie środowiska.

## 2. Charakterystyka popiołów lotnych

Skład odpadów paleniskowych zależy od rodzaju spalanego węgla (kamienny, brunatny), ilości i rodzaju zawartych w nim części niepalnych (skały płonnej lub gruntu) oraz parametrów technicznych urządzeń (kotły, młyny, urządzenia odpylające) [15]. Skład popiołów zmienia się w szerokich granicach co jest jednym z powodów utrudniających ich pełne wykorzystanie.

W podstawowym składzie fazowym popiołów lotnych można wyróżnić [9, 13]:

- fazę szklistą (o dużej ilości nieregularnych agregatów, a także znacznej liczbie ziaren kulistych);
- fazę krystaliczną, w składzie której występuje głównie: mullit, kwarc, hematyt, tlenek magnezu, gips, magnetyt, kalcyt, tlenki wapnia, magnezu, glinu, żelaza;
- fazę ilastą (bezpostaciową).

Podstawowy skład chemiczny popiołów lotnych stanowią [7]:

- glinkokrzemiany – w ilościach od 60 do 70% suchej masy odpadów;
- tlenki żelaza, wapnia, magnezu i potasu – w ilościach rzędu kilku procent;
- tlenki tytanu, sodu i fosforu – w ilościach od 0,1 do 2%;
- tlenki siarki – w ilościach od 2 do 7% (dla popiołów z węgla kamiennego) i od 1 do 5% (dla popiołów z węgla brunatnego);
- nie spalony węgiel – w ilościach od 2 do 5% masy odpadów.

Popioły lotne charakteryzują się zróżnicowaną powierzchnią właściwą – 250–500 m<sup>2</sup>/kg oraz słabo rozwiniętą strukturą porową. Stopień rozwinięcia powierzchni ziaren i wielkość powierzchni właściwej w dużym stopniu decydują o ich przydatności [9].

## 3. Materiały i metody badań

**Surowce.** W badaniach laboratoryjnych wykorzystano popioły lotne pobrane bezpośrednio spod elektrofiltrów z elektrocieplowni zlokalizowanych w Kielcach, Lublinie i Rzeszowie. Pobór prób w stanie powietrzno-suchym odbywał się zgodnie z normą PN-EN 450-1.

W przeprowadzonym eksperymencie prowadzona była symulacja czynników klimatu: **wilgotności, czasu oddziaływania popiół – woda, z uwzględnieniem czynnika mrozowego**. Symulacja miała na celu oszacowanie rzeczywistych zmian dokonujących się w strukturze cząsteczek popiołowych w naturalnych warunkach składowania na kwaterach

składowiska czasowego – tzw. magazynu. Zakres przeprowadzonych badań eksperymentalnych w warunkach laboratoryjnych obejmował cykliczne zamrażanie popiołów. Cykliczemu zamrażaniu poddawano popiół zwilżony wodą. Zwilżanie popiołów prowadzono z zachowaniem stałego stosunku popiół – woda równym 2:1 podczas całego eksperimentu. Nawilżanie popiołów było uzasadnione symulacją destrukcyjnego wpływu kryształizacji wody w procesie zamrażania prób.

Cykle zamrażania/rozmrzania powtarzano 20-krotnie. Przyjęto, że na jeden cykl badawczy składały się ekspozycje prób popiołów na zmienne warunki, w tym:

- 14 godzin zamrażania w temperaturze -15°C;
- 10 godzin rozmrzania w warunkach pokojowych w temp. 20°C ± 1°C.
- Struktura popiołów z powodu ich reaktywności w warunkach atmosfery może zmieniać się w czasie. Dlatego w celu wyeliminowania w ocenie wyników badań wpływu innych czynników niż czynnik mrozowy, konieczne było uwzględnienie „próby odniesienia”. Próba odniesienia przechowywana była w warunkach laboratoryjnych w stanie wilgotnym, w czasie odpowiadającym próbom zamrażanym. Prowadzenie badań na próbie odniesienia umożliwiło oszacowanie wpływu czynnika czasu, nawilżania i zachodzących reakcji chemicznych (rozpuszczanie, strącanie, karbonatyzacja), a także umożliwiło wyizolowanie wpływu czynnika mrozowego.

**Badania zdolności sorpcyjnych** przeprowadzone zostały wobec substancji organicznych – błękitu metylenowego – metodą spektrofotometryczną na spektrometrze AQUAMATE Thermo Scientific.

Badania zdolności sorpcyjnych polegały na wymieszaniu naważki popiołu o masie 1 g z odpowiednio przygotowanym roztworem barwnika – błękitu metylenowego, w ilości 0,1 dm<sup>3</sup>. Sporządzoną zawiesinę popiołu i barwnika wytrząsano cztery godziny, a następnie przesączano. W przefiltrowanym roztworze określono metodą spektrofotometryczną stężenie pozostałego barwnika. Do badań sorpcji wykorzystano procedury opisane w literaturze [4, 11].

Badania zdolności sorpcyjnych prowadzone były na:

- popiołach pobranych bezpośrednio spod elektrofiltrów w stanie powietrzno-suchym, nazywanych dalej **popiółami „surowymi”**;
- na popiołach modyfikowanych fizycznie, czyli po 5 i 20 cyklach/dobach zamrażania, a także

- na próbach odniesienia – próbach nie poddawanych działaniu czynnika mrozowego, a będących w tym samym wieku co próby zamrażane;
- na popiołach surowych modyfikowanych chemicznie za pomocą NaOH.

Procedura **modyfikacji chemicznej** zmierzała do utworzenia struktur typu zeolitów [3], które powstają w warunkach kontaktu popiołu z silnymi alkalicznymi. Przyjęta metodyka polegała na oddziaływaniu na popiół roztworu NaOH w warunkach temperatury pokojowej 20°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. W tym celu reakcji poddano naważkę 1 g popiołu, którą umieszczono w roztworze 7 M NaOH. Czas kontaktu popiołu z NaOH wynosił 21 godzin. Następnie osad odsączono, przemyto ciepłą wodą destylowaną i etanolem, odfiltrowano i wysuszoną w temperaturze 105°C.

#### 4. Wyniki i dyskusja

W popiołach lotnych pobranych do badań z trzech elektrociepłowni: Kielce, Rzeszów i Lublin przed przystąpieniem do badań nad zdolnościami sorpcyjnymi zostały określone: gęstość i powierzchnia właściwa. Ustalona została także wilgotność prób pobranych do badań. Badania zostały wykonane zgodnie z normą: PN-EN 450-1, PN-66/B-04100 oraz PN-EN 196-6:1997. Wartości powyższych parametrów zestawiono w tabeli 1.

Wykonano badania porównawcze zdolności sorbowania błękitu metylenowego przez próbę popiołów pobranych bezpośrednio spod elektrofiltrów z trzech omawianych instalacji. Uzyskane wyniki przedstawiono na wykresach na rysunku 1.

Wszystkie badane próbki popiołów wykazały wysoką zdolność sorpcji. Średnio około 70%. Najlepszymi właściwościami sorpcyjnymi związku organicznego charakteryzowały się „surowe” popioły lubelskie, najsłabszymi – popioły kieleckie.

Wykresy na rysunku 2 przedstawiają wpływ czynników wietrzeniowych na zmianę zdolności sorpcyjnych popiołów z badanych trzech instalacji odzysku ciepła. Wykresy ilustrują, że omawiane popioły pochodzące bezpośrednio spod elektrofiltrów charakteryzują się najlepszymi właściwościami sorpcyjnymi. Próbki odniesienia charakteryzują się spadkiem zdolności sorbowania błękitu metylenowego. Cykliczne zamrażanie powoduje nieznaczną poprawę zdolności sorpcyjnych popiołów wobec barwnika organicznego w porównaniu do popiołów z prób odniesienia, co można tłumaczyć wpływem czynnika mrozowego na wzrost powierzchni właściwej.

W celu oszacowania wpływu czynników klimatu, a szczególnie działania niskich temperatur i ich destrukcyjnego wpływu na cząsteczki popiołowe, celowe było zbadanie powierzchni właściwej popiołów. W tym zakresie przeprowadzono badania powierzchni właściwej metodą izoterm BET.

Jak przedstawiają wykresy na rysunku 3 próbki zamrażane mają zdecydowanie większą powierzchnię właściwą niż próbki odniesienia po tym samym czasie leżakowania.

W celu poprawy zdolności sorpcyjnych badanych popiołów poddano je modyfikacji chemicznej roztworem NaOH. Modyfikację przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w publikacji [16].

W wyniku modyfikacji chemicznej na powierzchni ziaren popiołów utworzyły się struktury o charakterze zeolitów, co ilustruje rysunek 4.

Na rysunku 5 przedstawiono zmiany zdolności sorpcyjnych popiołów pobranych w stanie powietrzno-suchym bezpośrednio spod elektrofiltrów przed i po modyfikacji chemicznej. Największy wzrost sorpcji po modyfikacji chemicznej zaobserwowano w przypadku popiołów pochodzących z Elektrociepłowni Rzeszów.

Modyfikacja chemiczna poprawia zdolności sorpcyjne także popiołów poddanych wcześniej działaniu czynników wietrzeniowych z udziałem czynnika mrozowego, wilgoci i sorpcji dwutlenku węgla z powietrza, co przedstawiają wykresy na rysunku 6.

#### 5. Wnioski

Mimo że popioły lotne są materiałem dobrze rozpoznawanym i wykorzystywany w świecie, uzasadnione jest dalsze poszukiwanie ich nowych zastosowań. Szczególnie istotne jest poszukiwanie możliwości wykorzystania odpadów zdeponowanych na składowiskach czasowych.

Popioły powęglowe pobrane z instalacji: Kielce, Lublin, Rzeszów, wykazują dobre właściwości sorpcyjne wobec substancji organicznych. Popioły pochodzące bezpośrednio spod elektrofiltrów charakteryzują się lepszymi właściwościami sorpcyjnymi w odniesieniu do prób poddanych presji czynników wietrzeniowych. Popioły deponowane na składowiskach czasowych mogą być wykorzystane w charakterze sorbentów. W badaniach własnych potwierdzono, że popioły, które podlegają działaniom czynników wietrzeniowych mogą być wykorzystane w charakterze sorbentów. Wykazano, że zdolności sorpcyjne popiołów można poprawić w drodze konwersji chemicznej, np. w silnie alkalicznym środowisku

NaOH. Taki sposób wykorzystania deponowanych popiołów lotnych pozwala z jednej strony wytworzyć nowy produkt – tj. sorbent wysokiej skuteczności – a z drugiej zagospodarować uciążliwy dla środowiska odpad paleniskowy.

**Praca współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Projektu „INWENCJA - Potencjał młodych naukowców oraz transfer wiedzy i innowacji wsparciem dla kluczowych dziedzin świętokrzyskiej gospodarki” o numerze identyfikacyjnym WND-POKL.08.02.01-26-020/1.**

TOMASZ GORECZNY

Kielce University of Technology  
Faculty of Civil and Environmental Engineering  
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7  
25-314 Kielce, Poland  
e-mail: jtomasz.goreczny@wp.pl

# DESIGN OF MECHANICAL VENTILATION SYSTEMS – EFFICIENT USE OF ENERGY

## Abstract

The paper presents the possibility of using energy-efficient technologies, namely free cooling and mechanical ventilation system operation with variable stream of fresh air used in order to meet the requirements of energy efficiency. Analysis of energy consumption of ventilation air treatment processes compared the theoreticaldesigned energy consumption of real energy needs. For this purpose, energy consumption for heating and cooling processes for one unit  $m^3/h$  of fresh air was determined.

**Keywords:** efficient use of energy, mechanical ventilation, energy consumption, free cooling

## 1. Introduction

Heating, ventilation and air conditioning installations (HVAC) are integrated air treatment systems. In public buildings energy demand for air treatment process is about 30% of the total energy demand of the building. Efficient use of energy consumed by HVAC systems must be planned at the design stage. Polish current guidelines for the design of mechanical ventilation systems resulting from the provisions of the Building Code specify only that the energy consumption of mechanical ventilation systems should be at reasonably low level. There is no national designers to develop guidelines how to design ventilation systems to meet this condition.

Improving the energy efficiency of HVAC systems should be part of a program to promote renewable energy sources and energy efficiency in the implementation of EU Directives 28 and 31. Currently, this is implemented only by taking into account high efficiency components in the ventilation projects. Note, however, that the final energy consumption also depends on the amount of air that needs to be treated. These parameters are determined by the assumptions taken into account at the design stage. In addition, there are energy-efficient technology and automation control components, in order to obtain energy consumption by HVAC systems at a reasonably low level. These

solutions are widely used in the international market. In the Polish legal regulations there are no laws requiring the use of such solutions, the paper presents the possibility of using energy-efficient technology, i.e. free cooling and mechanical ventilation system operation with variable stream of fresh air, meeting the requirements of energy efficiency.

