NAUKA, BADANIA I DONIESIENIA NAUKOWE 2021

NAUKI TECHNICZNE I ŚCISŁE

Część I

ISBN 978-83-958175-6-4

Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe

2021

Nauki techniczne i ścisłe

Część I

Idea Knowledge Future

Świebodzice, 2021

Redakcja

dr inż. Tobiasz Wysoczański

dr inż. Katarzyna Dereń

Opracowanie materiałów

dr inż. Katarzyna Dereń

ISBN 978-83-958175-6-4

Wydawca: Idea Knowledge Future

Spis treści

Concept and design for the implementation of a digital tool to facilitate the daily functioning of dyslexics

Kaźmierowska Kamila [(1)], Walczyński Maciej [(1)] 6

Techniki wytwarzania cienkich warstw półprzewodzących w elektronice organicznej

Marciniak Lena [(1)], Pieczonka Adam [(2)], Rachwalski Michał [(2)] 17

Prognozowanie wartości zagrożonej VaR z wykorzystaniem modeli klasy GARCH

Michańków Jakub [(1)] 28

Zastosowanie wybranych narzędzi inżynierii jakości w produkcji taboru kolejowego

Konrad Piętka [(1)] 37

Nietypowe i eksperymentalne nawierzchnie kolejowe zabudowane na polskiej sieci kolejowej

Rochel Maciej [(1)] 49

Problems related to the transport of parcels between points on the standard-gauge and narrow-gauge railway networks

Sitko Paulina [(1)] 60

Kierunki wykorzystania odpadów przetwórstwa cebuli

Stocki Szymon [(1)], Sady Sylwia [(1)] 75

Zastosowanie pneumatycznych elementów automatyki w innowacyjnym stanowisku pomiarowym na potrzeby ochrony środowiska i klimatu-wybrane zagadnienia

Szykowska Kamila [(1)] 84

Numerical modelling of the heat transfer around ellipsoids in two different configurations

Szymanek Ewa [(1)] 94

Różnicowanie zespołów pod względem płci w czasopismach z zakresu badań nad szkolnictwem wyższym w środowisku RStudio

Szymula Łukasz [(1)] 104

Wytwarzanie jednowymiarowych nanostruktur Bi_2O_3 metodą elektroprzędzenia

Tański Tomasz [(1)], Smok Weronika [(1)], Matysiak Wiktor [(1)], Zaborowska Marta [(1)] 114

Ceramiczne nanowłókna wytwarzane metodą elektroprzędzenia w zastosowaniach fotokatalitycznych

Tański Tomasz [(1)], Zaborowska Marta [(1)], Matysiak Wiktor [(1)], Smok Weronika [(1)] 123

O skuteczności koleżeńskiej nauki w edukacji matematycznej

Targosz Oktawia [(1)] 132

Oczyszczanie ścieków z przemysłu mleczarskiego w aspekcie bezpieczeństwa mikrobiologicznego

Tuchołka-Sroka Anna [(1)] 146

Concept and design for the implementation of a digital tool to facilitate the daily functioning of dyslexics

Kaźmierowska Kamila [(1)], Walczyński Maciej [(1)]

[1] Katedra Akustyki i Multimediów i Przetwarzania Sygnałów, Politechnika Wrocławska
Kamila Kaźmierowska: kazmierowskakamila@gmail.com
Maciej Walczyński: maciej.walczynski@pwr.edu.pl

Summary
This paper presents the concept of building structure and implementation of the application to support the functioning of a person with dyslexia. In today's society - especially for young people of school age - dyslexia can cause many difficulties and unpleasant situations. Difficulties with reading aloud, speaking out in a group or obvious spelling mistakes in presentations at school or work can make it difficult for dyslexic people to live in society after an embarrassing event, unable to face their fears. In order to find a solution to this social problem in the era of increasing digitalisation of the 21st century, a solution was proposed in the form of a project of a computer application, with the possibility of developing its functionality, using the Python programming language. This paper further investigates the functional applicability of such a computer tool in a non-laboratory acoustic environment, with parameters as close as possible to the likely conditions of use.

Keywords: digital signal processing, education, algorithms

Koncepcja i projekt implementacji narzędzia cyfrowego ułatwiającego codzienne funkcjonowanie dyslektyka

Streszczenie
W artykule przedstawiono koncepcję budowy i wdrożenia aplikacji wspomagającej funkcjonowanie osoby z dysleksją. W dzisiejszym społeczeństwie - szczególnie w przypadku młodych ludzi w wieku szkolnym - dysleksja może powodować wiele trudności i nieprzyjemnych sytuacji. Trudności z czytaniem na głos, wypowiadaniem się w grupie lub oczywiste błędy ortograficzne w prezentacjach w szkole lub w pracy mogą utrudniać osobom z dysleksją życie w społeczeństwie. W celu znalezienia rozwiązania tego społecznego problemu w dobie rosnącej cyfryzacji XXI wieku, zaproponowano rozwiązanie w postaci projektu aplikacji komputerowej, z możliwością rozwijania jej funkcjonalności. Aplikacja została napisana z wykorzystaniem języka programowania Python. W artykule tym zbadano możliwości funkcjonalnego zastosowania takiego narzędzia komputerowego w nielaboratoryjnym środowisku akustycznym, o parametrach jak najbardziej zbliżonych do prawdopodobnych warunków użytkowania.

Słowa kluczowe: cyfrowe przetwarzanie sygnałów akustycznych, edukacja, algorytmika

1. Introduction

People with dyslexia function at every level and in every place in society. For example the lady at the newsagent's, the bus driver, the teacher or the chemist in the lab. At first sight it may not be apparent that they struggle with the difficulties of everyday life. That being late for a meeting is not due to forgetfulness or not being involved enough in a particular issue. Difficulty choosing words when presenting the team's progress over the last quarter in a meeting with a manager is not driven by stress alone. Frequently confusing the date, day,

or even incorrectly distinguishing between right and left directions is a kind of "absent-mindedness". These examples are the everyday life of a dyslexic. It is a social problem.

Dyslexia does not only manifest itself in adulthood or only in school children have problems with it. It affects a certain portion of society regardless of age. It can cause difficulties in interacting with other people. Dyslexics are thus exposed, in an unfavorable environment, to ridicule. Another teacher's remark about being late and the subsequent laughter from classmates. The feeling that no one can count on this person because they can't concentrate and write a correct email to their boss. Such situations can lead to withdrawal from social life, the appearance of anxiety and even depression.

Man as a herd animal needs the acceptance of society. This paper presents a concept and design of an implementation of a digital tool that could facilitate the daily life of a dyslexic. It has been prepared with the help of Python programming language.

In addition, the possibility of using this digital tool in acoustic non-laboratory conditions, as close as possible to the target places of the actual use of the program, was tested.

2. Dyslexia

The term 'dyslexia' comes from the Greek 'dys', meaning lack of something, inability, difficulty, and 'lexis', referring to reading, speech, words in general. What is dyslexia? It is a set of all kinds of difficulties connected with writing, reading and even mathematical thinking. According to the definition of the Polish Association of Dyslexia "[…] are specific difficulties in reading and writing in children with normal mental development. They are caused by disorders of some cognitive and motor functions They are caused by disorders of some cognitive and motor functions and their integration, conditioned by abnormal functioning of the nervous system". It is worth noting that dyslexia itself, contrary to some opinions or rumours, is a disease entity included in the List of Disease Entities according to the international classification IDC-10 treated in specialist clinics (Annex No. 8 to the Order of the President of the Fund No. 14/2007 of 27 March 2007) [1, 2]. Although it is on this list, it is not possible to cure it, but only to alleviate the symptoms. Several factors are needed for this, among others: therapy with qualified staff, e.g. speech therapist, individual work at home (often with parents or legal guardians). The fact that dyslexia is included in this list is medically justified, namely the reason for the mentioned speech and writing difficulties may be the alterations in chromosome 6, concerning the DCDC2 gene [3, 4]. It is therefore genetically determined. Other reasons for the appearance of dyslexia may be e.g. pregnancy pathology, abnormal delivery. Neglecting or diagnosing reading and writing difficulties too late can lead to a worsening of these disorders. of these disorders.

The first mentions of writing and reading difficulties appear in the first century AD, in the writings of Valeidus Maximus and Pilnius. They treat of an Athenian, an educated man, who lost his "memory of letters". This was most probably caused by a head injury [5].

Further mentions of dyslexia come from much closer times. It is not until in the 19th century, there are passages about this dysfunction. An English ophthalmologist, W. Pringle Morgan, described a case of developmental dyslexia in a fourteen-year-old boy. He included this description in the British Medical Journal published on 7 November 1896. The ophthalmologist wrote about a highly intelligent teenager who, while having no problems with mathematics, was unable to learn letters and reading. Some specific defect of vision was suspected in this boy, which was ultimately not demonstrated. W. Prignle Morgan did not confirm problems with the sense of vision, but he observed some specific disorder which he called "congenital word blindness".

This means that authors in previous centuries used terms such as: "word blindness", "congenital dyslexia", "developmental dyslexia". Interest in the phenomenon of reading and writing difficulties increased in the 20th century. More research appeared and scientists and scholars made further attempts to define dyslexia.

The first of these is the 1968 Dallas definition, adopted by the World Federation of Neurology, which reads: 'a disorder manifesting itself as a difficulty in learning to read, even though the child is taught according to accepted principles and methods of instruction, is of normal mental development and is provided with appropriate socio-cultural conditions. It is conditioned by disturbances of basic cognitive abilities, which are often of constitutional origin". This definition of dyslexia was, until recently, the one most often quoted. The World Federation of Neurology has also given a second definition, which is much broader, especially in terms of learning disorders, than the previous one: "Dyslexia, a disorder occurring in children who, despite typical school experiences, have failures in the mastery of language skills in reading, writing activities and correct spelling, regardless of their intellectual ability".

Another definition dates from 1989, when the British Dyslexia Society gave it the following: "a specific learning difficulty that is constitutionally conditioned in one or more areas of reading, writing and correct spelling in written speech, which may be accompanied by difficulties in multi-tasking. In particular, it is associated with a mastery of written speech (the alphabet, the writing of numbers and notes), although oral speech is often affected to some extent".

In 1994, the current definition of dyslexia was given by the Orton Dyslexia Society (USA). Its content is as follows: "Dyslexia is one of many different types of learning

difficulties. It is a specific language disorder of constitutional origin. It is characterised by difficulties in decoding single words, which most often reflects insufficient phonological processing skills. The difficulties in decoding single words are usually disproportionate to age and other cognitive abilities and school skills; these difficulties are not a factor in general developmental or sensory disorders. Dyslexia manifests itself in a variety of difficulties with different forms of language communication, often in addition to difficulties in mastering writing activities and correct spelling".

In Poland, the Polish Dyslexia Association was founded in 1990 on the basis of a 1989 law. The Association maintains a website which provides answers to basic questions about dyslexia [6]. It runs various social activities, e.g. the European Dyslexia Awareness Week, conferences, courses and trainings. On the website of the Polish Dyslexia Association one can find exercises to do at home with the child, advice for educators and teachers. Moreover, the Polish Dyslexia Association is a member of the European Dyslexia Association [7].

Based on these definitions given above and the general history of the phenomenon of dyslexia, it can be divided into different types. A popular division is as follows:

a) dyslexia,

b) dysgraphia,

c) dysorthography,

which is recognised by the Polish Dyslexic Association [8].

3. Speech signal

Speech is a natural way for people to communicate with each other. The production of understandable groupings of sounds by means of the vocal tract, provided by the nature of a healthy person, is simple, easy and effortless for him/her. When analysing speech, a person does not focus on the complexity of the phenomenon that is the speech signal [9, 10]. This happens outside of his consciousness, with the help of a large part of the brain engaged in processing the vast amount of information flowing from speech. Hearing someone's voice, a person can not only understand the semantic value - meaning - of the utterance heard, but also determine the emotional state in which the speaker is, whether he or she is happy, sad, thoughtful or puzzled and more, as well as determine the personal characteristics that make it possible to identify the speaker. Sometimes a listener with a trained ear is still able to extract much more information from the speech heard, such as country of origin, education, occupation, health or social status [7]. The attempt to transfer speech to technology gave rise to the term speech signal. Modern apparatus is not able to achieve as perfect results as the human brain

in analysing speech. Dynamic range, speed of analysis, ear sensitivity, frequency range, ability to acclimatise to changing conditions. In all these, man has an advantage over machine [11].

When treating a speech signal as a time waveform it is very easy to see the complexity of this signal. The graph of a speech signal is characterised by a complex waveform which is not easy to analyse at first sight. This complexity and intricacy is due to various factors, among them the source of the signal, which can be the noise of a column of air flowing through the constrictions of the human speech organ or vibrated ligaments of the human vocal tract. Another factor is the dynamic properties of the of the vocal tract. They influence the structure of the signal. Also the articulation of the speaker influences the complexity of the time course of the speech signal [12, 13, 14, 15].

Describing a speech signal in the frequency domain is the most popular form of describing this signal. At the same time, it is the most useful and routinely used description for analysis. This is due to the natural way in which humans produce and analyse speech signals. During speech, in the process of articulation, the amplitude-frequency envelope of the speech signal is mainly formed. In the process of perception, by means of structures in the inner ear, the following of the individual frequency components. Only then does the human brain analyse the previously perceived components extracted from the speech signal. This means that humans naturally form and then analyse mainly the spectrum of the signal [14,15]. The most useful tool for analysing the signal spectrum is the Fourier transform. Because of the multitude of computations and significant automation of processes, in order to perform fast analysis, the traditional Fourier transform was transformed to obtain the Discrete Fourier Transform (DFT). Its computational complexity is $O(n^2)$ operations. In this case the number of operations should be a power of two in order to optimally use the capabilities of this transform. However, there is a faster and more efficient method of computing the Fourier transform, the Fast Fourier Transform (FFT). Its computational complexity is $O(n \log_2 n)$ operations [13]. This has greatly improved the computation [16, 17].

4. Experimental tests of ASR libraries

Choosing the right library was not obvious. After reviewing the available options and analysing the capabilities of various libraries, including pyspellchecker, pyenchant, langdetect, pyaudio and speechrecognition, the speechrecognition library was chosen. However, for it to work, another one was needed: pyaudio. They were looking for a library whose functionality would allow the detection of a word in English, by means of a speech signal on the input, so that the output would show the searched word in text format, or an error informing about the impossibility of the detection with a request to repeat the searched word.

The desired functionality is provided by the speechrecognition library and this is the reason why it was chosen.

Having identified which library would theoretically be best suited, it was decided to run tests to ensure it was suitable. To do this, recordings were made of two lists of words. The first list contained words likely to cause pronunciation problems, sounding similar to others, with completely different semantic meanings. The second list contained simple words with different numbers of syllables: 1, 2 and 3.

Word list No 1:

a) Cat
b) Car
c) Three
d) Tree
e) Comfortable
f) Redemption

Word list No 2:

a) Book
b) Red
c) Yellow
d) Hello
e) Animal
f) Eleven

Volunteers who wished to lend their voice to the library tests were shown the following instructions. Once they had read it, the recording facilitator made sure they had understood it, and showed them how to use the Voice Recorder application already on the laptop used to make the recordings. Only when the instructions were fully understood was the recording started. It took one person about five minutes to read and record both lists. For the tests, 10 women and 10 men of similar age - students of the Wroclaw University of Technology.

The recordings took place in Wroclaw University of Technology building C-5, in rooms numbered 1, 3 and 508. The choice of rooms was not accidental. Namely, when preparing the recordings, attention was paid to make them as close as possible to the conditions that will prevail in the actual use of the application. Therefore, the acoustics of the rooms was not ideal, and neither was the equipment used to make the recordings.

A program was then written whose functionality allowed a .wav file to be loaded directly into the speechrecognition library input.

5. Test results

Examples of the analysis of recordings by the speechrecognition library, which uses the Google Cloud -Google Speech Recognition API [15], are shown below in Figures 1 and 2. The analysis of the recordings was performed in the Command Prompt of the Windows operating system.

Fig. 1. Example of analysis of recordings of a selected speechrecognition library for first woman

Fig. 2. Example of analysis of recordings of a selected speechrecognition library for first man

As can be seen some words were misdetected, for example for man number 1 the word "cat" was read as "channel 10" and the subsequent repetition was not understood at all by the library. Another example is the word 'book'. For both woman number 1 and man number 1 this word was read as a similar sounding, but with a different meaning, "beech".

The results obtained were then processed. The detection of individuals individually, by gender and as a whole was checked quantitatively and as a percentage. Tables 1, 2 and 3 show the results.

Table 1. Example of results for a woman - woman number 1

		Detected word			Detection		
Person	word	repetition no. 1	repetition no. 2	repetition no. 3	repetition no. 1	repetition no. 2	repetition no. 3
K1	cat	pat	pat	-	incorrect	incorrect	none
	car	car	car	car	correct	correct	correct
	three	tree	tree	tree	incorrect	incorrect	incorrect
	tree	tree	tree	tree	correct	correct	correct
	comfortable	comfortable	comfortable	comfortable	correct	correct	correct
	redepmtion	redemption	redemption	redemption	correct	correct	correct
	book	buk	buk	buk	incorrect	incorrect	incorrect
	red	red	red	red	correct	correct	correct
	yellow	yellow	yellow	yellow	correct	correct	correct
	hello	hello	hello	hello	correct	correct	correct
	animal	animal	animal	animal	correct	correct	correct
	eleven	11	11	-	correct	correct	none

Table 2. Example of results for a woman - man number 1

		Detected word			Detection		
Person	word	repetition no. 1	repetition no. 2	repetition no. 3	repetition no. 1	repetition no. 2	repetition no. 3
M1	cat	channel 10	-	-	incorrect	none	none
	car	-	-	-	none	none	none
	three	tree	tree	tree	incorrect	incorrect	incorrect
	tree	tree	tree	tree	correct	correct	correct
	comfortable	comfortable	comfortable	comfortable	correct	correct	correct
	redepmtion	redemption	redemption	redemption	correct	correct	correct
	book	buk	buk	buk	incorrect	incorrect	incorrect
	red	bread	bread	-	incorrect	incorrect	none
	yellow	yo	yo	yo	incorrect	incorrect	incorrect
	hello	hello	hello	hello	correct	correct	correct
	animal	animal	animal	animal	correct	correct	correct
	eleven	11	11	11	correct	correct	correct

The results were then processed. The detection of individuals individually, by gender and as a whole was checked quantitatively and as a percentage. Table no 3 show the results.

For the words in the first list, the highest percentage of correct detection, 75.00%, was achieved by woman number 9 and man number 7. In the first case, incorrect detection occurred in 8 out of 36 repetitions and once the library did not recognise the word from the recording, in the second case incorrect detection occurred in 9 out of 36 repetitions, but with no result and no detection. The percentage highest rate of incorrect detection, 58.33%, occurred in female number 7. At the same time, she was one of the two individuals who achieved the percentage lowest rate of correct detection.

Table 3. Results of detection rates for words from both lists for individuals of both sexes

	detection of words from list 1						detection of words from list 2					
person	correct	%	incorrect	%	none	%	poprawna	%	niepoprawna	%	brak	%
K1	12	66,67	5	27,78	1	5,56	14	77,78	3	16,67	1	5,56
K2	11	61,11	3	16,67	4	22,22	13	72,22	1	5,56	4	22,22
K3	9	50,00	5	27,78	4	22,22	12	66,67	2	11,11	4	22,22
K4	12	66,67	5	27,78	1	5,56	15	83,33	3	16,67	0	0,00
K5	12	66,67	3	16,67	3	16,67	13	72,22	3	16,67	2	11,11
K6	10	55,56	3	16,67	5	27,78	12	66,67	6	33,33	0	0,00
K7	12	66,67	6	33,33	0	0,00	9	50,00	9	50,00	0	0,00
K8	9	50,00	9	50,00	0	0,00	7	38,89	3	16,67	8	44,44
K9	15	83,33	2	11,11	1	5,56	12	66,67	6	33,33	0	0,00
K10	7	38,89	7	38,89	4	22,22	8	44,44	5	27,78	5	27,78
M1	9	50,00	4	22,22	5	27,78	9	50,00	8	44,44	1	5,56
M2	3	16,67	7	38,89	8	44,44	12	66,67	6	33,33	0	0,00
M3	6	33,33	9	50,00	3	16,67	14	77,78	4	22,22	0	0,00
M4	8	44,44	8	44,44	2	11,11	14	77,78	0	0,00	4	22,22
M5	10	55,56	3	16,67	5	27,78	14	77,78	1	5,56	3	16,67
M6	9	50,00	9	50,00	0	0,00	14	77,78	3	16,67	1	5,56
M7	12	66,67	6	33,33	0	0,00	15	83,33	3	16,67	0	0,00
M8	11	61,11	2	11,11	5	27,78	6	33,33	7	38,89	5	27,78
M9	9	50,00	6	33,33	3	16,67	11	61,11	6	33,33	1	5,56
M10	8	44,44	6	33,33	4	22,22	12	66,67	0	0,00	6	33,33

For words from the second list, the highest degree of correct detection appeared in man number 7 and woman number 4 and was 15 out of 18 correctly recognized words, or 83.33%. The result of 14 out of 18 correctly recognized words, or 77.78%, occurred in 5 people: female no 1 and male numbers 3, 4, 5, 6. The lowest degree of correct detection occurred in male number 8, 33.33%.

6. Summary and conclusions

The paper presents a project of a computer application designed to support the functioning of people suffering from dyslexia. Moreover, the possibility of using this type of application on a group of 20 students of the Wrocław University of Technology was tested. A visualisation of the application interface prototype using Adobe XD software is also presented. The aim of the study, which was to create a project of a computer application supporting the functioning of a person with dyslexia, has been achieved. Tests have shown that it is reasonable to make a production implementation of the application. Also, the use of additional modules The tests have also shown that it is reasonable to implement the application in production. functional side of the implemented application.

7. Bibliography

[1] International Statistical Classification of Diseases and Related Health Problems, ICD-10, Volume I, 2009, Rewizja dziesiąta. (stan z dnia 6.11.2019 r.)

[2] Zarządzenie Prezesa NFZ Nr 14/2007, (stan z dnia 17.10.2019 r.) http://www.nfz.gov.pl/zarzadzenia-prezesa/zarzadzenia-prezesa-nfz/zarzadzenie-nr-142007,2519.html

[3] Grigorenko E.L., Developmental dyslexia: an update on genes, brains, and environments., J. Child Psychol. Psychiatry. 2001;42(1):91–125. doi: 10.1111/1469-7610.00704.

[4] Waye, Mary M Y et al., Study of Genetic Association With DCDC2 and Developmental Dyslexia in Hong Kong Chinese Children. Clinical practice and epidemiology in mental health: CP & EMH vol. 13 104-114. 21 Aug. 2017, doi:10.2174/1745017901713010104

[5] Bentkowski P., Dysleksja - charakterystyka zjawiska, Instytut Psychologii Zdrowia Polskiego Towarzystwa Psychologicznego, (stan z dnia 17.10.2019 r.)

[6] Dobrowolska P., Zadania szkoły wobec dziecka o specjalnych potrzebach edukacyjnych, na przykładzie szkoły podstawowej nr 10 w Legnicy, Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa im. Witelona w Legnicy, Wydział Nauk Społecznych i Humanistycznych, Kierunek Pedagogika, Specjalność Edukacja wczesnoszkolna i wychowanie przedszkolne, 2018

[7] Kowaluk-Romanek M.,Dysleksja. Czy taki diabeł straszny jak go malują?, Lubelski Rocznik Pedagogiczny T. XXXV, z. 3 - 2016

[8] Polskie Towarzystwo Dysleksji,
https://www.ptd.edu.pl/cotojest.html

[9] Tadeusiewicz R., Sygnał Mowy, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1988

[10] Tadeusiewicz R., Sygnał mowy i jego przetwarzanie oraz rozpoznawanie, Wiadomości Telekomunikacyjne nr 9, 1986, pp. 6 – 9

[11] Basztura Cz., Jak rozmawiać z komputerem, Wydawnictwo Prac Naukowych „Format", Wrocław 1992

[12] Brachmański S., Wybrane zagadnienia oceny jakości transmisji sygnału mowy, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2015

[13] Kasprzak W., Rozpoznawanie obrazów i sygnałów mowy, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2009

[14] Zieliński T., Cyfrowe przetwarzanie sygnałów, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności. Warszawa 2005

[15] Stenman M., Automatic speech recognition An evaluation of Google Speech, (stan z dnia 5.12.2019)

[16] Dobrucki A., Walczyńki M., Bożejko W., *Family of Parallel **LMS**-based Adaptive Algorithms of Echo Cancellation**,*** Computational Methods in Science and Technology 21(4) (2015), 191-200.

[17] Bożejko W., Dobrucki A., Walczyński M., *LMS algorithms parallelization in GPGPU environment*, Elektronika, 2011, R. 52, nr 5, 49-53.

Techniki wytwarzania cienkich warstw półprzewodzących w elektronice organicznej

Marciniak Lena [(1)], Pieczonka Adam [(2)], Rachwalski Michał [(2)]

[1] Szkoła Doktorska BioMedChem Uniwersytetu Łódzkiego i Instytutów Polskiej Akademii Nauk w Łodzi
[2] Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej, Łódź
Lena Marciniak: lena.marciniak@edu.uni.lodz.pl

Streszczenie
Obecny trend zastosowania związków organicznych w elektronice pokazuje nowatorskie rozwiązania w kontekście lepszej jakości i wydajności nowych urządzeń elektronicznych. Celem opracowania tego artykułu jest przybliżenie tematu wykorzystania motywów organicznych w innowacyjnych technologiach oraz przedstawienie podstawowych technik pozwalających otrzymać cienkie warstwy ciała stałego z możliwością zastosowania ich w elektronice organicznej. Materiał organiczny o optymalnych właściwościach musi zostać naniesiony na podłoże za pomocą odpowiedniej dla niego metody. W artykule scharakteryzowano grupę związków organicznych wykorzystywanych jako materiały półprzewodnikowe poparte najnowszą literaturą. W pracy przedstawiono przegląd technik nanoszenia cienkich warstw na podłoża, które są powszechnie stosowane, między innymi przy produkcji organicznych diod elektroluminescencyjnych budujących urządzenia elektroniczne, takie jak smartfony, telewizory, czy tablety.

Słowa kluczowe: diody OLED, cienkie warstwy, fluorescencja

Techniques for the production of thin semi-conductive films in organic electronics

Summary
The current trend in using organic compounds for electronic applications shows innovative and more beneficial solutions in the context of better quality and efficiency of new electronic devices. The aim of this article is to present the topic of the use of organic motifs in innovative technologies and to present the basic techniques for obtaining thin layers of a solid with the possibility of using them in organic electronics. Organic material with optimal properties must be applied to the substrate using an appropriate method. The article describes a group of organic compounds used as semiconducting materials supported by the latest literature. The paper presents an overview of the techniques of forming thin layers, which are commonly used in the production of organic light-emitting diodes that build electronic devices such as smartphones, TV sets and tablets.

Keywords: diodes OLEDs, thin layers, fluorescence

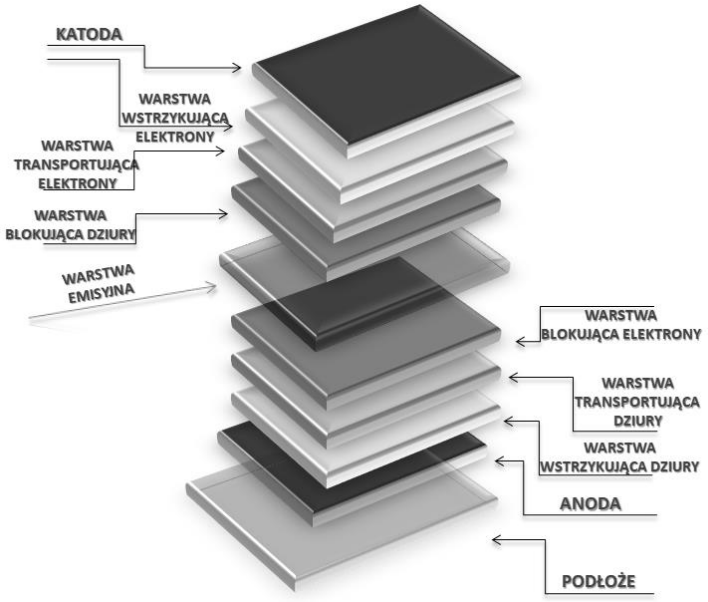
1. Wstęp

Nowoczesna technologia, którą jest elektronika organiczna, bazuje na materiałach półprzewodnikowych zbudowanych z cząsteczek organicznych. Organiczne półprzewodniki są materiałami, które w łatwy sposób nanosi się na odpowiednie podłoża, tworząc aktywne, półprzewodzące warstwy. Istnieje wiele technik tworzenia cienkich warstw, które w zależności od potrzeby pozwalają uzyskać wysokosprawne urządzenia elektroniczne. W artykule opisano najważniejsze techniki tworzenia warstw z odniesieniem do najnowszej literatury. Ideą pracy było także przybliżenie budowy i działania urządzeń elektroniki organicznej, na przykładzie organicznej diody elektroluminescencyjnej.

2. Organiczne diody elektroluminescencyjne

Organiczna dioda elektroluminescencyjna OLED (ang. *Organic Light Emitting Diode*) to urządzenie zbudowane z materiałów półprzewodnikowych, naniesionych w postaci cienkich filmów. Sercem urządzenia jest warstwa emisyjna zbudowana z odpowiedniego materiału organicznego. Wyjątkową cechą kojarzoną z tymi urządzeniami jest ich stosunkowo mała grubość, ponieważ wszystkie warstwy tworzące diodę osiągają grubość do 500 nm. Emisja światła OLEDów opiera się na zjawisku elektroluminescencji, poznanym już w ubiegłym wieku (Barbanose, 1955). Organiczne diody elektroluminescencyjne znalazły zastosowanie przy produkcji, m.in. elastycznych wyświetlaczy, wyświetlaczy smartfonów, laptopów, tabletów i wielu innych urządzeń.

Kluczową kwestią budowy organicznych diod elektroluminescencyjnych jest dobranie odpowiednich materiałów, aby w efekcie urządzenie mogło sprawnie funkcjonować. Dioda OLED swoją budową przypomina „kanapkę" zbudowaną z wielu cienkich warstw. Pierwszą warstwę stanowi anoda, która musi dobrze przepuszczać emitowane światło. Często wykorzystywanym materiałem w tym przypadku jest tlenek indowo-cynowy (ITO, ang. Indium Tin Oxide).



Rys. 1. Budowa przykładowej organicznej diody elektroluminescencyjnej

Wewnętrzne warstwy diody stanowią organiczne półprzewodniki oraz warstwa emisyjna, będąca sercem urządzenia. To w tej części diody następuje emisja światła pod wpływem zachodzących przejść elektronowych i tworzenia się ekscytonów. „Kanapkę" OLEDową zamyka katoda, którą najczęściej tworzą metale, takie jak wapń bądź glin. Wymienione

elementy obrazują podstawową diodę, jednak jej budowę można rozszerzyć o dodatkowe warstwy pełniące konkretne funkcje elektronowe (Rys. 1).

Dodatkowe elementy to warstwy transportujące, wstrzykujące oraz blokujące elektrony i dziury. Poprawiają one wydajność pracującej diody OLED. Dzięki sprawnej pracy każdej z warstw możliwe jest przetworzenie energii elektrycznej w światło.

3. Organiczne materiały jako cienkie warstwy tworzące diodę OLED

Obecnie opracowywane urządzenia elektroniczne bazują na organicznych materiałach małocząsteczkowych bądź polimerowych. Stały się one ważną alternatywą dla technologii, która opiera się na związkach nieorganicznych. Do budowy nowoczesnych OLEDów niezbędne jest wykorzystanie materiałów posiadających zdolność do półprzewodzenia prądu oraz wytwarzania jednolitych, fluorescencyjnych, cienkich warstw. Podstawowym elementem wykorzystania konkretnych związków organicznych jako materiały przewodzące jest ich budowa strukturalna. Półprzewodniki organiczne muszą posiadać układ wiązań sprzężonych. Taki układ umożliwia emisję światła oraz odpowiedni transport nośników ładunku.

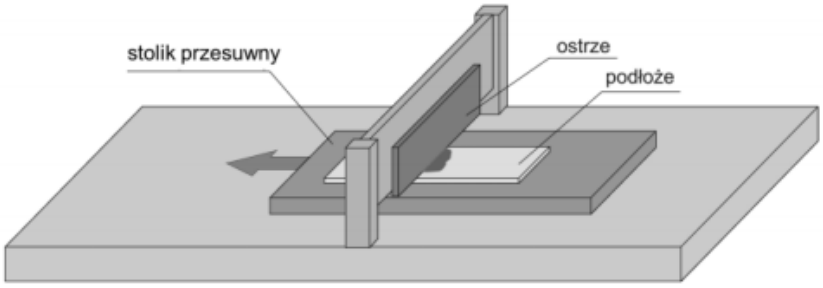
Wyróżnić można dwa typy związków organicznych wykorzystywanych obecnie w urządzeniach optoelektronicznych. Pierwsze to małocząsteczkowe związki organiczne, których masa cząsteczkowa jest niewielka (SMOLED, ang. *Small Molecule Organic Light Emitting Diodes*). Wśród nich ciekawą grupę stanowią układy zawierające motywy, takie jak na przykład fluorenowy, karbazylowy, czy antracenowy (Kim i in., 2005). Tego typu związki i ich odpowiednio modyfikowane pochodne wykorzystywane są pod kątem aplikacyjnego zastosowania w tranzystorach polowych (OFETs, ang. *Organic Field Effect Transistors*) (Thiem i in., 2006; Chang i in., 2013), organicznych materiałach fotowoltaicznych (OPVs, ang. *Organic Photovoltaic*), (Liao i in., 2017; Huang i in., 2015), czy w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED, Hu i in., 2018; Kim i in., 2017). Małocząsteczkowe związki wykorzystując swoje właściwości fluorescencyjne, znalazły także zastosowanie jako chemosensory (Zheng i in., 2007; Helal i in., 2013). Drugą grupą związków są wielkocząsteczkowe polimery wykorzystywane w przemyśle na dużą skalę, głównie ze względu na swoje nieprzeciętne właściwości w kontekście tworzenia amorficznych warstw. Posiadają predyspozycje do łatwej modyfikacji właściwości fizykochemicznych poprzez niewielkie zmiany w strukturze na drodze syntezy. Znajdują one zastosowanie w wielu urządzeniach elektroniki organicznej, m.in. w urządzeniach fotowoltaicznych czy organicznych diodach elektroluminescencyjnych (POLED, ang. *Polymer Organic Light Emitting Diodes*) (Murad i in., 2020; Ho i in., 2020).

4. Techniki wytwarzania cienkich warstw

Uzyskanie dobrej jakości warstwy jest bardzo istotne, dla sprawnego działania urządzenia. Składa się na to wiele czynników. Podstawowym elementem jest dobranie optymalnej metody wytwarzania warstw. Wybór odpowiedniej techniki jest uzależniony od właściwości danego materiału, takich jak lotność, lepkość czy rozpuszczalność. Techniki tworzenia warstw możemy podzielić na roztworowe, gdzie przygotowana próbka nanoszonej substancji organicznej musi być rozpuszczona w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku oraz próżniowe- w tej metodzie związki chemiczne używane są w postaci ciała stałego. Produkcja za pomocą technik próżniowych niesie jednak za sobą zdecydowanie większe nakłady finansowe. Obecny rozwój elektroniki organicznej dąży do zoptymalizowania kosztów produkcji przy zachowaniu wysokiej jakości warstw. Znalezienie organicznych motywów posiadających odpowiednie właściwości, takie jak dobra samoorganizacja cząsteczek w warstwie oraz wysoka rozpuszczalność, umożliwia zastosowanie technik roztworowych, które są znacznie tańszą alternatywą.

- Metody rozpuszczalnikowe

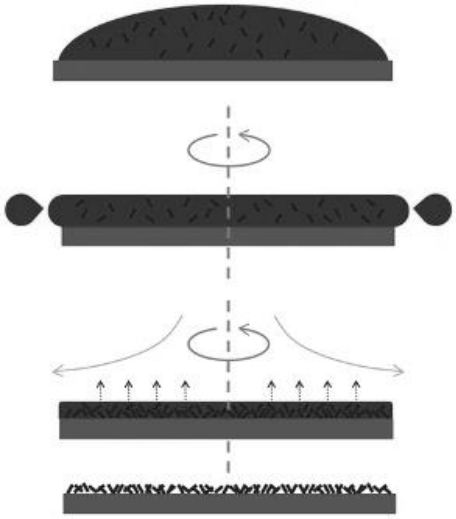
Istnieje cała gama metod rozpuszczalnikowych wykorzystujących właściwości fizykochemiczne materiałów związane z procesami rozpuszczania. Pierwszą z metod roztworowych jest technika „doctor-blade". W metodzie tej można kontrolować grubość warstw za sprawą zmiany dystansu między listwą zgarniającą a podłożem. Polega ona na naniesieniu pewnej objętości cieczy na podłoże, a następnie na odpowiedniej wysokości ciecz jest zgarniana poprzez przesunięcie listwy ze stałą prędkością (Rys. 2). Metoda „doctor-blade" jest uważana za jedną z bardziej wydajnych i kompatybilnych technik tworzenia warstw z punktu widzenia przemysłowego. Jest ona często stosowana przy produkcji organicznych ogniw słonecznych ze względu na to, iż jest bardziej skalowaną metodą w porównaniu do konkurencyjnej techniki spin-coating (Ji i in., 2019).



Rys. 2. Przykładowe narzędzie do tworzenia warstw metodą „doctor-blade" (Chen i in., 2013)

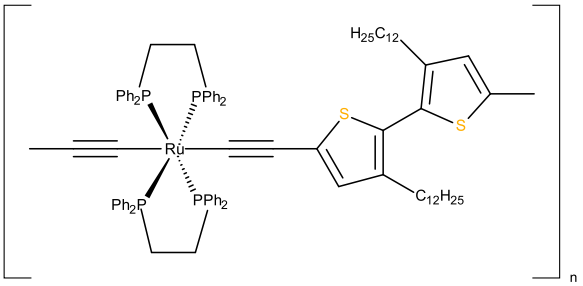
Jedną z najczęściej wykorzystywanych oraz najskuteczniejszych metod rozpuszczalnikowych jest metoda „spin-coating". Metoda ta wykorzystuje ruch wirowy w celu równomiernego

rozprowadzenia materiału na podłożu. Polega ona na nanoszeniu niewielkiej ilości cieczy na wirujące podłoże umieszczone w urządzeniu, zwanym „spin-coater", pozwalającym optymalizować procesy tworzenia się warstw. Podczas wirowania rozpuszczonego materiału z dużą prędkością, działają siła dośrodkowa oraz napięcie powierzchniowe, tworząc równomierną powłokę na podłożu. Kluczowym elementem w tej metodzie jest przygotowanie próbki o odpowiednim stężeniu. Warunkiem koniecznym jest bardzo dobra rozpuszczalność materiału w rozpuszczalnikach organicznych. Wybór rozpuszczalnika także jest istotny, gdyż szybkość jego odparowania kontroluje proces tworzenia warstwy. Bardziej korzystne jest, by rozpuszczalnik był wysokowrzący, aby cząsteczki podczas odparowywania rozpuszczalnika miały czas na dobrą organizację w warstwie (Rys. 3).



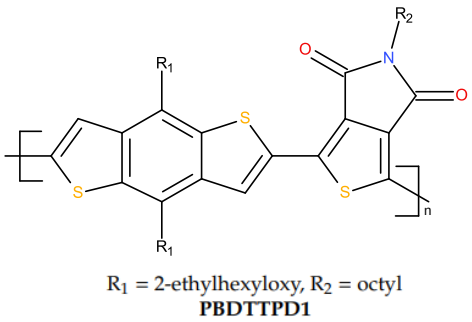
Rys. 3. Proces tworzenia się cienkiej warstwy metodą „spin-coating" (www.ossila.com/pages/spin-coating#spin-coating-general-theory)

Technika spin-coating wykorzystywana jest na dużą skale do nanoszenia materiałów zarówno na małych jak i większych podłożach. Znalazła zastosowanie do powlekania między innymi przy produkcji izolatorów, nanomateriałów, półprzewodników organicznych oraz wielu innych urządzeń elektroniki, takich jak diody OLED (Kumar i in., 2020). Jednym z przykładowych polimerów nanoszonych na powierzchnie za pomocą metody spin-coating jest P[Ru(dppe)2-DDBT] przedstawiony na Rys. 4). Posiada on znakomite właściwości, pozwalające na wytworzenie jednolitych warstw oraz zastosowanie ich w różnych urządzeniach elektroniki organicznej. Dzięki technice powlekania uzyskano warstwy charakteryzujące się niską chropowatością oraz znakomitym półprzewodnictwem.



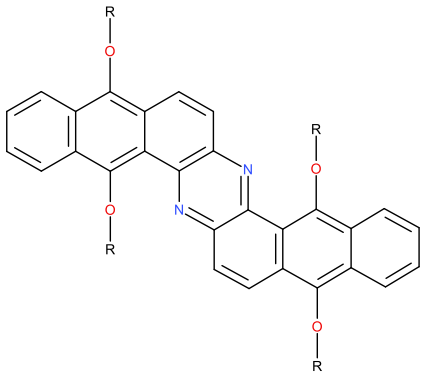
Rys. 4. Polimer P[Ru(dppe)2-DDBT] stosowany w warstwach aktywnych (Ho i in., 2020)

Pozyskiwanie energii ze światła dziennego za pomocą technologii fotowoltaicznych obecnie uważane jest za jedno z najlepszych rozwiązań, by móc sprostać globalnemu zapotrzebowaniu na energię. Kolejny przykład przedstawiony w literaturze z wykorzystaniem techniki wirowania dotyczy właśnie polimerowych ogniw słonecznych (Rys. 5).



Rys. 5. Przykładowy polimer PBDTTPD1 stosowany przy produkcji ogniw słonecznych (Murad i in., 2020)

Oprócz materiałów polimerowych, także wiele związków małocząsteczkowych wykorzystuje techniki powlekania wirowego. Przykładem mogą być pochodne barwników, wykorzystywane do budowy diody OLED, jako jeden z materiałów budujących warstwę emisyjną (Kotwica i in., 2015) (Rys 6).

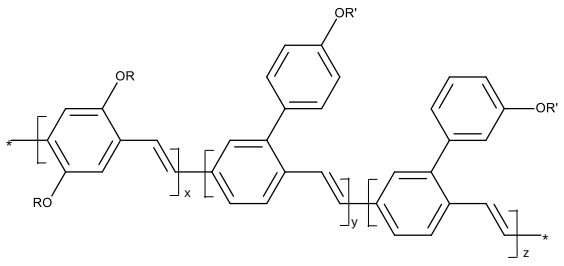


Rys. 6. Struktura małocząsteczkowa wykorzystywana przy produkcji diod OLED

Kolejna z technik tworzenia cienkich filmów to technika „dip-coating'. Polega ona na zanurzeniu podłoża w rozpuszczonym materiale organicznym, a następnie wyciągnięciu go z odpowiednią stałą prędkością. Wyciągnięte podłoże po adsorpcji materiału organicznego na

powierzchni następnie ocieka, a rozpuszczalnik odparowuje. Na grubość warstwy otrzymanej tą metodą mogą wpływać lepkość, szybkość oraz kąt wyciągania z roztworu. Technika ta stosowana jest najczęściej w technologii zol-żel. Technikę „dip-coating" wykorzystywano także podczas tworzenia warstw transportujących elektrony w polimerowych ogniwach słonecznych (Shirvani i in., 2021).

Najbardziej profesjonalną i innowacyjną techniką spośród metod roztworowych jest drukowanie. Jako jeden z popularniejszych przykładów można wymienić druk atramentowy „ink-jet printing", w którym wykorzystuje się drukarki strumieniowe. Dzięki specjalnej, precyzyjnej głowicy możliwy jest nadruk odpowiednio przygotowanego materiału na powierzchnię. Przygotowanie próbki zwanej atramentem jest bardzo istotnym elementem w tym procesie. Atrament musi być klarowny i posiadać wymagane właściwości dla danej drukarki, aby uzyskać nadruk odpowiedniej jakości. Drukarka natryskowa działa we współpracy ze specjalnym oprogramowaniem, które umożliwia zaprojektowanie nadruku na podstawie wprowadzonych parametrów (Lin i in., 2021). Technika ta wykorzystywana jest w elektronice organicznej, między innymi do nadruku warstw aktywnych przy produkcji wielkoformatowych wyświetlaczy wykonanych w technologii OLED. Jednych z przykładów wykorzystania techniki druku atramentowego są wysokowydajne wielkopowierzchniowe diody OLED z zaprojektowanymi wzorami (Amruth C i in., 2019). Ta sama grupa zajęła się również tworzeniem cienkich warstw z wykorzystaniem drukarki strumieniowej znanego materiału polimerowego zwanego „Super Yellow" (Amruth C i in., 2019) (Rys. 7).



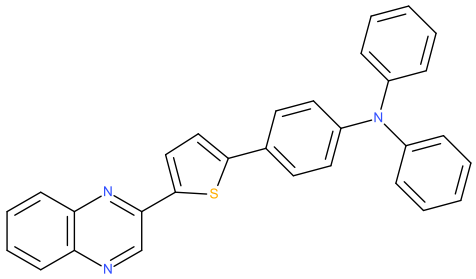
Rys. 7. Ogólna struktura kopolimeru Super Yellow

Wśród technik drukowania wyróżniamy również inne tj. „screen printing" (sitodruk), czy „pad printing". W związku z tym, iż każda z metod narzuca pewne ograniczenia, są one odpowiednio dobierane w zależności od, np. kształtu powierzchni, wielkości i rodzaju podłoża oraz wielu innych czynników. Inną techniką opartą na druku jest technika „roll-to-roll". W tym przypadku kluczową kwestią jest zastosowanie elastycznego podłoża (Krebs, 2009).

- Metody próżniowe

Technika napylania próżniowego różni się znacznie od technik roztworowych, ponieważ w tym przypadku przygotowane materiały występują w postaci ciała stałego. Naparowywanie związków z fazy stałej zaliczane jest do fizycznych procesów osadzania próżniowego (PVD, ang. *Physical Vapour Deposition*). Naparowywanie próżniowe to technika, która polega na przenoszeniu cząsteczek ze źródła parowania na podłoże w warunkach próżniowych. Pokrycia próżniowe oprócz wielu innych zastosowań, wykorzystywne są także do tworzenia elektrycznych struktur półprzewodnikowych. Jedną z zalet tej metody jest kontrolowanie grubości tworzącej się warstwy, dzięki wbudowanemu miernikowi z czujnikiem, będącym elementem generatora częstotliwości (WNT Warszawa 1980). Metody próżniowe są także wykorzystywane do produkcji cienkich warstw, m.in. w OLEDach, jednak ta technika jest dość kosztowna. W jednej z publikacji sprawdzano właściwości optyczne oraz elektrochemiczne serii związków małocząsteczkowych, z których poniższy, okazał się najlepszym do tworzenia cienkich warstw w diodach OLED (Egor i in., 2021) (Rys. 8).

.



Rys. 8. Struktura materiału nanoszonego techniką próżniową na podłoża, z zastosowaniem w diodach OLED

5. Podsumowanie

Przedstawione techniki tworzenia cienkich warstw są jednymi z najczęściej wykorzystywanych metod pozyskiwania półprzewodzących cienkich filmów na skalę laboratoryjną bądź przemysłową. Dobierając odpowiednią dla materiału technikę można otrzymać dobrej jakości warstwy, posiadające zastosowanie w prężnie rozwijającej się elektronice organicznej. Z uwagi na wysoki koszt metod próżniowych, wciąż optymalizuje się warunki tworzenia warstw bardziej opłacalnymi metodami, takimi jak na przykład metody roztworowe. Wybór techniki uzależniony jest od nanoszonego materiału, dlatego też organiczne półprzewodniki są uprzednio badane pod kątem ich właściwości fizykochemicznych. Struktura chemiczna zarówno polimerów jak i małocząsteczkowych związków organicznych przekłada się na morfologię i właściwości tworzących cienkich filmów.

6. Literatura

Barbanose A., 1955. Electroluminescence of organic compounds. Journal of Applied Physics 6: 54 – 55.

C Amruth., Łuszczynska B., Szymanski M. Z., Ulanski J., Albrecht K., Yamamoto K., 2019. Inkjet printing of thermally activated delayed fluorescence (TADF) dendrimer for OLEDs applications. Organic Electronics 74: 218-227.

C Amruth., Szymański M. Z., Łuszczyńska B., Ulański J., 2019. Inkjet Printing of Super Yellow: Ink Formulation, Film Optimization, OLEDs Fabrication, and Transient Electroluminescence. Scientific Reports 9: 8493.

Chang G.-P., Hsieh K.-H., 2013. High-performance semiconductors based on oligocarbazole–thiophene derivatives for solution-fabricated organic field-effect transistors. Thin Solid Films 527: 291-298.

Chemistry International, 2020. Ten Chemical Innovations That Will Change Our World.

Chen K., Yeh H., Chen H., Liu T., Huang S., Wu P., Tiu C., 2013. Optical-Electronic Properties of Carbon-Nanotubes Based Transparent Conducting Films. Advances in Chemical Engineering and Science 3: 105-111.

Egor V. Verbitskiy, Yuriy A. Kvashnin, Pavel I. Bogdanov, Margarita V. Medvedeva, Tatyana S. Svalova , Alisa N. Kozitsina, Lubov G. Samsonova, Konstantin M. Degtyarenko, Denis V. Grigoryev, Alexander E. Kurtcevich, Ruslan M. Gadirov, Gennady L. Rusinov, Oleg N. Chupakhin, Valery N. Charushin, 2021. The effect of molecular structure on the efficiency of 1,4-diazine–based D– (π)–A push-pull systems for non-doped OLED applications. Dyes and Pigments 187: 109124.

Fery C., Racine B., Vaufrey D., Doyeux H., Cinà S., 2005. Physical mechanism responsible for the stretched exponential decay behavior of aging organic light-emitting diodes. Applied Physics Letters 87: 213502.

Helal A., Kim H. S., 2013. Carbazole incorporated ratiometric chemosensor for Zn2+. Spectrochimica Acta 105: 273-279.

Ho P.-Y., Komber H., Horatz K., Tsuda T., Mannsfeld S. C. B., Dmitrieva E., Blacque O., Kraft U., Sirringhausf H., Lissel F., 2020. Synthesis and characterization of a semiconducting and solution-processable ruthenium-based polymetallayne. Polymer Chemistry 11: 472–479.

Hu M., Xu Q., Jiang Y., Mu H., Gao L, Hu P., Huang J., Su J., 2018. Bipolar carbazole/quinoxaline-based host materials for efficient red PhOLEDs. Dyes and Pigments 150: 185-192.

Huang J.-F., Liu J.-M., Tan L.-L., Chen Y.-F., Shen Y., Xiao L.-M., Kuang D.-B., Su C.- Y., 2015. Novel carbazole based sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells: Role of the hexyl chain. Dyes and Pigments 114: 18-23.

Ji G., Wenchao Z., Junfeng W., Lingpeng Y., Yunfei H., Qun L., Shangfeng Y., Jianhui H., Chang-Qi M., 2019. 12.88% efficiency in doctor-blade coated organic solar cells through optimizing the surface morphology of a ZnO cathode buffer layer. Journal of Materials Chemistry 7: 212–220.

Kamil Kotwica, Piotr Bujak, Damian Wamil, dam Pieczonka, Gabriela Wiosna-Salyga, Piotr A. Gunka, Tomasz Jaroch, Robert Nowakowski, Beata Luszczynska, Ewelina Witkowska, Ireneusz Glowacki, Jacek Ulanski, Malgorzata Zagorska, Adam Pron, 2015. Structural, Spectroscopic, Electrochemical, and Electroluminescent Properties of Tetraalkoxydinaphthophenazines: New SolutionProcessable Nonlinear Azaacenes. J. Phys. Chem. C., 119: 10700−10708 .

Kim D. Y., Kang J., Lee S. E., Kim Y. K., Yoon S. S., 2017. Blue organic light-emitting diodes based on fluorene-bridged quinazoline and quinoxaline derivatives. Luminescence 32: 1180-1185.

Kim Y.-H., Jeong H.-C., Kim S.-H., Yang K., Kwon S.-K., 2005. High-Purity-Blue and High-Efficiency Electroluminescent Devices Based on Anthracene. Advanced Functional Materials 15: 1799-1805.

Krebs F, 2009. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. Solar Energy Materials & Solar Cells 93: 394–412.

Kumar M., Chapran M., Wiosna-Salyga G., Sleczkowski P., Luszczynska B., Pereira L., 2020. Insights into Charge Transport in High-Efficiency Green SolutionProcessed Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic LightEmitting Diodes with a Single Emitting Layer. The Journal of Physical Chemistry 124: 21935−21947.

Liao J., Xu Y., Zhao H., Zong Q., Fang Y., 2017. Novel A-D-A type small molecules with β-alkynylated BODIPY flanks for bulk heterojunction solar cells. Organic Electronics 49: 321-333.

Lin D., Tang T., Jed Harrison D., Lee W. E., Jemere A. B., 2015. A regenerating ultrasensitive electrochemical impedance immunosensor for the detection of adenovirus Biosensors and Bioelectronics 68: 129-134.

Murad A. R., Iraqi A., Aziz S.B., Abdullah S. N., Brza M. A., 2020. Conducting Polymers for Optoelectronic Devices and Organic Solar Cells. Polymers 12: 2627.

Shirvani M, Naji L., 2021. Interface engineering of electrochemically deposited ZnO nanorods as electron transport layer in polymer solar cells using organic dyes. Materials Chemistry and Physics 259: 124064.

Thiem H., Strohriegl P., Setayesh S., de Leeuw D., 2006. New fluorene–bithiophene-based trimers as stable materials for OFETs. Synthetic Metals 156: 582-589.

WNT, Warszawa, 1980. Praca zbiorowa, Procesy Technologiczne w elektronice półprzewodnikowej.

www.ossila.com/pages/spin-coating#spin-coating-general-theory

Zheng G., Wang Z., Tang L., Lu P., Weber W. P., 2007. Color tunable, ratiometric pH sensor for high and low pH values base on 9-(cycloheptatrienylidene)fluorene derivatives. Sensors Actuators 122: 389- 394.

Prognozowanie wartości zagrożonej VaR z wykorzystaniem modeli klasy GARCH

Michańków Jakub [(1)]

[1] Szkoła Doktorska, Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie
Jakub Michańków: jakub.michankow@phd.uek.krakow.pl

Streszczenie
Pomiar ryzyka na rynkach finansowych jest niezmiernie istotną częścią badań związanych z finansami empirycznymi. W badaniach naukowych wciąż prezentowane są i udoskonalane metody służące do poprawnej oceny ryzyka.
Celem pracy jest przedstawienie wykorzystywanych współcześnie metod prognozowania wartości zagrożonej VaR (ang. value-at-risk). W szczególności praca skupia się na metodach wykorzystujących modele klasy GARCH (ang. *Generalized Autoregressive Conditional Heteroskedasticity*). Główną metodą badawczą są studia literaturowe. W pracy przedstawione zostały badania, przeprowadzone w ciągu ostatnich kilku lat, wykorzystujące modele GARCH jako główną metodę prognozowania wartości zagrożonej.
Na podstawie przedstawionych badań, można stwierdzić że modele GARCH wciąż cieszą się dużą popularnością. Najczęściej wykorzystywanymi w badaniach narzędziami z tej grupy były modele GJR-GARCH oraz FIGARCH. Wciąż powstają też nowe rozszerzenia tych modeli, które jeszcze lepiej radzą sobie z problemami prognozowania ryzyka.

Słowa kluczowe: wartość zagrożona, VaR, szeregi czasowe, GARCH, prognozowanie

GARCH models in Value-at-Risk forecasting

Summary
Measuring risk in financial markets is an extremely important part of research related to empirical finance.
The aim of the study is to present the currently used methods of forecasting Value-at-risk (VaR). In particular, the work focuses on methods using GARCH (Generalized Autoregressive Conditional Heteroskedasticity) models.
The main research method is literature studies. The paper presents research carried out in the last few years, using GARCH models as the main method of Value-at-Risk forecasting.
On the basis of the presented research, it can be concluded that the GARCH models are still very popular. The most commonly used models were GJR-GARCH and FIGARCH. New extensions of these models, that deal with the problems of risk forecasting even better, are being actively researched.

Keywords: Value-at-Risk, VaR, time series, GARCH, forecasting

1. Wstęp

Problematyka poniższej pracy dotyczy metod wykorzystywanych do pomiaru i oceny ryzyka na rynkach finansowych. Miray te pełnią istotną funkcję w wielu instytucjach finansowych, takich jak banki, a także stanowią jedno z podstawowych narzędzi wykorzystywanych przez inwestorów, stosowanych jako narzędzia pomocne przy tworzeniu strategii inwestycyjnych. Minimalizacja ryzyka jest jednym z najważniejszych aspektów w procesie budowania portfela. Miary ryzyka pomocne są także w analizie ryzyka kredytowego. W związku z tym niezwykle ważne jest więc stworzenie odpowiednich narzędzi, za pomocą których można szacować i oceniać ryzyko.

Praca skupia się na szeroko stosowanej mierze ryzyka, jaką jest wartość zagrożona VaR (ang. *Value-at-Risk*). Jest to jedna z podstawowych i najczęściej stosowanych metod służących ocenie ryzyka na rynkach finansowych. Popularnym narzędziem stosowanym w szacowaniu wartości zagrożonej są modele klasy GARCH (ang. *Generalized Autoregressive Conditional Heteroskedasticity*), na których opiera się większość przedstawionych w pracy badań. Ponieważ rodzina modeli GARCH jest bardzo szeroka, skupiono się na przedstawieniu jedynie wybranych postaci modelu, które najlepiej radzą sobie w prognozowaniu wartości zagrożonej.

Pierwsza część pracy zawiera teoretyczne podstawy związane z analizą ryzyka, modelowaniem wartości zagrożonej, oraz opis miar najczęściej stosowanych do ewaluacji poszczególnych modeli predykcyjnych. Znajduje się w niej także teoretyczna część przedstawiająca najnowsze metody prognozowania bazujące na modelach klasy GARCH. W drugiej części pracy przedstawione zostały wyniki wybranych badań empirycznych prowadzonych z wykorzystaniem wymienionych powyżej metod. Wyniki te następnie poddane zostały analizie. Końcowa część pracy zawiera podsumowanie oraz wskazuje dalsze możliwości rozwoju w tej dziedzinie badań.

2. Materiał i Metody

Ryzyko rynkowe rozumie się najczęściej ogólnie jako ryzyko wynikające ze zmian cen rynkowych (Małecka, 2016). W literaturze znaleźć można także kilka formalnych definicji ryzyka rynkowego, stosowanych w różnych dziedzinach ekonomii: może być to więc ryzyko strat na pozycjach bilansowych i pozabilansowych wynikających ze zmian cen rynkowych (definicja wg. Komitetu Bazylejskiego); ryzyko straty w wyniku zmiany wartości aktywów będących przedmiotem obrotu i znajdujących się w posiadaniu przedsiębiorstwa (definicja wg Tarczyńskiego i Mojsiewicza); ryzyko ceny jest ryzykiem wystąpienia niekorzystnych zmian ceny rynkowej w czasie, gdy bank zajmuje spekulacyjną lub związaną z obsługą klienta pozycję netto w towarach, stopach procentowych czy też zmienności implikowanej w opcjach (w terminologii bankowej). Co więcej, rozszerzając pojęcie ceny rynkowej, ryzyko może rozumiane być jako ryzyko cen towarów, ryzyko stopy procentowej, ryzyko walutowe i ryzyko cen akcji.

Kolejną istotną kwestią są sposoby pomiaru ryzyka rynkowego. Wyróżnia się trzy ogólne rodzaje miar ryzyka. Do pierwszej grupy należą miary zmienności, czyli głównie wariancja i odchylenie standardowe. W przypadku modelowania zmienności stóp zwrotu, warunkową wariancję najczęściej modeluje się przy wykorzystaniu modeli klasy GARCH. Drugą grupę stanowią miary wrażliwości, gdzie wykorzystuje się przede wszystkim współczynniki beta,

służące do optymalizacji ryzyka i zabezpieczenia portfela akcji. Miary zagrożenia, które są głównym tematem tej pracy, zalicza się do grupy trzeciej. Podstawowym i najczęściej stosowanym narzędziem jest tutaj miara wartości zagrożonej VaR, opracowanej w 1994 roku przez JP Morgan. Głównymi zaletami modeli VaR jest możliwość bezpośredniego wskazania rozmiaru potencjalnych strat z określonym prawdopodobieństwem oraz możliwość szacowania ryzyka dla całych portfeli. Modele Var wykorzystuje się także do oceny ryzyka kredytowego. W ciągu ostatnich lat modele VaR stały się najpopularniejszą miarą ryzyka rynkowego.

Fiszeder (2009) definiuję VaR jako oczekiwaną stratę wartości rynkowej instrumentu finansowego lub portfela instrumentów, taką, że prawdopodobieństwo jej osiągnięcia lub przekroczenia w danym przedziale czasowym jest równe zadanemu prawdopodobieństwu (poziomowi tolerancji). VaR należy do grupy tzw. kwantylowych miar ryzyka, których definicje oparte są na pojęciach dolnego i górnego kwantyla zmiennej losowej, określanych jako $q_p(X)$ i $q^p(X)$ (Małecka, 2016). W badaniach empirycznych, często stosowanym podejściem jest wyznaczenie miary VaR bezpośrednio dla zmiennej reprezentującej stopę zwrotu R_t :

$$VaR_p(R_t) = -q^p(R_t). \tag{1}$$

Za główne uzupełnienie miary VaR uznaje się miarę oczekiwanego niedoboru (ang. *expected shortfall*, ES), która oznacza oczekiwaną wartością straty, pod warunkiem, że strata ta przekracza wartości oszacowane przez model VaR. Stosowana jest ona najczęściej w sytuacjach ekstremalnych, wykraczających poza poziom oszacowany przez model VaR. Stosuje się ją także, kiedy niemożliwe jest wyznaczenie wartości VaR, np. gdy mamy do czynienia z wieloma ekstremami lokalnymi. Miary ES należą do grupy miar zwanych koherentnymi.

Jednym z podstawowych modeli stosowanych w szacowaniu i prognozowaniu wartości zagrożonej jest model autoregresyjny z warunkową heteroskedastycznością GARCH. O ile podstawowe postacie modelu bardzo często stosowane są także w prognozowaniu zmienności, niektóre z jego specyfikacji nadają się także do modelowania ryzyka rynkowego. Poniżej przedstawione zostały poszczególne postacie modelu, które najczęściej stosowane były w badaniach zaprezentowanych w rozdziale trzecim tej pracy.

Podstawowa postać modelu GARCH, przedstawiona na równaniach (2) - (4), zaproponowana została przez Bollersleva (1986) jako rozszerzenie modelu autoregresji z heteroskedastycznością warunkową ARCH (Engle 1982).

$$\varepsilon_t = z_t h_t^{1/2}, \; z_t \sim N(0,1), \tag{2}$$

$$\varepsilon_t|\psi_{t-1} \sim N(0, h_t), \tag{3}$$

$$h_t = \alpha_0 + \sum_{i=1}^{q} \alpha_i \varepsilon_{t-1} + \sum_{j=1}^{p} \beta_j h_{t-j}, \tag{4}$$

gdzie h_t oznacza wariancję warunkową w okresie *t*, a na parametry nałożone są ograniczenia $\alpha_0 > 0$, $\alpha_i \geq 0$ dla $i = 1,...,q$ oraz $\beta_j \geq 0$ dla $j=1,...,p$.

Model GJR-GARCH należy do podklasy nieliniowych modeli GARCH, stosowanych bardzo często do opisu pojawiającego się najczęściej na rynkach rozwiniętych asymetrycznego wpływu stóp zwrotu na wariancję. Podstawowa postać modelu przedstawiona została we wzorze (5)

$$h_t = \alpha_0 + \sum_{i=1}^{q} \alpha_i \varepsilon^2{}_{t-1} + \sum_{i=1}^{q} \omega_i I_{t-i} \varepsilon^2{}_{t-1} + \sum_{j=1}^{p} \beta_j h_{t-j}, \tag{5}$$

gdzie I_t =1 gdy $\varepsilon_{t-i} \leq 0$ i $I_{t-i} = 0$ gdy $\varepsilon_{t-i} > 0$, $\alpha_0 > 0$, $\alpha_i \geq 0$, $\alpha_i + \omega_i \geq 0$, dla $i = 1,..., q$, ≥ 0 oraz β_j dla $j = 1,..., p$. Do tej samej podklasy modeli nieliniowych należy często stosowany model EGARCH przedstawiony wzorem (6), którego główną zaletą jest logarytmiczna postać wariancji warunkowej, co powoduje że nie wymagane jest wprowadzenie dodatkowych ograniczeń na parametry w celu zapewnienia dodatniej wartości wariancji warunkowej.

$$ln\, h_t = \alpha_0 + \sum_{i=1}^{q} \alpha_i \{\theta z_{t-1} + \gamma[|z_{t-1}| - E(|z_{t-1}|)]\} + \sum_{j=1}^{p} \beta_j ln\, h_{t-j}, \tag{6}$$

przy czym α_1 =1, dla rozkładu normalnego $E(|z_{t-1}|) = \sqrt{2/\pi}$.

Aby lepiej opisać zależność między oczekiwaną stopą zwrotu a ryzykiem mierzonym wariancją warunkową często stosuje się także modele w postaci GARCH-M (7) lub GARCH-MT (8), czyli tak zwane modele GARCH z efektem progowym. Pozwalają one wychwycić wpływ zewnętrznych zmiennych finansowych i ekonomicznych na tą zależność. Model zakłada że zależność ta może być różna w zależności od tego czy wartość zmiennej zewnętrznej jest dodatnia lub ujemna.

$$r_t = \boldsymbol{x'_t \varsigma} + \boldsymbol{\delta g(h_t)} + \boldsymbol{\varepsilon_t}, \tag{7}$$

$$h_t = \alpha_0 + \sum_{i=1}^{q} \alpha_i \varepsilon^2{}_{t-1} + \sum_{j=1}^{p} \beta_j h_{t-j}, \tag{8}$$

gdy $g(h_t)=h_t$ lub $g(h_t)=\sqrt{h_t}$ lub $g(h_t)=ln\ h_t$, oraz jako x_t oznaczy jest wektor zmiennych objaśniających oraz założenia dotyczące modelu GARCH.

W celu opisu procesu zmienności z długą pamięcią najczęściej stosuje się natomiast model FIGARCH oraz modele pochodne, jak FIAPARCH i HYGARCH. Zauważyć tutaj należy, że proces FIGARCH jest procesem kowariancyjnie niestacjonarnym, gdyż nie istnieje bezwarunkowa wariancja ε_t. Modele IGARCH oraz FIGARCH przedstawione zostały poniżej, kolejno we wzorach (9) i (10).

$$h_t = \alpha_0 + \varepsilon^2{}_{t-1} + \sum_{i=2}^{q} \alpha_i (\varepsilon^2{}_{t-i} - \varepsilon^2{}_{t-1}) + \sum_{i=1}^{p} \beta_j (h_{t-j} - \varepsilon^2{}_{t-1}), \quad (9)$$

gdzie $\alpha_0 > 0$, $\alpha_i \geq 0$ dla $i = 2,...,q$, β_j dla $j = 1,..., p$ a także $1 \geq \sum_{i=2}^{q} \alpha_i + \sum_{j=1}^{p} \beta_i$,

$$\varphi(L)(1-L)^d \varepsilon_t = \alpha_0 + [1 - \beta(L)] v_t, \quad (10)$$

$$v_t = \varepsilon^2{}_t - h_t \, , \varphi(L) = 1 - \sum_{j=1}^{q} \varphi_j L^j, \quad (11)$$

gdzie $\beta(L) = \sum_{j=1}^{q} \beta_j L^j \, , L^s \varepsilon_t = \varepsilon_{t-s}, 0 < d < 1$, oraz wszystkie pierwiastki równania $\varphi(L)$=0 leżą poza kołem jednostkowym.

3. Wyniki

Studia literaturowe przedstawione w tej części dotyczą przede wszystkim publikacji naukowych prezentujących wyniki badań empirycznych porównujących różne uogólnienia modelu GARCH jako narzędzia stosowanego w prognozowaniu wartości zagrożonej VaR. Przedstawione zostały także pokrótce publikacje zawierające wnikliwy opis teoretyczny tego zagadnienia, oraz badania przeprowadzone na rynku polskim. Są to jedynie wybrane publikacje, które uznane zostały za najciekawsze. Pełna literatura dotycząca tej tematyki jest bardzo szeroka i sięga do kilkudziesięciu lat wstecz.

Teoretyczne aspekty modeli klasy GARCH oraz ich wykorzystania w modelowaniu wartości zagrożonej dokładnie opisuje Tsay (2010). W literaturze polskojęzycznej przykłady zastosowania modeli GARCH w szacowaniu VaR dla indeksu WIG20 oraz kursu walutowego USD/PLN można znaleźć w pracy Doman, Doman (2009). Problemem prognozowania VaR z wykorzystaniem wielorównaniowych modeli GARCH zajmowali się także Piątek i Papla (2005), badając szeregi dziennych stóp zwrotu ośmiu różnych aktywów, oraz Fiszeder (2007, 2009), który zajmował się głównie badaniami polskiej Giełdy Papierów Wartościowych.

Poniżej przedstawione zostały rezultaty wybranych badań, dotyczących prognozowania wartości zagrożonej z wykorzystaniem modeli GARCH, które ukazały się jako publikacje naukowe w ciągu ostatnich dziesięciu lat.

Aloui i Mabrouk (2010) zbadali modele FIGARCH, FIAPARCH i HYGARCH w prognozowaniu VaR na rynku towarów energetycznych. Spośród trzech typów modeli które przebadali najlepsze rezultaty uzyskał model FIAPARCH. Podobnie, Aloui i Ben Hamida

(2015) w badaniach dotyczących prognozowania wartości VaR oraz ES skupili się na modelach GARCH z długą pamięcią, tym razem wykorzystujące dane z rynku giełdowego państw GCC (ang. Gulf Cooperation Council). Tutaj także model FIAPARCH spisywał się najlepiej w prognozowaniu zarówno wartości zagrożonej VaR jak i ES.

Tabela 1. Oceny możliwości predykcyjnych modeli GARCH. Opracowanie własne na podstawie danych z Aloui i Mabrouk (2010)

Surowce	R^2	MSE	MAPE	LL
FIGARCH ze skośnym rozkładem t-studenta				
WTI	0.11	1.25	11343	5.34
Brent	0.03	17.44	776.5	6.79
NYHCGR	0.08	45.03	1844.2	7.12
RCGR	0.02	57.54	96.55	6.35
FIAPARCH ze skośnym rozkładem t-studenta				
WTI	0.18	1.21	10003	5.31
Brent	0.03	16.33	655.4	6.78
NYHCGR	0.11	41.76	1774.1	7.12
RCGR	0.08	55.01	95.03	6.33
HYGARCH ze skośnym rozkładem t-studenta				
WTI	0.13	1.23	12442	5.32
Brent	0.03	17.07	700.4	6.79
NYHCGR	0.07	44.94	1824	7.12
RCGR	0.02	57.66	96.61	6.33

W badaniach Ardia i Hoogerheide (2014) przeanalizowany został wpływ częstotliwości doboru parametrów (dzienny, tygodniowy, miesięczny i kwartalny) na wartości VaR i ES estymowanych za pomocą modeli GARCH. Zestawem danych wykorzystywanym w tym badaniu były stopy zwrotu indeksu S&P 500 na przełomie lat 2000-2012. Badacze nie stwierdzili różnic w wydajności przy częstotliwości dziennej i tygodniowej, poza nieznaczną poprawą względem częstotliwości miesięcznej i kwartalnej.

Slim i in. (2016) zbadali jak różne założenia dotyczące rozkładów wpływają na jakość prognoz modeli GARCH, GJR-GARCH i FIGARCH w okresach kryzysowych. W badaniach użyte zostały dane dzienne z okresu 20 lat od 1995 roku do 2015 roku, pochdzoące z indeksów EM (MSCI Emerging Markets), FM (MSCI Frontier Markets) oraz DM (MSCI World). Wyniki ich badań wykazały, że wykorzystanie skośnego rozkładu t i rozkładu Levy'ego z grubymi ogonami znacznie poprawia jakość prognoz, niezależnie od testowanego modelu.

Bams i in. (2017) porównali GJR-GARCH z modelami opartymi na zmienności implikowanej (IV) i historycznej (HV), często stosowanymi przez inwestorów w prognozowaniu wartości zagrożonej. Badania przeprowadzone zostały na danych dziennych z amerykańskich indeksów giełdowych Dow Jones Industrial Average, Nasdaq 100 opraz S&P

500. Autorzy wykazali, że model GJR-GARCH spisuje się znacznie lepiej w porównaniu z modelami IV i HV.

Laporta i in. (2018) zbadali możliwości predykcyjne modeli GARCH, EGARCH, GJR-GARCH a także modeli GAS (ang. Generalized Autoregressive Score), CAViaR (ang. Conditional Autoregressive Value at Risk) oraz DQR (ang. Dynamic Quantile Regression). W badaniach wykorzystane zostały dane pochodzące z rynków surowców energetycznych. Do oceny trafności prognoz modeli zastosowana została miara MCS (ang. model confidence set). Najlepsze rezultaty uzyskały modele CAViaR oraz DQR.

Zhang i in. (2018) do prognozowania wartości zagrożonej wykorzystali stworzony przez nich model DSP-GJR-GARCH i porównali jego możliwości predykcyjne z klasycznym modelem GARCH, modelem autoregresyjnym (AR) oraz modelem DSP-GARCH. Badania przeprowadzone zostały na danych pochodzących z najważniejszych światowych indeksów giełdowych (DJI, DAX, FCHI, ISEQ, N255 oraz SSE). Zaproponowany model uzyskał lepsze wyniki w badaniach dotyczących prognozowania wartości zagrożonej.

Tabela 1. Oceny możliwości predykcyjnych modeli GARCH, dla gospodarek w trakcie trwania kryzysu finansowego oraz w trakcie wychodzenia z kryzysu. Opracowanie własne na podstawie danych z Zhang i in. (2010)

Miary	GARCH	Spatiotemporal-AR	DSP-GARCH	DSP-GJR-GARCH
Prognozowanie na danych z okresu wychodzenia z kryzysu				
R^2	0.3001	0.3475	0.3340	0.3543
LL	-42.5648	-643.3975	-601.0166	-596.1306
Prognozowanie na danych z okresu kryzysu finansowego				
R^2	0.3207	0.3564	0.3488	0.3571
LL	-3612.039	-420.7215	-1628.80	-924.6523

4. Dyskusja

Przedstawione w rozdziale trzecim badania potwierdzają, że modele klasy GARCH bardzo dobrze radzą sobie w szacowaniu i prognozowaniu wartości zagrożonej i wciąż pozostają jednym z najczęściej wykorzystywanych w tym celu narzędzi. Kolejne uogólnienia podstawowej postaci modelu skutecznie wykorzystywane są do modelowania i prognozowania wartości zagrożonej. Badania dotyczyły różnych obszarów w których stosuje się miary ryzyka, i można stwierdzić, że we wszystkich z nich modele GARCH mogą być stosowane bardzo skutecznie, jeśli zastosuje się odpowiednią postać modelu. Najczęściej wybieranymi przez badaczy narzędziami były modele GJR-GARCH oraz modele z długą pamięcią FIGARCH, jednak inne, nawet podstawowe postacie modelu, często uzyskiwały lepsze wyniki od innych stosowanych w badaniach narzędzi. Proponowane przez autorów badań były także nowe autorskie rozwiązania, takie jak model hybrydowy DSP-GJR-GARCH, których zastosowanie doprowadziło do dodatkowej poprawy możliwości predykcyjnych.

5. Wnioski

Badania dotyczące sposobów mierzenia ryzyka są wciąż aktywnie rozwijane, a poszukiwania coraz dokładniejszych modeli umożliwiających jego prognozowanie są niezwykle istotne z punktu widzenia naukowego oraz inwestycyjnego. Wciąż powstają nowe uogólnienia i parametryzacje modeli GARCH.

Chcąc wskazać dalsze możliwości rozwoju badań związanych z analizą ryzyka i szacowaniem wartości VaR oraz ES zwrócić należy uwagę na często stosowane modele wielowymiarowe, które wykorzystywane są głównie w analizie ryzyka związanego z portfelem akcji, gdzie konieczne jest przeanalizowanie kilku różnych aktywów. Obok modeli GARCH, w celu analizy ryzyka i szacowania zmienności często jako alternatywę stosuje się także modele SV (ang. stochastic volatility), których wykorzystanie przynosi także bardzo dobre rezultaty.

Dodatkowo wskazać też można często pojawiające się w literaturze modele hybrydowe, łączące wyżej opisane metody z narzędziami pochodzącymi z dziedziny informatyki, takimi jak popularne obecnie sieci neuronowe uczenia głębokiego.

6. Literatura

Aloui, C., Ben Hamida, H., 2015. Estimation and Performance Assessment of Value-at-Risk and Expected Shortfall Based on Long-Memory GARCH-Class Models. Finance a Uver: Czech Journal of Economics & Finance Vol. 65: 30–54.

Aloui C., Mabrouk S., 2010. Value-at-risk estimations of energy commodities via long-memory, asymmetry and fat-tailed GARCH models. Energy Policy, Greater China Energy: Special Section with regular papers, Vol. 38:. 2326–2339.

Ardia D., Hoogerheide L.F., 2014. GARCH models for daily stock returns: Impact of estimation frequency on Value-at-Risk and Expected Shortfall forecasts. Economics Letters, Vol. 123:. 187–190.

Bollerslev T., 1986, Generalized Autoregressive Conditional Heteroskedasticity, Journal of Econometrics, Vol 31 (3): 307–327.

Bams, D., Blanchard, G., Lehnert, T., 2017. Volatility measures and Value-at-Risk. International Journal of Forecasting Vol. 33: 848–863.

Doman M., Doman R., 2009. Modelowanie zmienności i ryzyka. Metody ekonometrii finansowej, Wolters Kluwer, Kraków.

Engle R.F., 1982, Autoregressive Conditional Heteroscedasticity with Estimates of Variance of United Kingdom Inflation, Econometrica. Vol. 50 (4): 987–1008.

Fiszeder P., 2007, Prognozowanie VaR – zastosowanie wielorównaniowych modeli GARCH, Modelowanie i prognozowanie gospodarki narodowej, Prace i Materiały Wydziału Zarządzania Uniwersytetu Gdańskiego, s. 365-376.

Fiszeder P., 2009, Modele klasy GARCH w empirycznych badaniach finansowych, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń.

Laporta, A.G., Merlo, L., Petrella, L., 2018. Selection of Value at Risk Models for Energy Commodities. Energy Economics Vol. 74: 628–643.

Małecka, M., Uniwersytet Łódzki, Wydawnictwo, 2016. Weryfikacja hipotez w ocenie ryzyka rynkowego, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź.

Piontek K., Papla D., 2005, Wykorzystanie wielorównaniowych modeli AR-GARCH w pomiarze ryzyka metodą VaR, Prace Naukowe Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, s. 126-138

Slim, S., Koubaa, Y., BenSaïda, A., 2017. Value-at-Risk under Lévy GARCH models: Evidence from global stock markets. Journal of International Financial Markets, Institutions and Money, Vol. 46: 30–53.

Tsay R.S., 2010. Analysis of Financial Time Series, John Wiley & Sons, Chicago.

Zhang, W.-G., Mo, G.-L., Liu, F., Liu, Y.-J., 2018. Value-at-risk forecasts by dynamic spatial panel GJR-GARCH model for international stock indices portfolio. Soft Computing, Vol. 22: 5279–5297.