## 2. Energy consumption of ventilation air treatment process

Heating, ventilation and air conditioning systems (HVAC) are designed to supply, treat and distribute indoor air. It is estimated that currently this systems consume about 33% of the total energy demand in the public buildings [2].

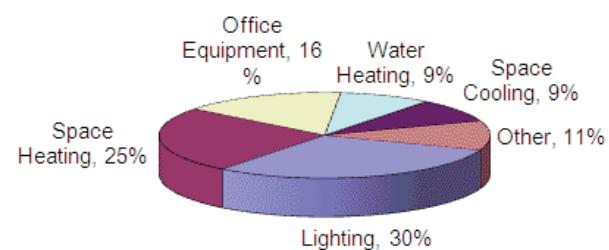


Figure 1. Primary energy consumption – commercial buildings

Analysis of energy consumption of ventilation air treatment processes is to compare the theoreticaldesigned energy consumption of real energy needs.

For this purpose, energy consumption for heating and cooling processes for one unit  $m^3/h$  of fresh air, which is taken in from outside of the building was calculated.

To determine the designed energy consumption in heating and cooling processes normative parameters of air for ventilation system are used. They do not include the possibility of using automation regulatory and energy saving solution to reduce energy consumption, due to the fact that in the current legislation there is no obligation to use such solutions.

To determine the real energy demand for heating and cooling processes for one unit of air, an analysis of changes in outside air temperature of different times and days of the year is needed. The calculations were made for a representative city located in the second climatic zone. Then the energy demand for heating 1 [ $m^3/h$ ] fresh air was determined, taking into account the real value of the outside air temperature. In the simulation, calculation of energy consumption for air cooling process includes widely used, although not required under any laws in free-cooling system. The results were compared with the normative energy demand.

## 2.1. Calculation of energy consumption of ventilation air treatment processes – fresh air cooling process.

Calculations were made for normative parameters of the air:

- $T_{internal} = 20^\circ C$ ;  $T_{External} = 35^\circ C$  constans (normative),
- $T_n = 15^\circ C$ ; temperature of supply air,
- $n$  – number of hours in the year in which  $T_{external} > \text{supply air temperature}$  [1],
- $C_p = 1.005 \text{ kJ/kgK}$ ,  $\rho = 1.22 \text{ kg/m}^3$

**Table 1.** Energy consumption of the air cooling process

$m$	$n$	$T_{External}$	$T_n$	$DT$	$Q_{Energy}$ for cooling 1 [ $m^3/h$ ] of air	$Q_{annual}$ Energy for cooling air/year
$m^3/h$	h/year	°C	°C	K	kW	kWh/year
1	2052	35	15	20	0.0068	13.98

Calculations were made for real parameters of the air:

- $T_{internal} = 20^\circ C$ ,  $T_{external} = \text{variable}$ ,
- $T_n = 15^\circ C$  Temperature of supply air,
- $C_p = 1.005 \text{ kJ/kgK}$ ;  $\rho = 1.22 \text{ [kg/m}^3]$ ,
- $Q = 0.0068 \text{ kW}$  – Energy for cooling 1  $m^3/h$  of air.

This configuration leads to designation of the energy demand for the cooling process of 1  $m^3/h$  fresh air, using the proposed solution, based on three modes of operation of the cooling system with the use of free cooling. The different modes are selected automatically according to the ambient temperature.

- **Mode 1** – external temperature  $> 35^\circ C$   
Cooling by compressor unit with a cooling capacity 0.0068 kW and 0.0023 kW electricity consumption
- **Mode 2** – external temperature before  $35^\circ C$  a  $15^\circ C$   
50% cooling by dry cooler unit with a cooling capacity 0.0068 kW and 0.00023 kW electricity consumption, cooperate in 50% with compressor unit with a cooling capacity 0.0068 kW and 0.0023 kW electricity consumption
- **Mode 3** – external temperature  $< 15^\circ C$   
Cooling by dry cooler unit with a cooling capacity 0.0068 kW and 0.00023 kW electricity consumption, decreasing as external temperature reduction

**Table 2.** The results of air temperature over the year 8760 h/year

External temperature, °C	> 35°	35° < 15°	< 15°
Number of hours in the year at a given temperature h/year	1	2052	6708

**Table 3.** Energy consumption of the cooling process, energy-saving configuration

Energy consumption by cooling process kWh/year	Year-round work on the compressor unit	The proposed variant of the free cooling system					
		Mode 1	Mode 2	Mode 3			
0.0023 kW × 8760 h/year = 19.89 kWh/year	0.0023 kW × 1 h/year = 0.0023 kWh/year	(50% × 0.00023 kW + 50% × 0.0023 kW) × 2052 h/year = 1.15 kWh/year	0.00023 kW × 6708 h/year = 0.69 kWh/year				
		0.0023 + 1.15 + 0.69 = 1.84 kWh/year					
The results of energy saving		19.89 – 1.84 = 18.05 kWh/year 1.84/19.89 = 0.09					

Energy consumption using the proposed variant of freecooling is about 9% of current energy consumption by normative parameters.

## 2.2. Calculation of energy consumption of ventilation air treatment processes – fresh heating process

Calculations were made for normative parameters of the air:

- $T_{internal} = 20^{\circ}C$ ,  $T_{external} = 20^{\circ}C$  constans (normative),
- $n_2$  – number of hours in the year in which the  $T_{external} < T_{internal}$  of the air [1],
- $C_p = 1.005 \text{ kJ/kgK}$ ,  $\rho = 1.22 \text{ kg/m}^3$ .

**Table 4.** Energy consumption of the heating process – the normative parameters

m	$T_{external}$	$n_2$	$T_{internal}$	DT	$Q_{energy}$ for heating 1 [ $\text{m}^3/\text{h}$ ] of air	$Q_{annual energy}$ for heating air/year
$\text{m}^3/\text{h}$	$^{\circ}\text{C}$	h/year	$^{\circ}\text{C}$	K	kW	kWh/year
1	-20	7992	20	40	0.014	108.88

Calculations were made for real parameters of the external air:

- $T_{internal} = 20^{\circ}C$ ,  $T_{external} = \text{variable}$ ,
- $n_1$  – number of hours per year for a given temperature,
- $C_p = 1.005 \text{ kJ/kgK}$ ,  $\rho = 1.22 \text{ kg/m}^3$ .

Energy consumption for heating 1 unit of ventilation air in real terms is 31.08 kWh/year which is about 1/3 of the theoretical/normative design of the energy demand

## 3. Analysis of the energy savings treatment process opportunities

Polish guidelines for the design of mechanical ventilation systems determine the amount of ventilation air flow depending on the destination of ventilated rooms, or depending on the number of people living there. Regulations developed due to one of the basic functions of ventilation, which is the need for indoor air purification by diluting concentrated pollutants in the human inexpensive concentrations. Dilution of pollutants is achieved by supplying a "fresh" air. It is drawn directly from the external air. However, the level of air pollution increases, resulting

**Table 5.** Energy consumption of the heating process- currently parameters

Amount of air	$T_{external}$	$n_1$	$Q_{energy}$ for heating 1 [ $\text{m}^3/\text{h}$ ] of air	$Q_{annual energy}$ for heating air/year	$T_{external}$	$n_1$	$Q_{energy}$ for heating 1 [ $\text{m}^3/\text{h}$ ] of air	$Q_{annual energy}$ for heating air/year
$\text{m}^3/\text{h}$	$^{\circ}\text{C}$	h/year	kW	kWh/year	$^{\circ}\text{C}$	h/year	kW	kWh/year
1	20	157	0	0.00	0	275	0.006812	1.87
	19	205	0.000341	0.07	-1	193	0.007152	1.38
	18	255	0.000681	0.17	-2	192	0.007493	1.44
	17	254	0.001022	0.26	-3	172	0.007833	1.35
	16	283	0.001362	0.39	-4	141	0.008174	1.15
	15	283	0.001703	0.48	-5	110	0.008515	0.94
	14	260	0.002044	0.53	-6	51	0.008855	0.45
	13	244	0.002384	0.58	-7	34	0.009196	0.31
	12	264	0.002725	0.72	-8	39	0.009536	0.37
	11	311	0.003065	0.95	-9	14	0.009877	0.14
	10	322	0.003406	1.10	-10	6	0.010218	0.06
	9	295	0.003746	1.11	-11	9	0.010558	0.10
	8	257	0.004087	1.05	-12	2	0.010899	0.02
	7	280	0.004428	1.24	-13	0	0.011239	0.00
	6	287	0.004768	1.37	-14	0	0.01158	0.00
	5	288	0.005109	1.47	-15	0	0.01192	0.00
	4	386	0.005449	2,10	-16	0	0.012261	0.00
	3	420	0.00579	2.43	-17	0	0.012602	0.00
	2	461	0.006131	2.83	-18	0	0.012942	0.00
	1	410	0.006471	2.65	-19	0	0.013283	0.00
Total								31.08 kWh/year

in the need for a systematic increase of the minimum flow of external/fresh air to maintain the required quality of indoor air. Determined by law a minimum ventilation fresh air stream constant increases [4].

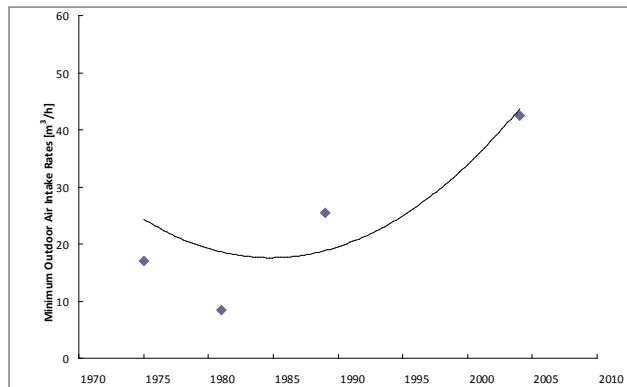


Fig. 2. Changing of the minimum quantity of supply fresh air in ventilation stream over the years

#### 4. The impact of use air purification technology on the energy demand of air treatment processes

The use of modern technology like an air circulation purifier allows to reduce outside air flow ventilation. This reduces the energy demand associated with the HVAC air conditioning processes. However, these air purification devices require additional auxiliary power. But the energy needed for the treatment of external ventilation air stream is usually much larger than the energy used by the active treatment systems.

In addition, the energy saving opportunities associated with the operation of the ventilation system depends on whether the building uses energy-efficient systems such as free cooling and heat-energy recovery, and a variable amount of ventilation air.

Properly selected active air purification system may allow for the reduction of the ventilation fresh air flow about 40–75%, while maintaining an acceptable level of air quality [2].

#### 5. Modern ventilation air purification technologies

The most commonly used methods of cleaning the ventilation air in the Polish buildings are passive technologies, consisting of air filtration. Much less common are active technologies based on physico-chemical treatment processes such as electrostatic dust removal, ultraviolet radiation, photocatalytic oxidation, ozonation, gas sorption and bipolar ionization.

While some indoor air purification technologies capture particulates only (e.g. media filtration, electrostatic precipitation), other technologies focus primarily on gases (e.g. gas sorption, bipolar ionization). Furthermore, some indoor air purification technologies

are capable of destroying microorganisms and reducing Volatile Organic Compounds (VOC) levels in the indoor air (e.g. UV/ozone catalytic oxidation, photocatalytic oxidation) but cannot remove larger particulates and are usually ineffective in controlling other gases. As a result, it is often necessary to use a combination of indoor air purification technologies – or hybrid systems – to ensure that both particulates and gases are removed from the indoor air.

One of the innovative, active technologies that meets the above conditions is the radiant catalytic ionization (RCI) technology. This system is based on the use of ionization processes, ozone and radiation. This is a highly efficient system, decreasing the amount of airborne pollutants odors, especially bacteria.

#### 6. Conclusions

The external ventilation air treatment process consumes a lot of energy. The analysis shows that it is possible to significantly reduce energy consumption of ventilation air treatment processes through energy-efficient solutions and new technologies in HVAC systems. The use of innovative technology for cleaning ventilation air may be an alternative to the need to further increase the volume of fresh air. In some cases, this gives the possibility to reduce the size of the current regulatory arrangements. There are no current regulations and design guidelines lead to oversize heating and cooling ventilation systems. This causes excessive use of the energy for treatment of ventilation air.

Today's ventilation systems are based on the guidelines, which are not adapted to the function of a building. This has a direct impact on determining the size of the stream of fresh ventilation air, which is not adapted to environmental changes and changes in the function of utility buildings. In addition, a comparison of energy consumption of ventilation air treatment processes showed that today's design guidelines are out of date compared to the commonly used design practices. Taking into account only the normative guidelines for the design of ventilation systems and the selection of heating and cooling equipment capacity, it may be concluded that the energy consumption of the air conditioning process is not economically viable and is not adequately large for your needs. Consequently, this leads to an excessive oversizing of ventilation systems [3].