Zastosowanie wybranych narzędzi inżynierii jakości w produkcji taboru kolejowego

Konrad Piętka [(1)]

[1] Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Konrad Piętka: kpietka96@gmail.com

Streszczenie
Celem opracowania jest analiza zastosowania wybranych narzędzi inżynierii jakości w produkcji środków transportu kolejowego. W pracy została przeanalizowana struktura procesu produkcyjnego tych wyrobów w wybranym przedsiębiorstwie, zlokalizowanym w województwie małopolskim. Do osiągnięcia celu pracy posłużyły opisy pojawiających się błędów i problemów jakościowych występujące w procesie produkcyjnym, które stanowiły podstawę do zastosowania narzędzi jakościowych, takich jak: diagram Ishikawy, analiza 5Why czy też diagram Pareto - Lorenza. Użycie tych instrumentów pozwala określić przyczyny powstających problemów, zidentyfikować sytuacje/osoby za nie odpowiedzialne, ustalić działania naprawcze oraz takie, które mają na celu eliminację tych błędów w kolejnych produkowanych partiach lokomotyw, czy też innych pojazdów szynowych. Analizy przykładów zastosowań narzędzi zarządzania jakością doprowadziły do powstania wniosków, które uzasadniają słuszność i potrzebę ich stosowania, a także konieczność poszerzania ich zasięgu oraz wprowadzania nowych (dotychczas niestosowanych) narzędzi inżynierii jakości.

Słowa kluczowe: kolejnictwo, produkcja, zarządzanie jakością, inżynieria jakości

The use of selected quality engineering tools in the production process of trains

Summary
The aim is to analyze the application of quality engineering tools in the production of railway means of transport. The paper presents an analysis the structure of the production process of these products in an enterprise located in the Małopolskie Voivodeship. To achieve the goal of the work, descriptions of errors and quality problems occurring in the production process will be used, which are the basis for the use of quality tools such as: Ishikawa diagram, 5Why analysis or Pareto-Lorenz diagram. The use of these tools allows to search causes of problems, identify the situation/people responsible for them, determine corrective actions and those that are aimed at eliminating these problems in the case of manufactured parts of locomotives or other rail vehicles. Analyzes of examples of the use of quality management tools will allow to formulate conclusions that will confirm the rightness and need for their use and the need to extend their scope of operation and introduce new (not used so far) quality engineering tools.

Keywords: railways, production, quality management, quality engineering

1. Wstęp

Przemysł kolejowy w Polsce jest branżą, która obejmuje szereg przedsiębiorstw specjalizujących się w projektowaniu, produkcji, modernizacji oraz sprzedaży środków transportu kolejowego, wraz z całym zapleczem technicznym i infrastrukturalnym, które jest niezbędne do jego funkcjonowania. Do środków transportu kolejowego zaliczyć można wiele rodzajów pojazdów służących do przemieszczania osób i towarów, m.in.: lokomotywy, tramwaje, wagony czy też zespoły trakcyjne. Proces produkcyjny tych pojazdów jest zazwyczaj długotrwały. Stanowi on część systemu produkcyjnego, który pochłania dużą ilość materiałów,

półproduktów, surowców oraz angażuje dużą liczbę pracowników specjalizujących się w określonych działaniach na poszczególnych etapach procesu produkcyjnego. Są oni podzieleni na brygady odpowiedzialne za poszczególne fazy montażu. Z uwagi na rozbudowaną strukturę tego typu procesów ryzyko wystąpienia błędów, które będą miały wpływ na jakość wytworzonego wyrobu jest duże. Stąd też firma musi być przygotowana na takie zdarzenia m.in. poprzez wypracowane standardy działań w przypadku wystąpienia określonych problemów, skuteczne określanie przyczyn powstających problemów, ustalanie konkretnych celów dotyczących jakości a także ciągłe uczenie się, jak zapobiegać pojawiającym się problemom w kolejnych partiach produkcyjnych. W tym celu przedsiębiorstwo wykorzystuje szereg narzędzi inżynierii jakości, które pozwalają określić przyczynę powstałego problemu oraz wskazują na potrzebę i zarazem metodykę wdrożenia działań korygujących. Celem niniejszej publikacji jest analiza sposobów zastosowania wybranych narzędzi inżynierii jakości w odniesieniu do procesu produkcyjnego środków transportu kolejowego. W pracy zostało ukazane zastosowanie takich instrumentów zarządzania jakością, jak: diagram Ishikawy, analiza 5Why oraz diagram Pareto-Lorenza w odniesieniu do określonych błędów i problemów powstających podczas produkcji lokomotywy.

2. Materiał badawczy

Przedsiębiorstwo, w którym realizowany jest proces produkcyjny opisany w niniejszej pracy ma swoją siedzibę w województwie małopolskim. W swojej bogatej i wieloletniej historii stało się jedną z wiodących firm w skali kraju i świata, która specjalizuje się w produkcji nowoczesnego taboru kolejowego. Szczegółowy podział wyrobów dostarczanych przez przedsiębiorstwo przedstawiono w Tab. 1.

Tabela 1. Podział produkowanych środków transportu kolejowego (opracowanie własne na podstawie Rojek, 2010, Zalewski i in., 2013 oraz Rozporządzenie UE [11])

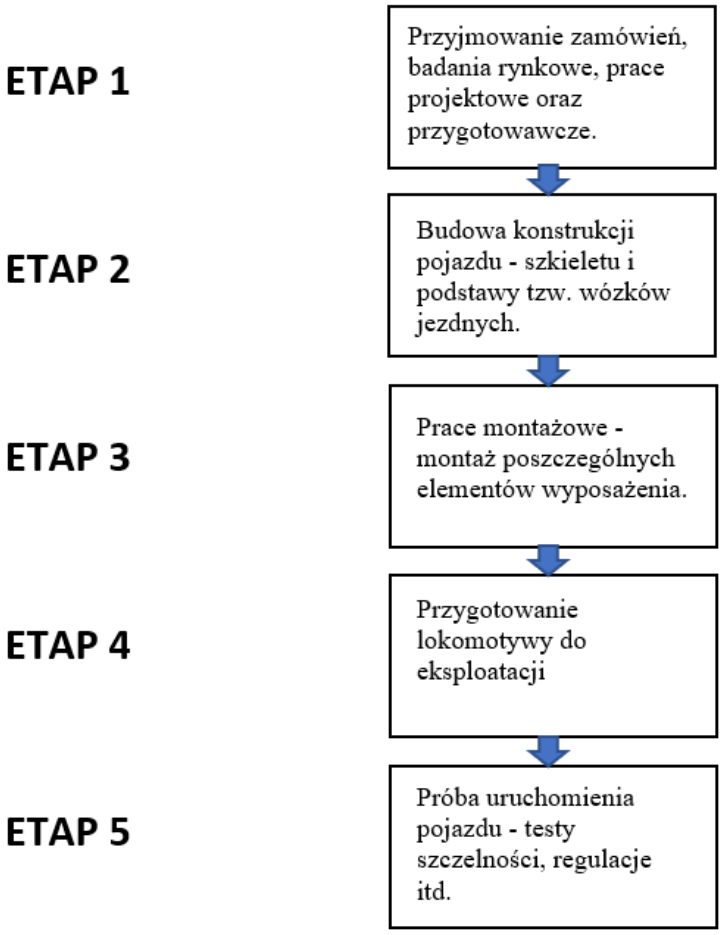
Lokomotywa - kolejowy pojazd szynowy z własnym napędem, przeznaczony do ciągnięcia lub pchania innych pojazdów (wagonów) po torach.	
Ze względu na przeznaczenie eksploatacyjne • pasażerskie, • towarowe, • manewrowe, • uniwersalne.	Ze względu na rodzaj napędu: • parowe, • spalinowe, • elektryczne.
Zespoły trakcyjne - zestaw połączonych pojazdów kolejowych pracujący jako pociąg, o niezmiennej konfiguracji składu, na przykład pod względem kolejności wagonów, która może być modyfikowana wyłącznie w warunkach warsztatowych.	
• elektryczne zespoły trakcyjne	• spalinowe zespoły trakcyjne

c.d. Tabela 1. Podział produkowanych środków transportu kolejowego

<table>
<tr><td colspan="3">Wagon - stanowiący najliczniejszą grupę środków transportu kolejowego pojazd mający bardzo szerokie zastosowanie.</td></tr>
<tr><td>Do przewozu podróżnych:
• pasażerskie, bagażowe, restauracyjne, pocztowe, sypialne i inne.</td><td>Do przewozu towarów:
• kryte, niekryte, do przewozu cieczy, gazów, materiałów sypkich, chłodnie i inne.</td><td>Do obsługi technicznej i inne:
• wagony techniczno-gospodarcze, badawcze, socjalne, magazynowe i inne.</td></tr>
<tr><td colspan="3">Tramwaj - pasażerski pojazd szynowy służący głównie do transportu miejskiego.</td></tr>
<tr><td>Ze względu na obecność napędu i stanowiska motorniczego:
• silnikowe, doczepne, sterownicze.</td><td>Ze względu na obecność układów pneumatycznych i hydraulicznych:
• całkowicie elektryczne, niecałkowicie elektryczne.</td><td>Ze względu na konstrukcję pudła i układu jezdnego:
• wysokopodłogowe, średniopodłogowe, niskopodłogowe.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Ze względu na możliwe kierunki jazdy:
• jednokierunkowe, dwukierunkowe.</td><td>Ze względu na wysokość podłogi:
• jednoczłonowe, wieloczłonowe.</td></tr>
</table>

2.1. Struktura procesu produkcyjnego

Największa ilość błędów i problemów jakościowych w procesie produkcyjnym lokomotywy wykrywana jest na tzw. etapie prac montażowych, który stanowi kluczową i najbardziej rozbudowaną w swojej strukturze fazę procesu. Błędy jakościowe powstające na etapie tworzenia konstrukcji lokomotywy oraz w trakcie prac montażowych stanowią znaczną większość wszystkich powstających problemów produkcyjnych. Etap montażu obejmuje szereg prac związanych z instalacją elementów, które często są niewidoczne dla użytkowników, będąc jednakowoż niezbędnymi do prawidłowego funkcjonowania pojazdu. Zaliczyć do nich można: elementy urządzenia związane z instalacją pneumatyczną, elektryczną, maskownice, urządzenia z systemami sterowania w kabinach, rezystory napięcia, skrzynie z akumulatorami, przewody i kanały kablowe, instalacje i systemy orurowań, silniki, instalacje przeciwpożarowe i wiele innych. Prace montażowe dotyczą także tych elementów wyposażenia, które stanowią zewnętrzne i wewnętrzne wyposażenie pojazdu, a z których korzystają maszyniści czy też pasażerowie (w przypadku tramwajów, zespołów trakcyjnych oraz wagonów pasażerskich), np. fotele, poręcze, stopnie, reflektory, urządzenia sterownicze, wyświetlacze, podłogi, schody, zderzaki, szyby itd. W uproszczonej formie przebieg procesu produkcyjnego lokomotywy przedstawiono na Rys. 1. Dla lepszego zrozumienia omawianego procesu uwzględniono poszczególne grupy pracowników odpowiedzialne za kolejne jego etapy (Tab. 2).



Rys. 1. Przebieg procesu produkcyjnego lokomotywy (źródło: opracowanie własne)

Tabela 2. Zakres odpowiedzialności dla poszczególnych etapów procesu produkcyjnego lokomotywy (opracowanie własne)

Etap	Osoby odpowiedzialne
1.	Konstruktorzy, projektanci, inżynierowie produktu, specjaliści ds. rozwoju produktu, Dział Marketingu, inżynierowie procesu, Dział Zaopatrzenia, technolodzy itd.
2.	Konstruktorzy, osoby nadzorujące, lakiernicy.
3.	Drużyny elektryków, drużyny mechaników, pracownicy produkcyjni, Dział Kontroli Jakości, technolodzy.
4.	Drużyny elektryków, drużyny mechaników, pracownicy produkcyjni.
5.	jw., Dział Kontroli Jakości, inżynierowie produktu i inni specjaliści.

3. Zastosowanie narzędzi inżynierii jakości w procesie produkcyjnym

3.1. Diagram Ishikawy

Przedsiębiorstwo wykorzystuje w swoich analizach jakościowych Diagram Ishikawy, ponieważ jego zastosowanie pozwala bardziej precyzyjnie określić kierunek działań doskonalących. Fakt ten wynika z przydziału określonych przyczyn do konkretnych kategorii. Takie rozwiązanie dostarcza firmie niezbędnych informacji wskazujących, w jakich obszarach należało by poszukiwać możliwości szczególnej poprawy działań. Diagram Ishikawy jest narzędziem zarządzania jakością często wykorzystywanym przez pracowników, łączonym do

tego z burzą mózgów, co robi się w celu dotarcia do lokalizacji przyczyny zaobserwowanego zjawiska (Borkowski, 2013). Diagram Ishikawy przedstawia w uporządkowany sposób, w postaci graficznej, zbiór czynników mających wpływ na wynik procesu, zbiór przyczyn generujących jakiś problem itp. Zazwyczaj wyróżnia się pięć grup czynników, skąd pochodzi nazwa czynniki 5M (Hamrol, 2017):

- człowiek *(man)*,
- metoda *(method)*,
- maszyna *(machine)*,
- materiał *(material)*,
- zarządzanie *(management)*.

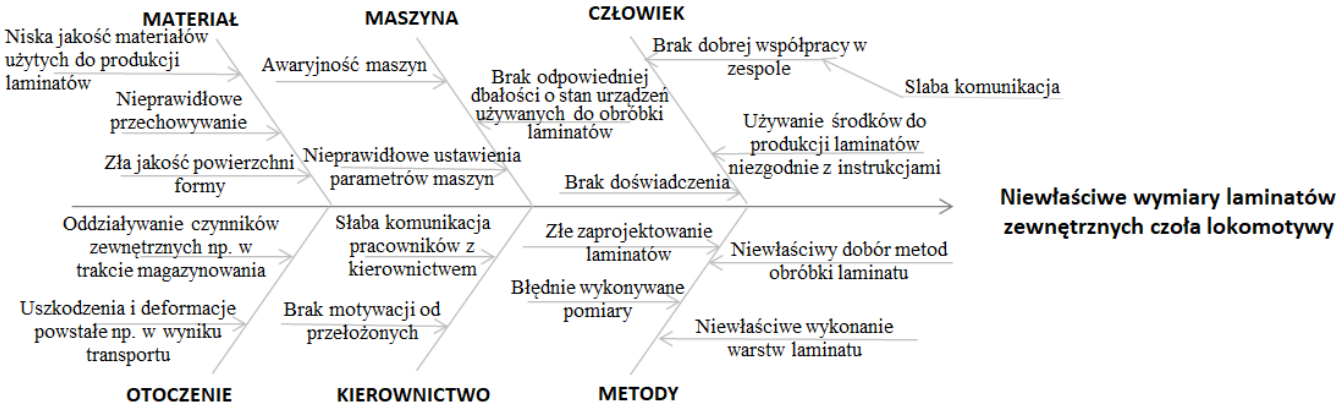
Stosuje się także zestaw 6M, który dodatkowo obejmuje pomiar *(measurement)*, a więc np. metodę i warunki pomiaru, lub 5M+E, uwzględniający również wpływ na przebieg procesu elementu środowiska pracy *(environment)*, np. oświetlenie, drgania, straty energii, temperatura, zapylenie (Hamrol, 2017). Metodologia zastosowania diagramu Ishikawy - postępowanie ,,krok po kroku'' obejmuje (Łunarski, 2008):

1. zdefiniowanie problemu (krótkie i jasne, jako wynik analizy rozważanego zagadnienia i zbierania informacji),
2. ustalenie głównych kategorii możliwych przyczyn (lub oparcie o teorię 5M+1E lub inny istniejący podział),
3. burza mózgów - analizowanie każdej kategorii po kolei poprzez identyfikację przyczyn - poszukiwanie i hierarchizacja przyczyn do momentu ustalenia przyczyny, która będzie możliwa do usunięcia lub która zakwalifikuje problem do problemów nierozwiązywalnych,
4. tworzenie diagramu w oparciu o ustalone przyczyny,
5. analiza techniczna diagramu - sprawdzenie kompletności przyczyn, dodanie przyczyn pominiętych i zmiana miejsca przyczyn źle sklasyfikowanych,
6. analiza danych z diagramu - wybór kilku (2-4) przyczyn mających największy wpływ na powstanie problemu,
7. sformułowane wniosków.

Wykres Ishikawy służy nie tylko do wyszukiwania nowych przyczyn, ale także przypomina o przyczynach, które należy sprawdzać, by uzyskać zadowalający wynik procesów produkcyjnych (Gołaś i in., 2010).

W omawianym procesie, w fazie montażu poszczególnych elementów lokomotywy, natknięto się na problem niewłaściwych wymiarów laminatów zewnętrznych czoła lokomotywy (Rys. 2). Celem znalezienia przyczyn powstającego problemu wykonano diagram Ishikawy dla wspomnianego problemu (Rys. 3).

Rys. 2. Laminaty zewnętrzne czoła lokomotywy (źródło: https://www.newag.pl/)



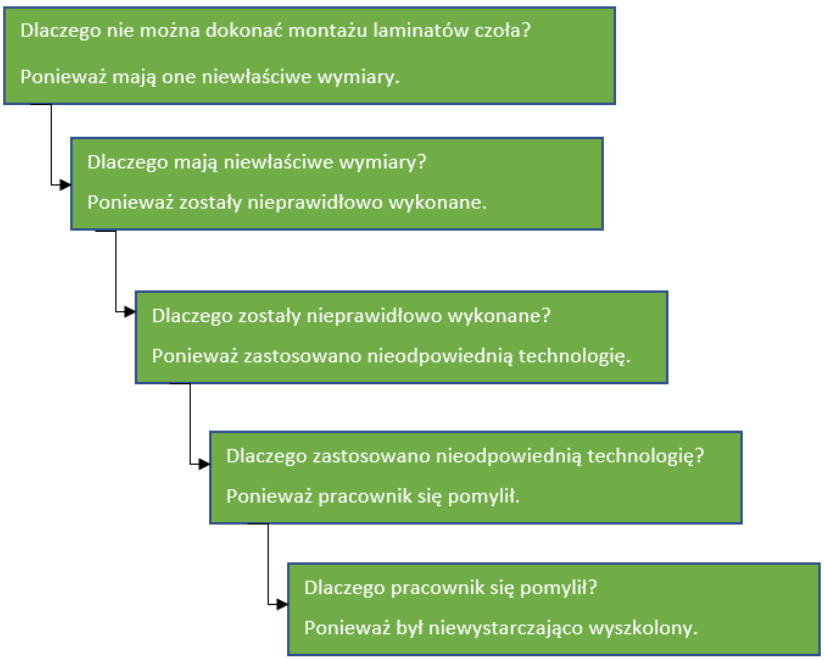
Rys. 3. Diagram Ishikawy dla opisanego problemu (źródło: opracowanie własne)

W przypadku jednej z kategorii 5M, jaką jest człowiek oprócz samej przyczyny (brak dobrej współpracy w zespole) wskazano również na podprzyczynę (słaba komunikacja), która bezpośrednio przyczynia się do powstawania problemu niewłaściwych wymiarów laminatów zewnętrznych czoła lokomotywy. Można wnioskować, iż powstały problem jest wynikiem nieprawidłowych działań wykonywanych przez pracowników na etapie projektowania lub/i wykonywania laminatu. Warto zaznaczyć, że błąd został wykryty dopiero na etapie montażu, gdy dokonano przymiarki wytworzonego laminatu do czoła lokomotywy. Do kluczowych przyczyn zaliczyć można także stosowanie niewłaściwych metod obróbki

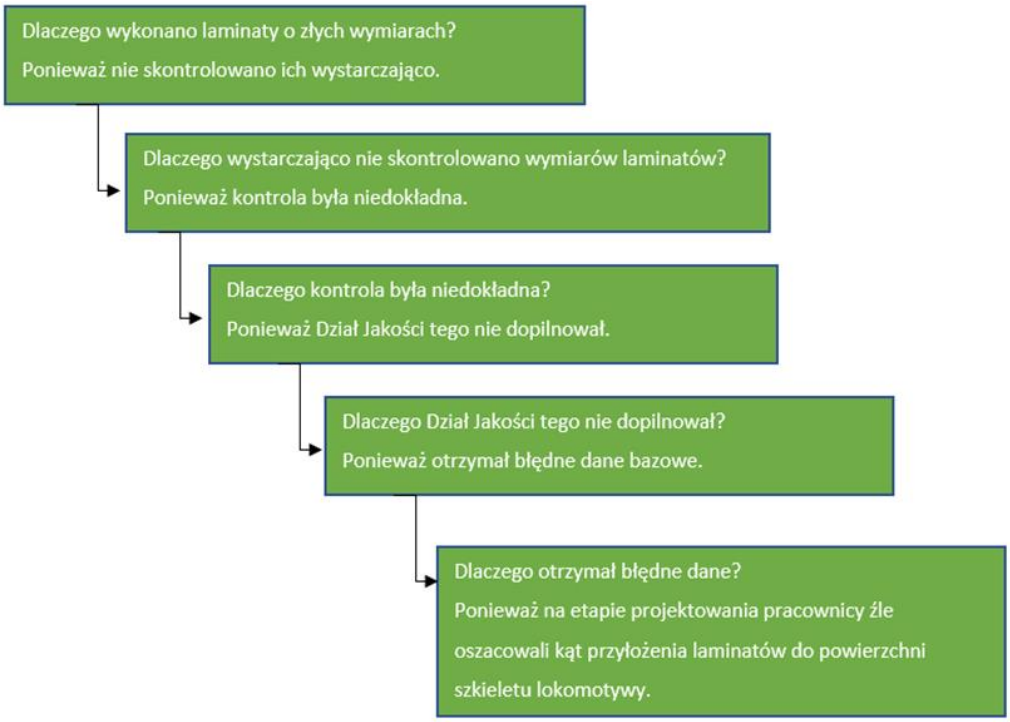
i nieprawidłowy sposób wykonania warstw laminatów, co choć zakwalifikowane jest do kategorii „metody", wynika również z zaniedbań pracowników produkcyjnych, gdyż to oni są odpowiedzialni za użycie danej metody zgodnie z instrukcją i przeznaczeniem.

3.2. Analiza 5Why

Zastosowanie analizy 5Why jest stosunkowo bardzo proste i nie wymaga większego przeszkolenia metodycznego - stąd też przedsiębiorstwo stosuje ją w swoich badaniach błędów jakościowych. Narzędzie to pozwalać zaangażować pracowników na różnych stanowiskach w proces poszukiwania przyczyn problemów. Metoda 5Why bazuje na naukowym podejściu systemu produkcyjnego Toyoty. W podstawowej wersji polega ona na zadaniu pięciu pytań „dlaczego?'' w celu poznania przyczyny wystąpienia problemu. Zalecane jest jednak, aby zadać tyle pytań, ile jest potrzebne. Przebieg tej analizy opiera się na trzech etapach. Pierwszy z nich obejmuje zebranie informacji o zidentyfikowanym problemie. Kolejny stanowi wybór osób odpowiedzialnych za ustalenie przyczyny. Ostatni etap polega na zadawaniu pytań „dlaczego?'' do momentu znalezienia źródła problemu (Zasadzień i in., 2008). W metodzie tej istotnym jest, aby w każdym kolejnym pytaniu była zawarta odpowiedź pochodząca z pytania poprzedniego. Analizę 5Why dla problemu niewłaściwych wymiarów laminatów czoła lokomotywy wykonano dwukrotnie, aby uzyskać pewność co do słuszności otrzymywanych odpowiedzi (Rys. 4, Rys. 5).



Rys. 4. Analiza 5Why dotycząca problemu niemożności montażu laminatów czoła lokomotywy (źródło: opracowanie własne)



Rys. 5. Analiza 5Why dotycząca problemu złych wymiarów laminatów czoła lokomotywy (źródło: opracowanie własne)

Dwukrotne przeprowadzenie analizy 5Why pozwoliło zidentyfikować przyczyny niewłaściwych wymiarów laminatów czoła lokomotywy. Analizując odpowiedzi na poszczególne pytania można wnioskować, że główną przyczyną niemożności montażu laminatów są błędy, które popełniają pracownicy. Dzieje się tak na etapie, gdy wykonują oni prace związane z ustaleniem prawidłowych wymiarów laminatów (Rys. 4). Druga analizy 5Why (Rys. 5) prowadzi do podobnych wniosków, jednakże dodatkowo można stwierdzić, iż za błędy odpowiadają także pracownicy Działu Jakości, którzy opierając się na nieprawidłowych danych bazowych (wzorcowych) - błędnie uznali za prawidłowe dane pomiarowe otrzymane od pracowników produkcyjnych.

3.3. Diagram Pareto-Lorenza

Diagram Pareto-Lorenza jest jednym z najczęściej stosowanych narzędzi inżynierii i zarządzania jakością. Jest graficzną prezentacją prawidłowości pokazujących, że ze wszystkich czynników wpływających na efekty danego działania lub ze wszystkich przyczyn związanych z powstawaniem jakiegoś problemu (lub jego skutkami), istotne znaczenie ma tylko niewielka ich część. Pareto, twórca tej zależności, przedstawił to jako regułę 20/80, która oznacza, że 20% czynników (przyczyn) decyduje o około 80% efektów (skutków) (Hamrol, 2017). Często wartości te wahają się w przedziale 20-30% oraz 70-80%. Diagram

Pareto-Lorenza jest narzędziem, które umożliwia szeregowanie czynników mających wpływ na analizowany problem. Służy przede wszystkim do (Borkowski i in., 2007):

- eliminacji zjawisk występujących w przedsiębiorstwie najczęściej,
- eliminacji określonych przyczyn tworzących największe koszty,
- analizy częstości i wagi wystąpienia niezgodności.

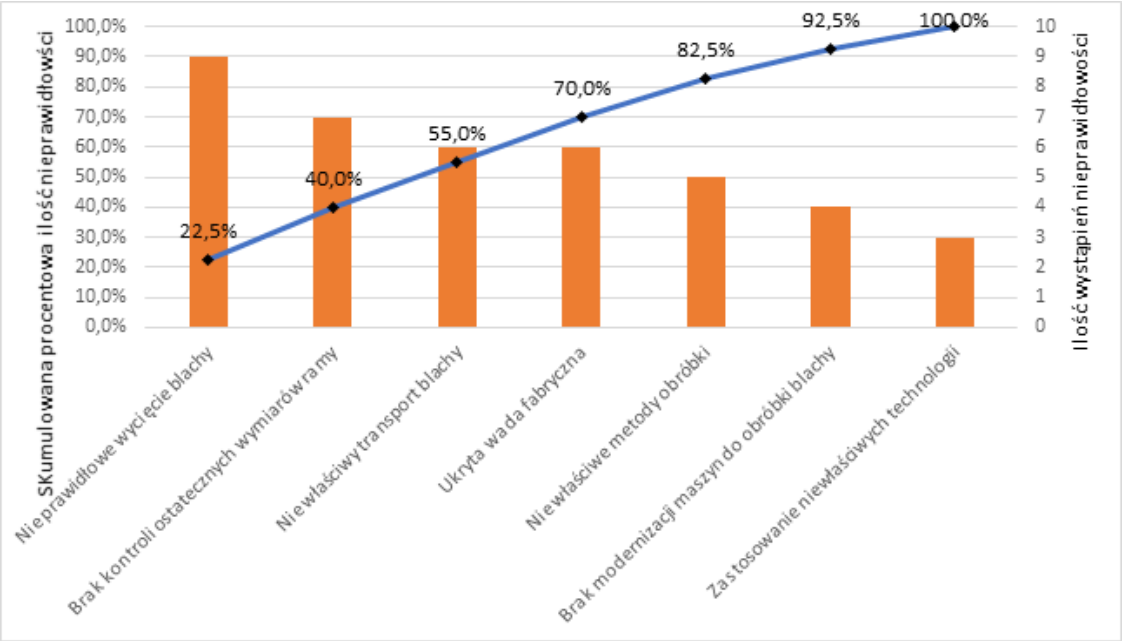
W praktyce diagram Pareto-Lorenza znajduje zastosowanie do grupowania poszczególnych problemów i ich przyczyn, aby w pierwszej kolejności rozwiązać te problemy, które dla danego przedsiębiorstwa są najistotniejsze (Łuczak i in., 2007). Sporządzenie diagramu Pareta powinno obejmować następujące kroki (Hamrol, 2017):

- określenie - na podstawie wyników burzy mózgów, diagramu Ishikawy, wskazówek specjalistów itp. - czynników (przyczyn), mających wpływ na wskazany problem (na wskazany efekt),
- kompletowanie danych ilościowych o wytypowanych czynnikach (przyczynach),
- uszeregowanie w porządku malejącym czynników (przyczyn) ze względu na wyrażoną procentowo siłę ich oddziaływania na problem (efekt),
- wyznaczenie skumulowanych wartości procentowych udziału dla kolejnych czynników (przyczyn) ze względu na siłę ich oddziaływania na problem (efekt).

W trakcie procesu produkcyjnego lokomotywy wystąpił problem związany z niewłaściwymi wymiarami stalowej blachy, z której wykonywana jest konstrukcja lokomotywy. Taka sytuacja uniemożliwia zespawanie poszczególnych elementów mających stanowić konstrukcję blachy. Problem wystąpił kilkukrotnie. W Tab. 3 zestawiono prawdopodobne przyczyny tej sytuacji, wraz z częstością ich występowania, co pozwoliło sporządzić diagram Pareto-Lorenza (Rys. 6).

Tabela 3. Zestawienie częstości występowania przyczyn problemu (źródło: opracowanie własne)

Przyczyna	Częstość występowania	Udział procentowy	Skumulowany udział
Nieprawidłowe wycięcie blachy	9	22,5%	22,5%
Brak kontroli ostatecznych wymiarów ramy	7	17,5%	40,0%
Niewłaściwy transport blachy	6	15,0%	55,0%
Ukryta wada fabryczna	6	15,0%	70,0%
Niewłaściwe metody obróbki	5	12,5%	82,5%
Brak modernizacji maszyn do obróbki blachy	4	10,0%	92,5%
Zastosowanie niewłaściwych technologii	3	7,5%	100,0%



Rys. 6. Diagram Pareto-Lorenza (źródło: opracowanie własne)

Z analizy sporządzonego diagramu Pareto-Lorenza wynika, że największy wpływ na powstający problem mają 4 przyczyny (nieprawidłowe wycięcie blachy, brak kontroli ostatecznych wymiarów, niewłaściwy transport blachy oraz ukryta wada fabryczna). Wynika to z faktu, że ich skumulowany procentowy udział stanowi 70% wszystkich nieprawidłowości. Pozostałe przyczyny mają niewielki wpływ na niewłaściwe wymiary stalowej blachy. Zatem, aby uniknąć ponownego wystąpienia omawianego problemu, należy przede wszystkim skoncentrować się na wyeliminowaniu najbardziej kluczowych przyczyn. Takie działanie powinno zagwarantować oczekiwaną poprawę sytuacji. Równocześnie można stwierdzić, że otrzymane wyniki nie są w pełni zadowalające, gdyż celem analizy Pareto jest wybór wąskiej (małej) grupy kluczowych przyczyn. W omawianym przykładzie z grupy siedmiu przyczyn, za kluczowe uznano aż cztery z nich. W takim przypadku należy omawiany problem poddać dalszym analizom przy użyciu innych narzędzi inżynierii jakości.

4. Wnioski końcowe

Przeprowadzone analizy pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Przedsiębiorstwo realizując proces produkcyjny skutecznie wdraża i stosuje narzędzia i techniki z zakresu inżynierii jakości takie jak: Diagram Ishikawy, 5Why, Diagram Pareto-Lorenza do analizy przyczyn powstających problemów jakościowych.
2. Zastosowanie tych narzędzi umożliwia poznanie kluczowych przyczyn powstających problemów produkcyjnych (wad) oraz ich znaczenia dla przebiegu procesu produkcyjnego.

3. Dzięki sprawnej analizie przyczyn powstających problemów przedsiębiorstwo ma możliwość opracowania i podjęcia działań naprawczych oraz zapobiegawczych, które pozwolą uniknąć wystąpienia tych samych defektów w kolejnych partiach produkcyjnych.
4. W analizowanych przypadkach istotną przyczyną powstających problemów jakościowych jest czynnik ludzki, a więc błędy pracowników (np. nieprawidłowe pomiary, wycięcia, niewłaściwie dobranie stosowanej metody), które wynikają z braku dostatecznej wiedzy oraz odpowiedniego przeszkolenia kadry pracowniczej.
5. Należałoby zwrócić większą uwagę na działania pracowników w kontekście zaniedbań wynikających z nieuwagi, przypadkowej pomyłki czy też rutyny.
6. Dzięki analizom przyczyn problemów pracownicy zdobywają informacje na temat swoich błędów. Znacząco wpływa to na czas procesu, efektywność oraz jakość wyrobu finalnego. Stosując narzędzia inżynierii jakości przedsiębiorstwo zdobywa wiedzę dotyczącą tego, co należy poprawić, zmienić oraz udoskonalić.
7. Można się spodziewać, że przedsiębiorstwo będzie rozwijać swój „jakościowy potencjał" poprzez udoskonalanie zastosowania obecnych i ciągłe wprowadzanie nowych instrumentów jakościowych.

5. Literatura

Borkowski S., Štofkova J., Praktyka zarządzania jakością wyrobów i usług, Oficyna Wydawnicza Humanitas, Sosnowiec 2007, s. 122.

Borkowski S., Tradycyjne narzędzia zarządzania jakością. Teoria i praktyka, Oficyna Wydawnicza Stowarzyszenia Menedżerów Jakości i Produkcji, Częstochowa 2013, s. 190.

Gołaś H., Mazur A., Zasady, metody i techniki wykorzystywane w zarządzaniu jakością, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2010, s. 90.

Hamrol A., Zarządzanie i inżynieria jakości, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2017, s. 278, 284.

Lokomotywa. W: Leksykon Terminów Kolejowych, KOW sp. z o.o., Warszawa 2011, s. 159.

Łuczak J., Matuszak-Flejszman A., Metody i techniki zarządzania jakością. Kompendium wiedzy, Quality Progress, Poznań 2007.

Łunarski J., Zarządzanie jakością. Standardy i zasady., Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2008.

Rojek A., Tabor i trakcja kolejowa. PKP Polskie Linie Kolejowe S.A., Kolejowa Oficyna Wydawnicza 2010, s. 6.

Zalewski P., Siedlecki P., Drewnowski A., Technologia transportu kolejowego, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 2013, s. 139.

Zasadzień Z., Radomski D., Porównanie wybranych narzędzi służących badaniu niezgodności wyrobów. W: Koncepcje zarządzania jakością. (red.) Sikora T. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego, Kraków 2008.
Rozporządzenie Komisji (UE) nr 1302/2014 z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie technicznej specyfikacji interoperacyjności odnoszącej się do podsystemu Tabor - lokomotywy i tabor pasażerski systemu kolei w Unii Europejskiej (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. UE L 356 z 12.12.2014).
https://www.newag.pl/ 05.01.2021.

Nietypowe i eksperymentalne nawierzchnie kolejowe zabudowane na polskiej sieci kolejowej

Rochel Maciej [(1)]

[1] Katedra Dróg, Kolei i Inżynierii Ruchu, Wydział Inżynierii Lądowej, Politechnika Krakowska
Maciej Rochel: maciek.rochel@gmail.com

Streszczenie
Nawierzchnie kolejowe stosowane na polskiej sieci kolejowej to przede wszystkim tory podsypkowe zbudowane z szyn typu 49E1 lub 60E1 na podkładach strunobetonowych lub drewnianych z przytwierdzeniami typu SB, Skl i K. Zdarzają się jednak nietypowe i eksperymentalne rodzaje nawierzchni kolejowych, które zostały zabudowane w ciągu ostatnich kilkunastu lat na poligonach badawczych lub dedykowanych liniach kolejowych o specyficznej charakterystyce, na przykład na krętych górskich liniach kolejowych lub Centralnej Magistrali Kolejowej (linia dużych prędkości).
W artykule przygotowano przegląd rzadko spotykanych nawierzchni kolejowych, unikatowych w skali kraju. Opisano również skuteczność stosowanych nawierzchni pod kątem ich trwałości oraz wytrzymałości na oddziaływania taboru z infrastrukturą. Na koniec wskazano pożądane kierunki działań w zakresie rozwijania takich nawierzchni kolejowych.

Słowa kluczowe: nawierzchnia kolejowa, tor bezpodsypkowy, kolej

Unusual and experimental railway superstructures built on the Polish railway network

Summary
The railway superstructures used on the polish railway network are mainly ballast tracks made of 49E1 or 60E1 rails on prestressed concrete or wooden sleepers with SB, Skl and K type fastenings. However, there are unusual and experimental types of railway surfaces that have been built over the last dozen years on test sites or dedicated railway lines with specific characteristics, for example on mountain railway lines with narrow curves or the Centralna Magistrala Kolejowa (high-speed line).
The article presents an overview of rare railway superstructures, unique in the country. The effectiveness of the unusual railway surfaces was also described in terms of their durability and resistance to the impact of the rolling stock with the infrastructure. Finally, the desired directions of activities in the field of developing such railway superstructures were indicated.

Keywords: railway superstructure, ballastless track, railway

1. Introduction

The railway surface is the basic element of the rail infrastructure. Its main purpose is to ensure that the wheelset of a train is guided on rails and to take over static and dynamic loads from passing rolling stock (Towpik, 2004). Since the operation of railway superstructures is planned for many years (up to 50 years), an important issue is the appropriate selection of superstructure elements, which is to ensure that all operational requirements are met over such a long period of time (Koc, 2013).

For over a dozen years, on the polish railway network managed by PKP Polskie Linie Kolejowe S.A. there are standards for the use of railway surfaces. The essential requirements

for the track superstructure and standardized track classes are described in Technical Standards (ST 2019) and in Id-1 Instruction (Id-1 2005). It shows in a simple and clear way how to select the track class (railway surface) depending on the type of railway line. A track class consists of the following elements:

● Rail type - type 49E1 or 60E1 (and older varieties of regenerated rails type S49 and UIC60),

● Type of sleeper - prestressed concrete sleepers (PS-83, PS-93/94) or wooden sleepers as well as old useful other types of sleepers, e.g. INBK-7,

● Fastening type - SB, W14, Skl or K type,

● Thickness of the ballast under the sub-base - from 20 cm to 35 cm.

Typical solutions of railway track superstructures comply with the requirements for the rail system described in the Technical Specifications for Interoperability, which define the rules for the resistance of the track to vertical or longitudinal loads and transverse track resistance (TSI 2014).

Fig. 1. Typical railway superstructure made of prestressed concrete sleepers with SB fastenings (http://drogizelazne.org/)

Apart from standard railway surfaces, there are also their unusual and experimental varieties. The atypical railway superstructure has an approval for operation issued by UTK and complies with the regulations of PKP Polskie Linie Kolejowe S.A. and TSI. An example of such a surface is a ballast track made of Y-type steel sleepers and 49E1 or 60E1 rails, used on winding railway lines with a large number of sharp curves (radius smaller than 300m). Other

examples of unusual railway surfaces are ballastless tracks: EBS structure by Edilon-Sedra (Nowosińska 2012) or Rheda2000 by RAIL.ONE GmbH (Chudyba, 2018). The scope of their application is primarily high-speed lines, station tracks or engineering facilities (tunnels, flyovers).

On the other hand, an example of an experimental superstructure is the track surface system consisting of sleepers of the PS-08 type with the ICOSTRUN-02 fastening (Czyczuła, 2009). Tests of the surface with a ballast composite were also carried out (Basiewicz, 2011) on the Centralna Magistrala Kolejowa. Tests of the railway track with synthetic sleepers were also considered (SEKISUI 2014), but they were never started in the field.

2. Railway superstructure with Y-type steel sleepers

A first example of an unusual track superstructure is built on the Y-type steel sleepers. This type of track consists of standard type 49E1 or 60E1 rails, fixed with the S15 or Skl fastening to the Y-shaped steel sleeper - hence the name of this element. This sleeper consists of two main beams that are bent outwards. In the sleeper, one beam is curved to the right and the other to the left. The connection of the two beams is made by a section (L-shaped). At the point where the beams separate, they are connected by one short secondary beam to ensure that the rails are evenly supported on both sides of the sleeper (Beck, 2008). The cross-section of the sleeper is an IB 100 S I-section. The total length of the sleeper is only 2300mm, which makes it shorter than wooden and prestressed concrete sleepers (2600 mm).

The main advantage of Y-type steel sleepers is their increased lateral and longitudinal bucking resistance. Due to the specific shape of the sleeper and the double T-bar beam cross-section, the sleepers are better covered with the ballast. This translates into increased resistance of both the longitudinal and lateral track bucking resistance, and thus there is a lower risk of Continuously Welded Rail track buckling. Therefore, this type of sleepers is used primarily in tracks on curves with small radius of 200 - 400 m and large longitudinal slopes (over 20 mm / m). It is possible to make a continuous Welded Rail track for any horizontal and vertical bend, in contrast to classic railway track superstructures, which are more susceptible to buckling (Szabłowska, 2020).

In addition to the increased resistance of both the longitudinal and lateral track bucking resistance, a track on Y-type sleepers also requires less construction materials. A kilometer of a classic track with beam sleepers with a spacing of 60 cm requires 1667 sleepers, while a kilometer of track on Y-type sleepers is only 803 sleepers. Also, the amount of ballast on the track with Y-type sleepers is limited, because this type of sleepers is narrower than typical sleepers, so the width of the track is smaller.

Fig. 2. Railway superstructure with Y-shaped steel sleepers (Tokaj, 2015)

Y-type sleepers can also be used in places where it is required to reduce the structural thickness of the track. Due to the low sleeper height, it is possible to limit the track height by about 13 cm (Szabłowska, 2020).

The disadvantage of this solution is its cost. Steel sleepers are several times more expensive than standard sleepers, and their smaller number per kilometer of track does not compensate for the higher price. According to some authors, this type of railway superstructure has a reduction of semi-variable costs resulting from exploitation (Beck, 2008), however, it has not been proven in polish conditions. Therefore, such a surface on the railway network of PKP PLK S.A. is used rarely, only in places requiring increased stiffness of the track (on mountain lines and on sharp curves).

This type of railway surface was created in the 1980s in Germany. Initially, they were used on the Deutsche Bahn Netz AG railway lines. Until 2008, over 1000 km of railway lines with Y-type sleepers were built in Europe. In Poland, such sleepers were built near Kudowa Zdrój, Kraków and Krosno on several dozen kilometers of railway lines. The first railway line in Poland where such a surface was made is the line no. 94 Kraków Płaszów - Oświęcim, section Kraków Swoszowice - Skawina. The sleepers were installed in 2002 on the track at a length of about 600 m as a test section (Szabłowska, 2020). The latest location where this type of sleepers has been used is the railway line (LK 624) Zabłocie - Krzemionki in Krakow, opened in December 2017.

Fig. 3. The latest application of railway superstructure with Y-shaped steel sleepers in Krakow (Szabłowska 2020)

3. Ballastless railway superstructures

3.1. Embedded Block System (EBS railway surface)

The EBS (Embedded Block System) is a slab railway track in which the rail is attached to a single concrete block with a Vossloh (or similar) fastening. When installing such a superstructure, it is important to position the blocks accurately in order to ensure the required track parameters such as width, cant and gradient. The pre-fixed concrete blocks in the molds are then poured with concrete, and the space between the block and the concrete is filled with a resin mass (Nowosińska, 2012).

The main advantage of such a surface is good vibration damping and noise reduction, as well as the possibility of easy repairs of individual surface elements. This type of railway track is mainly used in tunnels, engineering facilities and high-speed lines. In Poland, this type of railway structure occurs mainly in railway tunnels - the tunnel in Łódź (Łódź Widzew - Łódź Fabryczna), the tunnel to the Chopin Airport in Warsaw, but also at railway stations - Wrocław Główny. Like other solutions, the EBS system is characterized by a low construction height, which makes it also a good solution for engineering facilities where the reduction of the weight of the railway surface is required.

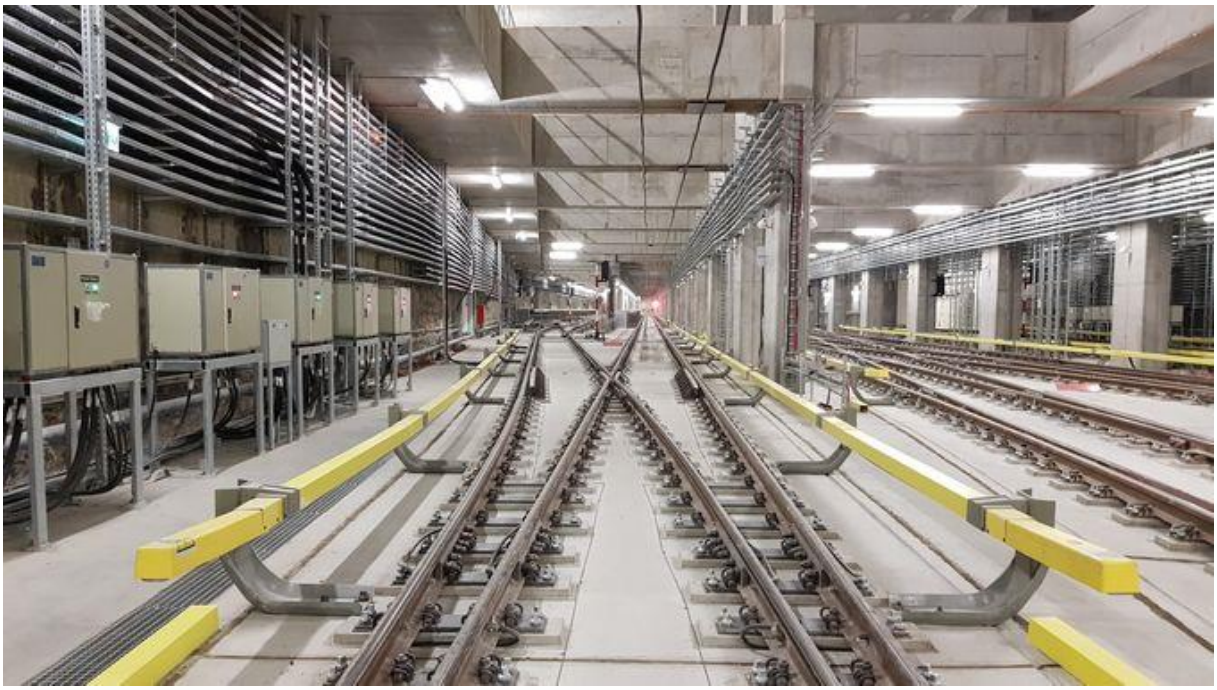


Fig. 4. EBS-system in Warsaw II Metro Line (https://www.edilonsedra.com/)

3.2. Rheda 2000 System

The Rheda 2000 system is a monolithic slab railway track system that forms of a concrete load-bearing layer on which two-block sleepers are placed. The support plate is about 20-25 cm thick and 2.80 m wide. In this type of railway superstructure, rails of the type 49E1 and 60E1 are used and any type of fastening, for example Vossloh or Pandrol. The structure of the concrete slab is reinforced longitudinally, which limits the formation of gaps and cracks (Nowosińska, 2012).

This type of railway surface was used for the first time in 1972 in Germany. Many years of development of the structure influenced the evolution of the system and the reduction of its costs. Due to the reduced height of the structure and the good cooperation of the sleeper with the reinforced concrete slab, it is a durable solution often used in tunnels, engineering facilities (viaducts) and on high-speed lines. In addition, it is possible to make vibration isolation mats under such a surface, in places where additional noise and vibration reduction is necessary (Chudyba, 2018).

In Poland, such a railway superstructure was made during the reconstruction in 2014 of the Gdańsk Główny station on the PKP SKM Trójmiasto tracks.

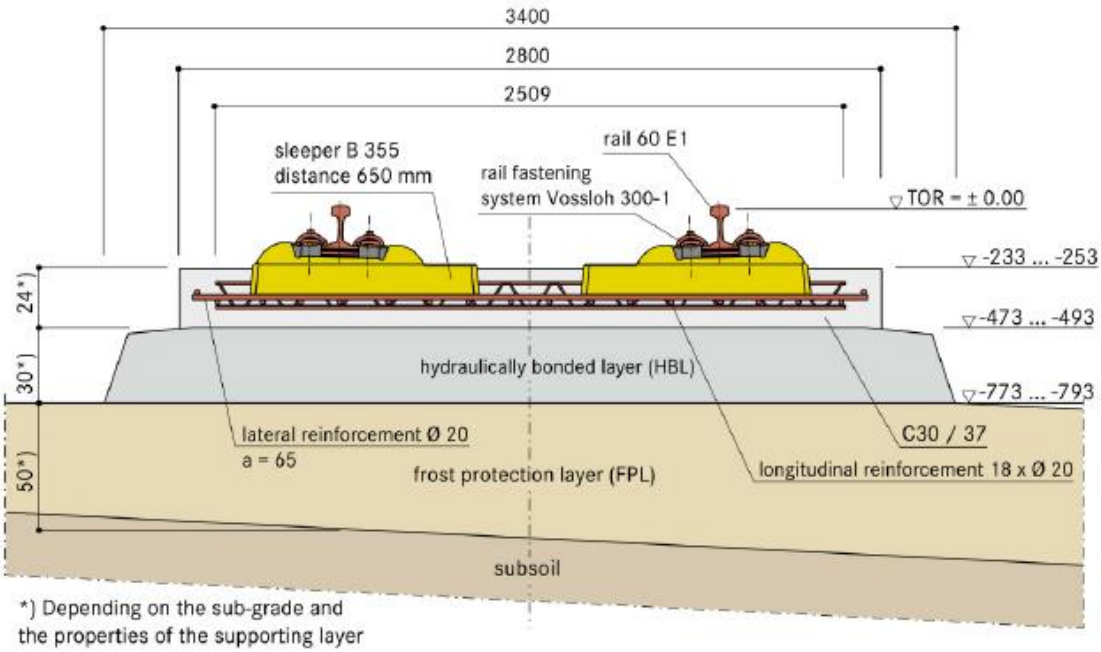


Fig. 5. Slab track system Rheda 2000 cross-section (http://www.railwaygft.pl/)

4. Experimental railway superstructures

PKP Polskie Linie Kolejowe S.A. in 2009, while looking for new construction solutions for railway superstructures dedicated to high-speed lines, made experimental sections of railway surface on the Central Railway Main Line (CMK) at km 170.850-175.050 for testing the superstructure with a composite ballast according to the proposal of the Warsaw University of Technology and at km 175.075-180.000 for testing a new type of heavy prestressed concrete sleepers (PS-08) by the Krakow University of Technology (Augustowski, 2015).

4.1. PS-08 sleeper type with ICOSTRUN-02 fastenings

The experimental railway surface made of PS-08 sleepers and ICOSTRUN-02 fasteners was built on the high-speed CMK line over a length of about 5 kilometers. The main purpose of this solution is to reduce the impact of the rail infrastructure on the rolling stock. Research was carried out on the acceleration of the bearing bodies in the vehicle and the forces at the wheel-rail contact during the test train running at various speeds (from about 100 km/h to 230 km/h). These tests were carried out when the train passed the test sections on the CMK. The research showed that in the case of the railway superstructure with the PS-08 sleeper with the ICOSTRUN-02 fastening, the train speed has little effect on the dynamic parameters measured in the vehicle. However, in the case of a typical superstructure with PS-94 sleepers with SB fastening, the increase in impacts with speed is significant (Czyczuła, 2009). It has been shown that the coefficients of transfer of vibrations from the rail to the sleeper in the classic pavement are about 80% higher than in the experimental solution. Also the intensity of

the decay of vibrations is better in the PS-08 sleeper with the ICOSTRUN-02 attachment. This indicates the usefulness of this type of surface on high-speed lines, where trains travel at speeds greater than 160 km/h (Czyczuła, 2009).

To date, no more test sections with this type of railway track have been completed. However, the plans for the development of high-speed rail in Poland indicate that the demand for this type of solution will be greater in the future. Unfortunately, the costs of this surface were not compared with those used on high-speed lines during the tests. It may turn out that the track on PS-08 sleepers with the ICOSTRUN-02 fastening can be significantly more expensive than standard solutions due to the greater number of elements used.

Fig. 6. Railway superstructure on high speed line (CMK) made of PS-08 sleeper type and ICOSTRUN-02 fastening (www.skyscrapercity.com)

4.2. Ballast composite

Reducing the costs of maintaining railway infrastructure prompts railway managers to seek new solutions that reduce costs by extending the durability of the structure. The proposed solution assumes the use of a crushed stone composite, which consists of layers of crushed stone reinforced with a geogrid and chemically stabilized, instead of the standard crushed stone layer. The experimental railway surface was built on the CMK line over a length of about 5 kilometers.

This type of pavement with a breakstone composite should provide mechanical and chemical resistance of the ballast layer to the phenomenon of deconsolidation during track operation. As research shows, this type of railway surfaces is characterized by lower vertical and horizontal deformation of the track (Basiewicz, 2011). However, the amount of research

and only one test section did not allow the topic of composite ballast to be developed. Apart from the test section on the CMK, no such ballast was used in another location.

5. Composite (synthetic) sleepers

Composite sleepers were constructed in Japan as a response to the insufficient durability of wooden sleepers, which required frequent replacement due to weather conditions. These types of sleepers are made of durable and low-maintenance synthetic. The polymer composite consists of continuous glass fibers that are embedded in a polyurethane resin. They obtain their properties in the maturing process at a temperature of about 180 - 200^{o} C (Zobel, 2017). As the composite consists of closed cells, it does not absorb water and is very resistant to fats and other contaminants. The underside of the synthetic sleeper placed on the ballast behaves in the same way as the underside of the wooden sleeper.

Sleepers of this type were first used in the construction of a bridge and tunnel on the Shinkansen high speed line in 1980. After several years of operation, the solution was assessed. The tests showed high technical values in the continuous operation period, without changes in terms of load capacity.

Polymer composite sleepers have been used for 30 years, while their durability is estimated at 50 years (Sekisui, 2014). They are used in Europe and Japan on bridges, junctions and tunnels (e.g. metro). Until now, in Poland, no railway and tram infrastructure manager has decided to test and implement this type of unusual railway structure.

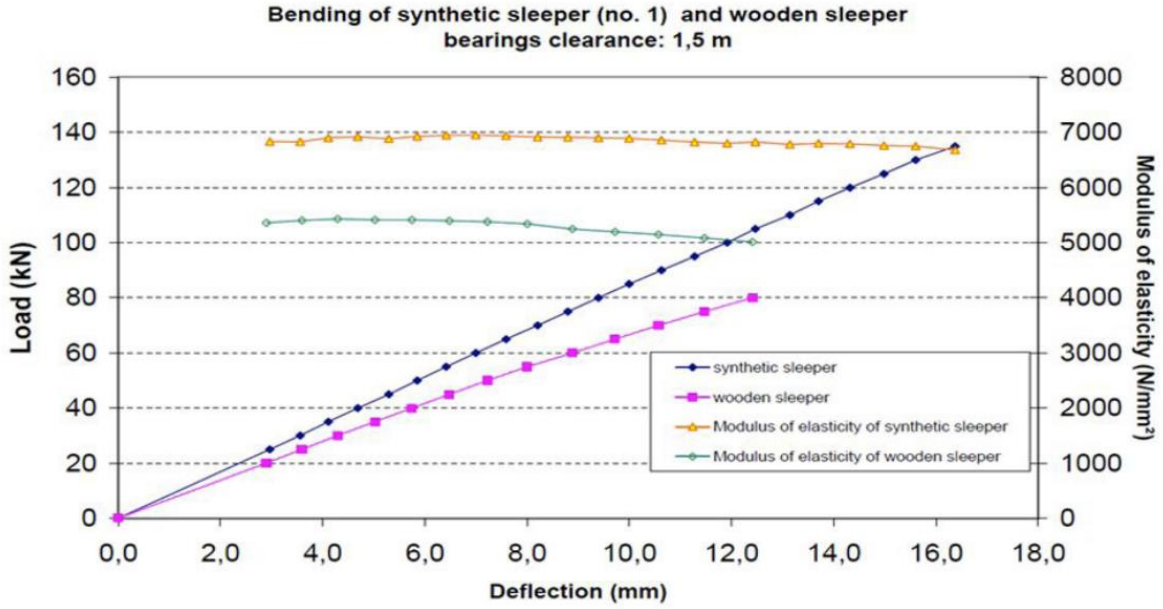


Fig. 7. Comparison of bending wooden and synthetic sleepers (Zobel, 2017)

6. Summary

Unusual and experimental railway superstructures, built in recent years on the Polish rail network, have a small area of application, however, their popularity will grow in the coming years. The plans for the development of the railway network, together with high-speed lines, mean that it will be necessary to search for better technical solutions for railway surfaces.

Solutions dedicated to mountain lines with many sharp curves are an effective method to obtain the required durability and resistance to track deformation and track buckling. On the other hand, slab railway track solutions (ballastless track) are an effective method of reducing the negative impact of rolling stock on infrastructure and the environment. Undoubtedly, in the future it will be possible to use them widely on new railway lines.

Test solutions for ballasted track superstructures should be developed in the coming years in order to conduct extensive tests and comparative analyzes against standard pavements and ballastless track structures. The final effect of these activities should be the extension of the existing national regulations and infrastructure managers with new technical railway superstructure solutions, allowing to reduce the costs of infrastructure operation and extend its durability.

7. Literature

Augustowski T., Gołaszewski A., 2015. 40 Years of Central Main Line. Railway Problems, 167: 7-23.

Basiewicz T., Gołaszewski A., Towpik K., 2011. Railway superstructure with reinforced ballast. Research work of the Warsaw University of Technology, Transport, 77.

Beck A., Hempe T., 2008. DB's experience with Y-steel sleepers, Global Railway Review.

Commission Regulation (EU) No 1299/2014 of 18 November 2014 on the technical specifications for interoperability relating to the 'infrastructure' subsystem of the rail system in the European Union (TSI 2014).

Chudyba Ł., 2018. Comparison of ballast and slab tracks. Rail Transport Technology, 9: 40-45.

Czyczuła W., Stawowiak J., Szczepaniak-Krupowski G., 2009. Comparative tests of the railway track on the test sections of the CMK line. Rail Transport Technology, 7-8.

Czyczuła W., Grall W., 2009. Research of dynamic interactions of the vehicle-railway track system on test sections of the CMK line. Scientific and Technical Journals of SITK RP, Kraków Branch, no. 149: 67-76.

Manufacturer catalog SEKISUI Chemical Co., 2014. Synthetic sleepers from FFU, Düsseldorf (SEKISUI 2014).

Instruction Id-1 "Technical conditions for maintaining the surface on railway lines" issued by PKP PLK S.A (Id-1 2005).
Koc W., Grulkowski S., Kędra Z., Nowakowski J. M., 2013. Railroads. Publishing House of the Gdańsk University of Technology, Gdańsk, 24-94.
Nowosińska I., 2012. Problems of selecting the railway surface structure - ANKOT analysis, Railway Problems, 155: 72-92.
Technical Standards Volume I "Railway superstructure; Detailed technical conditions for the modernization or construction of railway lines up to a speed Vmax ≤ 200 km/h (for conventional rolling stock) / 250 km/h (for tilting rolling stock) "issued by PKP PLK S.A. (ST 2019).
Tokaj P., 2015. Experience from previous trials and possible application of Y-type sleepers in Poland. Railway Institute, Warsaw.
Towpik K., 2004. Railway transport infrastructure. Publishing House of the Warsaw University of Technology, Warsaw, 146-152.
Sancewicz S., 2010. Railway track. Warsaw, 80-87.
Szabłowska P., 2020. Usage of Y-shaped sleepers in continuous welded rail construction. Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe, Nauki techniczne i ścisłe, part II: 140-153.
Zobel H., Thakaa A., Wróbel M., Żółtowski P., Papis B., Sulik P., Kimbar G., Dec L., 2017. The use of polymer composite sleeprs in railway infrastructure construction.. Scientific and Technical Journals of SITK RP, Kraków Branch, no 1 (112): 197-221.

Problems related to the transport of parcels between points on the standard-gauge and narrow-gauge railway networks

Sitko Paulina [(1)]

[1] Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki w Krakowie, Wydział Inżynierii Lądowej, Katedra Dróg, Kolei i Inżynierii Ruchu
Paulina Sitko: paulinaszablowskaa@gmail.com

Streszczenie
Zarówno w Polsce, jak i w wielu innych krajach Europy występują linie kolejowe o różnych rozstawach. Większość linii kolejowych o niestandardowym dla danego kraju rozstawie szyn związana jest z transportem towarów na stosunkowo niewielkim obszarze (np. kopalnie, leśnictwo, hutnictwo). Pomimo tego, iż większość z tych linii aktualnie pełni inną funkcję (np. stanowi atrakcję turystyczną działającą jedynie w wysokim sezonie), są one nadal wykorzystywane. Co więcej większość z nich posiada połączenie z linią kolejową normalnotorową.
W artykule omówiono problemy występujące na styku linii kolejowych normalnotorowych i wąskotorowych. Zaprezentowano różne sposoby przeładunku towarów pomiędzy liniami wąskotorowymi, a normalnotorowymi – zarówno historyczne jak i aktualnie wykorzystywane w krajach europejskich. Następnie opisano metody i systemy transportu wagonów pomiędzy liniami wąskotorowymi, a normalnotorowymi bez przeładunku towarów oraz przedstawiono ich wady i zalety.

Słowa kluczowe: kolej wąskotorowa, kolej normalnotorowa, transport towarów

Problems related to the transport of parcels between points on the standard-gauge and narrow-gauge railway networks

Summary
Both in Poland and in many other European countries there are railway lines with different gauges. Most of the railway lines with a gauge of rails that are not standard for this country is associated with the transport of goods in a relatively small area (e.g. mines, forest and metal industries). Despite the fact that most of these lines currently have a different function (e.g. they are a tourist attraction operating only in high season), they are still used. Moreover, most of them are connected to the standard-gauge railway line.
The article discusses the problems occurring at the junction of standard and narrow-gauge railway lines. Various ways of reloading goods between narrow-gauge and standard-gauge lines - both historical and currently used in European countries were presented. Then, the methods and systems for transporting wagons between narrow-gauge and standard-gauge lines without reloading of goods were described, as well as their advantages and disadvantages.

Keywords: narrow-gauge railway, standard-gauge railway, parcels' transport

1. Introduction

The beginnings of narrow-gauge railway lines go back to the times when the railway was horse-drawn. Although the role of narrow-gauge railways in the mid-twentieth century has significantly decreased due to the development of motorization, it is still a way of rail transport with undeniable advantages [12].

Narrow-gauge railway lines were most often built as industrial railways (in the mining industry, metallurgy, forestry). It was an excellent means of transporting raw materials from local factories. Moreover, narrow-gauge lines were also used as local railways and passenger

commuter railways (connecting the outskirts with the regional center). The construction cost of such a line was significantly lower than that of the standard-gauge line, and its parameters allowed for location in difficult terrain conditions. Narrow-gauge railway lines have much greater possibilities in terms of their location in sharp curves (curves with smaller radii) and in mountain areas (much larger longitudinal slopes of the track are possible). It is not without reason that in many regions of the world the narrow-gauge gauge was adopted as the basic one (eg Japan, Thailand, Brazil). A great example is Japan, which simultaneously uses two gauges - standard gauge for servicing high-speed trains (Shinkansen) and narrow gauge 1067 mm for servicing regional connections in difficult terrain conditions (difficult mountainous terrain requiring high flexibility in the construction of railway lines) [1].

Nowadays, in Europe, most narrow-gauge railway lines perform freight functions in difficult terrain conditions (eg Rhätische Bahn CHE, Mur Valley Railway AUT). The former narrow-gauge railway lines are often a reminder of the old times and serve as museum lines (eg the POL, Piaseczyńska Narrow-Gauge Railway) or tourist lines (eg the Bieszczady Forest Railway POL, Bernina Express CHE, Harzer Schmalspurbahnen DEU).

A very important element for the existing narrow-gauge railway lines is their point of contact with the standard-gauge line and the possibility of their connection and transport of goods and railway equipment.

2. Transhipment

Most of the narrow gauge railway lines were built for the needs of local industry and related transport. These lines allowed for the extraction of goods from hard-to-reach places such as mines or forests. Then the railway line led to the transhipment point, from which goods could be distributed to further areas of the region or country - both by rail (with a standard gauge) and by road.

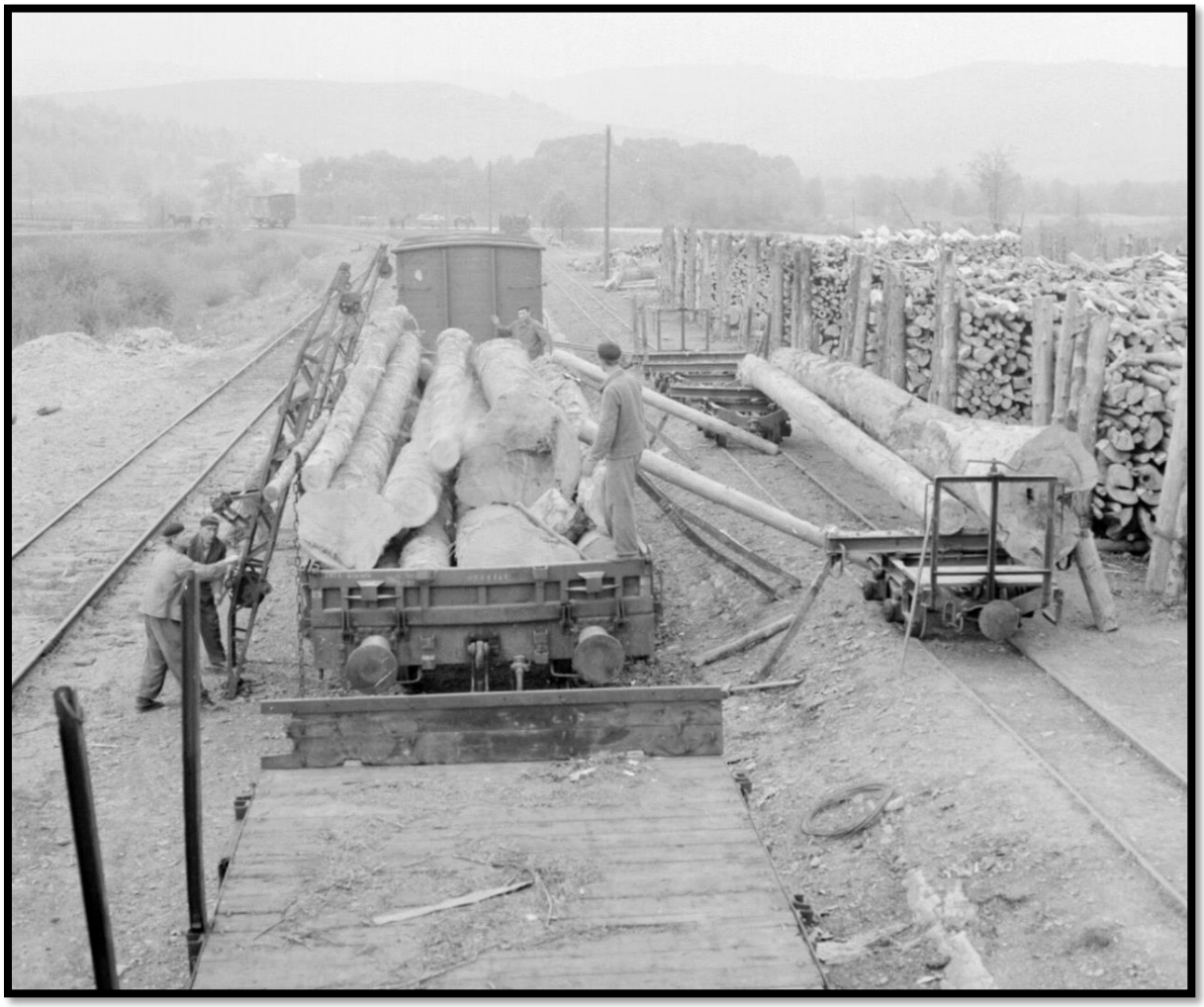
This chapter focuses on the presentation of various methods of reloading goods between narrow-gauge and standard-gauge lines over the years.

- Manual Loading

The first and oldest method of reloading goods is manual loading. It is a method in which no specialized tools were used. A large number of people were used for this type of transhipment. During manual handling, the normal and narrow tracks were placed next to each other. There could also be ramps between the tracks. Manual reloading provided the possibility of loading both sides - from standard-gauge to narrow-gauge and from narrow-gauge to standard-gauge.

Picture number 1 shows the reloading of wood from narrow-gauge wagons to standard-gauge wagons in the Bieszczady Mountains.

Picture number 2 shows manual reloading of goods at the Szczucin station near Tarnów. The goods are transferred from standard-gauge to narrow-gauge wagons. The currently closed narrow-gauge railway line (Szczucin - Jędrzejów) was used both for the transport of passengers and goods. It was transported, among others coal, fertilizers, lime and beets to a nearby sugar factory [11].



Picture 1. Transmission of trees from narrow-gauge wagons to normal-gauge wagons in Bieszczady. Source: https://cyfrowa.stacjamuzeum.pl/, Author: J. Szeliga

Picture 2. Szczucin station near Tarnów. Mechanical reloading of goods from normal to narrow track. Source: http://ksszczucin.prv.pl/

- Gravity Loading

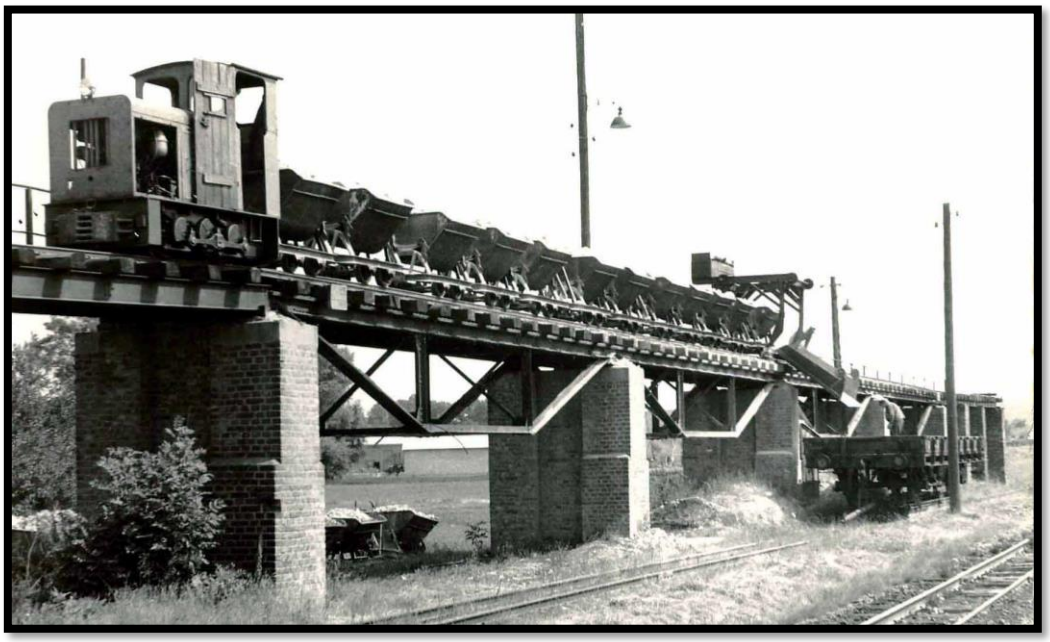
Another type of transhipping is gravity loading. This type of reloading significantly facilitated the work, but was characterized by one-way operation. It was most often used for reloading goods from narrow-gauge to standard-gauge wagons. The narrow-gauge line, similarly to the mechanical loading, was located parallel to the standard-gauge line, but higher than the standard-gauge line.

Reloading was carried out by dumping materials from narrow-gauge wagons to standard-gauge wagons. This method was used mainly on lines used to transport loose materials such as coal, stone aggregate, sand and others.

Picture number 3 shows the railway station of the company's iron ore mine in Erzberg. There was a narrow-gauge railway on the retaining wall, from which goods were transferred to standard-gauge wagons located below [3].

Picture number 4 shows the reloading of quartzite from a 750 mm wide track to a 600 mm wide track at Glossen station (narrow gauge railway "Wild Robert" Feldbahn Glossen) [4].

Picture 3. Iron ore loading facility between narrow-gauge railway located on the retaining wall and standard-gauge wagons located below at Erzberg station Source: https://de.wikipedia.org/, Author: Herbert Ortner



Picture 4. Reloading of quartzite from a 750 mm wide track to a 600 mm wide track at Glossen station Source: http://www.feldbahn-glossen.de/, Author: R.Heinrich 1969

- Gantry Crane

The next type of transhipping is the gantry crane. It is a device whose design allows it to move along the railway track. The load, on the other hand, is attached to the hook, which can be moved perpendicular to the track axis. It is a device used in many industrial plants and factories. In the case of railway tracks, it ensures simple and efficient reloading of goods from tracks located parallel to each other.

Picture number 5 shows the reloading of coal from standard-gauge to narrow-gauge (600 mm) wagons, using gantry cranes to the Witaszyce station (Jarocińska Kolej Dojazdowa - a railway line connecting Witaszyce and Zagórów) [5].

Picture 5. Reloading of coal from standard-gauge to narrow-gauge (600 mm) wagons, using gantry cranes to the Witaszyce station, Source: https://www.facebook.com/harrikolan/, Author: Petter Nyborg

Picture number 6 shows a gantry crane at the Nałęczów narrow-Gauge station. The gantry crane was located over the normal and narrow tracks (750 mm). It was mainly used for coal handling. It is a railway station on Nadwiślańska Kolejka Wąskotorowa connecting Nałęczów and Opole. In the past, apart from the cargo function, it was also regular passenger line. Currently, part of the line is a tourist attraction [6].

Picture 6. Gantry crane at the Nałęczów narrow-Gauge station (Nadwiślańska Kolejka Wąskotorowa) Source: https://www.bazakolejowa.pl/, Author: Michał Stateczny

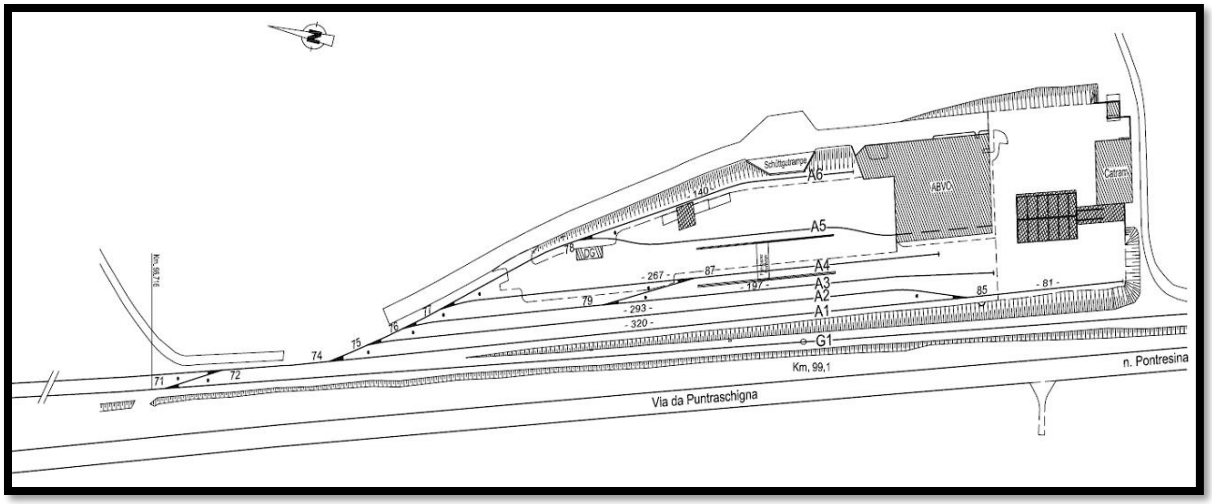
- Cargo handling center

Transhipment on narrow-gauge lines does not only involve individual devices such as gantry cranes. More and more advanced cargo handling centres are created in places where narrow-gauge railways still perform their cargo functions. One of such countries is mountain Switzerland, where due to difficult terrain conditions there is a large number of narrow-gauge lines - both passenger and cargo lines [7].

An exemplary transhipment center is located in the middle of the Upper Engadin on the railroad linking Churer Rheintal to the Lower and Upper Engadin. Its name is GUZO Samedan. It is well developed and is a transhipment point for Alpine Combined Transport [8].

The Samedan handling center reloads goods between the narrow-gauge line and road transport. The facility includes a gantry crane with a lifting capacity of 30 tons and a reloading hall with a covered loading ramp. In addition, the point is equipped with a high loading ramp and an ACTS container track. The point also has auxiliary devices such as forklifts [8].

Picture 7. Satellite image of the Samedan station handling center Source: https://www.google.com/maps/



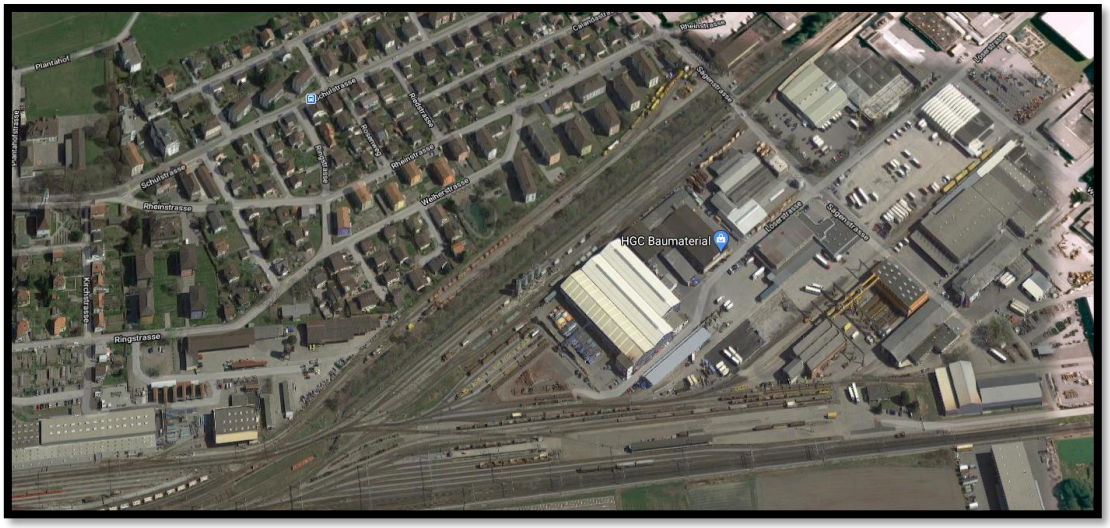
Picture 8. Sketch of the Samedan station handling center Source: https://www.rhb.ch/

Another example of a transhipment center is GUZ Landquart. It is the largest transhipment point on the Bündner Güterbahn. This point makes possibility to reload goods between standard and narrow-gauge railways and between rail and road transport. The point is equipped with two gantry cranes over the 520 m long tracks with a capacity of 25 tons (Picture 9) and a Reach Stacker with a capacity of 46 tons (Picture 10) [8].