#### References

- [1] Statystyczne dane klimatyczne dla Warszawy. <http://www.mi.gov.pl>
- [2] Arzbaecher C., Hurtado P., Indoor Air Purification Technologies that Allow Reduced Outdoor Air Intake

Rates While Maintaining Acceptable Level of Indoor Air Quality.

- [3] American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc 2007. ANSI/ASHRAE Standard 62.1-2007 Ventilation Standard for Acceptable Indoor Air Quality. Atlanta, Ga.: ASHRAE.
- [4] History of American Society of Heating Refrigerating and Air Conditioning Engineers (ASHRAE) Standards 62 1973-2004.

The research is co-financed by the European Union from European Social Fund (ESF), Project „INVENTION – potential young scientists and knowledge transfer and innovation support to important areas of the economy Świętokrzyskie”, identification number: WND-POKL.08.02.01-26-020/11.

Tomasz Goreczny

## Projektowanie systemów wentylacji mechanicznej – efektywne wykorzystanie energii

### 1. Wstęp

Instalacje grzewczo-wentylacyjno-klimatyzacyjne (HVAC) są zintegrowanymi systemami mającymi za zadanie uzdatniać powietrze wentylacyjne w celu zapewnienia komfortu termicznego wśród osób przebywających w pomieszczeniach o regulowanej temperaturze. W budynkach użyteczności publicznej, zużycie energii na potrzeby uzdatniania powietrza wentylacyjnego stanowi ok. 30% całkowitego bilansu energetycznego budynku.

Efektywne wykorzystanie energii zużywanej przez instalacje HVAC musi być zaplanowane już na etapie projektowania instalacji. Aktualne polskie wytyczne do projektowania systemów wentylacji mechanicznej wynikające z zapisów ustawy Prawo budowlane określają jedynie, że zużycie energii przez systemy wentylacji mechanicznej ma być na racjonalnie niskim poziomie. Brak jest krajowych opracowań wskazujących projektantom, w jaki sposób projektować systemy wentylacji mechanicznej, aby spełniony został powyższy warunek.

Poprawa efektywności energetycznej systemów HVAC powinna być częścią programu promowania odnawialnych źródeł energii i efektywności energetycznej w ramach implementacji dyrektyw unijnych 28 i 31. Obecnie zalecenia unijne uwzględniane są jedynie w projektach urządzeń wentylacyjnych o wysokiej sprawności wytwarzania, przesyłu, regulacji itp. Należy jednak pamiętać, że końcowe zużycie energii zależy też od wielkości strumienia powietrza, czyli od ilości powietrza, które musi zostać uzdatnione. Parametry te determinowane są

przez założenia uwzględnione na etapie projektowania. Ponadto, istnieje możliwość zastosowania energooszczędnich rozwiązań technologicznych oraz elementów automatyki sterowniczej, umożliwiając uzyskanie zużycia energii na racjonalnie niskim poziomie. Rozwiązania te są powszechnie stosowane m.in. w USA oraz Niemczech ze względu na fakt, iż w krajach tych dostępne są liczne instrukcje, wytyczne do projektowania energooszczędnich instalacji. W polskich regulacjach prawnych nie ma żadnych obowiązujących przepisów nakazujących stosowania tego typu rozwiązań. W artykule przedstawiono możliwości zastosowania energooszczędnich rozwiązań technologicznych „free cooling” oraz pracę systemu wentylacji mechanicznej ze zmiennym strumieniem świeżego powietrza, spełniające wymogi efektywnego wykorzystania energii.

### 2. Metodologia badań

Wyznaczono wielkość energii potrzebnej do ogrzania oraz schłodzenia modelowej jednostki strumienia powietrza wentylacyjnego przy uwzględnieniu aktualnych standardów projektowych oraz proponowanych energooszczędnich rozwiązań technologicznych. Obliczenia przeprowadzono osobno dla procesu ogrzewania i chłodzenia.

Do wyznaczenia projektowego zużycia energii procesów ogrzewania i chłodzenia uwzględniono normatywne parametry powietrza zewnętrznego determinującego stałą wielkość strumienia powietrza wentylacyjnego. Nie uwzględniono możliwości zastosowania automatyki sterowniczej i systemów mających na celu ograniczenie zużycia energii, ze względu na

fakt, iż w aktualnych przepisach prawnych nie ma konieczności stosowania powyższych aspektów.

W celu wyznaczenia rzeczywistego zapotrzebowania energetycznego procesów ogrzewania i chłodzenia jednostki powietrza dokonano analizy rozkładu godzinowego temperatur powietrza zewnętrznego, dla reprezentatywnej miejscowości w II strefie klimatycznej. Następnie obliczono zapotrzebowanie energetyczne na podgrzanie 1 m<sup>3</sup>/h świeżego powietrza z uwzględnieniem zmiennych wartości temperatury powietrza zewnętrznego, co jest proporcjonalnie odpowiada zmianom wielkości strumienia powietrza wentylacyjnego. W symulacji obliczeń energochłonności procesu chłodzenia powietrza uwzględniono rzadko stosowany system free-coolingu niewymagany w żadnych regulacjach prawnych. Wyniki porównano z zapotrzebowaniem normatywnym.

### 3. Podsumowanie i wnioski

Kompleksowy proces uzdatniania powietrza wentylacyjnego jest bardzo energochłonny. Możliwości oszczędności energii w tym zakresie, są bardzo zróżnicowane w zależności od rodzaju systemu HVAC oraz od zastosowania energooszczędnich rozwiązań.

Obliczenia nowo projektowanych systemów wentylacji mechanicznej bazują na założeniach obciążen cieplnych w warunkach statycznych lub quasi-statycznych, które nie są dostosowane do aktualnych potrzeb. Ma to bezpośrednie przełożenie na określenie wielkości strumienia świeżego powietrza wentylacyjnego, która nie jest odpowiednio dostosowana do zmian środowiskowych i zmian zachodzących w funkcji użytkowej budynków.

Ponadto, porównanie zużycia energii wykorzystywanej do uzdatniania powietrza dla aktualnych standardów projektowych oraz dla proponowanych energooszczędnich rozwiązań wykazało, iż możliwe jest uzyskanie bardzo dużych oszczędności zużycia energii w tym aspekcie. Projektanci instalacji wentylacji mechanicznej którzy określają wielkość strumienia powietrza wentylacyjnego oraz moce urządzeń HVAC dla aktualnych standardów projektowych bardzo często niepotrzebnie zawyżają parametry instalacji [3]. W takim przypadku energochłonność procesów uzdatniania powietrza jest ekonomicznie nieuzasadniona i zbyt duża do potrzeb. Dokonując powyższej analizy stwierdzono, iż wykorzystanie energooszczędnich rozwiązań tj. zmienny strumień powietrza wentylacyjnego w zależności od wartości temperatury zewnętrznej pozwala uzyskać ograniczenie zużycie energii ogrzewania jednostki

powietrza wentylacyjnego o ok. 72% w stosunku do zużycia energii jakie wynikłoby z funkcjonowania systemu zaprojektowanego w tradycyjny sposób. Zastosowanie opcji "free cooling" w procesie schładzania powietrza wentylacyjnego pozwala uzyskać ok. 87% oszczędności energii w stosunku do tradycyjnego rozwiązania.

**Praca współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Projektu „INWENCJA - Potencjał młodych naukowców oraz transfer wiedzy i innowacji wsparciem dla kluczowych dziedzin świętokrzyskiej gospodarki” o numerze identyfikacyjnym WND-POKL.08.02.01-26-020/1.**

GRZEGORZ SPUREK

Kielce University of Technology  
Faculty of Civil and Environmental Engineering  
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7  
25-314 Kielce, Poland  
e-mail: grzegorz\_spurek@op.pl

# THE CLASSIFICATION OF SOLID RECOVERED FUELS FOR THE NEEDS OF POLISH CEMENT INDUSTRY

## Abstract

*In this paper, the existing definitions of solid recovered fuels are presented, also including a proposal of an approach to their classification issues for the needs of Polish cement industry, basing on the literature data.*

*In the research chapter, as a result of the analysis performed on the selected quality parameters of solid recovered fuels, delivered to the chosen cement plant, the advantages of usage of the solid recovered fuels classification system for the needs of Polish cement industry are presented.*

**Keywords:** solid recovered fuels, classification, cement industry, co-combustion

## 1. Introduction

It has undoubtedly been shown in selected publications that the considerable part of municipal waste can be used as fuel [1, 3, 7, 8].

Before the introduction of the Waste Directive 2008/98/WE, the lack of differentiating between the definition of the waste and residue product resulted in both the diverse methods of waste processing and naming the products created this way. Consequently, it often caused misunderstandings in terms of the law terminology in the given range.

In Western European countries such as Germany and Italy the various names for the fuels produced from waste started to be used interchangeably: in Germany SBS (Sekundärbrennstoffe), EBS (Ersatzbrennstoffe) or BRAM (Brennstoff aus Müll), or in Italy - CDR (combustibili derivati di rifiuti) and CSS (combustibili solidi secondario, including RDF (refuse derived fuels) in other European Union countries [13]. Still in Poland we can find the usage of the different notions defining fuels from waste such as "alternative fuels", "substitute fuels", "formed fuel" or PAKOM (the fuel created on the base of municipal waste protected by patent) [13, 14].

Recently, in the European Union countries, a number of the various actions aiming to create the uniform approach to the issue of standardisation and quality of fuel from waste was taken. Hence, the name "solid recovered fuels" (SRF) was proposed, which means in

Polish „stałe paliwa odzyskane” or „stałe paliwa wtórne” included in the title of this publication [4, 15, 16]. The last mentioned name "solid recovered fuel" was also approved by Polish Normalization Committee [9]. The approved definition shows that it deals with the waste material, but possessing strictly defined physical and chemical properties, referring to the recovered materials such as cardboard, scraps, glass and textiles. Such a strict definition lies at the base of the concept of introducing the system of the classification of solid recovered fuels by the European Normalization Committee CEN. Taking all of it into account and considering the rules included in one of the published technical standards, namely EN 15359:2011, it should be stated that solid recovered fuels can be generated only from waste other than hazardous and can be used only in the installations fulfilling the criteria concerning emissions established for these installations and included in Directive 2000/76/EC concerning combustion of waste.

## 2. The classification of solid recovered fuels

Within the functioning system of the European Normalization Committee (CEN) we distinguish a number of the specifications and technical standards defining the issues such as: naming, accepted classification rules, criteria and recommendations connected with the process of the production of solid recovered fuels and sampling methods or the preparation of the samples to the laboratory research.

The majority of the works of CEN connected with the publication of the selected technical specifications and standards concerning solid recovered fuels were completed in 2006. Moreover, in 2011 the works concerning the publication of the selected standards connected with the discussed issue were also finished. The detailed list of the technical specifications and standards updated on a current basis by the European Normalization Committee (CEN) is included on the website [www.cen.eu](http://www.cen.eu).

Currently, in the selected European Union countries, including Poland since 2008, the translation works of the English versions of the technical specifications published by CEN and standards are being done. In the final plan, they will become the reference documents concerning solid recovered fuels, valid in the European Union [9]. The standard EN 15359:2011 „Solid recovered fuels-specifications and classes constitutes one of the most important standards describing the new classification system of solid recovered fuels established by the European Normalization Committee (CEN) [2]. In accordance with the criteria approved in the described standard, the system of the classification of solid recovered fuels depends on the three key parameters defining quality of solid recovered fuels such as: calorific value, chlorine and mercury content.

The parameters mentioned above were chosen as the specific "labels" of solid recovered fuels, taking into consideration the further practical usage of the formed fuel in terms of technological, environmental and economic values. The way of the classification of the solid recovered fuels recommended by CEN

and the detailed view of the psychical and chemical analysis of the solid recovered fuels resulting from the mentioned approach enable the people who manage supplies of these fuels in cement plants to receive the reliable information concerning processing usefulness of this material. Finally, it guarantees the success in choosing the best solid recovered fuel in terms of the checked properties and quality.

### 3. Cement industry in Poland

There are 13 cement plants in Poland, equipped with 18 kilns operating in dry-method of burning clinker (one kiln in reserve) and 2 kilns working in wet-method [10]. For many years, cement industry in Poland has been successfully applying the co-incineration process of solid recovered fuels. The main properties which are being taken into consideration in terms of providing the optimum co-incineration conditions are: physical state, calorific value, chemical composition (including chlorine content – recommended below 1%), moisture (below 15%), homogeneity, ability to be processed and transported [11].