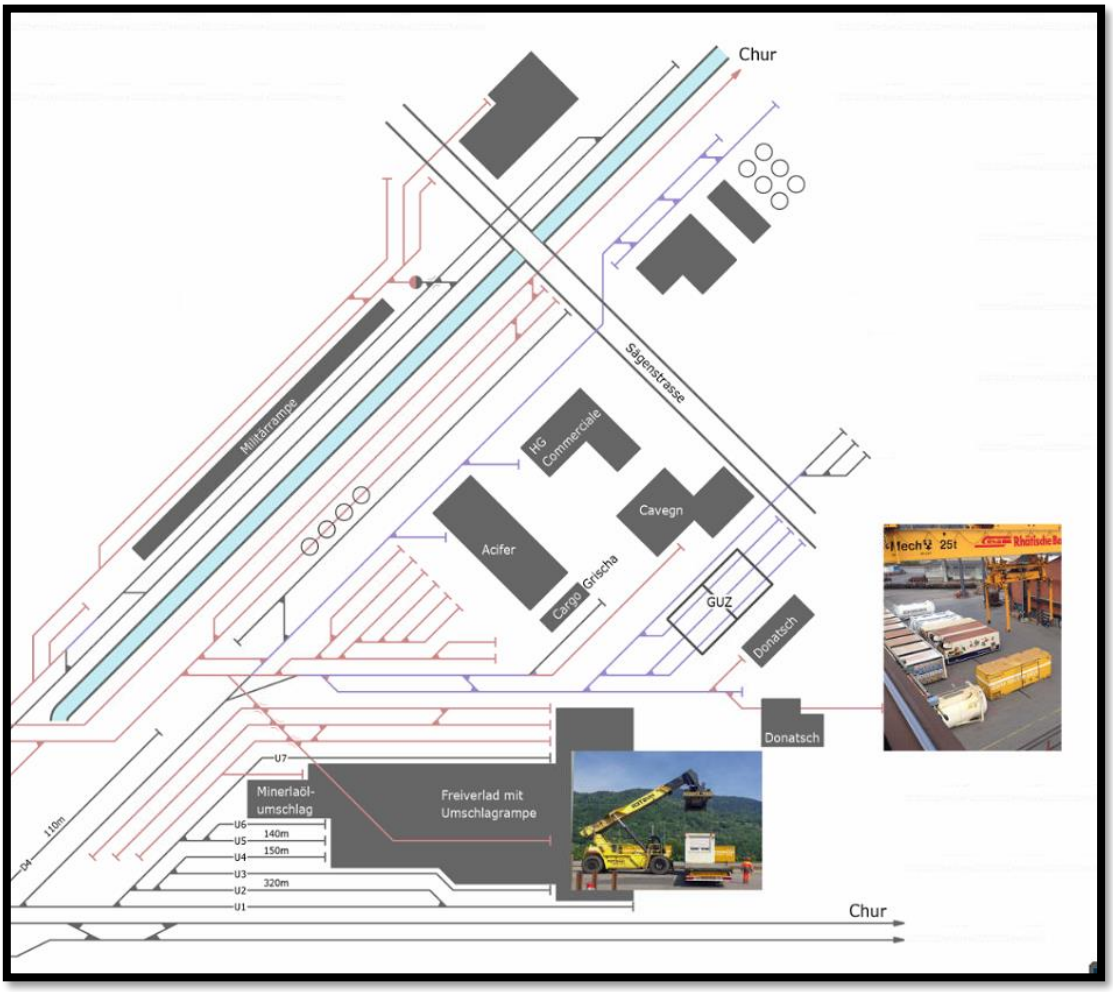
Picture 9. Gantry cranes in GUZ Landquart
Source: https://www.rhb.ch/

Picture 10. Reach Stacker in GUZ Landquart
Source: https://www.rhb.ch/

GUZ Landquart also has ACTS loading siding, an oil reloading point between the narrow and normal track, a side ramp for both tracks, a timber loading track and a forklift [8].



Picture 11. Satellite image of the Landquart station handling center Source: https://www.google.com/maps/



Picture 12. Scheme of the Landquart station handling center Source: https://www.rhb.ch/

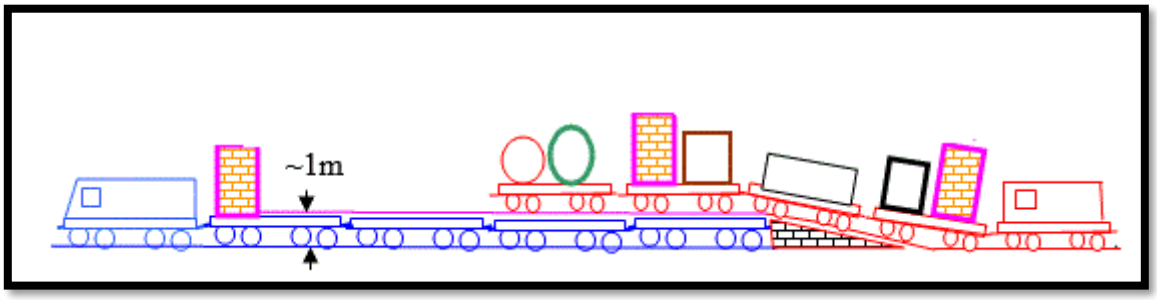
2. Transport of goods between narrow-gauge and standard-gauge lines without reloading.

Along with technological progress, the need to improve combined transport has arisen. It has been noticed that the reloading of goods between railway lines with different gauges is a time-consuming and costly process. At the connections of railway lines with different gauges, the systems enabling the transport of narrow-gauge wagons on the standard-gauge network and standard-gauge wagons on the narrow gauge network were also started. Such solutions in many cases improved the process of transporting goods.

- Transporter wagons

Transporter wagons were designed to transport equipment by rail with a different wheelbase. In most cases, they are used to transport standard-gauge wagons on a narrow-gauge network. This system is based on the so-called 'piggyback' transportation that refers to the transportation of goods where one transportation unit is carried on the back of something else. He is commonly used in intermodal transportation and combined transport.

The assumptions of the system are very simple. A standard-gauge wagon is loaded onto a wagon transporter on a special loading ramp. A standard gauge wagon is pushed by a standard gauge locomotive or pulled by a cable winch. Picture number 13 shows the scheme of shifting wagons onto transporters [9].



Picture 13. Scheme of shifting standard-gauge wagons onto narrow-gauge transporters. Red color train with one width of bogies (usually standard gauge) which is piggybacked by flat wagons of train of other gauage (usually narrow gauage) marked in blue. Based on: https://en.wikipedia.org/, Author: MountVic127

The first and simplest solution that was patented by Swiss Locomotive and Machine Works as early as 1880. former Rollwagons. They were widely used in Germany, Austria, Switzerland and Sweden. Then other similar systems based on the same solution appeared.

In Poland, the transporter wagons appeared before World War II. Polish production transporters appeared in the 1960s. The first transporter of Polish construction was the Tw6. Types Tw6a, Tw6b, Tw6c appeared successively. The transporters had the form of a low platform with two three-axle bogies placed inside the steel frame. At the tangent stations (stations that connected railway lines with different gauage) and at some railway sidings, the so-called transport trapdoors. Currently, most of the transport wagons in Poland are out of use.

Few can be seen as museum items (e.g. in the Narrow Gauge Railway Museum in Sochaczew) [9].

Picture 14. Transporter wagon on polish railway network Source: https://px48-28.flog.pl/, Author: Jacek

Another interesting example of railcars used in rail transport with different gauge is the Japanese concept of "Train on train".

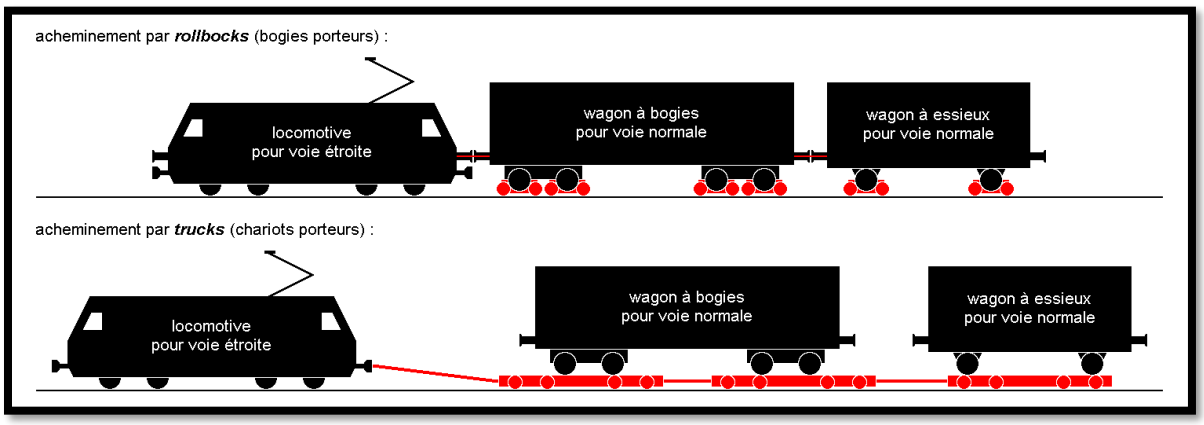
The Japanese railway company Hokkaido (JR Hokkaido) planned from 2016 to operate the Hokkaido Shinkansen high-speed trains with standard gauge in the Seikan (dual gauge railway tunnel in Japan) submarine tunnel. At the same time, narrow-gauge freight trains were operated on the line, the maximum speed of which was 110 km / h. As the tunnel is 53.85 km long, including the slower trains in the timetable would significantly hamper the high-speed capability.

The "Train on Train" concept was announced in 2006, and a full-size vehicle model was built and demonstrated at Naebo Works in 2007. The next step was to build a prototype train for actual operation. The technology has not been implemented to this day, probably due to aerodynamics. [2].

Picture 15. A "Train on Train" experimental mockup at Naebo Works, October 2008 Source: https://en.wikipedia.org/

- Rollbock

Rollbock is a system that allows to roll standard-gauge railway carriages onto the narrow-gauge railway line. This is done on a special track, where the narrow gauge line runs inside the standard gauge. The narrow gauge line is below the level of the normal gauge line. The narrow gauge rolbok carriages are connected in such a way that the train can continue running when the track gauge changes. When rolling the train, the level of the narrow-gauge line rises, and with it, the axles of standard-gauge wagons sit on the rollers. The system works both ways. It is possible to roll wagons from a narrow track to a normal track and from a normal track to a narrow track. The system simplifies the transport of goods between lines with different spacing. It also allows you to reduce costs as there is no need to reload goods. Picture number 16 shows the difference between transport wagons and the Rollbock system. [10].



Picture 16. Scheme of Rollbock system; Source: https://en.wikipedia.org/, Author: Stéphane Gottraux,

The Rollbock system takes its origins from the previously mentioned Rollwagons. As a result of changes and further development of the system in 1881 the Langbein system was

invented by the Maschinenfabrik Esslingen (German engineering firm). The Langbein system uses pairs of claws which are folded up laterally by hand, to form a yoke around the axles of the standard gauge bogies. Standard gauge wheels can sink onto the Rollbock to find support when the bogies are pulled out of the pit. This method was limited by the impossibility of Rollbock wagons to traverse curves as sharp as 15 m radius. Moreover, they could be moved over narrow gauge tracks at a safe speed of 21 km / h when fully loaded.

In 1974 a refinement of the concept was developed for the Yverdon – Ste-Croix railway in Switzerland (by Vevey Technologies company which was later acquired by Bombardier). This system does not require manual intervention to fix the standard gauge axles over the narrow gauge bogies. In Vevey the wheel flanges of the wagons are cradled in brackets projecting from the side of the Rollbock what lowers the center of gravity and increases stability of wagon.

Today usage of Rollbock are mainly converted to the Vevey System [10].

Picture 17. Rollbock system - view of standard-gauge carts based on partial rollbocks - Vevey system Rollbock in Broc-fabrique, Switzerland; Source: https://en.wikipedia.org/, Author: Markus Giger

Nowadays rollbock are used in Switzerland and in Spain (here to transport standard gauge vehicles on broad gauge lines). They are also in use on the Harz Narrow Gauge Railways to transport limestone from the Unterberg quarry to Nordhausen, where they are transferred to the DB system. They were also used to transport goods to and from the various metallurgical factories attached to the Harz Narrow Gauge Railways and Saxon narrow gauge system west of Dresden to transport china clay to Meissen [10].

Picture 18. Rollbock system - view of standard-gauge carts based on partial rollbocks - The Yverdon to Sainte-Croix Railway in Switzerland; Source: http://www.buntbahn.de/

3. Problems with the railway gauge

The problem with the rail gauge is not only the width but also its height. The previously presented methods of transporting standard-gauge wagons on narrow-gauge platforms are related to the need to adjust the dimensions of the gauge of a narrow-gauge railway line to the requirements of a standard line. Moreover, this height should be additionally raised by the height of the platform cars or the rollbock system. This solution generates additional costs that destroy one of the main advantages of the narrow-gauge system, which is the low cost of construction and operation.

It is also worth mentioning that a standard gauge wagon situated on a narrow gauge wagon has a raised center of gravity which reduces its stability and contributes to driving at a lower speed.

4. Summary

While narrow gauge railways have their advantages, they are not without their disadvantages. The main problem nowadays is their troublesome connection with other railway lines. Although the technological progress is large, new ideas are emerging and the possibilities are increasing, the number of narrow gauge railways is decreasing. Their main advantages (such as low construction costs) are becoming less and less significant in the face of the need for interoperability of the rail system not only on a national scale, but throughout Europe.

5. Literature

[1] Helbrecht Grzegorz, Baran Joanna, „Piaseczyńska kolej wąskotorowa jako element sieci komunikacji podmiejskiej miasta warszawy”, Logistyka, styczeń 2013r.

[2] Hokkaido Shimbun, The Hokkaido Shimbun Press. 1 lutego 2010 r.

[3] https://www.erzbergbahn.at/, data dostępu: 20.12.2020r.

[4] https://www.geopark-porphyrland.de/, data dostępu: 20.12.2020r.

[5] http://www.koleje.wask.pl/, data dostępu: 04.01.2021r.
[6] https://www.nadwislanskakolejka.pl , data dostępu: 04.01.2021r.
[7] https://www.interrail.eu/, data dostępu: 04.01.2021r.
[8] https://www.rhb.ch/, data dostępu: 04.01.2021r.
[9] http://enkol.pl/, data dostępu 21.01.2021r.
[10] http://www.buntbahn.de/ data dostępu: 21.01.2021r.
[11] Struziak K., Kolej wąskotorowa Szczucin-Jędrzejów [1915-1977], http://ksszczucin.prv.pl/, data dostępu: 14.12.2020r.
[12] Urząd Transportu Kolejowego, Kolej Wąskotorowa w Polsce Dane rynkowe oraz zasady funkcjonowania, bezpieczeństwo, ochrona dziedzictwa kolei, Warszawa, 2017r., 8-16.

Kierunki wykorzystania odpadów przetwórstwa cebuli

Stocki Szymon [(1)], Sady Sylwia [(1)]

[1] Studenckie Koło Naukowe NEXUS, Katedra Przyrodniczych Podstaw Jakości, Instytut Nauk o Jakości, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu
Szymon Stocki: szymonstocki.info@gmail.com

Streszczenie
Cebula (*Allium cepa* L.) zaliczana jest do warzyw o bardzo dużym znaczeniu gospodarczym. Wykorzystywana jest do bezpośredniego spożycia, a także do przetwórstwa. W wyniku przetwórstwa cebuli powstają stosunkowo duże ilości łuski cebuli. Z tego względu wiele branż przemysłowych w coraz większym stopniu jest zainteresowanych wykorzystaniem odpadów przetwórstwa cebuli jako surowców wtórnych. Działanie to podyktowane jest zarówno chęcią ograniczenia skutków ich gromadzenia się w środowisku, jak i możliwościami projektowania nowych kierunków ich zagospodarowywania, ponieważ stanowią odpad organiczny o korzystnych właściwościach zdrowotnych. Właściwości lecznicze cebuli wiążą się z zawartymi w nich substancjami bioaktywnymi o cechach prozdrowotnych, głównie z grupy flawonoidów.
Celem pracy jest przegląd możliwości wykorzystania odpadów przetwórstwa cebuli. Do realizacji celu, na podstawie studiów literatury scharakteryzowano odpady z przetwórstwa cebuli jako źródło substancji o cechach prozdrowotnych i omówiono ich aktualne kierunki zagospodarowania.

Słowa kluczowe: cebula, odpad, łuski cebuli, właściwości przeciwutleniające

Directions of using waste from onion processing

Summary
The onion (*Allium cepa* L.) is classified as a vegetable of significant economic importance. It is used for direct consumption and food processing. As a result, there are produced large amounts of onion peels. Many industries are increasingly interested in reusing onion waste as a recyclable materials. It is dictated by limiting the effects of their accumulation in the environment as well as the possibility of designing new directions for their management, due to the fact that they are organic waste with beneficial health properties. Healing properties of onion are related to contained bioactive substances, mainly from the group of flavonoids.
The aim of the study is to review the possibility of using waste from onion processing. In order to achieve this goal, processed onion wastes as a source of substances with health-promoting properties and their current management directions were characterized and discussed on the basis of literature studies.

Keywords: onion, waste, onion peels, antioxidant properties

1. Wstęp

Cebula (*Allium cepa* L.) jest rośliną uprawianą na całym świecie. Należy do rodziny amarylkowatych (*Amaryllidaceae*) i rodzaju czosnkowatych (*Allium*). Allium to wieloletnie zioła posiadające bulwiaste i pachnące jadalne podziemne łodygi. Ten rodzaj obejmuje również czosnek, szalotkę, szczypiorek, pory, a nawet niejadalne gatunki uprawiane tylko ze względu na efektowny kwiat (Mollavali i in. 2016). Istnieją różne odmiany cebuli (czerwona, żółta, biała i zielona). W krajowym rejestrze Centralnego Ośrodka Badania Odmian Roślin Uprawnych (2020) w 2020 roku znajdowało się 56 odmian cebuli (*Allium cepa* L.) i 11 odmian cebuli siedmiolatki (*Allium fistulosum* L.). Ważnymi elementami charakteryzującymi odmianę jest kształt i wielkość cebuli oraz barwa łusek. Kształt może być kulisty, kulistospłaszczony,

spłaszczony, a także wydłużony. Łuski przyjmują barwę żółtą, brązowożółtą, słomkowożółtą, słomkową, czerwoną lub białą. Najbardziej rozpowszechnione są odmiany cebuli o żółtej barwie (Kołota i in. 2008). Każda z odmian cechuje się swoim intensywnym, typowym, ostrym zapachem oraz niepowtarzalnym smakiem od słodkiego do ostrego. Prekursorem tych cech organoleptycznych cebuli jest alliina i jej pochodne. Podczas naruszenia tkanki rośliny, aminokwas ten ulega hydrolizie enzymatycznej pod wpływem alliinazy do allicyny, ta z kolei może przekształcać się do innych związków siarkowych, np. winyloditiny, ajoenu, disiarczku diallilu, które w zależności od zawartości nadają cebuli ostry i dławiący zapach (Piechowiak i in., 2020).

Cebula jest jednym z głównych gatunków warzyw uprawianych na świecie, w tym również w Polsce. Zajmuje trzecie miejsce na świecie pod względem produkcji (88,5 mln ton), ustępując tylko pomidorom (170,7 mln ton) i warzywom kapustnym – kapustom z kalafiorami i brokułami (96,0 mln ton). Według danych organizacji Narodów Zjednoczonych ds. Wyżywienia i Rolnictwa (ang. *Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO*) corocznie odnotowywany jest zarówno wzrost światowej produkcji (prawie 50%), jak i handlu zagranicznego cebulą (FAOStat 2016). Uprawa cebuli w Polsce stanowi ponad 13,7% ogólnej powierzchni upraw warzyw i około 8% zbiorów w Unii Europejskiej. Na świecie Polska zajmuje dziewiątą pozycję pod względem eksportu cebuli (GUS, 2019).

Odpadem powstającym przy produkcji cebuli jest łuska cebulowa, łodyga, korzeń jak również odsorty. Podczas przetwarzania cebuli powstają stosunkowo ich duże ilości. Szacuje się, że rocznie w Europie wytwarzanych jest ponad 450 tys. ton odpadów przetwórstwa cebuli (Projekt EU ONIONS FAIR961184). Jedno z rozwiązań służące realizacji idei gospodarki o obiegu zamkniętym polega na minimalizowaniu odpadów poprzez ponowne użycie, recykling i wdrożenie pełnego odzysku, w tym przede wszystkim traktowania powstałych odpadów jako potencjalnego źródła surowców wtórnych. Łuska cebulowa jest w rozumieniu prawa odpadem organicznym, który odpowiednio przerobiony może być ponownie wykorzystany na przykład jako nawóz, który może znacząco podnieść plonowanie gleb (Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach). Ponadto odpady przetwórstwa cebuli stanowią bogate źródło substancji o właściwościach przeciwzapalnych, przeciwutleniających i przeciwbakteryjnych (Arshad i in., 2017). Różne gałęzie przemysłu w coraz większym stopniu są zainteresowane wykorzystaniem odpadów przetwórstwa cebuli zarówno w celu ograniczenia skutków ich gromadzenia się w środowisku, jak i do tworzenia innowacyjnych kierunków ich przetwarzania m.in. w składniki pożywienia mające wartość handlową.

Celem pracy jest przegląd możliwości wykorzystania odpadów przetwórstwa cebuli. Do realizacji celu, na podstawie studiów literatury scharakteryzowano odpady z przetwórstwa cebuli jako źródło substancji o cechach prozdrowotnych i omówiono ich aktualne kierunki zagospodarowania.

2. Odpady z przetwórstwa cebuli jako źródło substancji o cechach prozdrowotnych

Cebula jest surowcem do konsumpcji, jak i do przetwórstwa, nie tylko ze względu na swoje walory smakowe, ale także przez wartość prozdrowotną. Cebula jest wykorzystywana zarówno bezpośrednio przez konsumentów, jako jeden z podstawowych elementów diety. Warzywo to spożywane jest również jako składnik surówek lub dodatek do dań gotowych (van Wyk, 2014). Roczne spożycie na jednego mieszkańca wynosi 9-10 kg (Barczak i in., 2017). Ponadto cebula znajduje szerokie zastosowanie w przetwórstwie żywnościowym i farmakologicznym.
W przetwórstwie żywności wykorzystywana jest m.in. do produkcji suszy, suszonych mieszanek przyprawowych, mrożonych jednoskładnikowych i wieloskładnikowych mieszanych warzywnych (w postaci kostki, pasków, słupków), jako przyprawa do kiszonek, produktów konserwowych oraz do produkcji marynat. W przemyśle farmakologicznym cebulę wykorzystuje się do produkcji m.in. leków, syropów przeciwkaszlowych i maści redukujących powstawanie blizn oparzeniowych czy pourazowych.

Łuska cebulowa to główny odpad przetwórstwa cebuli, który powstaje na etapie przygotowania surowca do przetwórstwa. Jej utylizacja stwarza poważne problemy zarówno pod względem ekonomicznym, jak i ekologicznym. W celu wywiązania się z obowiązków, wynikających z przepisów prawnych, każdy zakład produkcyjny powinien podejmować działania, zapobiegające powstawaniu odpadów oraz zmniejszające ich ilość. Znaczna ich część jest nieracjonalnie składowana i wykorzystana, co stanowi potencjalne zagrożenie dla środowiska i jest przejawem marnotrawstwa. Jak dotąd łuski cebuli, które stanowią pozostałości organiczne pochodzenia roślinnego, nie są w kraju dostatecznie wykorzystywane m.in. jako źródło naturalnych substancji bioaktywnych o korzystnym wpływie na organizm.

Cebula jest zaliczana do roślin leczniczych ze względu na to, że jest bogatym źródłem substancji prozdrowotnych. Skład chemiczny cebuli zależy od odmiany i czynników związanych z warunkami klimatyczno-glebowymi, agrotechniką oraz czasem przechowywania Benítez i in. (2011). Głównym składnikiem cebuli jest woda, która stanowi 80-95% jej świeżej masy. Natomiast w suchej masie dominują cukry (min. 65%) takie jak glukoza, fruktoza, sacharoza i fruktooligosacharydy (Albishi i in., 2013). Za barwę cebuli odpowiadają związki z grupy flawonoidów. Związki te kształtują cechy sensoryczne wielu surowców pochodzenia roślinnego i wykazują szerokie spektrum działania w ochronie organizmu przed chorobami

cywilizacyjnymi (Martini i in., 2017). W przypadku cebuli żółtej i białej, barwę kształtuje kwercetyna i jej glikozydy, natomiast za barwę czerwoną cebuli odpowiadają antocyjany (Benitez i in., 2011). Cebula jest także źródłem witaminy C, witamin z grupy B oraz składników mineralnych (Deither i in., 2013; Ohaneye i in., 2019). Wyniki badań zespołu Benitez i in. (2011) wykazały, że zwłaszcza łuska cebuli charakteryzuje się wysoką zawartością substancji, cechujących się popularnie znanymi już właściwościami prozdrowotnymi (tab. 1). Zawartość błonnika w łusce jest ponad dwa razy większa niż w całej cebuli, a poziom polifenoli ogółem około trzy razy. Wśród grupy związków polifenolowych w największej ilości wystepuje kwercetyna.

Tabela 1. Zawartość wybranych składników o potencjalnym znaczeniu biologicznym, w całej cebuli i w łusce cebuli odmiany Reces

Składnik	Zawartość	
	w całej cebuli	W łusce cebuli
Błonnik całkowity, w mg·g^{-1} s.m.	291	750
Fruktooligosacharydy, w mg·g^{-1} s.m.	38,5	6,4
Związki siarki,w µmol·g^{-1} s.m.	121,9	15,6
Polifenole, w mg·g^{-1} s.m.	17,3	52,7
Flawonoidy ogółem, w mg·g^{-1} s.m.	10,3	43,1
Flawonole ogółem, w mg·g^{-1} s.m.	8,84	7,78
Kwercetyna, w mg·g-1 s.m.	0,91	1,61
Kwercetyno-3-glukozyd, w mg·g^{-1} s.m.	0,16	0,31
Izoramnetyno-4-glukozyd, w mg·g^{-1} s.m.	0,53	0,32
Składniki mineralne:		
K, w mg·g^{-1}s.m.	14,1	4,2
Ca, w mg·g^{-1} s.m.	6,6	30,7
Fe, w µg·g^{-1} s.m.	53,2	119,8
Zn, w µg·g^{-1} s.m.	19,6	14,9
Se, w µg·g-1 s.m.	0,34	0,9

s,m. – w suchej masie Źródło: Benitez i in. 2011.

Wyniki badań zespołu Sidhu i in. (2019) wykazały również, że zawartość związków fenolowych, kształtujących właściwości przeciwutleniające, w cebuli dostępnej na rynku kuwejckim jest zróżnicowana w zależności od warstwy cebuli. Największe zawartości odnotowano w warstwie zewnętrznej i ich zawartość obniżała się w kierunku warstwy środkowej i wewnętrznej. Z kolei zawartość węglowodanów (glukozy, fruktozy, sacharozy), wpływających na wrażenie smaku (słodycz i cierpkość) oraz przydatność cebuli do przetwarzania, kształtowała się odwrotnie. Największe zawartości węglowodanów odnotowano w wewnętrznej warstwie. Wyniki badań Ly i wsp. (2005) potwierdziły, że łuski cebuli zawierają najwyższe zawartości kwercetyny, glikozydu kwercetyny i ich produktów pochodnych, które są skutecznymi przeciwutleniaczami przeciw nieenzymatycznemu utlenianiu lipidów.

Związki biologicznie czynne o właściwościach przeciwutleniających, które zawiera cebula i odpady z jej przetwórstwa, mogą uczestniczyć w reakcjach hamowania wzrostu komórek nowotworowych i drobnoustrojów, zmniejszenia ryzyka chorób nowotworowych, zmiatanie wolnych rodników i ochronę przed chorobami układu krążenia. Zagospodarowanie łuski cebuli wytwarzanej na skalę przemysłową nastręcza bardzo duże trudności wynikające głównie z silnego i nieprzyjemnego odoru podczas przechowywania oraz podatności na skażenia mikrobiologiczne, co utrudnia ich składowanie lub wykorzystanie na cele paszowe (Benitez i in., 2011).

3. Kierunki zagospodarowania odpadów przetwórstwa cebuli

Podczas wyboru odpowiedniego kierunku zagospodarowania odpadów należy uwzględnić zarówno oddziaływanie na środowisko, w tym zgodność z wymaganiami przepisów prawnych w zakresie ochrony środowiska, zdrowia ludzi i zwierząt, a także wykonalność pod względem technicznym i finansowym. Ostatnie lata przyniosły znaczący rozwój wiedzy w zakresie zagospodarowania łuski cebuli m.in. w rolnictwie oraz w przemyśle spożywczym.

W rolnictwie, łuski cebuli mogą być wykorzystane jako potencjalny nawóz do roślin, aby poprawić strukturę gleby i wzbogacić ją w mikroelementy i składniki odżywcze. Ograniczeniem jest stosowanie łuski cebuli jako nawozu na obszarze produkcji samej cebuli, ponieważ istnieje wysokie ryzyko zainfekowania całej plantacji chorobami grzybowymi wywołanymi przez *Fusarium*. Do produkcji kompostu z łusek cebuli zalecane jest stosowanie dodatkowych składników strukturotwórczych oraz poprawiających stosunek ilości węgla ogólnego do azotu takich jak słoma oraz wywar gorzelniczy (Dach i Niżewski, 2008). Znane są również badania nad zagospodarowaniem łuski cebuli jako dodatek do pasz (Obidziński i in., 2017). Łuski cebuli zastosowano jako surowiec do wytworzenia elektrokatalizatorów w produkcji biowęgla (Lemus-Alonso i in., 2019). W badaniach Zubairu i Msheila (2015) wykazano, że łuski cebuli można wykorzystać także do barwienia tkanin bawełnianych.

Interesującym kierunkiem zagospodarowania łuski cebuli jest wykorzystanie jej do produkcji żywności funkcjonalnej. Prowadzone dotychczas badania wskazują możliwości aplikowania łuski cebuli najczęściej, przez bezpośrednie wprowadzenie preparatu w postaci sypkiej, odtworzonej w rozpuszczalniku, lub w odpowiednio przygotowanych nośnikach, np. w mikrokapsułkach (Gawlik-Dziki i in., 2015; Świeca i in., 2013; Milea i in., 2019). Wzbogacanie żywności w naturalne preparaty lub ekstrakty zawierające łuski cebuli było tematem wielu prac naukowych. W badaniach Sayed i in. (2014) dodawano do makaronów wysuszoną, sproszkowaną łuskę cebuli w ilości 2, 4, 6% w stosunku do masy użytej mąki. Zaobserwowano dodatnią korelację między zastosowaną dawką łuski cebuli, a potencjałem

antyoksydacyjnym, zawartością błonnika oraz składników mineralnych. Dodatek łuski cebuli do ciasta w ilości 6% spowodował prawie dwukrotny wzrost zawartości flawonoidów oraz błonnika w stosunku do próbki bez dodatku. Z kolei Piechowiak i in. (2020) w swoich badaniach ocenili wpływ fortyfikacji ciasta pszennego ekstraktem z łuski cebuli na potencjał antyoksydacyjny uzyskanego pieczywa. Wyniki badań wskazały, że potencjał antyoksydacyjny pieczywa był ściśle skorelowany z dawką ekstraktu. Dodatek ekstraktu z łuski cebuli w ilości 0,5 g na 100 g mąki powodował ponad 4-krotny przyrost potencjału antyoksydacyjnego pieczywa w stosunku do próbki kontrolnej. W badaniach Czaji i in. (2016) opracowano pieczywo pszenne wzbogacone mikrokapsułkami z maltodekstryny oraz inuliny zawierające ekstrakt z łuski cebuli. Wyniki badań wykazały, że dodatek mikrokapsułek do pieczywa powodował wzrost ogólnej zawartości polifenoli w pieczywie, a także całkowitej właściwości przeciwutleniającej w stosunku do próbki bez dodatku. Odpady przetwórstwa cebuli stanowią także cenne źródło błonnika. W badaniach Jaime i in. (2002) oceniono trzy różne odmiany cebuli. Wyniki badań wskazały, że najwyższą zawartość błonnika pokarmowego ogółem stwierdzono w łuskach cebuli (około 63%) natomiast najniższą w części wewnętrznej (około 12%). Ponadto błonnik charakteryzował się zróżnicowanym stosunkiem frakcji rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej w zależności od warstwy cebuli.

Korzystny skład chemiczny łuski cebuli może wpłynąć na rozwój powstawania nowych kierunków ich zagospodarowywania. Możliwości wykorzystania łuski cebulowej, jako źródło związków o cechach prozdrowotnych jest interesującym kierunkiem przede wszystkim w projektowaniu i rozwoju produktów żywnościowych, jak również pozwala na pełniejsze zagospodarowaniem trudnego odpadu.

4. Podsumowanie

Cebula zaliczana jest do warzyw o bardzo dużym znaczeniu gospodarczym. Wykorzystywana jest do bezpośredniego spożycia, a także do przetwórstwa. Konieczność redukcji obciążeń środowiska oraz pełniejsze wykorzystanie surowców odpadowych skłania przedsiębiorców i naukowców do poszukiwania rozwiązań, które pozwolą w pełni zagospodarować odpady przetwórstwa cebuli. Łuski cebuli są bogatym źródłem związków bioaktywnych o właściwościach przeciwutleniających. Wśród kierunków zagospodarowywania odpadów przetwórstwa cebuli można wymienić ich zastosowanie do produkcji nawozów, biowęgla oraz jako substytut do barwników syntetycznych, a także do produkcji żywności funkcjonalnej o dodatkowych cechach prozdrowotnych.

5. Literatura

Albishi T., John A., Al-Khalifa A., Shahidi F. 2013. Antioxidative phenolic constituents of skins of onion varieties and their activities. Journal of Functional Foods. 5. 1191-1203.

Arshad M. S., Sohaib M., Nadeem M., Saeed F., Imran A., Javed A., Amjad., Z., Batool S. M. 2017. Status and trends of nutraceuticals from onion and onion by-products: A critical review. Cogent Food & Agriculture, 3(1).

Barczak B., Bennewicz J., Majcherczak, E., Moskal, M., 2017. Agrotechnologia cebuli zwyczajnej ze szczególnym uwzględnieniem nawożenia. Cz. II. Wymagania pokarmowe i nawozowe cebuli. Wydaw. Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego.

Benitez V., Molla E., Martin-Cabrejas M., Aguilera Y., Andreu F., Cools K., Terry L., Esteban R. 2011. Characterization of industrial onion wastes (Allium cepa L.): dietary fibre and bioactive compounds. Plant Foods Human Nutrition. 66. 48-57.

Centralny Ośrodek Badania Odmian Roślin Uprawnych, 2020, Lista odmian roślin warzywnych wpisanych do krajowego rejestru w Polsce.

Czaja A., Gertchen M., Wyspiańska D., Czubaszek A. 2016. Wpływ dodatku mikrokapułkowanych ekstraktów z łuski cebuli na wybrane właściwości pieczywa pszennego. Nauki Inżynierskie i Technologie. 1 (20), 10-19.

Dach J., Niżewski P. 2008. Badania technologii kompostowania łuski cebulowej. Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering, vol. 53, nr 2, 88-92.

Deither B., Nott, K., Fauconnier M. 2013. (Bio)synthesis, extraction and purification of garlic derivstices showing therapeutic properties. Comm. Appl. Biol. Sci. 20 (10), 1-7.

FAOStat, 2016. Food and Agriculture Date, http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC

Gawlik-Dziki U., Kaszuka K., Piwowarczyk K., Świeca M., Dziki D., Czyż J. 2015. Onion skin- Raw material for the production of suplement that enhances the health-beleficial properties of wheat bread. Food Research International. 73. 97-106.

GUS, Rocznik Statystyczny Rolnictwa 2019.

Jaime L., Mollá, E., Fernández, A., Martín-Cabrejas, M.A., López-Andréu, F.J., Esteban, R.M. 2002. Structural carbohydrate differences and potential source of dietary fiber of onion (*Allium cepa* L.) tissues. J. Agric. Food Chem. 50, 122–128.

Kołota E., Biesiada A., Adamczewska-Sowińska., Krężel J., 2008. Systematyka, biologia i cechy odmianowe roślin warzywnych. Uniwersytet Przyrodniczy Wrocław.

Lemus-Alonso I., Morales B., Gutierrez D., Saenz L., Owen P., Varela F. 2019. Short communication: Onion skin waste-derived biocarbon as alternative non-noble metal

electrocatalyst towards ORR in alkaline media. International Journal of Hydrogen Energy. 44 (24). 12409-124014.

Ly, T., Hazama, C., Shimoyamada, M., Ando, H., Kato, K. & Yamauchi, R. 2005. Antioxidative compounds from the outer scales of onion. J. Agr. Food Chem., 53(21), 8183-8189.

Martini D., Bo C., Porrini M., Ciappellano S., Risa P. 2017. Role of polyphenols and polyphenol-rich foods in the modulation of PON1 activity and expression. The Journal of Nutritional Biochemistry, 48, 1-8.

Milea S., Aprodu I., Vasile A., Barbu V., Rapeanu G., Bahrim G., Stanciuc N. 2019. Widen the functionality of flavonoids from yellow onion skins through extraction and microencapsulation in whey proteins hydrolysates and different polymers. Journal of Food Engineering. 251, 29-35.

Mollavali, M., Bolandnazar, S. A., Schwarz, D., Rohn, S., Riehle, P., & Zaare Nahandi, F. 2016. Flavonol glucoside and antioxidant enzyme biosynthesis affected by mycorrhizal fungi in various cultivars of onion (*Allium cepa* L.). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 64, 71–77.

Obidziński S., Joka M., Bieńczak A., Jadwisieńczak K. 2017. Tests of the post-production onion waste pelleting. J. of Research and Application in Agricultural Eng. 62 (2), 89-92.

Ohaneye I., Alamar M., Thompson A., Terry L. 2019. Fructans redistribution prior to sprouting in stored onion bulbs is a potential marker for dormancy break. Postharvest Biology and Technology. 149. 221-234.

Piechowiak T., Józefczyk R., Balawejder M., 2020. Przetwarzanie odpadów z produkcji cebuli w żywność funkcjonalną. Polish Journal for Sustainable Development, Tom 24 (1).

Projekt EU ONIONS FAIR961184 (https://cordis.europa.eu/project/id/FAIR961184, dostęp 08.01.2021).

Sayed H., Nahla M., Hassan M., El khalek A., 2014. The effect of using onion skin powder as a source of dietary fiber and antioxidants on properties of dried and fried noodles. Current Science International. 3 (4), 468-475.

Sidhu, J. S., Ali, M., Al-Rashdan, A., & Ahmed, N. 2019. Onion (*Allium cepa* L.) is potentially a good source of important antioxidants. Journal of Food Science and Technology. doi:10.1007/s13197-019-03625-9

Świeca M., Gawlik-Dziki U., Dziki D., Baraniak B., Czyż J. 2013. The influence of protein-flavonoid interactions on protein digestibility in vitro and the antioxidant quality of bread enriched with onion skin. Food Chemistry. 141, 451-458.

Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. z 2013 r., poz. 21 z poźn. zm).
van Wyk, B. E. 2014. Culinary herbs and spices of the world. Chicago, IL: University of Chicago Press.
Zubairu A., Mshelia Y. M. 2015. Effects of selected mordents on the application of natural dye from onion skin (Allium cepa). Science and Technology. 5(2). 26-32.

Zastosowanie pneumatycznych elementów automatyki w innowacyjnym stanowisku pomiarowym na potrzeby ochrony środowiska i klimatu- wybrane zagadnienia

Szykowska Kamila [(1)]

[1] Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Politechnika Śląska w Gliwicach,
Kamila Szykowska: Kamila.Szykowska@polsl.pl

Streszczenie
W pracy przedstawiono budowę podstawowego układu pneumatycznego i opis stanowiska laboratoryjnego. W dalszej części zaprezentowano zastosowanie układów pneumatycznych w różnych dziedzinach nauki oraz techniki. Przedstawiono również wady i zalety stosowania układów pneumatycznych w kontekście działań podjętych w celu budowy stanowiska badawczego. Chęć podjęcia badań w dziedzinie pneumatyki zaowocowała zbudowaniem stanowiska laboratoryjnego. Stworzono stanowisko służące w głównej mierze do prowadzenia badań w zakresie pneumatyki, ale również opracowania innowacyjnych zagadnień naukowo-badawczych mających cechy edukacyjne. Stanowisko posiada wielowariantowe opcje zasilania, możliwość szybkiej zmiany konfiguracji oraz szeroki zakres możliwości badawczych. Możliwe jest zastosowanie, jako medium robocze innych mediów niż powietrze np. gazów poprocesowych z możliwością wyseparowania gazów takich jak wodór, metan czy argon jako formę recyklingu. Powstałe stanowisko laboratoryjne stanowi interdyscyplinarne oraz innowacyjne zagadnienie badawcze.

Słowa kluczowe: pneumatyka siłowa, gazy odpadowe, powietrze, układy pneumatyczne

The use of pneumatic elements of automation in an innovative measuring stand for the needs of environmental and climate protection - selected issues

Summary
The paper presents the structure of the basic pneumatic system and the description of the laboratory stand. The next part presents the use of pneumatic systems in various fields of science and technology. The advantages and disadvantages of using pneumatic systems are also presented in the context of activities undertaken to build the test stand. The willingness to undertake research in the field of pneumatics resulted in the construction of a laboratory stand. A stand was created that is mainly used to conduct research in the field of pneumatics, but also to develop innovative scientific and research issues with educational features. The station has multi-variant power options, the possibility of quick configuration changes and a wide range of research possibilities. It is possible to use media other than air as a working medium, e.g. post-process gases with the possibility of separating gases such as hydrogen, methane or argon as a form of recycling. The resulting laboratory stand is an interdisciplinary and innovative research issue.

Keywords: power pneumatics, waste gases, air, pneumatic systems

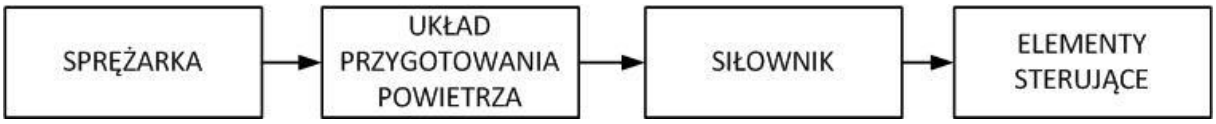
1. Wstęp

Ciągły rozwój technologii przyczynia się niewątpliwie do zwiększenia emisji zanieczyszczeń. Poszukuje się technologii, które w jak najmniejszym stopniu ingerują w środowisko naturalne. Pneumatyka siłowa jest elementem automatyki stosowaną obecnie w wielu gałęziach przemysłu rozpoczynając od górnictwa, przez przemysł spożywczy, po przemysł przetwórczy. Główną przyczyną tak szerokich zastosowań pneumatyki jest przede wszystkim rodzaj stosowanego głównie medium roboczego jakim jest powietrze. Powietrze posiada szereg zalet,

z których główną jest jego powszechna i nieograniczona dostępność. Obecnie bardzo istotną rolę w przemyśle odgrywają aspekty ekologiczne. Powietrze jest czystym i bezpiecznym medium roboczym, które nawet w przypadku awarii układu pneumatycznego i niekontrolowanego wycieku nie zanieczyszcza środowiska. Biorąc pod uwagę powyższe, podjęto działania w celu budowy stanowiska badawczego pneumatyki siłowej, które będzie posiadać możliwość testowania różnego rodzaju gazów jako gazy napędowe. Przyczyną podjętych działań jest chęć rozwoju badań w dziedzinie pneumatyki siłowej oraz testowanie możliwości jej wykorzystania jako źródła zasilania innych procesów np. separacji z wykorzystaniem membran separacyjnych (Klinzing, 2018).

2. Podstawowe zagadnienia

Schemat bazowego układu pneumatycznego został zaprezentowany na Rys. 1. Składa się on ze sprężarki, układu przygotowania powietrza, elementów sterujących oraz siłowników.



Rys. 1 Schemat poglądowy bazowego układu pneumatycznego

Sprężarka, która zajmuje pierwsze miejsce w układzie, odpowiedzialna jest za dostosowanie ciśnienia do wymaganego w układzie przygotowania powietrza. Następnie sprężone powietrze jest dostarczane do układu przygotowania powietrza. Odpowiednio przygotowane powietrze dostarczane jest go zasadniczego układu pneumatycznego, gdzie elementy sterujące przetwarzają energie sprężonego powietrza na energie mechaniczna. Siłowniki pneumatyczne pełnią w układzie rolę elementów wykonawczych.

- Wytwarzanie sprężonego powietrza

Sprężone powietrze jest wytwarzane przez sprężarki. Sprężarka jest urządzeniem, które zwiększają ciśnienie medium roboczego powyżej ciśnienia początkowego, za które w przypadku powietrza uważamy ciśnienie atmosferyczne. Najlepszą opcją sprężania w układach pneumatycznych jest użycie kompresorów bezolejowych, by uniknąć przedostania się kropli oleju do sprężonego medium (Szargut, 1973).

- Układ przygotowania powietrza

Powietrze, jako szeroko dostępnie medium robocze wymaga odpowiedniego przygotowania zanim zostanie wykorzystane w układach pneumatyki. Aby nadawało się one do wykorzystania musi zostać pozbawione cząstek stałych, wilgoci oraz oleju, który mógł przedostać się do niego z sekcji sprężania. Układ przygotowania powietrza jest stosowany dla odpowiedniego

przygotowania medium roboczego niezbędnego do prawidłowej i wielkoletniej pracy elementów układów pneumatycznych (Dindorf, 2010).

Przygotowanie powietrza jest procesem wielostopniowym. W pierwszej kolejności należy oczyścić je z cząstek stałych, drobin kondensatu olejowego oraz pozbyć się wilgoci. Proces filtracji sprężonego powietrza odbywa się w filtrach, gdzie usuwane są przede wszystkim cząstki stałe. Są one filtrowane przez wkłady filtrujące o określonej dokładności oczyszczania. Jako standardową dokładność oczyszczania przyjmuje się 40 μm, co jest odpowiednikiem 5 klasy czystości sprężonego powietrza i jest wystarczające dla prawidłowej pracy armatury pneumatycznej. Standardowe filtry usuwają również wytrąconą poprzez rozprężanie medium roboczego wodę w postaci cieczy. Usuwane są także większe drobiny oleju. Olej, który jest zawarty w medium roboczym, usuwany jest za pomocą w odolejaczy. Powietrze pozbawione oleju jest bardzo istotne w wybranych branżach przemysłu takich jak medycyna, przemysł spożywczy czy przemysł elektroniczny. Przedostanie się oleju do powstałych produktów np. leków czy produktów spożywczych skutkuje pogorszeniem ich jakości oraz wykluczeniem ich ze sprzedaży. Również urządzenia automatyki przemysłowej są bardzo wrażliwe na zanieczyszczenia olejowe w medium roboczym. Po procesie oczyszczania, przy pomocy zaworów redukcyjnych, należy dostosować ciśnienie do wymaganego poziomu roboczego w instalacji. Do redukcji ciśnienia w instalacjach pneumatycznych do wymaganego poziomu stosuje się reduktory ciśnienia, których zadaniem jest utrzymywanie stałej wartość ciśnienia medium roboczego na wyjściu.

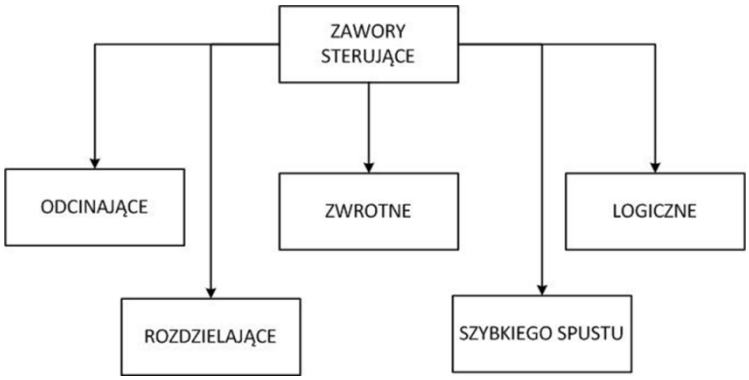
W niektórych układach pneumatycznych, aby zapewnić poprawne działanie elementów wykonawczych, wymagane jest ich smarowanie olejem. Polega ono na wprowadzeniu do medium roboczego drobin oleju w postaci mgły olejowej, która smaruje części ruchome elementów wykonawczych i sterujących. Efektem takiego procesu jest zminimalizowane występowania usterek i awarii, przedłużanie trwałości elementów oraz ograniczenie występowania korozji (Szelerski, 2018).

- Elementy sterujące

Elementami sterującymi w układach pneumatycznych są zawory, które można podzielić na 3 grupy:

- ✓ Zawory pneumatyczne sterujące kierunkiem przepływu

Na Rys. 2 zaprezentowano podział zaworów sterujących kierunkiem przepływu, występujących w układzie pneumatycznym.



Rys. 2 Podział elementów sterujących kierunkiem przepływu

Zawory rozdzielające inaczej zwane rozdzielaczami są grupą elementów pneumatyki, których zadaniem jest sterowanie kierunkiem przepływu czynnika roboczego poprzez łączenie lub przełączanie dróg przepływu. Zmiana kierunku przepływu odbywa się w zależności od konstrukcji zaworu rozdzielającego za pomocą suwaka, płytki rozdzielającą lub grzybka. Zawór zwrotny służy do realizacji przepływu czynnika roboczego tylko w jednym kierunku, w przeciwnym kierunku przepływ czynnika jest blokowany. Zawory logiczne służącą w układach pneumatycznych do realizacji funkcji logicznych. Najczęściej stosuje się zawory o funkcjach logicznych iloczynu i sumy, które pozwalają na konstruowanie automatycznych pneumatycznych układów kombinacyjnych i sekwencyjnych. Zawory odcinające to grupa zaworów sterowanych elektromagnetycznie, pneumatycznie i mechanicznie o różnych funkcjach, stosowana do odcinania i otwierania dróg przepływu czynnika roboczego. Czynnikiem roboczym może być sprężone powietrze, ale również różnego rodzaju gazy techniczne.

- ✓ Zawory sterujące strumieniem przepływu

Zawory sterujące strumieniem przepływu stosowane są w układach pneumatyki głównie dla bezstopniowej regulacji prędkości ruchu elementów wykonawczych. Regulacja prędkości ruchu tłoczyska odbywa się za pomocą zaworów dławiąco-zwrotnych oraz zaworów dławiących. Zawory dławiąco–zwrotne dają możliwość swobodnego przepływu czynnika roboczego w jednym kierunku oraz umożliwiają dławienie przepływu w kierunku przeciwnym. Zawory dławiące są natomiast zaworami dwukierunkowymi, gdzie proces dławienia odbywa się w dwóch kierunkach przepływu.

- ✓ Zawory sterujące ciśnieniem

Do tej grupy zalicza się zawory bezpieczeństwa, które zabezpieczają instalację przed nadmiernym wzrostem ciśnienia oraz zawory redukcyjne, do których zalicza się regulatory

ciśnienia służące do dostosowania ciśnienia do potrzeb i warunków panujących w instalacji (Popis, 2005).

- Siłowniki pneumatyczne

Siłowniki pneumatyczne są to elementy pneumatyczne, które zamieniają energię sprężonego powietrza na energię mechaniczną i w układach pneumatycznych stanowią grupę elementów wykonawczych.

Podział siłowników może być dokonany ze względu na charakter ruchu elementu roboczego oraz ze względu na kierunek wywierania siły przez siłownik. Ze względu na kierunek wywierania siły przez siłowniki wyróżnia się: siłowniki jednostronnego działania oraz siłowniki dwustronnego działania.

Ze względu na charakter ruchu elementu roboczego (tłoczyska siłownika lub wałka) siłowniki dzieli się na:

- ✓ siłowniki o ruchu posuwisto zwrotnym tłoczyska np. siłowniki tłokowe
- ✓ siłowniki o ruchu obrotowym wałka np. siłowniki obrotowe (silniki pneumatyczne)

Ze względu na różne środowiska pracy siłowników pneumatycznych, charakter obciążeń, temperaturę środowiska pracy są one wykonywane z wykorzystaniem różnych materiałów dostosowanych ściśle do warunków pracy (Zborowski i in., 2013).

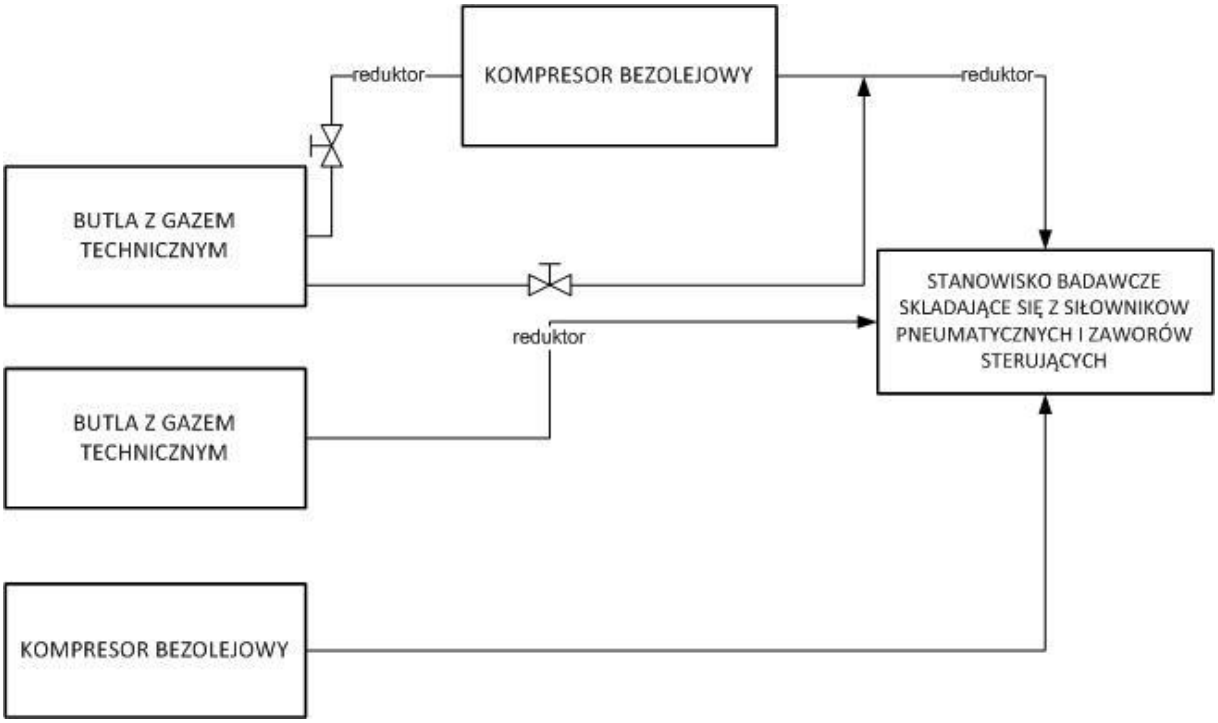
Układy pneumatyczne wykorzystywane są w bardzo wielu gałęziach gospodarki. W przemyśle elektronicznym wykorzystuje się je do czyszczenie płytek obwodu drukowanego oraz usuwania osadów chemicznych na płytkach drukowanych po wytrawieniu. W przemyśle motoryzacyjnym wykorzystuję się je do różnego rodzaju narzędzi pneumatycznych, poduszek podnoszących czy lakierowania samochodów (Dindorf, 2019; Kozioł i in., 2009; Ławrzecki, 2012). W branży produkcyjnej wykorzystuje się specjalne chwytaki do palet z pneumatycznymi aktuatorami mięśniowymi oraz różnego rodzaju urządzenia transportowe takie jak np. wózki transportowe sterowane pneumatyczne (Dindorf, 2009; Żyłka i in., 2019). Pneumatyka siłowa wykorzystywana jest również w energetyce do sterowania różnego rodzaju procesami, w systemach wentylacji i chłodzenia, ale również w oczyszczaniu ścieków. Huang i inni (2009) opisali zastosowanie hybrydowego pneumatycznego układu zasilania (HPPS) zintegrowanego z silnikiem spalinowym (ICE), który może nie tylko przetwarzać i przechowywać energię spalin, ale także przekształcać ją w użyteczną energię mechaniczną.

Analizując szerokie spektrum zastosowań pneumatyki siłowej, podjęto działania w celu zbadania obszarów, w których można wykorzystać układy sterowania pneumatycznego w technikach ochrony środowiska, gdzie występują duże ilości gazów poprocesowych, będącymi jeszcze nośnikami dużej ilości energii i próbie wykorzystania ich jako gazu

napędowego zamiast powietrza. Istotną kwestią jest sprawdzenie układu pneumatycznego pod względem niezawodności działania, szczelności układu dla gazów procesowych i ich mieszanek z zachowaniem wszystkich standardów ekologicznych i bezpieczeństwa jak również sprawdzenie możliwości recyklingu niektórych składników gazów poprocesowych do ponownego ich wykorzystania jak np. wodór, dwutlenek węgla, argon, azot czy metan. W tym celu podjęto działania i zbudowano stanowisko badawcze i rozpoczęto prace. Stanowisko ma wielki potencjał oraz posiada niebagatelny walor edukacyjny.

3. Opis stanowiska laboratoryjnego

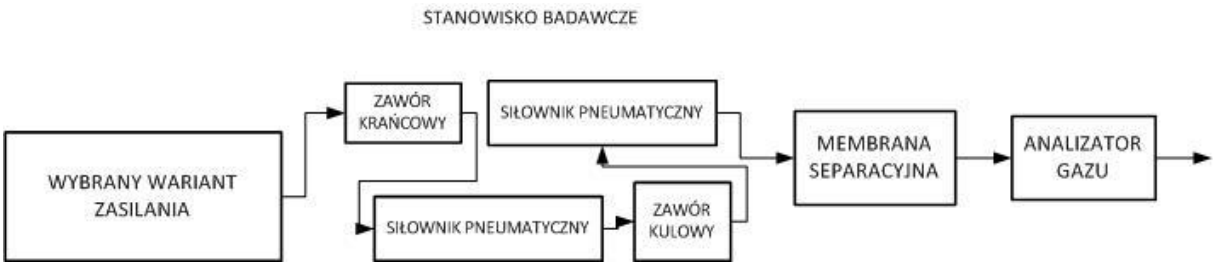
Jak już wcześniej wspomniano w układach pneumatycznych istnieje możliwość wykorzystania innych gazów niż powietrze jako medium energetyczne. W ramach wstępnych badań nad układami pneumatycznymi zbudowano zintegrowane stanowisko laboratoryjne pneumatyki siłowej z możliwością badania elementów automatyki i zjawisk towarzyszących. Stanowisko posiada wielowariantowe opcje zasilania zaprezentowane na Rys. 3. Gaz pochodzący z butli może bezpośrednio użyty do zasilania stanowiska. Jeżeli wymagane jest wyższe ciśnienie, gaz może zostać sprężony i następnie użyty w zasilaniu układu. Istnieje również możliwość bezpośredniego sprężenia powietrza i zastosowania go jako czynnika napędowego.



Rys. 3 Schemat wariantów zasilania stanowiska badawczego

W ramach rozbudowy stanowiska, istnieje możliwość testowania niekonwencjonalnych pneumatycznych czynników napędowych - pochodzących z przemysłowych gazów odpadowych. W tym celu stanowisko zostało dodatkowo wyposażone w membranę separacyjna

oraz przenośny analizator gazów, który umożliwia pomiar ich stężenia na wylocie z instalacji (Rys.4). Po wybraniu wariantu zasilania, medium energetyczne trafia do stanowiska pneumatyki, złożonego z różnego rodzaju zaworów oraz siłowników pneumatycznych. Następnie medium kierowane jest na membranę separacyjną, gdzie następuje proces separacji konkretnego składnika gazu. Końcowym etapem jest pomiar składu gazu na wylocie z instalacji, którego dokonuje się za pomocą analizatora. Badania przeprowadzane na stanowisku mają na celu sprawdzenie szczelności badanego układu z racji zastosowania jako medium roboczego mieszanin zawierających wodór, który jest gazem silnie „penetrującym". Testowane są również membrany separacyjne, które sprawdzane są pod względem sprawności procesu separacji.



Rys. 4 Rozbudowane stanowisko badawcze-przykład konfiguracji

Głównym celem w pierwszej fazie badań jest odseparowanie z gazów odpadowych wodoru, który posiada szerokie spektrum zastosowań:

- może zostać zmagazynowany, a następnie za pomocą ogniwa paliwowego, przekształcony w prąd elektryczny;
- może zostać wykorzystany w transporcie;
- może zostać wykorzystany w przemyśle np. chemicznym do produkcji różnego rodzaju chemikaliów (Chmielniak i in., 2017; Ściążko, 2018).

Separacja wartościowych składników mieszanin gazowych jest ważnym aspektem dla właściwej i ekologicznej gospodarki gazami odpadowymi z procesów technologicznych. Gazy o wysokiej wartości mogą po wyseparowaniu należć zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. W przemyśle, do separacji mieszanin gazowych są stosowane moduły membranowe, które zbudowane są z włókien kapilarnych lub z włókien pustych. Aktywna warstwa membrany, zbudowana z różnego rodzaju polimerów, znajduje się odpowiednio wewnątrz lub na zewnątrz kapilar zależnie od drogi przepływu mieszaniny wlotowej (wewnątrz włókien czy między nimi)-jednak zawsze od strony wysokiego ciśnienia. Siłą napędową procesu separacji jest różnica potencjałów chemicznych: stężeń, ciśnień lub potencjału elektrycznego po obu stronach membrany. Kluczową zaletą stosowania membran do separacji

gazów, jest brak zmiany fazy gazowej na ciekłą, co minimalizuje zapotrzebowanie energii do realizacji procesu separacji. Główną cechą separatorów membranowych jest prostota działania i brak występowania ruchomych części mechanicznych, czego efektem jest zmniejszenie możliwych kosztów eksploatacyjnych. Kluczowym aspektem jest dokładne oczyszczanie surowego gazu z zanieczyszczeń takich jak pyły, związki siarki czy smoły, których przedostanie się do membrany skutkuje jej uszkodzeniem oraz znaczącym pogorszeniem właściwości separacji, czego skutkiem jest zwiększenie energochłonności procesu (Białecka i in., 2006; Kotowicz i in., 2015).

4. Podsumowanie

Artykuł zawiera podstawowe informacje dotyczące pneumatyki siłowej. W ramach badań aplikacyjnych stworzone zostało interdyscyplinarne stanowisko badawcze, bazujące na wykorzystaniu układów pneumatycznych. Powstałe stanowisko posiada szerokie spektrum zastosowań oraz wysoki potencjał naukowo-badawczy. Na stanowisku możliwe jest testowanie szerokiego spektrum czynników napędowych zaczynając od powietrza, kończąc na gazach poprocesowych. Możliwa jest również kontrola szczelności i smarowania siłowników pneumatycznych. Aspekt sprawdzenia szczelności jest bardzo istotną kwestią. Istnieje możliwość, że stosowane gazy poprocesowe są na tyle reaktywne, ze powodują rozszczelnienie uszczelnień występujących w instalacji. Badania pozwolą na określenie zachowania poszczególnych gazów.

Niewątpliwą zaletą pneumatyki jest jej czystość, która wynika z zastosowanego medium roboczego jakim jest gaz, który nie generuje zabrudzeń. Co więcej, systemy pneumatyki są nieskomplikowane w projektowaniu oraz montażu, gdyż konstruuje się je w oparciu o podstawowe elementy takie jak siłowniki czy zawory. Po montażu i właściwym użytkowaniu, systemy pneumatyczne charakteryzują się długą bezawaryjną pracą. Przy doborze optymalnych układów tłumiących, pneumatyka może generować znikomy hałas, co znacząco wpływa na jakość obsługi układów pneumatycznych. Kluczowym aspektem bezawaryjnej pracy układów pneumatycznych jest właściwe przygotowanie medium roboczego. Wykorzystywane medium powinno być pozbawione wszelkiego rodzaju cząstek stałych, które poprzez działanie erozyjne mogą powodować nadmierne zużycie elementów i awarie, oraz wilgoci, która odpowiedzialna jest za korozje elementów układu. Niezbędne jest więc wykorzystanie układów przygotowania powietrza oraz filtrów, których wysokie koszty można zaliczyć do jednej z wad pneumatyki. Również koszty wytworzenia sprężonego powietrza można uznać za wysokie. Można im zapobiec wybierając odpowiedni kompresor, który zapewni dużą wydajność oraz bezawaryjną pracę. Biorąc pod uwagę powyższe cechy nie można się dziwić, że urządzenia bazujące na

wykorzystaniu pneumatyki siłowej, wykorzystywane są obecnie w tak wielu gałęziach przemysłu (Frysztacka, 2019; Janiszowski, 2010).

5. Literatura

Białecka B., Nowak D.: Separacja membranowa gazów procesowych., Prace naukowe GIG Górnictwo i Środowisko 2/2006

Chmielniak T., Lepszy S., Mońka P.: Energetyka wodorowa- podstawowe problemy., Energy Policy Journal, 2017

Dindorf R.: Bezpieczne sterowanie układami pneumatycznymi podstawowe funkcje., Utrzymanie Ruchu 3/2019, 60-67

Dindorf R.: Ocena możliwości oszczędzania energii w systemach sprężonego powietrza., Energetyka 2010

Dindorf R.: Specjalne chwytaki do palet z pneumatycznymi aktuatorami mięśniowymi., Pneumatyka 2009

Frysztacka S.: Napędy pneumatyczne., Główny Mechanik 2019

http://pneumatyka.com/pneumatyka/zastosowanie-urzadzen-pneumatycznych/

http://www.swiat-domu.pl/jak-mozna-chronic-srodowisko-na-co-dzien/

https://automatykaonline.pl/Artykuly/Pneumatyka/zawory-w-ukladach-pneumatycznych

https://automatykaonline.pl/Artykuly/Pneumatyka/zawory-w-ukladach-pneumatycznych

https://przemysl.air-liquide.pl/branze/przemysl-elektroniczny

https://www.atlascopco.com/pl-pl/compressors/industry-solutions/automotive

https://www.compair.com/pl-pl/industries-and-applications/pharmaceutical

https://www.computerworld.pl/news/Zarzadzanie-i-automatyzacja-procesow-biznesowych,418409.html

https://www.festo.com/cms/pl_pl/70505.htm

https://www.hafner.pl/podstawy-pneumatyki

https://www.pneumatik.pl/zastosowanie-sprezarek-przemysle-elektronicznym/

Huang D., Quang K.,Tseng K.: Study of recycling exhaust gas energy of hybrid pneumatic power system with CFD, Energy Conversion and Management 50 (2009) 1271–1278

Janiszowski K., Kuczyński M.: Sterowanie w pozycjonujących układach pneumatycznych z minimalizacją zużycia powietrza., Pomiary Automatyka Robotyka 11/2010

Klinzing G. : A review of pneumatic conveying status, advances and projections., Power Technology 333, 2018, 78-90

Kotowicz J., Janusz-Szymańska K., Wiciak G.: Technologie membranowe wychwytu dwutlenku węgla ze spalin dla nadkrytycznego bloku węglowego. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Monografia – Politechnika Śląska, Gliwice 2015.

Kozioł S., Matecki K., Matras E. i inni: Pneumatyczne poduszki podnoszące-badanie odporności na przebicie., Pneumatyka 2009

Ławrzecki A.: Sprężone powietrze w lakiernictwie., Pneumatyka 2012

Popis S.: Projektowanie układów elektrohydraulicznych urządzeń i sytemów mechatronicznych 311[50].Z1.03, Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy Radom 2005

Ściążko M.: Perspektywy wodoru w transporcie i energetyce., Nowa Energia 2018

Szargut J.: Teoria procesów cieplnych, rozdział: 5. Sprężarki, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1973

Szelerski M.: Układy pneumatyczne w maszynach i urządzeniach: poradnik., Krosno, 2018

Zborowski A., Samborski T., Matras E.: Badania eksperymentalne siłowników pneumatycznych w zmiennych warunkach temperatury., Pneumatyka 2013

Żyłka W., Żyłka M. : Pneumatyczne układy sterowania w procesach wytwórczych., Obróbka metalu 2019, 44-49

Dostęp do źródeł internetowych : 24.01.2021

Praca powstała w ramach przyznania finansowania II konkursu projektów studenckich kół naukowych (Program „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza”) w Politechnice Śląskiej w Gliwicach.

Numerical modelling of the heat transfer around ellipsoids in two different configurations

Szymanek Ewa [(1)]

[1] Department of Thermal Machinery, Faculty of Mechanical Engineering and Computer Science, Czestochowa University of Technology
Ewa Szymanek: ewaszym@imc.pcz.pl

Summary
This paper is devoted to the numerical CFD (Computational Fluid Dynamics) analysis of heat and mass transfer processes around elispoid elements. Although research on spherical and non-spherical particles has been carried out for many years, this issue is not fully resolved. Motivated by this fact, three-dimensional numerical simulations of heat flow were carried out next to ellipsoid particles, in steady-state regimes, corresponding to a Reynolds number (Re) equal to 10 , 20, 100, 200, 500. Numerical simulations were carried out using an academic SAILOR code, which is based on approximation for flows with a low Mach number and a projection algorithm for determining the pressure field, velocity and scalar quantities. Integration in time is performed using the predictor-corrector method based on Adams-Bashforth / Adams-Moulton schemes. Spatial discretization is performed using high-order compact methods on partially shifted grids. Calculations are performed on Cartesian grids, and the objects are modeled using the IB (immersed boundary) method. The results obtained were compared with the results obtained using the commercial Ansys Fluent code.

Keywords: elipsoid, heat transfer, IB method, CFD simulation

Modelowanie numeryczne wymiany ciepła przez elipsoidy w dwóch różnych ułożeniach

Streszczenie
Praca poświęcona jest numerycznej analizie CFD (Computational Fluid Dynamics) procesów wymiany ciepła i masy wokół elementów elipsoidalnych. Mimo, że od wielu lat trwają badania dotyczące przepływów wokół cząstek sferycznych jak i niesferycznych, to zagadnienie to nie jest do końca rozwiązane. Motywując się tym faktem, przeprowadzono trójwymiarowe symulacje numeryczne przepływu ciepła wokół cząstek o kształcie elipsoidalnym, w warunkach ustalonych, przy liczbie Reynoldsa (Re) równej 10, 20, 100, 200, 500. Symulacje numeryczne zostały przeprowadzone za pomocą akademickiego kodu SAILOR, bazujący na aproksymacji dla przepływów z niską liczbą Macha i algorytmie rzutowania dla wyznaczenia pola ciśnień, prędkości i wielkości skalarnych. Całkowanie w czasie wykonywane jest za pomocą metody predyktor-korektor w oparciu o schematy Adamsa-Bashfortha/Adamsa-Moultona. Dyskretyzacja przestrzenna dokonywana jest za pomocą metod kompaktowych wysokiego rzędu na siatkach częściowo przesuniętych. Obliczenia wykonywane są na siatkach kartezjańskich, a obiekty modelowane są za pomocą metody IB (Immersed Boundary). Uzyskane wyniki zostały porównane z wynikami uzyskanymi przy wykorzystaniu komercyjnego kodu Ansys Fluent.

Słowa kluczowe: elipsoida, przepływ ciepła, metoda IB, symulacje CFD

1. Introduction

Flows around irregular elements are important phenomena in many technical and natural processes. Due to the complexity of such flows, experimental studies are not always capable of characterizing basic features of elements of layer, or completely explaining all related phenomena. Due to the high computational effort, it is not possible to directly separate the heat and fluid flows next to each individual element. Therefore, numerical approaches have become

established tools for understanding and optimizing such a flows. One of the most popular assumptions in such models is that all elements are perfectly spherical. It is obvious that in practice the elements have a more complex geometry, which results in differences in the flow parameters behind the element. If the elements are not oriented in the direction of flow, the heat transfer changes. This has a significant impact on the trajectory of each individual element, and thus on the entire technological process in which they are involved. In general, engineering applications often involve flows around simple and complex objects such as spheres, cylinders, and ellipsoidal elements. In such flows, parameters such as the position of the element have a high influence on the flow and the structure of the trace. Therefore, a fundamental study of flow around elements of ellipsoidal shapes would in a significant way expand the current knowledge of the physics of flow and the behavior of flow around ellipsoidal objects of various arrangement configurations. In recent years, considerable effort has gone into studying the flow around elements of various shapes. A literature review shows that the behavior of spherical and squares solids has been (mainly in the power industry) most thoroughly studied, at least in a moderate range of relevant parameters. Based on a combination of numerical and experimental studies, flow is most commonly tested for spheres, round cylinders, and square cylinders. On the other hand, ellipsoidal objects, which provide more accurate flow characteristics are neglected. For example in paper (Martinez-Aranda et al., 2016) the authors studied the flow dynamics around prototypes of 3D microbots in a simple microchannel. The aim of the study was to analyze the morphology of various microbot prototypes to gain better insight into their effectiveness as they flow through the main ducts of the human circulatory system. Four different prototypes were considered: a cube, a sphere and two ellipsoids with the proportions 1: 2 and 1: 4. In paper (Campo-Deano, 2016) authors also studied the optimization of microrobots in order to obtain higher dynamics of their movement. After analyzing the length of the trace behind the object, the velocity field, pressure changes due to the presence of the object and the stress field, the ellipsoidal microrobots showed less interference in the body. It is worth paying attention to the paper of Wang and Joseph (Wang et al., 2004) studied the flow of fluid over a sphere and ellipse. In (Viana et al., 2005) their research was extended to include a three-dimensional flow case around an elipsoid where the three main axes were unequal. Richter and Nikrityuk (Richter et al., 2012) also carried out three-dimensional numerical calculations of heat and fluid flow around spherical and non-spherical elements of various shapes. They focused on the relationship between various geometrical parameters and the drag coefficient and the Nusselt number. Cuboid, spherical and ellipsoidal particles in steady states corresponding to Reynolds numbers from 10 to 250 were analyzed. It was noticed that the

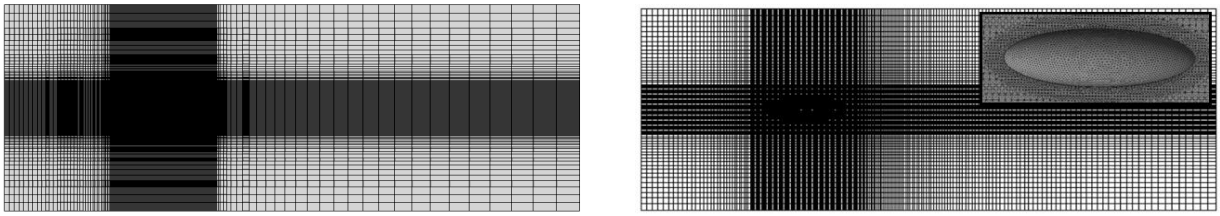
relationship between the drag coefficient and the geometry is mainly influenced by the length of the elements, while the sphericity mainly influences the Nusselt number. Most publications focus on flux-oriented elements. However, in (Kea et al., 2018) an attempt was made to improve the existing correlations for the drag coefficient and the mean Nusselt number of an ellipsoidal particle in a fluid by additionally taking into account its orientation. For this purpose, three-dimensional simulations by Lattice-Boltzmann method (IB-LBM) was used. The aspect ratio (from 0.25 to 2.5), the incidence angle (from 0◦ to 90◦) of the element and the Reynolds number (from 10 to 200) was changed. They were considered as the main factors influencing flow. Due to the complexity of the flow, theoretical analysis is usually limited to flow for very low Reynolds numbers. On the other hand, experimental techniques, which are time-consuming and costly despite considerable progress in recent years, are not able to study complex phenomena with sufficient precision. Based on this analysis, was it concluded that despite extensive research on the flow around non-spherical elements, this process is not well understood and it is necessary to further study this phenomenon. In the present paper, the IB-VP (Immersed Boundary volume penalization) method in combination with a high-order compact approximation scheme is used. In this method the fluid is penalized from entering a solid part of a domain by adding a continuous forcing term to the equations governing the heat and fluid flow. The high-order compact scheme is formulated on a half-staggered mesh. The solution algorithm is applied for modeling flows with the heat transfer around separated objects. It has been shown that IB-VP method can be successfully used in simulation of flow around granular objects (Szymanek et al. 2018). In this paper, we consider elliptical elements, which are more general geometric configurations than sphere particles and provide better heat and mass transfer properties characteristic in typical technical configurations. This paper aims to numerically simulate the flow around an ellipsoidal particle in two different positions for Reynolds numbers equal 10, 20, 100, 200 and 500. The simulations are carried out using an in-house SAILOR code. The study are supplemented the verification perfomed by using the commercial Ansys Fluent program to solve the three-dimensional problem of flow with heat transfer.

2. Computational domain

The geometry of the model for which the simulations were carried out is shown in Figure 1. It shows two ellipsoids in different configurations, i.e. the minor axis is aligned with the y axis (case 1, Fig.1a,c) or with the x axis (case 2, Fig.1b,d). The ellipsoid 1 has the major axis length of h_1= 0.003 m and the minor axis length of h_2= 0.001 m and ellipsoid 2 has the major axis length of h_1= 0.001 m and the minor axis length of h_2= 0.003 m. In both cases, the ellipsoids are bounded by a rectangular channel. It is dimensions are L_x = 0.21 m, L_z = L_y = 0.04 m,

respectively. In the left part of the channel there is an inlet, and in the right part there is an outflow. The uniform flow velocity in the inlet section is determined according to the Reynolds number. The simulations were carried out for Reynolds numer $Re = Uh_2 / \nu = 100$ (U - inlet velocity, ν- viscosity). It is assumed that the air inlet temperature is 300K, while the ellipsoid surface temperature is constant, 400K.

The computations have been performed on computational mesh consisting of 128x320x128 nodes. The mesh was uniform and compacted towards the ellipsoid and central flow region, as can be seen in Figure 2a showing the ellipsoid in configuration 1.



a) b)

Fig. 2 Computational grid structure

The comparative simulations with the help of the the ANSYS Fluent code were performer on the mesh fitted to the ellipsoid surfaces (the mesh was unstructured only near the ellipsoid), as shown in Figure 2, and consisted of 1730000 cells.

3. Mathematical modeling

In this paper we consider variable temperature and variable density flows. The changes of density are caused by large wall temperature are larger than acceptable by Boussinesq approximation. We consider a low Mach number flow described by the continuity equation, the Navier-Stokes equations and the energy equation, which in the framework of an IB-VP approach are defined as:

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (1)$$

$$\rho(\partial_t u + (u \cdot \nabla)u + \nabla p = \nabla \cdot \tau + f^{IB} \quad (2)$$

$$\rho C_p(\partial_t T + (u \cdot \nabla)T = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + f_T^{IB} \quad (3)$$

where ρ stands for the density, T - temperature, p - hydrodynamic pressure, u - velocity vector, Cp - heat capacity and κ - heat conductivity. The set of Eqs. (1)-(3) is complemented with the equation of state $p_0 = \rho RT$, where p_0 denotes the thermodynamic pressure and R - is the specific gas constant. In open flows with inlet/outlet boundaries p_0 is constant in space and time (Tyliszczak, 2016) and in this work it is assumed to be 101325Pa. The molecular viscosity (μ) within the viscous stress tensor τ is computed from the Sutherland law.

IB-VP source term.

The IB-VP method works through penalizing a difference between the actual and assumed velocity and temperaturę of the solid body. The role of the source terms f^{IB} and f_T^{IB} is to mimmic the presence of solid objects in the flow domain. In the volume penalization variant of the IB method they are defined as:

$$f^{IB} = -\frac{\rho}{\eta}\Gamma(x)(u - u_s)$$

$$f_T^{IB} = -\frac{\rho C_p}{\eta}\Gamma(x)(T - T_s)$$

Where $u_s$and T_s are the velocity and temperature of the solid body. The symbol $\eta \ll 1$ is the so-called penalization parameter with dimension of time unit and Γ – the phase indicator defined as:

$$\Gamma(x) = \begin{cases} 0, for\ x \in \Omega_f \\ 1, for\ x \epsilon \Omega_s \end{cases}$$

For $\Gamma(x) = 1$ with $\eta \ll 1$ the equations for velocity and temperature reduce to $u^* \approx \frac{\Delta t^n u_s}{(\eta + \Delta t^n)}$ and $T^* \approx \frac{\Delta t^n T_s}{(\eta + \Delta t^n)}$ which for $\eta \ll \Delta t^n$ leads to $u^* \approx u_s$ and $T^* \approx T_s$. Thus, the forcing terms enforces the no-slip boundary conditions and set the required temperaturę of thr solid objects. Simplicity of the IB-VP method has, however, direct conseuences in ower accuracy. Theory of the IB-VP method can be found in (Khadra et al., 2000; Kadoch et al., 2012). More details of its implementation in the applied code along with test computation were presented in (Tyliszczak et al., 2019).

Solution algorithm.