### 4. The results of the research of the selected qualitative parameters of the solid recovered fuels

Table 3 includes the results of the research of the chosen qualitative parameters of the solid recovered fuels, delivered to the selected cement plant. The research has been conducted by qualified workers performing their duties in the certificated quality control laboratory – according to the range presented in Table 2.

**Table 1.** The classification parameters of solid recovered fuels recommended by CEN [5]

Classification characteristic	Statistical measure	Unit	Classes				
			1	2	3	4	5
Net calorific value (NCV)	Mean	MJ/kg (ar)	≥ 25	≥ 20	≥ 15	≥ 10	≥ 3
Classification characteristic	Statistical measure	Unit	Classes				
			1	2	3	4	5
Chlorine (Cl)	Mean	% (d)	≤ 0.2	≤ 0.6	≤ 1.0	≤ 1.5	≤ 3
Classification characteristic	Statistical measure	Unit	Classes				
			1	2	3	4	5
Mercury (Hg)	Median 80 <sup>th</sup> percentile	mg/MJ (ar)	≤ 0.2	≤ 0.3	≤ 0.08	≤ 0.15	≤ 0.50
		mg/MJ (ar)	≤ 0.04	≤ 0.06	≤ 0.16	≤ 0.30	≤ 1.00

**Table 2.** The range of research

	Method	The type of research	Standard
1	Burning in calorimeter bomb	Determination of heat of combustion and calorific value	PN-80/G-04513
2	Drying method	Determination of moisture content	PN-80/G04511
3	With the usage of Eschka's mixture	Determination of chlorine content	PN-ISO-587
4	Selective dissolution method	Determination of biomass content	PKN-CEN/TS 15440

**Table 3.** The presentation of the solid recovered fuels research results, delivered to the selected cement plant between January – March 2012

	Samples codification <sup>a)</sup>	Evaluation of qualitative parameters of delivered solid recovered fuels based on CEN recommendation										Biomass content		Moisture content		Chlorine content		Heat of combustion		Calorific value				
		Calorific value NCV					Chlorine content Cl					B %	B* %	W %	W* %	Cl %	Cl* %	Qs MJ/kg	Qs* MJ/kg	NCV MJ/kg	NCV* MJ/kg			
		Classes			Classes																			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5													
1	0102PRC			1					1			X	X	17.23	X	1.07	X	21.93	X	17.20	X			
2	0102PRR			1					1			X	X	18.40	X	0.87	X	24.23	X	18.60	X			
3	0103PRR			1					1			X	X	16.35	X	0.90	X	23.25	X	18.44	X			
4	0103PRC				1				1			X	X	22.68	X	1.01	X	20.38	X	14.77	X			
5	0104PRO			1				1				X	X	13.09	X	0.42	X	23.59	X	19.26	X			
6	0104PRR			1					1			X	X	8.56	X	0.80	X	22.42	X	19.47	X			
7	0104PRJ			1					1			X	X	21.17	X	0.99	X	23.95	X	17.83	X			
8	0105PRC				1			1				X	X	24.86	X	0.61	X	19.03	X	13.23	X			
9	0109PRC			1				1				X	X	19.52	X	0.71	X	24.61	X	18.70	X			
10	0109PRM				1				1			X	X	28.01	X	0.93	X	20.71	X	13.94	X			
11	0111PRJ				1			1				X	X	29.93	X	0.48	X	22.25	X	14.81	X			
12	0112PRR			1					1			X	X	19.96	X	0.76	X	23.87	X	18.03	X			
13	0112PRO	1				1						X	X	10.70	X	0.65	X	28.12	X	23.99	X			
14	0116PRC	1						1				X		13.25						22.16				
15	0117PRR	1						1				X		13.64						20.28				
16	0117PRM			1				1				X		28.75						13.85				
17	0117PRJ		1						1			X		22.23						17.46				
18	0120PRO	1						1				X		12.43						19.15				
19	0122PRJ	1							1			X		20.88						17.60				
20	0122PRR	1								1		X		20.88						15.93				
21	0124PRC	1								1		X		20.92						16.53				
22	0124PRR	1								1		X		18.65						15.81				
23	0125PRM			1				1				X		27.16						13.03				
24	0125PRJ	1							1			X		27.07						15.51				
25	0125PRO	1							1			X		16.97						18.18				
26	0214PRR			1					1			X		20.09						17.97				
27	0214PRC	1							1			X		15.55						17.93				
28	0215PRJ	1						1				X		20.54						17.74				
29	0216PRR	1								1		X		17.07						16.88				
30	0216PRM			1					1			X		29.46						13.60				
31	0217PRJ	1							1			X		27.47						15.02				
32	0220PRC	1								1		X		16.94						15.43				
33	0220PRR	1								1		X		19.32						15.75				
34	0221PRJ	1								1		X		28.70						16.66				
35	0223PRO	1								1		X		10.28						19.08				
36	0223PRM	1								1		X		25.98						16.33				
37	0226PRR	1									1	X		18.46						18.51				
38	0227PRR	1								1		X		19.23						17.69				
39	0227PRJ	1							1			X		25.41						15.88				
40	0227PRC	1								1		X		13.13						20.15				
41	0229PRO	1									1	X		14.77						20.05				
42	0229PRJ		1							1		X		29.10						14.22				
43	0229PRM			1						1		X		29.65						13.00				
44	0302PRR		1						1			X		15.98						19.03				
45	0302PRO	1									1	X		13.37						20.40				
46	0302PRJ	1									1	X		25.62						15.32				
47	0305PRR	1									1	X		17.13						17.90				
48	0305PRC	1									1	X		19.73						15.39				
49	0306PRC	1									1	X		22.38						15.32				
50	0307PRR	1									1	X		18.43						17.17				
51	0307PRM			1						1		X		24.48						13.79				
52	0311PRC	1									1	X		16.07						20.52				
53	0311PRO	1									1	X		5.77						24.18				
54	0311PRR	1									1	X		17.43						17.60				
55	0313PRJ			1						1		X		30.06						13.20				
56	0313PRM	1									1	X		20.36						15.79				
57	0314PRR	1									1	X		16.42						16.96				
58	0314PRC	1									1	X		20.68						15.90				
59	0316PRC	1									1	X		17.46						17.14				
60	0318PRC	1									1	X		18.65						16.32				
61	0318PRR	1										X		14.18						17.71				
62	0318PRM	1										X		21.97						17.01				
63	0319PRO	1									1	X		9.21						21.93				
64	0319PRJ	1									1	X		27.24						18.40				
65	0321PRC	1										X		23.97						16.15				
66	0321PRR	1										X		14.09						17.89				
67	0325PRC	1									1	X		19.86	X	0.90	X	21.62	X	16.22	X			
68	0325PRR	1									1	X		13.56	X	1.18	X	23.85	X	19.50	X			
69	0325PRJ			1								X		27.54	X	0.67	X	21.46	X	14.48	X			
70	0326PRM	1										X		22.46	X	0.71	X	23.15	X	16.86	X			

Additional explanation of the abbreviations used in table enlisted below:

\* mixture of solid recovered fuels samples [6]

a) 0307PRM – codification of solid recovered fuels sample (01 – month of delivery, 07 – day of delivery, PRM – codification of solid recovered fuels producer)

## 5. Conclusions

On the basis of the conducted research of the selected quality parameters of the solid recovered fuels delivered to the chosen cement plant, the following conclusions can be given, namely:

- a) in the group of 70 samples of the delivered solid recovered fuels, the supplies which can be classified to the first class, in accordance with the recommendations of CEN (included in the standard EN 15359:2011) were not found;
- b) out of 70 samples of the solid recovered fuels delivered to the selected cement plants, only 10 achieved the result of the calorific value higher than 20 MJ/kg, including 5 described results which come from the fuel producer with the codification PRO;
- c) 58 supplies of the solid recovered fuels have the chlorine content less than 1%;
- d) 14 supplies of the solid recovered fuels contain moisture over 15%, including 8 described results which come from the fuel producer with the codification PRO;
- e) the considerable share of the biodegradable fraction was found in the mixtures of the solid recovered fuels samples and it amounted to over 50%.

In conclusion, it should be underlined that the selection of solid recovered fuels for the usage in co-incineration process in cement plants is regarded as a complex decision, which requires a systematic conduction of the quality control analysis of the solid recovered fuel samples – delivered to the chosen cement plant. Based on the performed research of selected quantitative parameters and also taking into consideration the comparison of achieved results with solid recovered fuel classes recommendations (described in EN 15359:2011), there is a possibility of the evaluation and selection of the solid recovered fuel producers, forming the fuels from waste which fulfil, in terms of quality control parameters, the expectations of cement plants located in Poland.

## References

- [1] Biegańska J., Olek J., Brodowiak J., *The possibilities of the usage of plastic as sources of energy*, The collective work edited by Janusz W. Wandrasz, *Thermal utilization of waste. The thermal processes in waste management in nature-valuable regions*, Polish Association of Engineers and Sanitary Technicians Wielkopolska branch, Poznań 2004.
- [2] CEN, <http://www.cen.eu>.
- [3] Duda J., *Systems and technologies of waste thermal utilization*, page 165, in: *Fuel from waste 2009*, Department of Technologies and Installations for Waste Management Silesian University of Technology, Gliwice 2009, p. 201.
- [4] EN 15357:2011 Solid recovered fuels – Solid recovered fuels – Terminology, definitions and descriptions.
- [5] EN 15359:2011 Solid recovered fuels – specifications and classes.
- [6] Instruction No. 120313 SOP v 1.0, *Sampling of solid recovered fuels-reduction of quantity*, prepared for the cement plant by WESSLING company, 2012.
- [7] Kowalski Z., Banach M., Czarnecka W., *Thermal usage of waste flammable substances*, p. 61, in: *Fuel from waste 2009*, Department of Technologies and Installations for Waste Management Silesian University of Technology, Gliwice 2009, p. 95.
- [8] Lepucki M., Duda J., *Systems and technologies of waste thermal utilization*, page 165, in: *Fuel from waste 2009*, Institute of Technologies and Waste Treatment, Silesia Technical University, Gliwice 2009, p. 191.
- [9] PKN, <http://pkn.pl>
- [10] Polish Cement Association (SPC) – informative leaflet about Polish cement industry, 2012.
- [11] Polish Cement Association (SPC), 2011.
- [12] Refuse derived fuel, current practice and perspectives – Final Report, European Commission – Directorate General Environment, 2003.
- [13] Wandrasz J.W., Wandrasz A.J., *Formed fuels. Biofuels and fuels from waste in thermal processes*, Edition: Seidel-Przywecki Sp. z o.o., Warsaw, 2006.
- [14] Wandrasz J. W. *Fuel from waste and its place in thermal processes*, p. 5, in: *Waste to Energy Environment*, Department of Technologies and Installations for Waste Management Silesian University of Technology, Gliwice, 2010, p. 5
- [15] Wasielewski R., Stelmach S.: *Solid recovered fuels. Part I – Classification and properties*, KARBO, 3, 2007, pp. 164–170.
- [16] Van Tubergen J., Glorius T., Waeyenbergh E.: Classification of Solid Recovered Fuels, ERFO, 2005.

The research is co-financed by the European Union from European Social Fund (ESF), Project „INVENTION – potential young scientists and knowledge transfer and innovation support to important areas of the economy Świętokrzyskie”, identification number: WND-POKL.08.02.01-26-020/11.

Grzegorz Spurek

# Klasyfikacja stałych paliw wtórnych na potrzeby przemysłu cementowego w Polsce

## 1. Wprowadzenie

W różnych publikacjach wykazano bezsprzecznie, że znaczna część odpadów komunalnych może zostać wykorzystana jako paliwo [1, 3, 7, 8].

Przed wprowadzeniem Dyrektywy 2008/98/WE w sprawie odpadów ze względu na brak rozróżnienia pomiędzy definicją odpadu i produktu ubocznego, w wielu krajach członkowskich Unii Europejskiej dochodziło do różnych metod przetwarzania odpadów oraz nadawania nazw powstałym w ten sposób produktem, co niejednokrotnie powodowało nieporozumienia na tle terminologii prawnej w omawianym zakresie.

W krajach Europy Zachodniej, takich jak Niemcy oraz Włochy zaczęto wymiennie używać nazw dla paliw wyprodukowanych z odpadów, m.in. w Niemczech: SBS (Sekundärbrennstoffe), EBS (Ersatzbrennstoffe) lub BRAM (Brennstoff aus Müll), a we Włoszech – CDR (combustibili derivato di rifiuti) oraz CSS (combustibili solido secondario, w tym RDF (refuse derived fuels) w pozostałych krajach Unii Europejskiej [13]. W Polsce do dziś, można spotkać się z używaniem różnych sformułowań definiujących paliwa z odpadów, m.in. „paliwo alternatywne”, „paliwo zastępcze”, „paliwo formowane”, czy PAKOM (paliwo wytworzone na bazie odpadów komunalnych, strzeżone patentem) [13, 14].