The solution algorithm for Eqs. (1-3) is formulated in the framework of a projection method (Fletcher 1991) for pressure-velocity coupling. The time integration is based on a predictor-corrector approach (Adams-Bashforth/Adams Moulton) and the spatial discretisation is performed using 6th/5th order compact difference and WENO (Weighted Essentially NonOscilatory) schemes on half-staggered meshes (Tyliszczak 2014, Tyliszczak 2016).

4. Results

The cross-sectional shape of the ellipsoid has a dominant influence on the flow characteristics. As mentioned above the first ellipsoid was oriented in the stream direction (further on in this paper reffered as ellipsoid 1) and the second was perpendicular to the flow (ellipsoid 2).

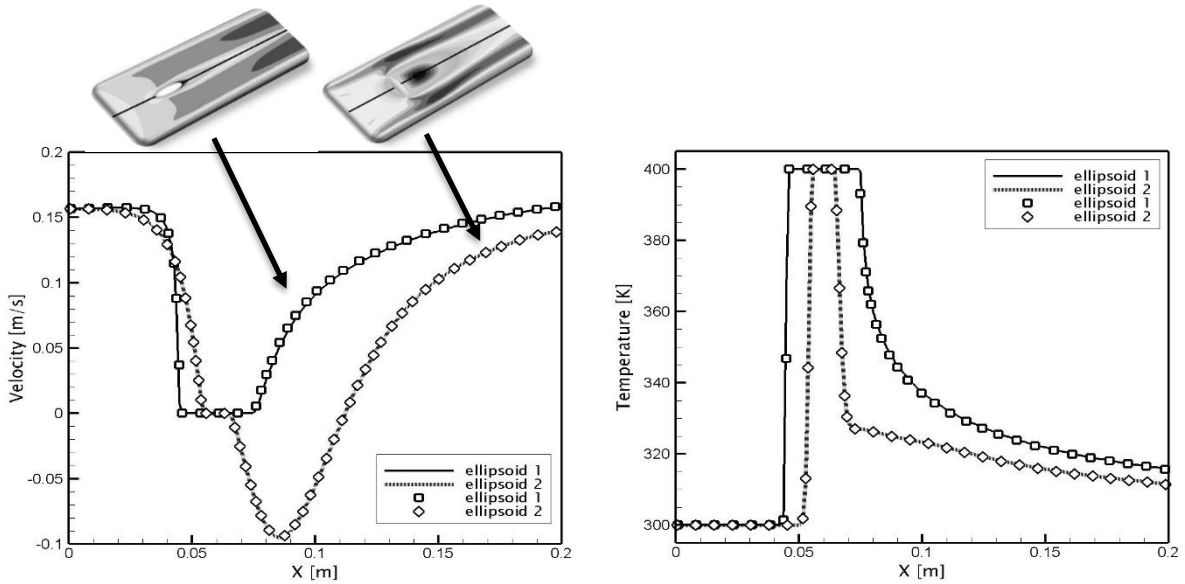


Fig. 3 Comparison the results using SAILOR code and Ansys Fluent program for velocity and temperature values along the flow (Fluent results are marked with points, Sailor results represented

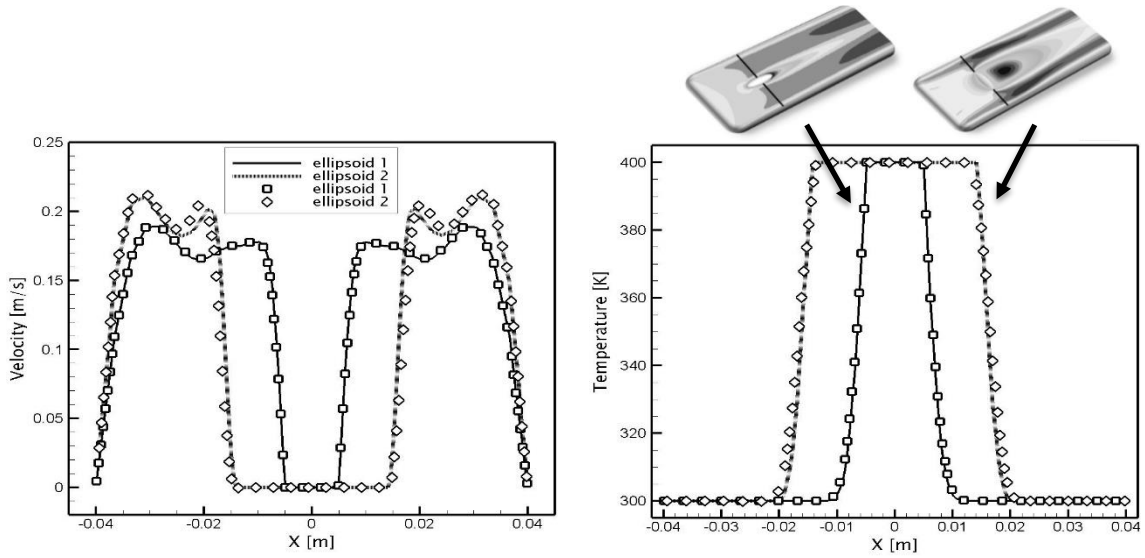


Fig. 4 Comparison the results using SAILOR code and Ansys Fluent program for velocity and temperature values perpendicular to the flow direction (Fluent results are marked with points,

Figures 3 and 4 shows the velocity and temperature profiles along the centreline of the domain and perpendicular to the flow. The results obtained using the Sailor code were verified with the Ansys Fluent software. It can be seen that the agreement between the results obtained is very good, both the temperature field and the velocity in both simulations are almost identical.

This proves that the IB-VP method and the solution algorithm used are accurate and correctly formulated. In figures 3 and 4 it can be noticed that despite the slight differences in the velocity and temperature values, the orientation of the ellipsoid has a significant impact on the flow behawior behind the element. In Figure 3 we can observe differences, especially in velocity values, just behind the ellipsoids. In the case of ellipsoid 2 they occur in a region of recirculation, which is not observed behind ellipsoid 1. Ingeneral, it can be concluded that even

in the regions just behind the ellipsoids, the negative velocity values are captured very precisely. The same concerns the temperature profiles.

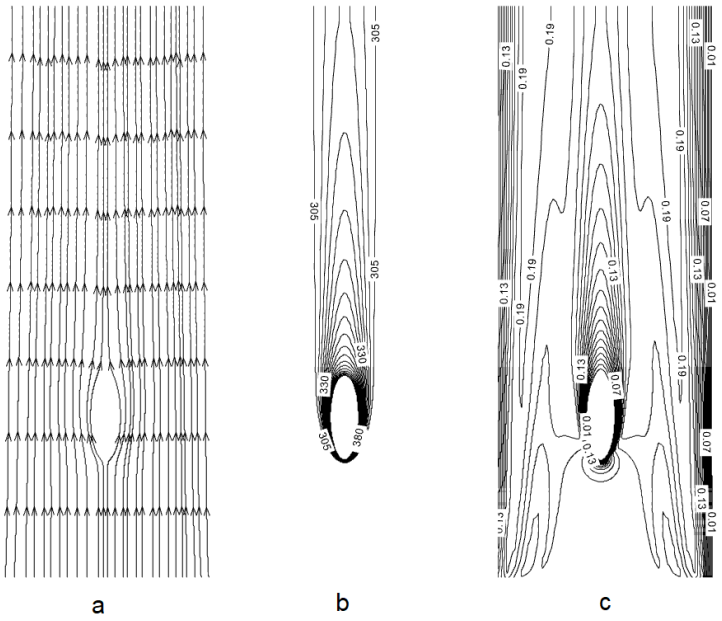


Fig. 5 Flow around elipsoid 1: streamlines (a), temperature (b) and velocity (c), Re=100

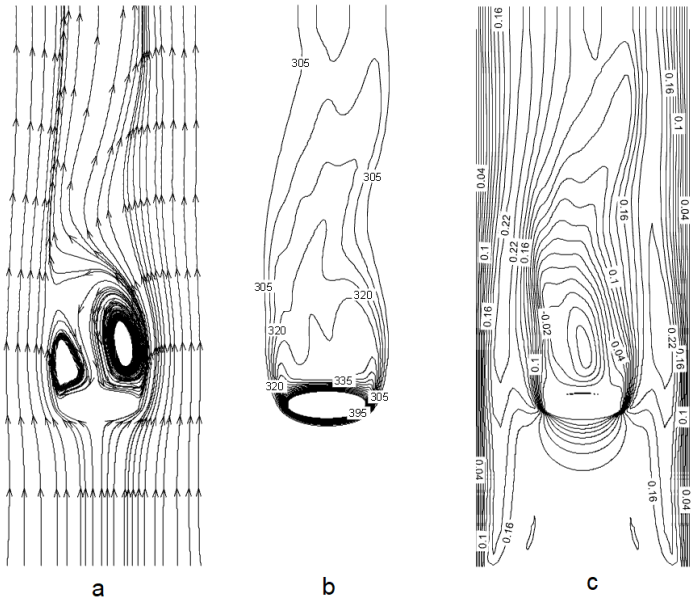


Fig. 6 Flow around elipsoid 2: streamlines (a), temperature (b) and velocity (c), Re=100

For the tested ellipsoids, the flow field are illustrated in Figs. 5-6, which show contour plots of velocity and temperature fields and streamlines for two different ellipsoid orientations. Clear differences when the ellipsoids are arranged in different directions are readily apparent. Since the Reynolds number is small, the flow is laminar and attached to the solid surface of the ellipsoid. The flow around ellipsoid 1 is fully symmetric. On the other hand, in case with the

flow around ellipsoid 2 the loss of symmetry is observed when Reynolds number is equal or above 100.

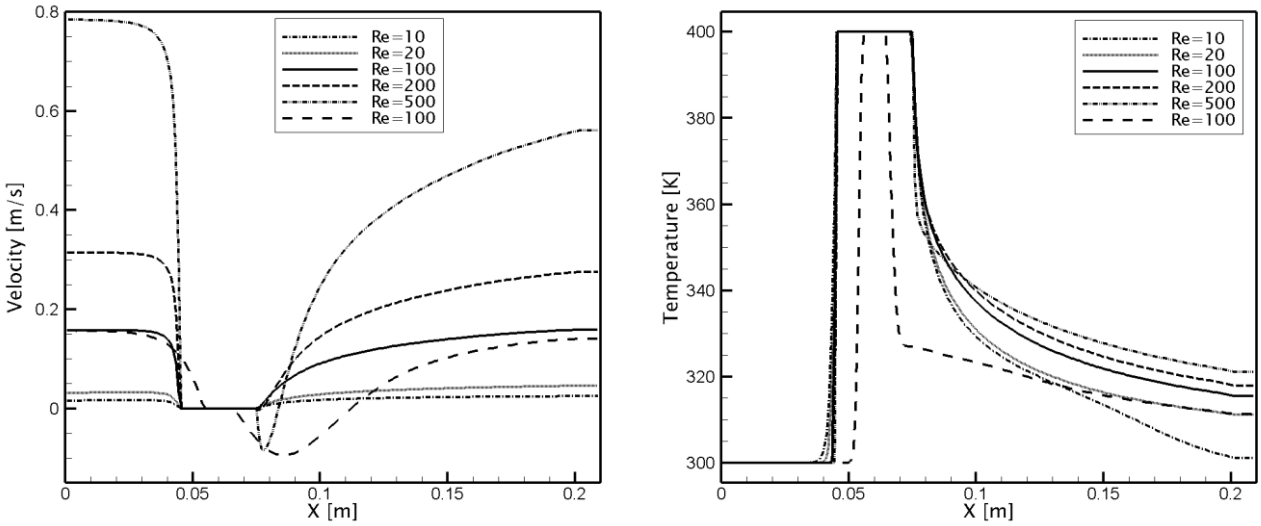


Fig. 7 Velocity and temperature profiles along the flow around elipsoid 1 for Re=10, 20, 100, 200, 500 (Re=100 are marked with solid line) and elipsoid 2 for Re=100 (Re=100 are marked with dashed line)

In Figure 7 the velocity and temperature profiles are presented for various Re. The profiles for ellipsoid 1 for different Reynolds numbers were compared with the profile for ellipsoid 2 for Reynolds number 100. Comparing the results for Re=100, we see the recirculation zone behind ellipsoid 2. In the case of ellipsoid 1, the recirculation zone appears for Reynolds number only above 200.

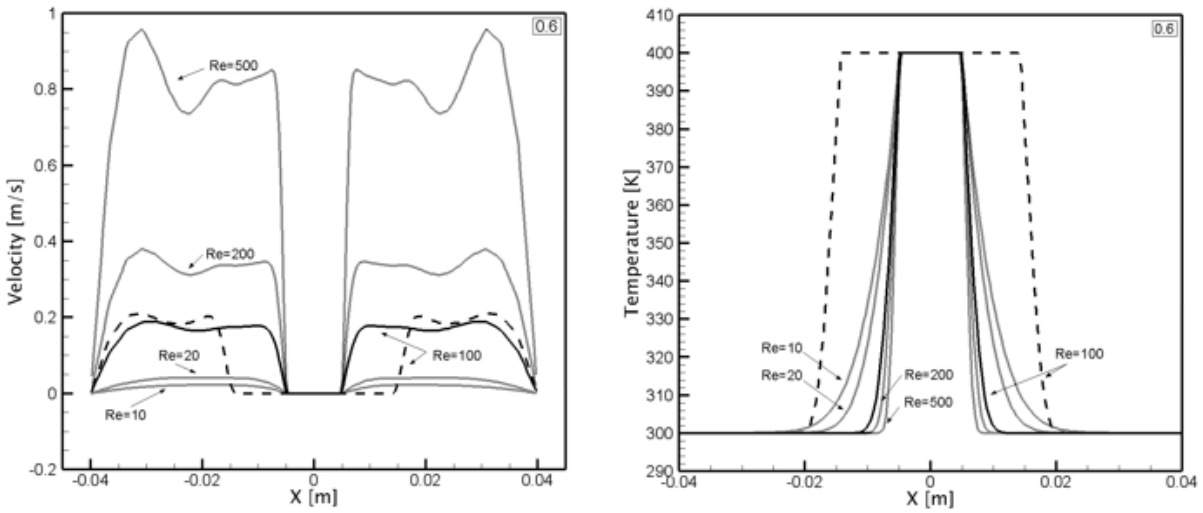


Fig. 8 Velocity and temperature profiles perpendicular to the flow direction passing through the center of the elipsoid 1 for Re=10,20,100,200,500 (Re=100 are marked with solid line) and elipsoid 2 for Re=100 (Re=100 are marked with dashed line)

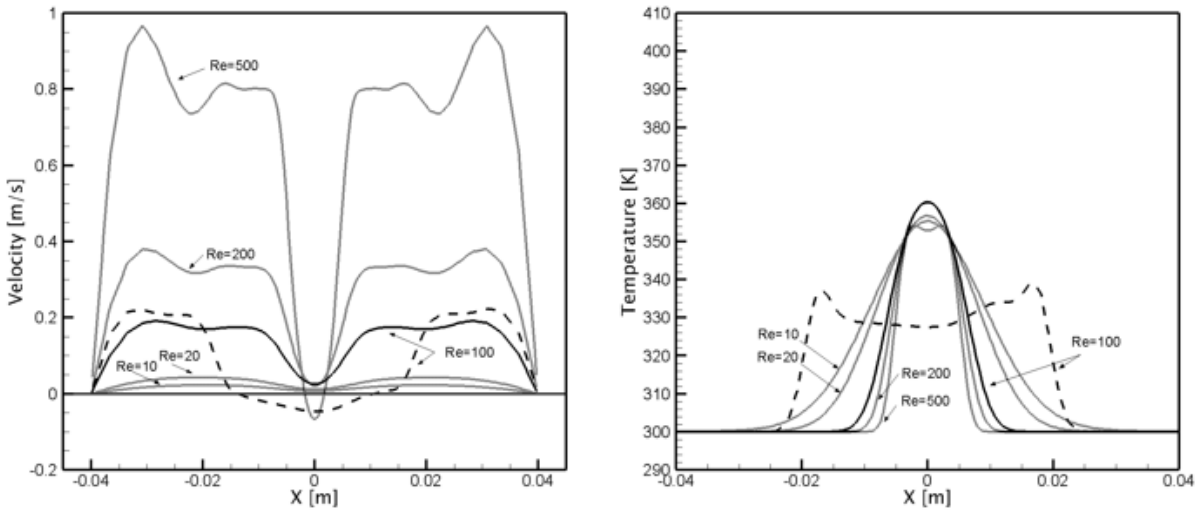


Fig. 9 Velocity and temperature profiles perpendicular to the flow direction passing over the ellipsoid 1 for Re=10,20,100,200,500 (Re=100 are marked with solid line) and elipsoid 2 for Re=100 (Re=100 are marked with dashed line)

Figure 9 presents the velocity and temperature distributions along the lines perpendicular to the main flow direction for different Reynolds numbers. It can be seen that the velocity and temperature field change with increasing Reynolds numbers. For Reynolds number equal 10, 20, 100, the temperature profiles are manifested by a stretched elliptic profile. At Re = 200, a distinct temperature peak occurs behind the elipsoid in the middle of the wake. For ellipsoid 2, one can observe a profile deviating from the symmetry for Reynolds number equal 100.

5. Conclusions

The aim of this work was to provide information on the flow around the ellipsoidal elements and to verify the immersed boundary method. Presented research concentrated on characteristic of the heat and fluid flow around ellipsoids in two configurations. The first ellipsoid is directed with the major axis along the flow, the second is perpendicular. The three-dimensional calculations for Reynolds numbers equal 10, 20, 100 (two configurations), 200 and 500 were performer using academic code based on the IB-VP method. The results were verified by comparing them with data obtained using the Ansys Fluent software. Comparisons of numerical data showed satisfactory agreement in all analyzed cases. The numerical results presented in this paper show that the orientation ellipsoid (the shape of the cross section of the ellipsoid) affect the heat transfer rate. IB-VP method is sufficiently accurate to model flows around ellipsoids and reveals differences in the flow behaviour depending on the shape of element. These results can be directly used in the analysis of granular layers filled with such elements, as well as for modeling heat transfer with such particle shapes.

Acknowledges

This work was supported by National Science Centre, Poland (Grant no. 2017/27/N/ST8/02318). PL-Grid infrastructure was used to carry out the computations.

6. References

Martínez-Aranda S., Galindo-Rosales F.J., Campo-Deaño L., 2016. Complex flow dynamics around 3D microbot prototypes. Soft Matter 12, 2334.

Campo-Deaño L., 2016. Assessing the Dynamic Performance of Microbots in Complex Fluid Flows. Application Science 6, 410.

Wang J., Joseph D.D., 2004. Potential flow of a second-order fluid over a sphere or an ellipse. Journal Fluid Mechanics, Vol.: 511, 201–215.

Viana F., Funada T., Joseph D. D., Tashiro N., Sonoda Y., 2005. Potential flow of a second-order fluid over a tri-axial elipsoid. Journal of Applied Mathematics Vol.: 4, 341–364.

Richter A, Nikrityuk P. A., 2012. Drag forces and heat transfer coefficients for spherical, cuboidal and ellipsoidal particles in cross flow at sub-critical Reynolds numbers. International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol.: 55, 1343–1354.

Kea C., Shua S., Zhangb H., Yuana H., Yangc D., 2018. On the drag coefficient and averaged Nusselt number of an ellipsoidal particle in a fluid. Power Technology, Vol.:325, 134.

Szymanek E., Tyliszczak A., 2018. Experimental and numerical research on heat and air flow through a granular material, Journal of Physics: Conference Series, Vol.: 1101 (1), 012043.

Tyliszczak A., 2016. High-order compact difference algorithm on half-staggered meshes for low Mach numer flows. Computers and Fluids, Vol.: 127, 131-145.

Khadra K., Angot P., Parneix S., 2000. Fictitious domain approach for numericalmodelling of Navier-Stokes equations, Caltagirone JP. International Journal for *Numerical Methods* in *Fluids*, Vol.: 34, 651684.

Kadoch B., Kolomenskiy D., Angot P., Schneider K., 2012. A volume penalization method for incompressible flows and scalar advection diffusion with moving obstacles. Journal Computational Physics, Vol. 231, 4365-4383.

Tyliszczak A., Szymanek E., 2019. Modeling of heat and fluid flow in granular layers using high-order compact schemes and volume penalization method, Numerical Heat Transfer, Part A: Applications, Vol.: 76 (10), 737-759.

Fletcher C A J 1991 Computational Techniques for Fluid Dynamics Springer-Verlag.

Tyliszczak A 2014 A high-order compact difference algorithm for half-staggered grids for laminar and turbulent incompressible flows, Journal of Computational Physics, Vol.: 276, 438-467.

Różnicowanie zespołów pod względem płci w czasopismach z zakresu badań nad szkolnictwem wyższym w środowisku RStudio

Szymula Łukasz [(1)]

[1] Zakład Sztucznej Inteligencji, Wydział Matematyki i Informatyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Łukasz Szymula: lukasz.szymula@amu.edu.pl

Streszczenie
Celem badania była analiza zróżnicowania zespołów pod względem płci w czasopismach o tematyce badań nad szkolnictwem wyższym w środowisku RStudio z biblioteką sqldf. W pracy omówiono ogólną charakterystykę prowadzenia i dokumentowania badań z zakresu szkolnictwa wyższego oraz rozwiązań informatycznych pozwalających na analizę dużych zbiorów danych. Kolejny rozdział stanowi opis wykorzystywanych narzędzi. Wskazano w nim program RStudio wraz z rozszerzeniami, które wykorzystano przy tworzeniu algorytmów zwracających wyniki. W dalszej części pracy opisano proces przeprowadzonej analizy danych z celu uzyskania rezultatu w postaci danych wyjściowych dla analizowanego problemu badawczego. Kolejny rozdział prezentuje wyniki z przeprowadzonych badań. Na podstawie wizualizacji rezultatu określono różnice ilościowe w zespołach publikujących w czasopismach z zakresu szkolnictwa wyższego. Ostatnia część pracy stanowi wnioski z przeprowadzonych badań.

Słowa kluczowe: analiza danych, język R, RStudio, SQL, Scopus

Diversifying teams by gender in the area of higher education research journals with the RStudio environment

Summary
The aim of the study was to analyze the gender diversity of teams in higher education research journals with RStudio environment and sqldf library. The paper discusses the general characteristics of conducting and documenting research in the field of higher education and available IT solutions to analyze large data sets. The next chapter is a description of used tools. It indicates the RStudio program along with the extensions that were used to create the algorithms that were useful to receive the results. The further and main part of the work describes the process of data analysis to obtain the result in the form of output data for the analyzed research problem. The next chapter presents the results of the research On the basis of the visualization of the result, quantitative differences in teams publishing in journals in the field of higher education were determined. The last part of the work is the conclusions of the research.

Keywords: data analysis, R language, RStudio, SQL, Scopus

1. Wstęp

Do niedawna praca z dużymi danymi bibliometrycznymi pod kątem zróżnicowania zespołów badawczych ze względu na płeć była niezwykle trudna i wymagała długotrwałego i czasochłonnego przypisywania autorom publikacji ich płci. W ostatnich kilku latach pojawia się coraz więcej możliwości technicznych pozwalających na niezawodną identyfikację płci autorów i tym samym oszacowanie publikacji pod kątem struktury autorskiej dla milionów publikacji. W związku z tym pojawia się coraz więcej prac korzystających z baz Web of Science, Scopus czy innych i prezentujących tradycyjne problemy socjologii nauki i ilościowych badań nauki już nie w odniesieniu do krajów, instytucji czy kadry badawczej -

ale w odniesieniu do mężczyzn i kobiet naukowców. Jednostką analizy w badaniach bibliometrycznych może być zarówno indywidualny naukowiec, jak i indywidualna publikacja. W związku z powyższym badaniu można poddać grupę publikacji z wybranego obszaru nauki, wybranego zestawu czasopism lub wybranych krajów i instytucji. Badanie współpracy w nauce w przeważającej mierze oznacza badanie struktury współautorstwa publikacji naukowych, a w prezentowanym przypadku będzie to badanie tej struktury pod kątem płci współautorów. Takie badania prowadzono ostatnio w poznańskim ośrodku ilościowych badań nauki: porównywano poziom i intensywność współpracy międzynarodowej, krajowej i instytucjonalnej (Kwiek i in., 2020b) oraz analizowano współpracę naukową zdefiniowaną pod kątem płci (mężczyźni-mężczyźni, kobiety-kobiety oraz mieszane zespoły badawcze; Kwiek i in., 2020a) wszystkich polskich naukowców akademickich, których prace z dekady 2009-2018 są obecne w bazie Scopus i którzy mają co najmniej stopień doktora.

Jednym z najpopularniejszych sposobów pozwalających na uzyskanie wyników jest wykorzystanie rozwiązania z zakresu informatyki: analizy danych. Statystyk John Tukey określił pojęcie analizy danych jako zestaw procedur, technik interpretacji wyników procedur, sposobów planowania gromadzenia danych oraz modeli statystycznych mających zapewnić uzyskanie odpowiednich wniosków w łatwy i dokładny sposób (Turkey, 1962). W analizie danych proces uzyskiwania rezultatów na podstawie danych przebiega z wykorzystaniem następujących etapów:

1. Określenie pytań badawczych

Pierwszy etap stanowi zdefiniowanie problemu badawczego, dla którego planowane jest uzyskanie rezultatu. Określenie pytań badawczych sprowadza się do ustalenia celu oraz sposobów pozwalających na przeprowadzenie badań.

2. Uzyskanie zbioru danych

Na tym etapie pozyskuje się dane wejściowe, które mają być przedmiotem analizy danych na podstawie określonych wymagań. Dane mogą być gromadzone z różnych źródeł. Zbiory dostarczane są przez osoby, organizacje, zasoby internetowe oraz interfejsy programistyczne.

3. Przetwarzanie danych

Dane pozyskane z wybranego źródła należy zorganizować w sposób umożliwiający późniejsze wykorzystanie. Zbiory mogą być zorganizowane w postaci tabel w bazie danych, plikach tekstowych oraz jako elementy lub struktury danych odpowiednich środowisk programistycznych (Schutt, 2013).

4. Oczyszczanie danych

Odpowiednio przetworzone dane wymagają weryfikacji pod względem poprawności. Na tym etapie należy określić poprawność obliczeń i zakresu danych wejściowych. Rekordy powinny być również sprawdzone pod względem brakujących lub błędnych wartości. Dla błędnych wartości należy podjąć decyzję o ich usunięciu lub zachowaniu. Proces ten obejmuje również przekształcenie danych do odpowiedniej postaci w celu uczynienia wartości bardziej odpowiednich do analizy (Hellerstein, 2008).

5. Właściwa analiza danych

Etap ten umożliwia dokonanie wyliczeń na podstawie przygotowanych i oczyszczonych danych. Właściwą analizę danych stanowi szereg algorytmów oraz programów prowadzących do wygenerowania odpowiednich danych wyjściowych. Analizę można przeprowadzić z wykorzystaniem technik sztucznej inteligencji i uczenia maszynowego jak: sieci neuronowe, drzewa decyzyjne oraz logika rozmyta lub poprzez zastosowanie metod statystycznych: analizy opisowej, dyspersji, czynników, regresji i szeregów czasowych.

6. Raportowanie

Dane wyjściowe należy przedstawić w formie zrozumiałej dla odbiorcy. Proces ten wspiera wizualizacja danych w postaci grafik, tabel lub wykresów. Tabele stanowią wsparcie w prezentacji konkretnych wartości liczbowych, a wykresy wyjaśniają ilościowe zależności zawartych danych (Schutt, 2013).

Celem wykonania badań była analiza ilości publikacji zespołów pod względem płci w czasopismach z zakresu badań nad szkolnictwem wyższym, aby określić wzorce kształtowania się tych zespołów w grupach badawczych.

2. Charakterystyka wykorzystanych narzędzi

- Środowisko RStudio

Jest to zintegrowane środowisko programistyczne dla języka R służącego do wykonywania obliczeń statystycznych i wizualizacji danych (The R Project for Statistical Computing 2020). RStudio dostarcza edytor podświetlania składni do obsługi bezpośredniej kodu, konsolę oraz narzędzia do zarządzania obszarem roboczym i tworzenia wykresów. Oprogramowanie dostępne jest jako aplikacja komputerowa RStudio Desktop lub program na serwerze zdalnym RStudio Server (Studio, 2020).

- Pakiet sqldf

Jest to pakiet języka R pozwalający na uruchamianie zapytań SQL, których tabelarycznym źródłem danych są ramki danych. Głównym zamierzeniem jest wprowadzenie

wygody i łatwości użycia instrukcji. Sqldf wykorzystuje jako silnik bazodanowy SQLite. Pozwala na przyspieszenie wykonywania manipulacji na danych (Grothendieck, 2020).

- Scopus API

Scopus API to interfejs programistyczny aplikacji pozwalający na automatyczne pozyskiwanie danych z naukowej bazy danych abstraktów Scopus. Interfejs pozwala na dostęp do tych samych zasobów, które znajdują się w webowym interfejsie graficznym Scopus (Elsevier, 2020).

- Pakiet rscopus

Jest to pakiet języka R pozwalający na wprowadzenie żądań interfejsu Scopus API przy użyciu instrukcji programistycznych w projektach R. Wybrane zapytania generowane są poprzez uruchomienie odpowiednich metod. Rezultat żądania zwracany jest w postaci ramki danych (Muschelli, 2020).

3. Gromadzenie i przetwarzanie danych

- Źródło danych

Źródło danych do analizy stanowił plik Excel w formacie xlsx zawierający listę publikacji z lat 1996 – 2018 dla czasopism o tematyce badań nad szkolnictwem wyższym. Dane zostały pobrane z naukowej bazy danych Elsevier Scopus poprzez internetowy interfejs graficzny Scopus.com. Baza danych w postaci pliku Excel zawierała 37 kolumn oraz 22 286 wierszy. Każdy rekord stanowił informację na temat jednego artykułu.

Dodatkowo w celu ustalenia imienia autora wykorzystano bazę należącą do Centrum Studiów nad Polityką Publiczną Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Baza zawierała listę wybranych 8 milionów autorów posiadających profil w bazie Scopus `oecd_authors`. Każdy autor posiadał między innymi takie informacje jak imię, nazwisko oraz identyfikator przyporządkowany przez wydawnictwo Elsevier w naukowej bazie danych. Drugim źródłem imion autorów był interfejs Scopus API umożliwiający pobranie pełnego imienia na podstawie przekazanego identyfikatora z bazy Scopus.

Źródłem danych zawierających płeć była baza stanowiąca rezultat zapytań do interfejsu genderize.io pozwalającego na predykcję płci imienia. Baza powstała na podstawie unikalnych imion znajdujących się w prywatnej bazie 8 milionów autorów `oecd_authors`. Pozwoliło to na uzyskanie 512 tysięcy rekordów zawierających imię, płeć oraz prawdopodobieństwo (genderize.io).

- Czyszczenie danych

Pierwszym etapem było zaimportowanie bazy danych do projektu RStudio Server i wykonanie procesu oczyszczania danych. Publikacje posiadały przyporządkowanie do typu dokumentu (Tab. 1). Z ramki danych pozyskano publikacje będące artykułem.

Tabela 1. Typ dokumentu oraz liczba publikacji dla eksplorowanej bazy danych (opracowanie własne)

Typ	Liczba publikacji
Artykuł	22 051
Artykuł w prasie	37
Artykuł pokonferencyjny	3
Artykuł redakcyjny	85
Errata	8
Notatka	12
Recenzja	90

W kolejnym etapie baza została sprawdzona pod względem duplikatów oraz braków danych w komórkach. Z ramki danych zostały usunięte powtórzenia atrybutów EID. Uzyskano 22 046 publikacji. Następnie z ramki danych usunięto rekordy, w których nie wystąpiły identyfikatory autorów. W przypadku baz Scopus rekord nieposiadający określonej wartości nadanego przez Elsevier numeru miał wartość „[No author id available]". Ze zbioru danych zostało usunięte dodatkowo 322 wierszy, uzyskując 21 724 rekordy. W bazie nie pojawiły się braki danych dla wartości EID publikacji.

4. Przekształcanie danych

- Uzyskanie typu współpracy

Z oczyszczonego zbioru danych wykorzystano kolumny `Author.s..ID` oraz `EID`. Kolumna `Author.s..ID` zawierała listę identyfikatorów autorów z bazy Scopus (Scopus Author ID), w której wartości były oddzielone średnikami. Kolumna `Author.s..ID` pozwoliła na jednoznaczne określenie autora. Kolumna `EID` zawierała identyfikator pracy naukowej przypisany publikacji w bazie Scopus. Atrybut `EID` pozwolił na jednoznaczne określenie publikacji. Pozostałe kolumny stanowiły informację na temat publikacji (tytuł, nazwa czasopisma, rok wydania, streszczenie, numery stron, wydawca, typ publikacji itd.)

Do stworzonej ramki danych `eid_authors_id` dołączono kolumnę `count_ids` określającą liczbę autorów na podstawie liczby ich identyfikatorów. Pozwoliło to na określenie jednego z dwóch rodzajów współpracy w zespole. W przypadku, gdy liczba naukowców wynosiła 1, rekord otrzymywał wartość „single-authorship" wskazującą, że publikacja została napisana samodzielnie. W przypadku, gdy liczba osób była większa od 1, rekord otrzymywał wartość „collaborative" wskazującą, że publikacja została napisana we współpracy z innymi naukowcami. Możliwość wprowadzenia powyższego podziału była możliwa z wykorzystaniem

funkcji, która następnie została zaaplikowana na każdy rekord jako nowa kolumna o nazwie `collaboration-type`.

- Uzyskanie płci autorów

Następnie przystąpiono do procesu uzyskiwania ramki danych autorów `author_ids`. Tabela została uzyskana na podstawie operacji spłaszczania metodą `unlist`, przekształcając rekordy zawierające listę identyfikatorów do postaci rekordów zawierających jeden identyfikator we wierszu. Znakiem oddzielającym kolejne wartości był średnik. W celu uniknięcia wyszczególniono jedynie wartości unikalne metodą unique(). Uzyskano ramkę z 29 869 wartościami.

Stworzenie tabeli `author_ids` pozwoliła na dołączenie informacji na temat imion autorów z dostępnych źródeł. Ze względu na dużą liczbę danych jako pierwszą wykorzystano lokalną tabelę zawierającą 8 milionów autorów `oecd_authors`. Wykorzystano pakiet sqldf oraz utworzono odpowiedniego zapytanie SQL łączące ze sobą dwie tabele ze względu na odpowiedni atrybut. Lista id autorów wymagała uzupełnienia o imię i nazwisko, dlatego skorzystano ze złączenia lewostronnego. Atrybutem łączącym tabele był identyfikator Scopus.

W wyniku złączenia uzyskano referencję dla 18 252 autorów. Dołączona kolumna zawierała pełne nazwisko i imię autora w postaci „nazwisko, imie1 imie2 .... imieN", dlatego w celu uzyskania głównego imienia rozdzielono podany ciąg znaków ze względu na separator ‘’," metodą `str_split_fixed`. Uzyskano dwie kolumny. Pierwsza kolumna zawierała nazwisko, a druga wszystkie imiona autora. Pozyskanie głównego imienia odbyło się przez ponowny podział ciągu znaków ze względu na separator spacji.

Dla brakujących 11 617 autorów imię pozyskano przy użyciu interfejsu Scopus API. Integracja interfejsu z projektem R możliwa była poprzez wykorzystanie rozszerzenia rscopus. Do pobrania imienia autora wykorzystano metodę author_search() przyjmującą jako argument identyfikator Scopus oraz wygenerowany klucz z platformy dev.elsevier.com umożliwiający na zwracanie rezultatów wysłanych żądań. Metoda została uruchomiona dla każdego brakującego identyfikatora naukowca. Uzyskano pierwsze imię dla 11 593 rekordów.

Rezultat Scopus API złączono z rekordami, dla których uzyskano imię poprzez referencję do tabeli `oecd_authors`. W efekcie uzyskano tabelę zawierającą 29 845 par zawierających identyfikator autora i imię.

Następnie połączono wynikową ramkę danych z tabelą zawierającą informacje na temat płci imienia. Ponownie wykorzystano pakiet sqldf, w którym referencję do płci imienia uzyskano na podstawie złączenia lewostronnego, gdzie głównym źródłem była ramka zawierająca id oraz imię autora. Jako warunek odcięcia wybrano prawdopodobieństwo

przynależności imienia do płci większe bądź równe 85%. Uzyskano płeć dla 25 957 z 29 869 naukowców. Dla 3 912 rekordów wynik zapytania nie dopasował płci. Rezultat umieszczono w ramce danych `author_ids_gender` (Tab. 2).

Tabela 2. Liczba uzyskanych płci dla autorów (opracowanie własne)

Płeć	Liczba rekordów
Kobieta	12 325
Mężczyzna	13 632
Brak danych	3 912

- Uzyskanie płci publikacji

Do ustalenia płci publikacji wykorzystano następującą zasadę. Jeżeli wśród autorów publikacji każdy autor posiadał płeć „mężczyzna", to publikacja została zakwalifikowana do typu „męska". Podobnie określono płeć publikacji jako „żeńska", jeśli każdy autor publikacji posiadał płeć „kobieta". Dla artykułu, w którym występowali autorzy obydwu płci, przyjęto typ „mieszana". W sytuacji, gdy w zespołach pojawiali się sami mężczyźni lub kobiety oraz jednocześnie osoby z nieprzypisaną płcią, publikacja nie mogła być przyporządkowana do jednej z trzech grup. Wyjątek stanowiły zespoły mieszane, ponieważ brak płci części zespołu mieszanego nie wpływał na typ zespołu.

Nadanie płci publikacji wymagało ustalenia liczby autorów poszczególnych płci. W tym celu stworzono nową ramkę na podstawie elementu `eid_authors_id`. Ramkę przekształcono za pomocą ponownego wykorzystania operacji spłaszczania z postaci zawierającej eid z listą id autorów do postaci, w której każdy wiersz stanowił eid publikacji oraz jeden identyfikator Scopus Author Id. Następnie do tabeli dołączono informacje na temat płci autora ze zbioru danych `author_ids_gender`. Atrybut pozwalający na złączenie tabel stanowił identyfikator naukowca.

Następnie ponownie przekształcono dane do postaci, w której eid publikacji stanowił jeden rekord wraz z dołączonymi kolumnami stanowiącymi liczbę osób zespołu dla każdej płci. Do realizacji zadania wybrano pakiet sqldf. Wprowadzenie tego zabiegu umożliwiło zapytanie SQL grupujące rekordy ze względu na eid. Kolumny zawierające liczby osób danych płci uzyskano na podstawie sumujących funkcji agregujących.

Operacja grupowania wraz z utworzeniem nowych kolumn pozwoliła na wprowadzenie zasady określającej płeć publikacji na podstawie płci autorów. Do ramki danych `eid_gender_sum` dołączono nową kolumnę, której wartości dla poszczególnych publikacji zwrócono na podstawie funkcji `define_publication_gender` przyjmującej jako parametr liczbę kobiet, mężczyzn oraz niekreślonych płci artykułu. Pozwoliło to na uzyskanie jednej z czterech wartości (mieszana, żeńska, męska, niekreślona) dla każdej publikacji.

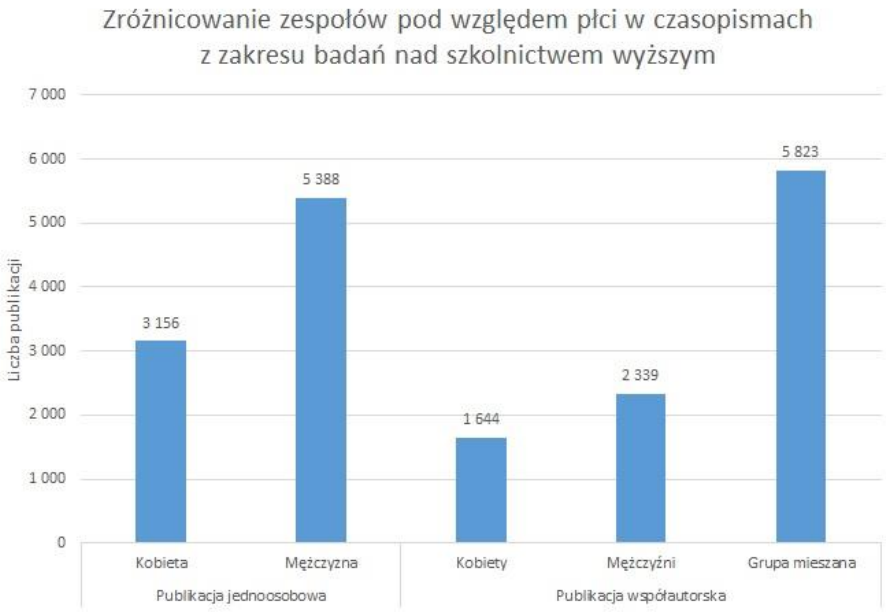
Do utworzenia podsumowania wykorzystano zapytanie SQL grupujące rekordy ze względu na typ publikacji i płeć publikacji jako argument metody sqldf(). Do wyniku zapytania dołączono kolumnę zliczającą liczbę rekordów każdej grupy oraz wprowadzono polskie nazwy etykiet. Rezultat uwzględniał 18 350 z 21 724 wierszy.