W krajach Unii Europejskiej w ostatnim czasie podjęto działania mające na celu stworzenie jednolitego podejścia do spraw standaryzacji i jakości paliw z odpadów, stąd zaproponowano nazwę „solid recovered fuels” (SRF), co tłumacząc na język polski oznacza „stałe paliwa odzyskane”, lub zawarte w tytule niniejszej publikacji „stałe paliwa wtórne” [4, 15, 16]. Ostatnia z wymienionych nazw została również zatwierdzona przez Polski Komitet Normalizacyjny [9]. Przyjęte nazewnictwo wskazuje, iż mamy do czynienia z materiałem odpadowym, ale o ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych, na wzór surowców wtórnych, takich jak makulatura, złom, szkło, tworzywa sztuczne – co leży u podnóża koncepcji wprowadzenia systemu klasyfikacji stałych paliw

wtórnych przez Europejski Komitet Normalizacyjny CEN. Biorąc pod uwagę powyższe informacje bzuając jednocześnie na zapisach jednej z opublikowanych norm technicznych, tj. EN 15359:2011 należy podkreślić, iż stałe paliwa wtórne mogą zostać wytworzone wyłącznie z odpadów innych niż niebezpieczne i mogą zostać zastosowane tylko w instalacjach spełniających kryteria emisjne ustalone dla tych instalacji i wymienionych w Dyrektywie 2000/76/EC dotyczącej spalania odpadów.

## 2. Klasyfikacja stałych paliw wtórnych

W ramach funkcjonującego systemu Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego (CEN) wyróżniamy szereg specyfikacji oraz norm technicznych określających m.in.: nazewnictwo, przyjęte reguły klasyfikacji, kryteria i rekomendacje związane z procesem produkcji stałych paliw wtórnych oraz metody poboru oraz przygotowania próbek do badań laboratoryjnych. Większość prac CEN związanych z publikacją wybranych specyfikacji oraz technicznych dotyczących stałych paliw wtórnych zostało ukończonych w 2006 r. W 2011 roku zakończono prace nad publikacją wybranych norm technicznych związanych z omawianym zagadnieniem Szczegółowy wykaz, na bieżąco uaktualnianych przez Europejski Komitet Normalizacyjny (CEN) specyfikacji oraz norm technicznych zawarto na stronie internetowej [www.cen.eu](http://www.cen.eu).

Aktualnie w wybranych krajach członkowskich Unii Europejskiej (od 2008 r. również w Polsce, trwają prace nad tłumaczeniem anglojęzycznych wersji opublikowanych przez CEN specyfikacji oraz norm technicznych, które w docelowym planie mają stanowić dokumenty referencyjne dotyczące stałych paliw wtórnych, obowiązujące w Unii Europejskiej [9]. Jedną z ważniejszych norm technicznych opisującą nowy system klasyfikacyjny stałych paliw wtórnych opracowany przez Europejski Komitet Normalizacyjny (CEN) jest norma EN 15359:2011 „Solid recovered fuels – specifications and classes” [2]. Zgodnie z kryteriami przyjętymi w omawianej normie system klasyfikacji stałych paliw wtórnych

uzależniono od trzech kluczowych parametrów definiujących jakość partii stałych paliw wtórnych, takich jak: wartość opałowa, zawartość chloru oraz zawartość rtęci [5].

Wymienione wyżej parametry zostały wybrane jako swoiste „etykiety” partii stałych paliw wtórnych, mając na uwadze m.in. dalsze funkcje użytkowe uformowanego w ten sposób paliwa, tj. technologiczną, emisyjną (środowiskową) oraz ekonomiczną. Rekomendowany przez CEN sposób klasyfikacji stałych paliw wtórnych i wynikający z przyjętego sposobu szczegółowy obraz analizy fizykochemicznej partii stałych wtórnych umożliwia osobom zarządzającym dostawami tychże paliw po stronie przemysłu cementowego na jednoznaczne uzyskanie wiarygodnej informacji dotyczącej przydatności procesowej tego materiału, w tym co równie istotne gwarantuje poprawność wyboru stałego paliwa wtórnego o sprawdzonej jakości.

### 3. Przemysł cementowy w Polsce

Przemysł cementowy w Polsce stanowi 13 zakładów cementowych, wyposażonych w 18 pieców metody suchej (jeden piec w rezerwie) oraz 2 piece metody mokrej [10].

Przemysł cementowy w Polsce z powodzeniem od wielu lat stosuje proces współpalania stałych paliw wtórnych w procesie wypału klinkieru. Głównymi cechami stałych paliw wtórnych warunkującymi ich stosowanie w piecach do wypału klinkieru są: stan fizyczny, wartość opałowa, skład chemiczny (w tym zawartość Cl – poniżej 1%), wilgotność (zalecana poniżej 15%), jednorodność, zdolność do obróbki i transportu oraz uziarnienie i gęstość [11].

### 4. Prezentacja wyników badań wybranych parametrów jakościowych prób stałych paliw wtórnych

W tabeli 3 zawarto wyniki badań wybranych parametrów jakościowych pojedynczych prób i mieszanin prób stałych paliw wtórnych dostarczonych do wytypowanej cementowni. Badania zostały zrealizowane przez pracowników akredytowanego laboratorium kontroli jakości, według przedstawionego w tabeli 2 zakresu.

### 5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań wybranych parametrów jakościowych partii stałych paliw wtórnych dostarczonych do wytypowanego zakładu cementowego wynikają następujące konkluzje:

- w grupie 70 partii stałych paliw wtórnych nie stwierdzono dostaw, które można by było zakla-

syfikować do pierwszej klasy, wg zaleceń CEN (zawartych w normie EN 15359:2011) w związku z uzyskaniem wyników wartości opałowej  $\geq 25 \text{ MJ/kg}$  oraz zawartości chloru  $\leq 0,2\%$ ;

- z 70 partii stałych paliw wtórnych dostarczonych do cementowni tylko 10 prób osiągnęło wynik wartości opałowej  $\geq 20 \text{ MJ/kg}$ , z czego 5 z omawianych wyników można przypisać do producenta paliw o oznaczeniu PRO;
- 58 dostaw partii stałych paliw wtórnych charakteryzuje się zawartością chloru  $\leq 1\%$ ;
- 14 dostaw partii stałych paliw wtórnych charakteryzuje się zawartością wilgoci powyżej 15%, z czego 8 z omawianych wyników można przypisać do producenta o oznaczeniu PRO;
- stwierdzono znaczny udział frakcji ulegającej biodegradacji w mieszaninach partii stałych paliw wtórnych, wynoszący ponad 50%.

Podsumowując, należy podkreślić, iż dobór stałych paliw wtórnych do wykorzystania w procesie wypału klinkieru jest decyzją bardzo złożoną, wymagającą systematycznego prowadzenia kontroli jakościowej dostarczonych do zakładu cementowego prób stałych paliw wtórnych. Na podstawie badań wybranych parametrów jakościowych oraz porównania otrzymanych wyników z wymaganiami klas rekomendowanymi przez CEN (w EN 15359:2011) w omawianym zakresie istnieje możliwość oceny i wyboru dostawców, produkujących paliwa o określonych cechach użytkowych według kart wymagań jakościowych funkcjonujących w zakładach cementowych w Polsce.

**Praca współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Projektu „INWENCJA - Potencjał młodych naukowców oraz transfer wiedzy i innowacji wsparciem dla kluczowych dziedzin świętokrzyskiej gospodarki” o numerze identyfikacyjnym WND-POKL.08.02.01-26-020/1.**

TOMASZ KWIATKOWSKI<sup>1</sup>MARIA ŻYGADŁO<sup>2</sup>

Kielce University of Technology  
 Faculty of Civil and Environmental Engineering  
 al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7  
 25-314 Kielce, Poland

<sup>1</sup> e-mail: kwiatkowskitomasz@vp.pl<sup>2</sup> e-mail: zygallo@tu.kielce.pl

# MODELLING A LANDFILL ENERGY POTENTIAL BASED ON THE MONITORING INVESTIGATION RESULTS

## Abstract

The objective of the investigation was to establish the main variable factors (index parameters) determining the methane production level, using for this purpose static modelling with the application of Pearson's correlation coefficient ( $r$ ) and multiple regression. The waste disposal site in Janik, the municipality of Kunów, was monitored in the years 2008-2011. 16 series of markings were obtained, which were analysed and the findings provided the basis for the investigation. The above mentioned investigation and field observations permitted the creation of database, which was analysed statistically using STATISTICA 10 package.

**Keywords:** waste disposal site as a bioreactor, disposal site monitoring, Pearson's linear correlation, multiple regression mode

## 1. Introduction

This paper discusses some of the findings of the research conducted in ten household waste disposal sites in Świętokrzyskie Province.

A waste disposal site is a structure located and designed according to building principles and regulations as stipulated by the Regulation of the Minister of the Environment of 24 March 2003 (Official Journal of the Laws, No. 61, Item 549 as amended) on the special requirements for the location, construction, operation and closure of particular types of waste landfills. Various chemical, physical and biochemical processes that occur in disposal sites affect the decomposition of the deposited solid waste. The breakdown products may pose a threat to the environment. The operation of municipal solid waste management facilities such as disposal sites creates negative effects on the environment, such as: leachates, landfill gas, dust, odours, exhaust fumes, microbiological pollution, noise, settlement, lack of stability. In order to establish a proper location for a disposal site it is necessary to identify in detail the geological and hydrogeological conditions as well as the climate and the infrastructure.

The rules concerning the disposal site operation result from the law-imposed environmental protection

requirements, which aim at minimizing the emission of harmful pollutants. Waste disposal sites should be monitored due to their detrimental impact on the environment. The terms of monitoring disposal sites are defined by the Regulation of the Minister of the Environment of 9 December 2002 on the scope, time, manner and conditions of landfill monitoring (Journal of Laws of 2002 No. 220, item 1858).

Disposal site monitoring covers:

- 1) pre-operation stage – covers the period up to the date when the permit to operate the disposal site is obtained;
- 2) operations stage – covers the period from the date when the permit to operate the disposal site is obtained up to the date when the permit to close the site is received;
- 3) post-operation stage – the period of 30 years, from the day the decision to close the waste disposal site is received.

The above mentioned legal rules regulate the waste management in disposal sites. Chemical reactions taking place on the site include the following processes: hydrolysis, dissolution, precipitation, chemical weathering, sorption, ion exchange, and desorption [13]. Physical-chemical processes play an important role during the waste stabilization.

The main factor, however, that determines the intensity of the waste decay, is the microbiological activity of the system, dependent on the availability of easily decomposed organic matter, water and oxygen. Biological processes on the waste disposal site proceed in stages, each of them requiring proper environment and substrate, and giving final products with their characteristic features.

The following stages are identified with regard to the physical-chemical composition of leachates and biogas [7, 8, 12, 16, 18]:

- stage I – initial – a large amount of easily biodegradable organic matter in the waste and the existing oxygen conditions in the waste deposit lead to a high concentration of organic substances in the leachates;
- stage II – acidogenesis – the leachates still have the high concentration of organic matter in them, short-chain fatty acids (SCFA) are produced in an intensive manner, the values of pH are low (5.5–6.5), the anaerobic bacteria manifest no activity, methane is practically undetectable in the gas;
- stage III – methanogenic unstable – the increase of pH, a distinct fall of SCFA concentration, the growth of the anaerobic bacteria activity, the rise of the methane concentration in the gas up to the values typical of the methanogenic stable stage;
- stage IV – methanogenic stable – relatively steady concentration of organic matter in the leachates, the methane content in the gas stays at a relatively steady and high level – about 60–70%.

In practice, organic matter in the disposal site becomes decomposed in an anaerobic process [3, 11]. Polysaccharides, proteins and fats are hydrolyzed by various bacteria populations into simpler compounds (volatile fatty acids, alcohols, sugars and amino acids). The emerging compounds are decomposed into organic acids e.g.: formic, acetic, propionic, butyric, valeric and heksanoic, alcohols e.g.: methanol, ethanol as well as aldehydes and gaseous products (hydrogen and carbon dioxide). Deposited municipal waste also contains heavy metals. They undergo chemical reactions as a result of which other combinations emerge, including complex ones with fulvique and humic acids. The formation of such compounds is especially probable in stabilized disposal sites, whose leachates contain considerable contents of humic compounds [10].

High concentration of dissolved carbon dioxide and organic acids in the leachate contributes to a considerable decrease of the leachate pH to the level of 5.5–6.5, which in turn leads to the transition of other organic and nonorganic substances contained in the waste into soluble forms [3]. At that time the leachate is strongly chemically aggressive and methane production is limited. The activity of hydronium ions  $[H_3O^+]$  determines the solubility of organic and nonorganic compounds and proper functioning of anaerobic bacteria. The proper pH value for bacteria decomposing substrate into simple organic acids falls within the range: 5.2–6.3, whereas methane bacteria require higher pH value: from 6.5 to 7.5. Slight changes of pH value cause the inhibition of methane bacteria multiplication and the decrease of their population, which results in a low methane emission. According to reference sources methane production in a waste disposal site is also significantly affected by temperature, methane bacteria inhibitors and others. Methane production in a disposal site is significantly affected by its age (with the peak values being typically achieved within two to ten years) and operating conditions. Proper waste thickening has a decreasing effect on the disposal site permeability (oxygen inhibiting the multiplication of methane bacteria becomes an inhibitor for methanogenesis) [9].

In many countries disposal sites act as places where a whole range of waste types are deposited, with the refuse containing a high proportion of organic substances. The objective is to create proper conditions for a disposal site to act as a "bioreactor", in which specific engineering solutions permit the processes of stabilizing the deposited waste mass and the emitted pollution [4, 17, 19]. The processes are under control. Such solutions for the site operations enable an effective methane recovery.

The level of concentration of main biogas components, i.e. methane and carbon dioxide varies greatly, being dependent mostly on the type of deposited waste and the content of organic carbon it contains, on the period of waste deposition and on the manner of the site operating [6].

For such a gigantic bioreactor it is justifiable to seek the correlation between the parameters defining the state of the stabilization of the leachate from fermented organic matter contained in waste and the content of different components of biogas. Statistical methods were used in order to establish this correlation.

Many measuring instruments can be used to express in figures the degree of interdependence

between the two variables. Their selection depends i.a. on the kind of characteristics (measurable, immeasurable, combined) whose interdependence is examined, as well as on the number of observations (correlation table, correlation series) and on the form the dependency takes (straightline or curved-line depression) [2]. One of the most common measuring tools for the degree of straightline dependency between numerical characteristics is Pearson's linear correlation coefficient and regression model [1, 2, 5]. Pearson's r and multiple regression models were determined with the application of the command *Correlation matrix* available in the modules: *Basic statistics and tables* and *Multiple regression* of the STATISTICA package.

## 2. Area and scope of research

The data provided by 16 series of monitoring research trials [14] and by the field observations conducted in **the disposal site in Janik**, the municipality of Kunów, in the years 2008–2011, were used for modeling the activity of a waste disposal site with respect to methane emission. The disposal site, which covers the area of 5.3 hectares was built in 1989. It receives the municipal waste from the agglomeration of Ostrowiec Świętokrzyski. The disposal site equipment complies with the requirements stipulated by the Regulation of the Minister of the Environment of 24 March 2003 concerning i.a. the construction and operation of particular types of waste landfills.



Fig. 1. A bird's eye view of the Janik disposal site  
(Geoportal.pl)

Field observations of the site permitted the evaluation of its operating conditions with respect to environmental requirements [15]. The samples from eight degassing wells coded GB2–GB9 located on the landfill bowl were collected to measure the methane content, whereas the samples from the inspection chamber located on the leachate drainage collector were collected to examine the leachate. The data on the weather conditions was provided by the weather station Kielce–Suków. The observation of the operating conditions permitted constructing a rating system, with the rates: 1, 2, 3 corresponding to the following grades: average, good and very good, respectively. The above mentioned investigation and field observations provided material for a database. The database is a collection of related elements, it makes it possible to record and process the environmental data by means of information technology.

The database was analysed statistically using Pearson's r and multiple regression model to examine which leachate parameters and physical factors (rainfall, temperature, disposal site operation) significantly affect the methanogenesis in the site.

Certain characteristics of the analysed disposal site were assumed as the potential explanatory variables correlated with the methane emission level, which performed the function of the dependent variable. Those characteristics included: pH value, electrolytic conductivity, the content of heavy metals such as zinc, copper, cadmium, lead, chromium, mercury, the sum of PAHs, leachate TOC, temperature, rainfall, the age of the disposal site and the operating conditions.

## 3. The investigation results and discussion

The analysis of the statistically relevant correlation coefficients of Pearson's model (Table 1) permits the conclusion that the methanogenesis in the examined waste disposal site is affected by: its operation, the age of the disposal site, the content of the organic carbon and of aromatic hydrocarbons. It should be noted that the disposal site is not uniform. In certain degassing wells one can observe a significant correlation of the methane level and selected explanatory variables, whereas in others none of the variables are significantly correlated with the dependent variable.

On the basis of the constructed regression model it can be stated that the methanogenesis in the examined disposal site is mostly affected by the site operation, the age of the site and the content of heavy metals.

**Table 1.** The correlation matrix between the emission of: methane, carbon dioxide, oxygen, and the leachate parameters as well as external conditions for the degassing wells GB2–GB9 – the Janik disposal site

	Correlations (Janik) coded correlation coefficients are significant with $p < .05000$ $N = 16$ (random data was used where necessary)														
	pH	electrical conductivity $\mu\text{S}/\text{cm}$	zinc mg/ $\text{dm}^3$	copper mg/ $\text{dm}^3$	cadmium mg/ $\text{dm}^3$	lead mg/ $\text{dm}^3$	chromium <sup>+6</sup> mg/ $\text{dm}^3$	mercury mg/ $\text{dm}^3$	the sum of heavy metals mg/ $\text{dm}^3$	the sum of PAHs mg/ $\text{dm}^3$	TOC mg/ $\text{dm}^3$	temp C	rainfall mm	age in years	operation
GB2 CH <sub>4</sub>	0.18	0.08	-0.26	0.16	0.00	-0.06	0.35	0.05	-0.15	-0.13	0.29	-0.12	-0.22	<b>0.51</b>	-0.43
GB3 CH <sub>4</sub>	-0.04	0.24	0.00	0.25	0.23	0.20	0.08	-0.01	0.11	-0.05	0.19	0.06	0.22	-0.07	-0.04
GB4 CH <sub>4</sub>	-0.15	0.17	0.18	-0.08	0.13	-0.07	0.13	-0.13	0.09	-0.17	0.22	0.16	0.09	-0.39	-0.18
GB5 CH <sub>4</sub>	0.01	-0.08	-0.30	-0.20	0.03	-0.16	0.08	-0.05	-0.27	<b>-0.72</b>	0.14	0.05	0.00	-0.35	-0.37
GB6 CH <sub>4</sub>	0.28	0.03	0.17	-0.04	0.22	0.10	0.02	-0.18	0.14	-0.23	-0.22	0.01	-0.21	-0.09	-0.18
GB7 CH <sub>4</sub>	0.06	0.01	0.17	-0.23	0.14	-0.12	-0.09	-0.17	0.03	-0.37	-0.21	0.06	-0.09	-0.34	-0.28
GB8 CH <sub>4</sub>	0.19	-0.20	0.25	0.15	-0.01	0.20	0.02	0.02	0.25	0.28	<b>-0.56</b>	-0.16	-0.33	<b>0.52</b>	<b>0.51</b>
GB9 CH <sub>4</sub>	0.18	0.11	0.17	0.19	0.09	0.18	0.11	0.05	0.20	0.20	0.11	0.27	0.29	0.30	0.25
GB1 CO <sub>2</sub>	0.00	0.08	0.05	0.42	0.24	0.32	0.03	0.10	0.21	0.27	-0.48	-0.48	-0.19	0.17	0.02
GB2 CO <sub>2</sub>	0.33	-0.19	-0.34	0.02	<b>-0.65</b>	-0.44	0.13	<b>0.55</b>	-0.38	0.08	-0.10	0.19	-0.40	0.17	0.36
GB3 CO <sub>2</sub>	0.22	0.40	0.15	0.30	0.23	0.16	0.19	0.08	0.20	0.09	0.22	0.29	0.31	-0.05	-0.07
GB4 CO <sub>2</sub>	-0.02	0.11	0.19	-0.03	0.09	-0.05	0.25	-0.09	0.10	-0.15	0.19	0.20	0.10	-0.35	-0.13
GB5 CO <sub>2</sub>	-0.17	-0.03	-0.06	-0.43	-0.15	-0.46	-0.21	0.01	-0.26	<b>-0.50</b>	-0.05	0.11	0.07	-0.45	-0.24
GB6 CO <sub>2</sub>	0.42	0.10	0.11	0.07	0.08	-0.01	-0.02	0.08	0.08	-0.14	-0.27	0.12	-0.26	0.00	-0.10
GB7 CO <sub>2</sub>	0.15	0.09	0.12	-0.12	0.16	-0.11	-0.09	-0.10	0.02	-0.30	-0.21	0.12	-0.03	-0.36	-0.32
GB8 CO <sub>2</sub>	-0.20	<b>-0.56</b>	-0.10	-0.29	-0.40	-0.22	0.03	0.05	-0.19	-0.05	-0.39	0.02	-0.05	0.34	<b>0.53</b>
GB9 CO <sub>2</sub>	-0.08	0.00	-0.04	0.00	0.29	0.02	-0.01	-0.18	-0.01	-0.38	-0.14	-0.32	-0.07	<b>-0.61</b>	<b>-0.54</b>
GB1 O <sub>2</sub>	0.15	-0.17	0.04	-0.21	-0.24	-0.24	-0.25	0.06	-0.10	-0.15	-0.04	0.30	-0.27	0.00	0.15
GB2 O <sub>2</sub>	-0.22	0.22	0.33	0.22	0.43	0.39	-0.19	-0.19	0.38	0.31	-0.15	-0.28	0.28	0.09	-0.06
GB3 O <sub>2</sub>	-0.18	-0.23	-0.19	-0.16	-0.12	-0.13	-0.11	-0.05	-0.19	-0.13	-0.18	-0.34	-0.20	-0.18	
GB4 O <sub>2</sub>	0.10	-0.18	-0.22	0.04	-0.13	0.04	-0.16	0.13	-0.13	0.10	-0.22	-0.15	-0.03	0.35	0.14
GB5 O <sub>2</sub>	-0.29	-0.06	-0.33	-0.14	-0.16	-0.17	0.21	0.01	-0.29	-0.21	<b>0.52</b>	0.05	0.33	-0.28	-0.21
GB6 O <sub>2</sub>	-0.27	-0.02	-0.10	0.12	-0.12	0.02	0.02	0.10	-0.04	0.32	0.16	-0.15	0.14	0.07	0.16
GB7 O <sub>2</sub>	-0.12	-0.10	-0.20	0.17	-0.14	0.11	0.08	0.14	-0.07	0.25	0.18	-0.16	0.03	0.29	0.24
GB8 O <sub>2</sub>	-0.14	0.21	-0.26	-0.06	0.02	-0.16	0.02	0.02	-0.23	-0.24	<b>0.55</b>	0.09	0.27	<b>-0.51</b>	<b>-0.52</b>
GB9 O <sub>2</sub>	-0.12	-0.19	-0.21	-0.09	-0.17	-0.17	-0.09	0.07	-0.21	-0.13	-0.19	-0.33	-0.19	-0.16	

The next stage of investigation involved the construction of the regression model for methane, carbon dioxide, oxygen as well as for leachate parameters and external conditions for a randomly chosen degassing well coded GB4.

**Table 2.** The correlation estimation for CH4 based on the multiple regression model – the GB4 well

		dependent variable regression: GB4 CH <sub>4</sub> (Janik) R = .81227654 R <sup>2</sup> = .65979317 Corrected R <sup>2</sup> = .57474147 F(3,12) = 7.7576 p < .00383 standard error estimation: 14.968					
N=16		b*	standard error b*	b	standard error b	t(12)	p
f. word				<b>377.5943</b>	<b>68.46570</b>	<b>5.51509</b>	<b>0.000133</b>
the sum of heavy metals mg/dm <sup>3</sup>		<b>0.79350</b>	<b>0.230261</b>	<b>72.4610</b>	<b>21.02712</b>	<b>3.44607</b>	<b>0.004840</b>
age in years		<b>-2.47347</b>	<b>0.527019</b>	<b>-45.8496</b>	<b>9.76912</b>	<b>-4.69332</b>	<b>0.000520</b>
operation		<b>2.16212</b>	<b>0.524738</b>	<b>61.5560</b>	<b>14.93941</b>	<b>4.12037</b>	<b>0.001420</b>

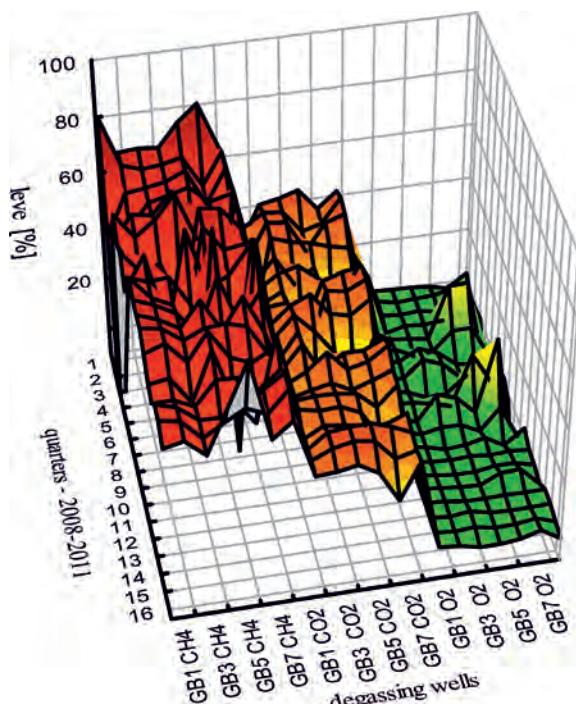
**Table 3.** The correlation estimation for CO<sub>2</sub> based on the multiple regression model – the GB4 well

N = 16	dependent variable regression: GB4 CO <sub>2</sub> (Janik) R = .80210240 R <sup>2</sup> = .64336826 Corrected R <sup>2</sup> = .55421033 F(3.12) = 7.2161 p<.00503 standard error estimation: 9.7623					
b*	standard error b*	b	standard error b	t(12)	p	
f. word			<b>235.1415</b>	<b>44.65329</b>	<b>5.26594</b>	<b>0.000199</b>
the sum of heavy metals mg/dm <sup>3</sup>	<b>0.81212</b>	<b>0.235754</b>	<b>47.2412</b>	<b>13.71387</b>	<b>3.44478</b>	<b>0.004852</b>
age in years	<b>-2.46185</b>	<b>0.539591</b>	<b>-29.0692</b>	<b>6.37141</b>	<b>-4.56244</b>	<b>0.000652</b>
operation	<b>2.19907</b>	<b>0.537256</b>	<b>39.8814</b>	<b>9.74347</b>	<b>4.09314</b>	<b>0.001491</b>

**Table 4.** The correlation estimation for O<sub>2</sub> based on the multiple regression model – the GB4 well

N = 16	dependent variable regression: GB4 O <sub>2</sub> (Janik) R = .82166091 R <sup>2</sup> = .67512666 Corrected R <sup>2</sup> = .59390832 F(3.12) = 8.3125 p<.00293 standard error estimation: 4.5679					
b*	standard error b*	b	standard error b	t(12)	p	
f. word			<b>-97.6317</b>	<b>20.89383</b>	<b>-4.67275</b>	<b>0.000539</b>
the sum of heavy metals mg/dm <sup>3</sup>	<b>-0.85321</b>	<b>0.225012</b>	<b>-24.3320</b>	<b>6.41689</b>	<b>-3.79186</b>	<b>0.002568</b>
age in years	<b>2.51261</b>	<b>0.515006</b>	<b>14.5450</b>	<b>2.98126</b>	<b>4.87881</b>	<b>0.000379</b>
operation	<b>-2.24720</b>	<b>0.512777</b>	<b>-19.9799</b>	<b>4.55909</b>	<b>-4.38242</b>	<b>0.000893</b>

The investigation provided data for the spatial graph presenting the biogas emission in the Janik disposal site in the years 2008–2011.

Fig. 2. The spatial representation of the emission level of the biogas components: CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> – the landfill Janik

#### 4. Summary

The conducted statistical analysis of Pearson's and regression models shows a significant statistical dependence between the response variable defining the

methane level, and explanatory variables concerning the site's operation, its age, the content of organic carbon and aromatic hydrocarbons and the content of heavy metals. The obtained Pearson's and regression models are characterized by high *r* coefficients, which indicates a strong relation between the examined parameters. Since this result is moderately satisfactory, sets of explanatory variables more strongly correlated with the methane emission level, should be sought.

The prepared presentation of the landfill biogas emission shows high levels of methane emission from the disposal site.

The data from further monitoring research will help decide whether other parameters can serve as explanatory variables better correlated with the methane emission level. Such parameters may include i.a. the thickness of the deposited refuse and the nature of the deposited waste types.

#### References

- [1] Tatsi A.A, Zouboulis A.I., A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece), *Advances in Environmental Research* 6, pp. 207–219, 2002.
- [2] Fisz M., *Theory of probability and mathematical statistics* [in Polish], PWN, Warszawa, p. 98. 1969
- [3] Chan G.Y.S, Chu L.M., Wong M.H., *Effects of leachate recirculation on biogas production from landfill co-disposal of municipal solid waste, sewage sludge and marine*, *Environmental Pollution*, 118, pp. 393–399, 2002

- [4] Houhu Z., Pinjing He, Liming Shao, *Methane emission from MSW landfill with sandy soil covers under leachate recirculation and subsurface irrigation*, Atmospheric Environmental, 42, pp. 5579–5588, 2008.
- [5] Huan-jung Fan, Hung-Yee Shu, Hsin-Sin Yang, Wen-Ching Chen, *Characteristics of landfill leachates in central Taiwan*, Science of the Total Environment, 361, pp. 25–37, 2006.
- [6] Zawieja I., Wolski P., Wolny L., *Biogass collection from the waste deposited in disposal sites* [in Polish]. Proceedings of EC Opole vol. 4, no. 2, 2010.
- [7] Jędrzak A., *Biological refuse processing* [in Polish], PWN. 2007
- [8] Kaczorek K., Zieleniewska A., Krzystek L., Ledakowicz S., *The effect of the deepened oxidation and recirculation on the landfill leachate biodegradation*, Chemistry and Process Engineering [in Polish], 25, pp. 1041–1046, 2004.
- [9] Klimek A., Wysokiński L., Zawadzka – Kos M., Osęka M., Chrząszcz J., *Poradnik metodyczny w zakresie PRTR dla składowisk odpadów komunalnych*, Warsaw, [www.zgora.pios.gov.pl](http://www.zgora.pios.gov.pl) 2010
- [10] Krzysztosek A., Bogacki J., Naumczyk J., *The investigation of heavy metals removal from landfill leachates in Fenton proces and applying its modification*, Scientific review – Environment Engineering and Management, No 51, [in Polish], pp. 36–42, 2011
- [11] Mutasem E-F., Angelos N.F., Leckie J.O., *Environmental impacts of solid waste landfilling*, Journal of Environmental Management 50, pp. 1–25, 1997.
- [12] Themelis N.J., Ulloa P.A., *Methane generation in landfills*, Renewable Energy 32, pp. 1243–1257, 2007.
- [13] Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen T.H., *Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32 (4): pp. 297–336, 2002.
- [14] Regulation of the Minister of the Environment of 9 December 2002 on the scope, time, manner and conditions of landfill monitoring (Journal of Laws of 2002 No 220, item 1858 as amended).
- [15] Regulation of the Minister of the Environment of 24 March 2003 on the special requirements for the location, construction, operation and closure of particular types of waste landfills. (Official Journal of the Laws, No 61, Item 549 as amended)
- [16] de Mes T.Z.D, Stams A.J.M., Reith J.H., Zeeman G., *Methane production by anaerobic digestion of wastewater and solid wastes*, Dutch Biological Hydrogen Foundation, 2003.
- [17] Warith M., X. Li, H. Jin, *Bioreactor landfills: state-of-the-art review*, Emirates Journal for Engineering Research, 10 (1), pp. 1–14, 2005
- [18] Wei Li, Tao Hua, Qixing Zhou, Shuguang Zhang, Fengxiang Li, *Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption*, Desalination, 264, pp. 56–62, 2010
- [19] Xian Qu, Pin-Jing He, Li-Ming Shao, Duu-Jong Lee, *Heavy metals mobility in full-scale bioreactor landfill: Initial stage*, Chemosphere 70, pp. 769–777, 2008.

„The work is co-financed from the means of the European Social Fund within the Project „Invention – the key areas of Świętokrzyski region economy supported by young scientists' potential as well as by the knowledge and innovation transfer”, with the identification number WND-POKL.08.02.01-26-020/1”.

Tomasz Kwiatkowski  
Maria Żygadło

# Modelowanie potencjału energetycznego składowiska na podstawie wyników badań monitoringowych

## 1. Wprowadzenie

W niniejszym artykule zawarto fragment prowadzonych badań, obejmujących 10 składowisk odpadów bytowych w województwie świętokrzyskim.

Składowisko odpadów jest obiektem budowlanym, zlokalizowanym i zaprojektowanym zgodnie ze sztuką budowlaną i stosownymi przepisami (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 marca 2003 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących lokalizacji, budowy, eksploatacji i zamknięcia, jakim powinny odpowiadać poszczególne typy składowisk odpadów (Dz.U. Nr 61, poz. 549 ze zm.)). Rozkład odpadów stałych zdeponowanych na składowiskach zachodzi pod wpływem procesów chemicznych, fizycznych i biochemicalnych. Substancje te mogą stwarzać zagrożenie dla środowiska. Funkcjonalizacja takich obiektów gospodarki stałymi odpadami komunalnymi, jakimi są składowiska, powoduje uciążliwości dla środowiska. Zaliczamy do nich: odcieki, gaz składowiskowy, pyły, odory, spaliny, zanieczyszczenia mikrobiologiczne, hałas, osiadanie brak stateczności. Właściwa lokalizacja składowiska odpadów wymaga szczególnego rozpoznania warunków geologicznych i hydrogeologicznych oraz warunków klimatycznych i infrastrukturalnych.

Zasady eksploatacji składowisk wynikają z wymogów ochrony środowiska narzuconych prawem. Dąży się do ograniczenia do minimum emisji szkodliwych zanieczyszczeń do środowiska. Składowiska odpadów winny być monitorowane ze względu na ich uciążliwość dla środowiska. Uwarunkowania dotyczące monitoringu składowisk odpadów określają Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2002 r. w sprawie zakresu, czasu, sposobu oraz warunków prowadzenia monitoringu składowisk odpadów (Dz.U. Nr 220, poz. 1858). Monitoring składowiska odpadów obejmuje:

- 1) fazę przedeksploatacyjną – okres do dnia uzyskania pozwolenia na użytkowanie składowiska odpadów;

- 2) fazę eksploatacji – okres od dnia uzyskania pozwolenia na użytkowanie składowiska odpadów do dnia uzyskania zgody na zamknięcie składowiska odpadów;
- 3) fazę poeksploatacyjną – okres 30 lat, licząc od dnia uzyskania decyzji o zamknięciu składowiska odpadów.

Wymienione przepisy dotyczące zasad monitoringu tych obiektów porządkują gospodarkę odpadami na składowiskach. Przemiany chemiczne przebiegające na składowisku obejmują procesy hydrolizy, rozeszczania, wytrącania, zwietrzenia chemicznego, sorpcji, wymiany jonowej i desorpcji [13]. Procesy fizyczno-chemiczne odgrywają istotną rolę podczas stabilizacji odpadów, jednakże głównym czynnikiem decydującym o stopniu intensywności rozkładu odpadów jest aktywność mikrobiologiczna układu. Aktywność ta uzależniona jest od dostępności substancji organicznej łatwo ulegającej rozkładowi, wody oraz tlenu. Biologiczne procesy na składowisku przebiegają etapami. Każdy z tych etapów ma odpowiednie wymagania środowiskowe oraz substratowe i kończy się charakterystycznymi produktami końcowymi.

Przyjmuje się następujący podział faz ze względu na skład fizyczno-chemiczny odcieków i biogazu [7, 8, 9, 16, 18]:

- I faza – wstępna – duża ilość substancji organicznych łatwo ulegających biodegradacji w odpadach oraz panujące warunki tlenowe w złożu odpadów prowadzą do wysokiego stężenia substancji organicznych w odciekach,
- II faza – acidogeneza – nadal w odciekach utrzymuje się wysokie stężenie substancji organicznych, następuje intensywna produkcja krótko łańcuchowych kwasów tłuszczowych (LKT), panują niskie wartości pH (5,5–6,5), słaba aktywność bakterii beztlenowych, metan w gazie praktycznie jest nie wykrywalny;
- III faza – metanogenna niestabilna – następuje wzrost pH, wyraźny spadek stężenia LKT, wzrost aktywności bakterii beztlenowych,

wzrost stężenia metanu w gазie do wartości typowych dla fazy metanogennej stabilnej;

- IV faza – metanogenna stabilna – charakteryzuje się stosunkowo stałym stężeniem substancji organicznych w odciekach, zawartość metanu w gазie utrzymuje się na względnie stałym, wysokim poziomie – około 60–70%.

W praktyce materia organiczna na składowisku rozkładana jest w procesie beztlenowym [3, 12]. Różnorodne populacje bakterii hydrolizują polisacharydy, białka oraz tłuszcze w prostsze związki (lone kwasy tłuszczone, alkohole, cukry, aminokwasy). Powstałe związki rozkładane są na kwasy organiczne np.: mrówkowy, octowy, propionowy, masłowy, walerianowy i heksanowy, alkohole np.: metanol, etanol, a także aldehydy, produkty gazowe (wodór i ditlenek węgla). W składowanych odpadach komunalnych, występują również metale ciężkie. Ulegają one przemianom chemicznym, prowadzącym do powstania innych połączeń, w tym również związków kompleksowych z kwasami fulwowymi i huminowymi. Powstanie tych związków jest szczególnie prawdopodobne na składowiskach ustabilizowanych, których odcieki zawierają znaczne ilości związków humusowych [11].

Wysokie stężenia rozpuszczonego ditlenku węgla i kwasów organicznych w odciekach przyczyniają się do znacznego obniżenia pH odcieków do poziomu 5,5–6,5, co z kolei prowadzi do przechodzenia w formy rozpuszczalne innych organicznych i nieorganicznych substancji zawartych w odpadach [3]. W tym okresie wody odciekowe są silnie chemicznie agresywne, produkcja metanu jest ograniczona. Aktywność jonów hydroniowych  $[H_3O^+]$  decyduje o rozpuszczalności związków organicznych i nieorganicznych oraz o właściwym funkcjonowaniu bakterii beztlenowych. Właściwa wartość pH dla bakterii rozkładających substrat do prostych kwasów organicznych zawiera się w zakresie od 5,2 do 6,3, natomiast bakterie metanowe mają większe wymagania środowiskowe: pH od 6,5 do 7,5. Niewielkie zmiany pH powodują zahamowanie namnażania bakterii metanowych i spadek ich populacji, co poskutkuje niską emisją metanu. Na podstawie literatury na produkcję metanu na składowisku odpadów istotnie wpływają także: temperatura, inhibitory bakterii metanowych i inne. Dużą rolę w produkcji metanu na składowisku odgrywa jego wiek (apogeum produkcji metanu zachodzi zwykle w ciągu 2–10 lat) oraz warunki eksploatacji. Dobre zabezzczenie odpadów zmniejsza przepuszczalność składowiska (tlen jest

czynnikiem inhibitującym dla metanogenezy, gdyż hamuje namnażanie bakterii metanowych) [10].

W wielu krajach składowiska służą do deponowania całej masy wytwarzanych odpadów, posiadających w swym składzie wysoki udział substancji organicznej. Dąży się do stworzenia warunków, aby składowiska działały jak „bioreaktor”, w którym dzięki określonym rozwiązaniom technicznym zachodzą kontrolowane procesy stabilizacji masy składowanych odpadów i emitowanych zanieczyszczeń [4, 17, 19]. Taki sposób prowadzenia składowisk umożliwia efektywny odzysk metanu.

Stopień stężenia głównych składników biogazu, tj. metanu oraz ditlenku węgla jest bardzo zróżnicowany, zależy głównie od rodzaju składowanych odpadów i zawartości w nich węgla organicznego, okresu składowania odpadów oraz sposobu eksploatacji składowiska [6].

Dla takiego gigantycznego bioreaktora uzasadnione jest poszukiwanie korelacji pomiędzy parametrami opisującymi stan ustabilizowania odcieków z przefermentowanej materii organicznej zawartej w odpadach i udziałem składników w biogazie. Do ustalenia tej korelacji posłużono się metodami statystycznymi.

Silę współzależności dwóch zmiennych można wyrazić liczbowo za pomocą różnych mierników. Wybór metody zależy m.in. od rodzaju cech, między którymi badana jest zależność (mierzalne, niemierzalne, mieszane), liczby obserwacji (tablica korelacyjna, szeregi korelacyjne), typu zależności (regresja prostoliniowa, krzywoliniowa) [2]. Jednym z najczęściej stosowanych mierników siły związku prostoliniowego między cechami liczbowymi jest współczynnik korelacji liniowej Pearsona oraz model regresji [1, 2, 5]. Model r-Pearsona oraz regresji wielorakiej wyznaczono korzystając odpowiednio z polecenia *Macierz korelacji*, dostępnego w module *Statystyki podstawowe i tabele*, oraz module *Regresja wieloraka*, pakietu STATISTICA.

## 2. Obszar i zakres badań

Do modelowania aktywności składowiska odpadów w zakresie emisji metanu posłużyono się danymi uzyskanymi z 16 serii prób wykonanych w ramach badań monitoringowych [14], a także obserwacji terenowych prowadzonych na **składowisku odpadów w Janiku**, gm. Kunów, w latach 2008–2011.

Składowisko wybudowane zostało w 1989 roku. Zajmuje powierzchnię 5,3 ha. Przyjmuje odpady komunalne z aglomeracji Ostrowiec Świętokrzyski. Wyposażenie składowiska spełnia wymagania rozpo-

rządzenia Ministra Środowiska z 2003 r. w sprawie budowy i eksploatacji składowisk odpadów.

Obserwacje terenowe na obiekcie posłużyły do oceny warunków eksploatacji w aspekcie wymagań środowiskowych [15]. Zawartość metanu badano pobierając próbę z 8 studni odgazowujących oznaczonych jako GB2-GB9, zlokalizowanych na eksploatowanej czaszy składowiska, natomiast odcieki badano pobierając próbę ze studzienki kontrolno-pomiarowej zlokalizowanej na kolektorze drenażu odcieków. Dane o warunkach meteorologicznych uzyskano ze stacji meteorologicznej Kielce – Suków. Obserwacje warunków eksploatacji posłużyły do nadania wagi punktowej 1, 2 lub 3; odpowiednio dla przypisanej oceny: średnie, dobre, bardzo dobre.

Na podstawie powyższych badań i obserwacji terenowych zbudowano bazę danych. Baza danych stanowi zbiór powiązanych ze sobą elementów, umożliwia rejestrowanie, przetwarzanie danych środowiskowych przy użyciu technik informatycznych.

Bazę danych poddano analizie statystycznej z wykorzystaniem modelu r-Pearsona oraz modelu regresji wielorakiej w celu zbadania, jakie parametry wód odciekowych, a także czynniki fizyczne (opad atmosferyczny, temperatura powietrza, eksploatacja składowiska) wpływają istotnie na proces metanogenezy przebiegający na składowisku odpadów.

Jako potencjalne zmienne objaśniające, skorelowane z poziomem emisji metanu pełniącym rolę zmiennej zależnej, przyjęto następujące charakterystyki badanego składowiska odpadów: wartość pH, przewodność elektrolityczna, zawartość metali ciężkich – cynku, miedzi, kadmu, ołowiu, chromu, rtęci, suma WWA, OWO wód odciekowych, temperatura powietrza, opad atmosferyczny, wiek składowiska oraz warunki eksploatacji składowiska.

### 3. Wyniki badań i dyskusja

Na podstawie analizy współczynników korelacji istotnych statystycznie modelu **Pearsona** (tabela 1) można stwierdzić, że wpływ na procesy metanogenezy w badanym składowisku odpadów ma: sposób jego eksploatacji, wiek składowiska, zawartość węglu organicznego i węglowodorów aromatycznych. Należy zauważyć, że składowisko odpadów jest niejednorodne i w części ze studni odgazowujących obserwuje się istotną korelację poziomu metanu z wybranymi zmiennymi objaśniającymi, a w niektórych studniach żadna ze zmiennych nie jest skorelowana istotnie ze zmienną objaśniającą.

W kolejnym kroku badań zbudowano model regresyjny dla metanu, dwutlenku węgla, tlenu,

a parametrami wód odciekowych i warunkami zewnętrznymi dla losowo wybranej studni odgazowującej oznaczonej GB4.

Na podstawie utworzonego **modelu regresji** można stwierdzić, że największy wpływ na procesy metanogenezy w badanym składowisku odpadów wykazuje: sposób eksploatacji składowiska, wiek składowiska, zawartość metali ciężkich.

Zwieńczeniem badań było sporządzenie wykresu przestrzennego obrazu emisji biogazu na składowisku „Janik” na przestrzeni lat 2008–2011.

### 4. Podsumowanie

Z przeprowadzonej analizy statystycznej modeli Pearsona i regresji wynika, że między zmienną objaśnianą, określającą poziom metanu, a zmiennymi objaśniającymi, odzwierciedlającymi: sposób eksploatacji składowiska, wiek składowiska, zawartość węglu organicznego i węglowodorów aromatycznych, a także zawartość metali ciężkich, istnieją istotne w sensie statystycznym zależności. Uzyskane modele Pearsona i regresji posiadają wysokie współczynniki R, co świadczy o sile związku między badanymi parametrami. Wynik ten jest umiarkowanie zadowalający, ale należy poszukiwać zestawów zmiennych objaśniających, silniej skorelowanych z poziomem emisji metanu. Sporządzony obraz emisji biogazu ze składowiska przedstawia wysokie poziomy emisji metanu ze składowiska.

Dane z dalszych badań monitoringowych posłużą do zweryfikowania przydatności kolejnych cech w charakterze zmiennych objaśniających, co może wpływać na zwiększenie ich siły korelacji z poziomem emisji metanu. Takimi parametrami mogą być m.in. miąższość warstwy składowanych odpadów oraz charakterystyka rodzaju składowanych odpadów.

**„Praca współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Projektu „INWENCJA – Potencjał młodych naukowców oraz transfer wiedzy i innowacji wsparciem dla kluczowych dziedzin świętokrzyskiej gospodarki” o numerze identyfikacyjnym WND-POKL.08.02.01-26-020/1”.**

Maria Nowak (Font size 10 pt Times New Roman)  
Kielce University of Technology  
e-mail: mmmm@tu.kielce.pl

## **HOW TO PREPARE THE MANUSCRIPT (Font size 14 pt Times New Roman)**

### **Abstract**

*The abstract should not exceed 10 lines. It should provide information about the objectives of the work, methods used and test results obtained in the course of the experiments/analyses.*  
*(Font size 10 pt Times New Roman Italic)*

**Keywords:** phrases, words (Font size 10 pt Times New Roman)

### **1. Introduction**

The introduction should present the background of the work (font size 11 pt Times New Roman).

### **2. Main text**

#### **2.1. General information**

The paper volume should not exceed 8 pages of A4 size with font size of 11 pt (Times New Roman). The number in square brackets [1] should be used for quotations. The paper should be sent by email to sae@tu.kielce.pl. The papers in the journal are reviewed.

#### **2.2. Figures**

Figures (in black and white or colour) should be of good quality and numbered with the sequence of their appearance in the text. They should be centered and have a caption of 10 pt size. High resolution files \*.JPG, \*.WMF, \*.CDR, \*.TIFF, \*.EPS, \*.BMP files should be used and inserted into the text as well as sent as separate files. 10 pt spacing should be left between the figure and the text.

#### **2.3. Tables**

Tables should be centered. Titles should be placed above the tables and written with font size of 10 pt (Times New Roman). The same applies to the text in the table (see example below).

**Table 1.** Title of the table.

No	table	table	table
1	table	table	table
2	table	table	table
3	table	table	table

#### **2.4. Equations**

Equations and formulas should be centered and numbered in brackets. 11 pt spacing should be left between the equation and the text above and below it.

### **3. Conclusions**

#### **References (arranged in the citing order):**

- [1] Nowak M.: *Modelowanie konstrukcyjne (Structural modelling)*. Postępy Technologiczne 10 (2000), pp. 30-34.
- [2] Zarylski R.: *Pomiary dynamiczne (Dynamic measurements)*. WNT, Warszawa 1971.  
(Font size 10 pt Times New Roman)

Maria Nowak

## **Tytuł w języku polskim**

### **1. Wprowadzenie**

### **2. Tekst artykułu**

Tekst w języku polskim ma odpowiadać swoim układem wersji angielskiej, może być skrócony. Nie powinien zawierać tabel, rysunków, wzorów, a jedynie odniesienie do tych, które znajdują się w wersji angielskiej. Objętość artykułu nie powinna przekraczać 8 stron czcionką 11 (Times New Roman). Bibliografię należy umieszczać w nawiasie kwadratowym [1] i numerować w kolejności alfabetycznej. Artykuły należy przesyłać na adres sae@tu.kielce.pl. Artykuły są recenzowane.

### **3. Wnioski**

## **THE REVIEW PROCESS**

The following requirements need to be met by the paper:

- the title should reflect the content of the paper
- the content should be within the thematic scope of the journal
- the paper should be properly and clearly divided into paragraphs
- original elements need to be part of the paper
- the research method should be properly selected
- adequate references need to be cited
- interpretation and conclusions should match the presented test results
- the paper should not contain parts indicating commercial use