5. Analiza danych i raportowanie

Określenie płci publikacji pozwoliło na utworzenie raportu końcowego (Tab. 3). W zestawieniu wskazano liczbę publikacji ze względu na typ artykułu. W ramach typu publikacji wyszczególniono jeden z trzech typów płci artykułu (żeńska, męska, mieszana). Raport nie obejmował publikacji, dla których nie było możliwe określenie płci. Nieokreślone wartości stanowiły około 15% wszystkich artykułów. Na podstawie rezultatu wygenerowano wykres słupkowy (Rys. 1).

Tabela 3. Rezultat zapytania generującego raport (opracowanie własne)

Typ współpracy	Płeć	Liczba publikacji
Publikacja jednoosobowa	Kobieta	3 156
	Mężczyzna	5 388
Publikacja współautorska	Kobiety	1 644
	Mężczyźni	2 339
	Grupa mieszana	5 823



Rys. 1. Wykres różnicowania zespołów pod względem płci w czasopismach z zakresu badań nad szkolnictwem wyższym

Publikacje podzielone zostały na dwie główne grupy. Pierwszy typ stanowiły publikacje napisane przez jedną osobę. Na podstawie otrzymanych danych liczba publikacji, których autorem był mężczyzna, jest o około 70,7% większa niż liczba publikacji, których autorem była kobieta. W przypadku wyników badań opisanych w kilkuosobowych zespołach najczęściej

publikacje tworzone były w grupach mieszanych (5 823 artykułów). Stanowiły one około 60% publikacji współautorskich. Liczba artykułów, których autorami zespołu byli mężczyźni, była o około 42% większa niż liczba publikacji, których autorami były tylko kobiety. Jednoosobowe publikacje kobiet i mężczyzn stanowiły dwukrotność publikacji, dla których badacze decydowali się na prowadzenie badań z innymi naukowcami tej samej płci.

6. Podsumowanie

W artykule pokazano szczegółowo możliwości, jakie daje jednoznaczna weryfikacja płci autorów i współautorów publikacji w ilościowych badaniach nauki. Praca powstała w nawiązaniu do szerszych badań prowadzonych wokół zagadnienia roli prestiżowych publikacji, w tym publikacji powstających w ramach globalnych badań szkolnictwa wyższego, w światowym obiegu nauki. Aktualnie prowadzone prace mają za zadanie pokazanie współpracy naukowej pod kątem struktury współautorstwa publikacji (czyli struktury zespołów badawczych) w ujęciu wieku, stanowiska akademickiego i płci. Analiza typów współpracy pod kątem płci w ujęciu czasowym pokazuje dynamikę zmian w globalnej nauce zachodzących wraz z rosnącą liczbą kobiet naukowców w większości dyscyplin naukowych. Interesującym zagadnieniem badawczym jest tzw. homofilia w publikacjach naukowych, czyli pytanie o to, w jakiej mierze naukowcy pracują w zespołach badawczych o niezróżnicowanej strukturze pod kątem płci. W Polsce dominuje współpraca z mężczyznami, zarówno mężczyzn, jak i kobiet, jak pokazano dla wszystkich widocznych w skali globalnej polskich naukowców z doktoratami (Kwiek i in., 2020a). Prezentowana praca pokazuje szczegółowo podejmowane kroki badawcze i działania na wybranej, stosunkowo łatwo dostępnej bazie danych Scopus, interfejsie programistycznym gendereize.io oraz bazie danych autorów i publikacji z krajów OECD, stworzonej i aktualizowanej w poznańskim ośrodku badawczym.

Podziękowania

Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego o nr 2019/35/0/HS6/02591 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki i kierowanego przez prof. Marka Kwieka.

7. Literatura

Elsevier, 2020, What are Scopus APIs and how are these used?, [w:] elsevier.com/de-de/events/scopus-communityanwendertreffen?a=917179 (dostęp 10.2020 r.).

genderize.io, 2020, Determine the gender of a name, [w:] genderize.io/#overview (dostęp 10.2020 r.).

Grothendieck G., 2020 sqldf: Manipulate R Data Frames Using SQL, [w:] CRAN.R-project.org/package=sqldf (dostęp 11.2020 r.).

Hellerstein J, 2008, Quantitative Data Cleaning for Large Databases, EECS Computer Science Division: 3.

Kwiek M., Roszka W., 2020a. Gender-Based Homophily in Research: A Large-scale Study of Man-Woman Collaboration. arxiv.org/abs/2006.03935 (dostęp 1.2021 r.).

Kwiek M., Roszka W., 2020b. Gender disparities in international research collaboration: A large-scale bibliometric study of 25,000 university professors. J. Econ. Surv. Online first 13 November 2020. doi.org/10.1111/joes.12395 (dostęp 1.2021 r.).

Muschelli J., 2020, rscopus: Scopus Database 'API' Interface, [w:] CRAN.R-project.org/package=rscopus (dostęp 11.2020 r.).

RStudio, 2020, Take control of your R code, [w:] rstudio.com/products/rstudio (dostęp 10.2020 r.).

Schutt R, O'Neil C., 2013, Doing Data Science, O'Reilly Media.

The R Project for Statistical Computing, 2020, About R, [w:] r-project.org/about.html (dostęp 10.2020 r.).

Tukey J., 1962, The Future of Data Analysis, The Annals of Mathematical Statistics, vol. 33, no. 1, 1962, pp. 1–67. Institute of Mathematical Statistics.

Wytwarzanie jednowymiarowych nanostruktur Bi_2O_3 metodą elektroprzędzenia

Tański Tomasz [(1)], Smok Weronika [(1)], Matysiak Wiktor [(1)], Zaborowska Marta [(1)]

[1] Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska
Weronika Smok: weronika.smok@polsl.

Streszczenie
Jednowymiarowe nanostruktury półprzewodnikowe od ponad dekady cieszą się niesłabnącą popularnością wśród naukowców poszukujących materiałów o unikatowych własnościach optycznych i elektrycznych. Do takich materiałów obok tlenku tytanu czy cynku należy także tlenek bizmutu w postaci nanodrutów lub nanowłókien wytwarzanych metodą elektroprzędzenia z następną obróbką termiczną. Materiały te charakteryzuje półprzewodnictwo typu n, szerokość przerwy energetycznej w zakresie 3.0-4.0 eV, a także dobra stabilność termiczna. Nanostruktury z Bi_2O_3 są intensywnie badane ponieważ ich duży potencjał aplikacyjny pozwala na zastosowanie ich w magazynowaniu energii, nowoczesnych ogniwach fotowoltaicznych, sensorach gazów lub zaawansowanych urządzeniach optoelektronicznych. Celem niniejszej pracy jest zaprezentowanie szczegółowo sposobu wytwarzania jednowymiarowych nanostruktur z tlenku bizmutu metodą elektroprzędzenia.

Słowa kluczowe: nanomateriały, nanodruty, elektroprzędzenie, tlenek cyny.

Manufacturing of one-dimensional Bi_2O_3 nanostructures using electrospinning

Summary
One-dimensional semiconductor nanostructures are constantly popular for over a decade among scientists looking for materials with unique optical and electrical properties. Apart from titanium and zinc oxide, such materials also include bismuth oxide in the form of nanowires or nanofibers produced by electrospinning with subsequent thermal treatment. These materials are characterized by n-type semiconductivity, the band gap in the range of 3.0-4.0 eV and very good thermal stability. The Bi_2O_3 nanostructures are intensively studied because their high application potential allows them to be used in energy storage, innovative photovoltaic cells, gas sensors or advanced optoelectronic devices. The aim of this work is to present in detail the method of producing one-dimensional bismuth oxide nanostructures by electrospinning method.

Keywords: nanomaterials, nanowires, electrospinning, tin oxide.

1. Wstęp

W ostatnich dekadach zaobserwować można dynamiczny wzrost zainteresowania środowiska naukowego jednowymiarowymi (1D) nanostrukturami, do których zaliczyć można m. in. nanodruty, nanowłókna, nanopręty, nanorurki (Tański, 2019). Świadczy o tym stale rosnąca liczba publikacji oraz projektów badawczych przeprowadzanych w zakresie wytwarzania, analizy własności oraz potencjału aplikacyjnego nanomateriałów. Analizując dane bazy Scopus można stwierdzić, że dotychczas opublikowano ponad 343 tysiące prac, których obiektem badań były jednowymiarowe nanomateriały (słowo klucz: nanowłókna, nanorurki, nanodruty, nanopręty).

Zwiększone zainteresowanie 1D nanomateriałami wynika głównie z ich nieprzeciętnych własności, które wyróżniają je na tle pozostałych typów nanomateriałów, na skutek obecności zjawisk kwantowych. Do najważniejszych ze zjawisk należy ograniczone poruszanie się elektronów do dwóch kierunków kwantowych oraz duża gęstość stanów energetycznych, które są odpowiedzialne za nierzadko znacznie lepsze własności optyczne, elektryczne czy elektrochemiczne tych nanostruktur. W związku z tym, charakteryzują się one dużym potencjałem aplikacyjnym, który obejmuje fotokatalizę, budowę nowoczesnych urządzeń elektronicznych, optycznych takich jak sensory gazów, ogniwa fotowoltaiczne. Szczególnie popularne pośród nanostruktur 1D są ceramiczne materiały półprzewodnikowe bazujące na takich związkach jak tlenek tytanu (TiO_2), cynku (ZnO), krzemu (SiO_2), cyny (SnO_2), a także tlenek bizmutu (Bi_2O_3) (Zhou i in., 2019; Matysiak i in., 2018; Wen i in., 2010; Matysiak i in., 2020).

Bazując na szerokim studium literaturowym zauważono, że tlenek bizmutu, mimo równie interesujących, co pozostałych tlenków prostych, własności optycznych i elektrycznych, jest w znacznie mniejszym stopniu zbadany, a analiza mechanizmów odpowiadających za jego strukturę i własności wciąż stanowi wyzwanie dla naukowców. Dlatego też, na materiał ten należy zwrócić szczególną uwagą, gdyż może on stanowić alternatywę dla popularnego TiO_2 czy ZnO pod względem własności optycznych.

Bi_2O_3 posiada wiele szczególnych własności, takich jak szeroka przerwa energetyczna (w zależności od morfologii mieści się w zakresie 2-3,96 eV), fotoprzewodnictwo i fotoluminescencja, wysoki współczynnik załamania światła i przenikalność dielektryczną (Vila i in., 2013). Materiał ten występuje w sześciu odmianach polimorficznych oznaczonych fazami odpowiednio α-, β-, γ-, δ-, ε- i ω-. Dwie z nich, niskotemperaturowa α-Bi_2O_3 i wysokotemperaturowa odmiana δ- Bi_2O_3, są stabilne; pozostałe to fazy metastabilne w wysokiej temperaturze. Każda z odmian ma inną strukturę krystaliczną, a co za tym idzie różne własności fizyczne, tj. elektryczne, fotoelektryczne czy też optyczne. Sposób i warunki wytwarzania silnie wpływają na strukturę krystaliczną, skład fazowy, szerokość przerwy energetycznej i przewodność elektryczną, która może się różnić nawet o kilka rzędów wielkości (Vila i in., 2013; Drache i in., 2007; Soitach i in., 2010). Tego typu materiał z powodzeniem wytwarzany w postaci nanocząstek, cieknkich warstw, nanodrutów, nanowłókien i nanoprętów metodami syntezy wspomaganej ultradźwiękami, hydrotermalną, osadzania warstw atomowych ablacji laserowej, elektroprzędzenia czy też chemicznego osadzania par związków metaloorganicznych. Ze względu na różnorodność własności fizycznych, nanomateriały bazujące na tlenku bizmutu mają duży potencjał aplikacyjny

w wielu obszarach, w tym jako materiał katalityczny, fotokatalityczny, nadprzewodnik, do budowy czujników ogniw fotowoltaicznych (Li, 2006).

Obecnie, badania przeprowadzane z udziałem Bi_2O_3 skoncentrowane są na analizie własności fotokatalitycznych tego materiału, stosowanego głównie w postaci 0D i 1D nanomateriałów. Spośród sześciu faz krystalicznych trzy z nich: α- Bi_2O_3, β- Bi_2O_3 i δ- Bi_2O_3 wykazują pewną aktywność fotokatalityczną, najwyższą aktywność wykazuje odmiana β- Bi_2O_3, co jest ściśle związane z jej mniejszą niż pozostałych odmian przerwą energetyczną i wyższy stopniem krystaliczności (Bera i in., 2019).

Ceramiczne nanomateriały 1D wytwarzać można różnymi metodami, które bazują na podobnych schematach wzrostu nanostruktury. Z kolei technika elektroprzędzenia z roztworu charakteryzuje się zupełnie odmiennym podejściem do otrzymywania tego typu materiałów; w pierwszym etapie, za pomocą procesu elektroprzędzenia przygotowywane są kompozytowe nanowłókna zbudowane z polimerowej osnowy oraz napełniacza w formie cząstek prekursora tlenku, który ma zostać otrzymany, np. dla tlenku bizmutu może to być azotan lub octan bizmutu. Metoda elektroprzędzenia opiera się na wytworzeniu pola elektrostatycznego pomiędzy elektrodami, którymi są dysza podająca z zadaną prędkością roztwór polimerowy i uziemiony kolektor, na skutek różnicy napięcia między nimi. Pod wpływem działania siły elektrostatycznej kropla roztworu przędzalniczego na końcu dyszy ulega wydłużeniu do postaci włókna, z którego podczas opadania spiralnym ruchem na kolektor odparowuje rozpuszczalnik. W wyniku tego procesu uzyskuje się włókniste maty, które w kolejnym etapie są poddawane procesowi obróbki termicznej, która umożliwia degradację fazy organicznej i otrzymanie ceramicznych nanomateriałów 1D (Matysiak i in., 2019). Zatem, proces elektroprzedzenia jest tylko jednym z etapów technologicznych prowadzących do uzyskania pożądanych materiałów i może być on wykonywany również innymi metodami tj. ciągnienia, rozdziału faz czy samoorganizacji molekularnej (Matysiak i in., 2019). Jednakże, metoda elektroprzędzenia zdecydowanie wyróżnia się na ich tle swoją prostotą, powtarzalnością, ekonomicznością i brakiem konieczności zastosowania drogiej aparatury oraz możliwością wytwarzania materiałów nie tylko w warunkach laboratoryjnych, ale również na skalę przemysłową. Kolejną zaletą jest możliwość prowadzenia procesu bez konieczności obniżania ciśnienia czy stosowania atmosfery ochronnej. Jej atutem jest możliwość kontrolowania parametrów procesu i środowiska, w taki sposób aby uzyskać produkt o żądanej strukturze i morfologii, a także własnościach fizycznych i chemicznych.

Zespół badawczy pod kierownictwem C. Wang zaprezentował wyniki pracy (Wang i in., 2008) dotyczącej otrzymywania ceramicznych nanowłókien Bi_2O_3 metodą elektroprzędzenia

z roztworu i kalcynacji. Roztwór przędzalniczy do procesu elektroprzędzenia stanowił mieszaninę poliakrylonitrylu (PAN), dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika oraz prekursora do otrzymania kompozytowych nanowłókien PAN/Bi_2O_3, którym był $Bi(NO_3)_3$. Elektroprzędzenie przeprowadzono stosując stałe parametry: dystans oraz różnica potencjałów między elektrodami, wynoszące odpowiednio 10 cm i 10 kV. Wytworzone nanowłókna kompozytowe PAN/Bi_2O_3 poddano procesowi kalcynacji w temperaturze 500 °C przez 10 godzin celem usunięcia polimeru i otrzymania ceramicznych nanowłókien Bi_2O_3. Analiza morfologii, struktury i składu chemicznego nanowłókien Bi_2O_3 wykonana za pomocą SEM, FTIR oraz XRD wykazała, że zastosowanie temperatury kalcynacji 500 °C pozwoliło na otrzymanie włókien krystalicznych o średnicach w zakresie 70-100 nm. Na podstawie analizy UV-VIS wyznaczono szerokość przerwy energetycznej ceramicznych nanowłókien Bi_2O_3, która wyniosła 2,6 eV. Zespół przeprowadził także badanie własności fotokatalitycznych nanowłókien Bi_2O_3 dzięki, któremu zaobserwowano, że włókna te wykazują dużą aktywność rozkładu rodaminy B w świetle UV.

Rok później, zespół badawczy pod tym samym kierownictwem opublikował kolejne rezultaty badań (Wang i in., 2009) nad wytwarzaniem metodą elektroprzędzenia 1D nanostruktur Bi_2O_3 stosując parametry roztworu i procesu jak w poprzedniej publikacji. Autorzy pracy przy zachowaniu stałego czasu kalcynacji wynoszącego 10 h, zastosowali trzy różne temperatury wynoszące 500, 550 i 600 °C, co pozwoliło na analizę wpływu temperatury kalcynacji na morfologię, strukturę i aktywność fotokatalityczną otrzymanych nanowłókien Bi_2O_3. Przy pomocy analizy SEM, XRD i XPS stwierdzono, że najniższa temperatura doprowadziła do uzyskania nanowłókien złożonych wyłącznie z fazy β- Bi_2O_3, natomiast temperatury 550 i 600 °C do otrzymania mieszaniny faz α- i β- Bi_2O_3. Ponadto, wykazano, że różne temperatury prowadzą do uzyskania włókien o różnej aktywności fotokatalitycznej w kierunku fotoutleniania rodaminy B. Stwierdzono, że nanowłókna Bi_2O_3 kalcynowane w 500 °C wykazują wyższą aktywność katalityczną niż te kalcynowane w 550 i 600 °C, co można przypisać różnicy w składzie fazowym, węższej przerwie energetycznej, mniejszej średnicy i stosunkowo wysokiej krystaliczności.

W latach 2010-2012 nie odnotowano żadnych publikacji dotyczących wytwarzania metodą elektroprzędzenia 1D nanomateriałów opartych na tlenku bizmutu. Jednakże, zaobserwowano rosnące zainteresowanie różnymi formami nanomateriałów z Bi_2O_3 takimi jak nanocząstki, nanokwiaty, nanodruty czy nanodyski, które z powodzeniem wytwarzano metodami elektroosadzania, spin-coatingu, zol-żel czy metodą hydrotermalną. Ze względu na unikatowe własności optyczne nanomateriały oparte na Bi_2O_3 przebadano pod kątem

zastosowania jako fotokatalizatory rozkładu barwników i wykazano ich duży potencjał wykorzystania w tej dziedzinie.

Turecki zespół badawczy w 2013 roku opublikował wyniki swojej pracy (Aytimur i in., 2013) nad kompozytowymi nanowłóknami PVP z octanem bizmutu i holmu bez oraz z domieszką boru wytwarzanymi metodą elektroprzędzenia, które dzięki kalcynacji w 850 °C przez 2 h uzyskały postać nanoproszku Bi_2O_3 stabilizowanego holmem. Przygotowano dwa roztwory przędzalnicze dodając do 125 g 8% wt. roztworu wodnego PVP, 1 g octanu bizmutu i 0,2953 g octanu holmu, do jednego z nich dodawano kroplami 0,25 g kwasu borowego, roztwory mieszano przez godzinę w 60 C, a następnie przez 3 h w temperaturze pokojowej. Proces elektroprzędzenia obu roztworów prowadzony był w stałych parametrach: dystans między elektrodami 18 cm, szybkość podawania roztworu 0,5 ml/h, i różnicy potencjałów 20 kV i pozwolił na uzyskanie kompozytowych nanowłókien PVP/Bi-Ho, których średnica mieściła się w zakresie od 50 do 250 nm dla obu rodzajów materiałów. Nanowłókna poddano suszeniu i kalcynacji, w wyniku której powstał ceramiczny nanoproszek tlenku bizmutu stabilizowany holmem o strukturze amorficznej, dzięki domieszkowaniu borem. Materiał ten może znaleźć zastosowanie w ogniwach paliwowych ze stałym elektrolitem tlenkowym.

W publikacji Pei i in. 2015 opisano otrzymywanie nanowłókien kompozytowych $TiO_2/ZnO/Bi_2O_3$ metodą elektroprzędzenia z roztworów przędzalniczych PVP/EtOH/AcOH/TTIP/$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$/$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ o różnym stężeniu $Bi(NO_3)_3$, odpowiednio 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4%. Autorzy nie podali żadnego z parametrów procesu elektroprzędzenia ani czasu kalcynacji, otrzymane włókna z udziałem PVP poddali kalcynacji w temperaturze 650 °C, co pozwoliło na uzyskanie nanowłókien kompozytowych $TiO_2/ZnO/Bi_2O_3$, których średnica wynosiła ok. 90 nm. Dla większego stężenia B i zaobserwowano powstawanie włókien rozgałęzionych i popękanych do postaci krótkich nanodrutów, co było wynikiem różnicy wielkości współczynnika rozszerzalności cieplnej dla TiO_2, ZnO i Bi_2O_3. Analiza TEM oraz XRD wykazały, że nanowłókna składały się z kryształów każdego z tych półprzewodnikowych tlenków. W celu porównania własności optycznych i fotokatalitycznych, zestawiono wyniki dla kompozytowych nanodrutów $TiO_2/ZnO/Bi_2O_3$ oraz komercyjnych nanocząstek TiO_2. Zsyntetyzowane nanowłókna kompozytowe wykazywały znacznie wyższą aktywność fotokatalityczną do utleniania NO w promieniowaniu słonecznym niż komercyjne nanocząstki TiO_2. Co więcej, własności fotokatalityczne są bardziej stabilne dla otrzymanych nanowłókien niż nanocząstek TiO_2, które mogą łatwo ulec dezaktywacji. Zwiększoną aktywność fotokatalityczną $TiO_2/ZnO/Bi_2O_3$

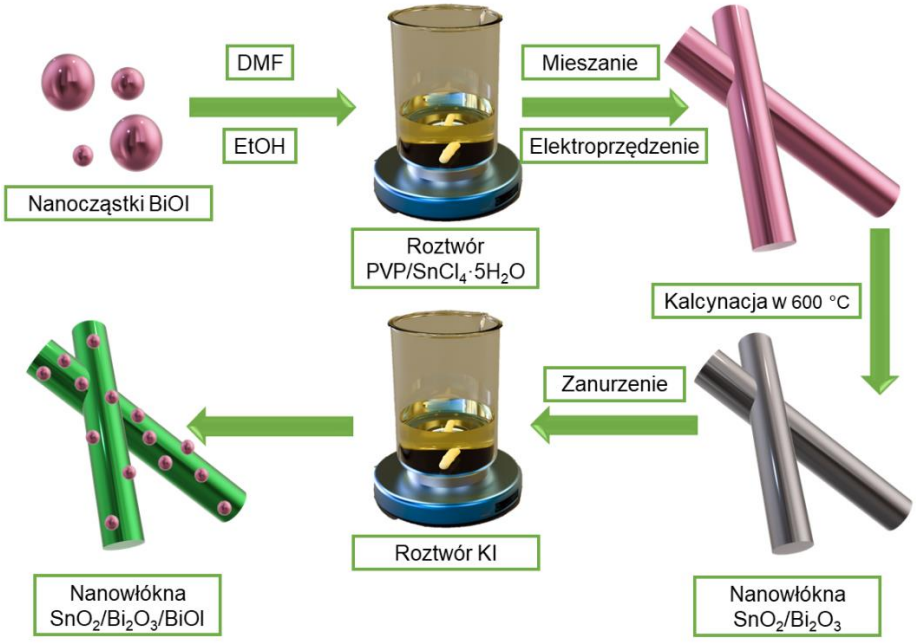
przypisano różnicy w pozycjach pasma energetycznego anatazu, rutylu, cynku i tlenku bizmutu.

Kolejna publikacja (Pei i in., 2017) dotycząca nanomateriałów 1D z Bi_2O_3 wytwarzanych metodą elektroprzędzenia ukazała się w 2017 roku. Ponownie zespół badawczy pod kierownictwem C.C. Pei opracował nanowłókna kompozytowe w postaci grafenowego rdzenia otoczonego $TiO_2/ZnO/Bi_2O_3$ metodą elektroprzędzenia bez dyszy. W tym celu sporządzono zawiesinę grafenu w PVP, do której dodano wymieszane prekursory ceramicznej otoczki $Ti(OiPr)_4/AcOH/Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O/Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ i kolejno poddano procesowi elektroprzędzenia stosując różnicę potencjałów wynoszącą 70 kV i dystans pomiędzy elektrodami równy 19 cm. Otrzymane w tym procesie nanowłókna poddano kalcynacji w celu degradacji PVP w 600 °C przez 2 h. Analiza SEM i TEM wykazały, że arkusze grafenu są w pełni eksfoliowane i spiralnie ułożone wewnątrz ceramicznego włókna, co potwierdza również widmo Ramana. Przeprowadzone przez zespół badania aktywności fotokatalitycznej pokazały, że fotokatalizatory $TiO_2/ZnO/Bi_2O_3$-Gr miały lepszą fotoaktywność w degradacji NO pod wpływem promieniowania słonecznego, która była o 35% wyższa niż dla nanowłókien bez grafenu i co najmniej 10-krotnie lepsza niż wzorzec TiO_2.

Lim i in. 2019 opracowali i scharakteryzowali nanowłókna α/β-Bi_2O_3 wytworzone w wyniku połączenia metody elektroprzędzenia i zol-żel oraz wskazał na możliwe zastosowanie ich w procesie fotokatalizy w świetle widzialnym. Materiał do badań przygotowano w następujący sposób: roztwór PVP, $Bi(NO_3)_3$ w 10 g DMF umieszczono w strzykawce z przymocowaną igłą o średnicy wewnętrznej 250 μm, która została umieszczona przed obrotowym metalowym kolektorem w stałej odległości 10 cm między dyszą a kolektorem. Obrotowy kolektor był obracany z prędkością 400 obr./min, natomiast szybkość podawania roztworu prekursora była ustalona na 0,4 ml/h, roztwór był podłączony do napięcia 20 kV. Elektroprzędzone nanowłókna suszono w 60 °C przez noc, a następnie wyżarzano w 325, 350 i 375 °C przez 10 godzin z szybkością ogrzewania 3 °C/min w powietrzu i pozostawiono do chłodzenia w temperaturze pokojowej. Na podstawie analizy XRD oraz TEM wykazano, że wraz ze wzrostem temperatury ułamek fazy β heterozłączowych nanowłókien Bi_2O_3 o średniej średnicy 64 nm zmniejszał się, podczas gdy ułamek fazy α wzrastał. W eksperymentach fotokatalitycznych rozkładania rodaminy B przy oświetlaniu światłem widzialnym zaobserwowano, że heterozłącza Bi_2O_3 o fazie α-β kalcynowane w temperaturze 350 °C wykazały znacznie wyższą wydajność fotokatalityczną niż nanowłókna złożone tylko z fazy β i nanowłókna o dużym udziale fazy α, kalcynowane odpowiednio w 325 °C i 375 °C. Analiza fotoluminescencji wykazała, że tworzenie heterozłącz

z dobrze kontrolowanym udziałem objętościowym między fazami α i β przyczynia się do zwiększenia aktywności fotokatalitycznej poprzez ułatwienie rozdziału i ograniczenie rekombinacji fotoekscytowanych nośników.

Wang i in. 2019 w swojej pracy zaprezentowali wyniki swoich badań nad własnościami fotokatalitycznymi elektroprzędzonych nanowłókien $SnO_2/Bi_2O_3/BiOI$. Przygotowanie materiału do badań przebiegało w trzech etapach zaprezentowanych na Rys. 19. Najpierw metodą hydrotermalną wytworzono nanocząstki BiOI, następnie przygotowano nanowłókna SnO_2/Bi_2O_3 w wyniku elektroprzędzenia (przy stałych parametrach: napięcie i odległość między dyszą i kolektorem odpowiednio 15 kV i 15 cm) roztworu DMF/EtOH/PVP/$SnCl_4 \cdot 5H_2O$/BiOI z następną obróbką cieplną w temperaturze 600 °C przez 3 h. Ostatnim etapem było przygotowanie multiheterozłączowych nanowłókien $SnO_2/Bi_2O_3/BiOI$ przez zanurzenie wcześniej uzyskanych włókien w roztworze KI aż do zmiany barwy roztworu z szarej na jasnopomarańczową, co świadczyło o przemianie Bi_2O_3 nanoarkusze BiOI w wyniku wymiany jonów I^-.



Rys. 1. Schemat metodyki przygotowania nanowłókien $SnO_2/Bi_2O_3/BiOI$

Analiza morfologii SEM oraz TEM wykazała, że otrzymany materiał miał postać długich nanowłókien SnO_2/Bi_2O_3 o średnicy ok. 200 nm z nanoarkuszami BiOI na powierzchni. Aktywność fotokatalityczną mutiheterozłącza zbadano przez analizę fotodegradacji oranżu metylowego (MO) i jonów Cr (VI) pod działaniem światła widzialnego. Zaobserwowano, że nanowłókna w postaci multiheterozłącza wykazywały lepszą aktywność fotokatalityczną niż

niedomieszkowane SnO_2 i Bi_2O_3, co autorzy publikacji przypisują zwiększonej absorpcja światła widzialnego, rozdzielenia par elektron-dziura i dużej powierzchni właściwej.

Powyższe rozważania wskazują, że metoda elektroprzędzenia z następną kalcynacją jest niezwykle uniwersalną i użyteczną metodą wytwarzania jednowymiarowych nanostruktury z tlenku bizmutu, co wynika z jej prostoty i łatwości kontrolowania morfologii, struktury i własności otrzymanego nanomateriału. Jednakże, ze względu na ogromny potencjał aplikacyjny, konieczne jest dalsze rozwijanie tego obszaru badawczego w celu lepszego zrozumienia zjawisk występujących w nanoskali.

2. Literatura

Aytimur A., Koçyiğit S., Uslu I., Durmuşoğlu Ş., Akdemir A. 2013. Fabrication and characterization of bismuth oxide-holmia nanofibers and nanoceramics. Current Applied Physics 13, 3: 581–586.

Bera K. K., Chakraborty M., Mondal M., Banik S., Bhattacharya S. K. 2019. Synthesis of α-β Bi2O3 heterojunction photocatalyst and evaluation of reaction mechanism for degradation of RhB dye under natural sunlight. Ceramics. International 46,6:7667-7680.

Drache M., Roussel P., Wignacourt J.P. 2007. Structures and oxide mobility in Bi-Ln-O materials: Heritage of Bi2O3. Chemical Reviews 107,1: 80–96.

Li W. 2006. Facile synthesis of monodisperse Bi2O3 nanoparticles. Materials Chemistry and Physics. 99,1: 174–180, 2006.

Lim G. D., Yoo J. H., Ji M., Lee Y. I., 2019. Visible light driven photocatalytic degradation enhanced by α/β phase heterojunctions on electrospun Bi2O3 nanofibers, Journal of Alloys and Compounds 806: 1060–1067.

Matysiak W., Tański T., Smok W. 2019, Electrospinning as a versatile method of composite thin films fabrication for selected applications," Solid State Phenomena 293: 35–49.

Matysiak W., Tański T., Zaborowska M. 2018. Manufacturing process, characterization and optical investigation of amorphous 1D zinc oxide nanostructures. Applied Surface Science 442: 382–389.

Pei C. C., Leung W. W. F. 2015. Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide and o-xylene by TiO2/ZnO/Bi2O3 nanofibers: Optimization, kinetic modeling and mechanisms. Applied Catalysis B: Environmental. 174–175: 515–525.

Pei C. C., Kin Shing Lo K., Leung W. W. F. 2017. Titanium-zinc-bismuth oxides-graphene composite nanofibers as high-performance photocatalyst for gas purification. Separation and Purification Technology 184: 205–212.

Soitah T. N., Chunhui Y., Yong Y., Yinghua N., Liang S. 2010. Properties of Bi2O3 thin films prepared via a modified Pechini route. Current Applied Physics 10,6: 1372–1377.

Tański T, 2019. Struktura i własności nanomateriałów jednowymiarowych wytwarzanych w procesie elektroprzędzenia. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.

Vila M., Díaz-Guerra C., Piqueras J. 2013. α-Bi2O3 microcrystals and microrods: Thermal synthesis, structural and luminescence properties. Journal of Alloys and Compounds 548: 188–193.

Wang C., Shao C., Wang L., Zhang L. Li X., Liu Y. 2009, Electrospinning preparation, characterization and photocatalytic properties of Bi2O3 nanofibers, Journal of Colloid and Interface Science, 333,1: 242-248.

Wang C., Shao C., Liu Y., Zhang L. 2008. Photocatalytic properties BiOCl and Bi2O3 nanofibers prepared by electrospinning, Scripta Materialia, 59,3: 332-335.

Wang K., Qian Z., Guo W. 2019. Multi-heterojunction of SnO2/Bi2O3/BiOI nanofibers: Facile fabrication with enhanced visible-light photocatalytic performance. Materials Research Bulletin 111: 202–211.

Wen S., Liu L., Zhang L., Chen Q., Zhang L., Fong H., 2010. Hierarchical electrospun SiO2 nanofibers containing SiO2 nanoparticles with controllable surface-roughness and/or porosity. Materials Letters 64,13: 1517–1520.

Zhou M., Liu Y., Wu, B., Zhang X. Different crystalline phases of aligned TiO2 nanowires and their ethanol gas sensing properties. Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures 114: 113601.

Ceramiczne nanowłókna wytwarzane metodą elektroprzędzenia w zastosowaniach fotokatalitycznych

Tański Tomasz (1), Zaborowska Marta (1), Matysiak Wiktor (1), Smok Weronika (1)

[1] Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska
Marta Zaborowska: marta.zaborowska@polsl.pl

Streszczenie
Wraz z rosnącym rozwojem miast i terenów przemysłowych, rośnie stopień zanieczyszczenia wód na całym świecie. Niezwykle obiecujące wydają się być alternatywy dla obecnie stosowanych w procesach oczyszczania wód katalizatorów w postaci nanofotokatalizatorów. Celem pracy jest przedstawienie nanowłókien ceramicznych wytwarzanych w procesie elektroprzędzenia i wysokotemperaturowej obróbki termicznej, w szczególności dwóch półprzewodników ZnO oraz TiO_2 oraz nanokompozytów domieszkowanych jonami metali ziem rzadkich w procesach fotokatalitycznych m.in. do oczyszczania wody ze związków organicznych czy produkcji wodoru. Własności elektroprzędzonych jednowymiarowych nanostruktur pozwalają sądzić, że w niedalekiej przyszłości tego typu materiały zastąpią komercyjnie stosowane katalizatory w technologiach membranowych oczyszczania i uzdatniania wody.

Słowa kluczowe: fotokataliza, elektroprzędzenie, ceramiczne nanowłókna, oczyszczanie wody

Electrospun ceramic nanofibers for photocatalytic applications

Summary
As cities and industrial lands expand, the pollution of water around the world is increasing. Alternatives to the currently used catalysts in the form of nanophotocatalysts seem to be extremely promising. The aim of the work is to present ceramic nanofibers produced in the electrospinning process and high-temperature thermal treatment, in particular two most common semiconductors ZnO and TiO_2 and their nanocomposites doped with rare earth ions in photocatalytic processes, including for purifying water from organic compounds or producing hydrogen. The properties of electrospun one-dimensional nanostructures suggest that in the near future such materials will replace commercially used catalysts in membrane technologies for water purification and treatment.

Keywords: photocatalysis, electrospinning, ceramic nanofibers, water treatment

1. Wstęp

Wraz z rosnącą urbanizacją i wzrostem liczby populacji na całym świecie, rośnie także stopień zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Proces ten prowadzi do problemów z dostępem do czystej, zdatnej do picia wody dla mieszkańców wielu regionów świata. Ścieki odprowadzane z domów mieszkalnych, budynków komercyjnych, ale przede wszystkim z terenów przemysłowych znacząco wpływają na pogarszający się stan środowiska. Europejska Agencja Środowiska opublikowała w swoich raportach główne czynniki powodujące wzrost zanieczyszczeń wraz ze wskazaniem głównych obszarów odpowiedzialnych za rosnące zanieczyszczenia. Według raportu na lata 2007 – 2017 pośrednio lub bezpośrednio przemysł produkował zanieczyszczenia, które trafiały do wód obszarów europejskich w postaci metali ciężkich, chlorowanych substancji organicznych oraz związków nieorganicznych. 75% wszystkich nieorganicznych związków będących odpadami poprzemysłowymi było uwalniane

w sposób bezpośredni do wód gruntowych, w przypadku metali ciężkich i innych organicznych substancji, ponad 22% wszystkich związków została uwolniona do wód bezpośrednio z procesów produkcyjnych przemysłu. Co więcej, ponad 40% wszystkich metali ciężkich obecnych w odpadach poprodukcyjnych znalazła się tam w sposób pośredni (https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/total-pollutant-emissions-to-water).

W obecnych czasach oczyszczalnie ścieków nie są w stanie oczyścić wody ze wszystkich obecnych w niej zanieczyszczeń. Nie istnieje jedna technologia usuwania zanieczyszczeń, która pozwoliłaby na usunięcie całkowicie skażenia wody. Technologie membranowe w procesach oczyszczania wody i uzdatniania wody pitnej charakteryzują się szerokim spektrum struktur, od drobnoporowatych po nieporowate i są zdolne do usuwania zanieczyszczeń w postaci bakterii i pierwotniaków, aż po jony. Do niewątpliwych zalet technologii membranowych należy modułowy charakter, umożliwiający zastosowanie na bardzo dużą skalę oraz jakość odzyskiwanej wody użytkowej. Obecnie wyróżnia się kilka procesów membranowych, do których należą mikrofiltracja, która pozwala na sterylizację wody oraz usuwanie z niej zawieszonych cząstek ciał stałych oraz koloidów, ultrafiltracja, pozwalająca na usuwanie makromolekuł oraz wirusów z wody, nanofiltracja zdolna usuwać związki organiczne oraz proces odwróconej osmozy, dzięki któremu z wody można usunąć sole metali (Zioui i in., 2015). Jednakże technologie membranowe mają pewne ograniczenia, z których najważniejszym jest malejący strumień permeatu przepływający przez membrany, a co za tym idzie, spadek wydajności całego procesu filtracji.

Odpowiedzią na ograniczenia wynikające ze stosowania wydajnych technologii membranowych w procesach oczyszczania wody mogą stać się nanofotokatalizatory, których zadaniem jest samoczynne zwiększenie wydajności reakcji bez żadnego udziału w procesie przebiegu reakcji chemicznej. Zaletą stosowania fotokatalizatorów jest ich proces aktywacji pod wpływem promieniowania ultrafioletowego lub w niektórych przypadkach także promieniowania pochodzącego z całego zakresu spektrum słonecznego, w przeciwieństwie do komercyjnie stosowanych katalizatorów, których aktywacja odbywa się pod wpływem ciepła. Zastosowanie nanofotokatalizatorów w technologiach membranowych niesie ze sobą kilka kluczowych zalet, do których należą rozmiar i kształt nanomateriałów oraz ich ogromny stosunek powierzchni do objętości, zapewniający znacznie więcej centrów aktywnych na powierzchni nanostruktur niż w przypadku fotokatalizatorów w skali makro. Ponadto, wykazano, że nanometryczna skala wielkości nanofotokatalizatorów charakteryzuje się niższą toksycznością, niższymi kosztami produkcji, wyższą stabilnością chemiczną oraz wyższą fotostabilnością, a także lepszymi własnościami fotoaktywnymi oddziałującymi

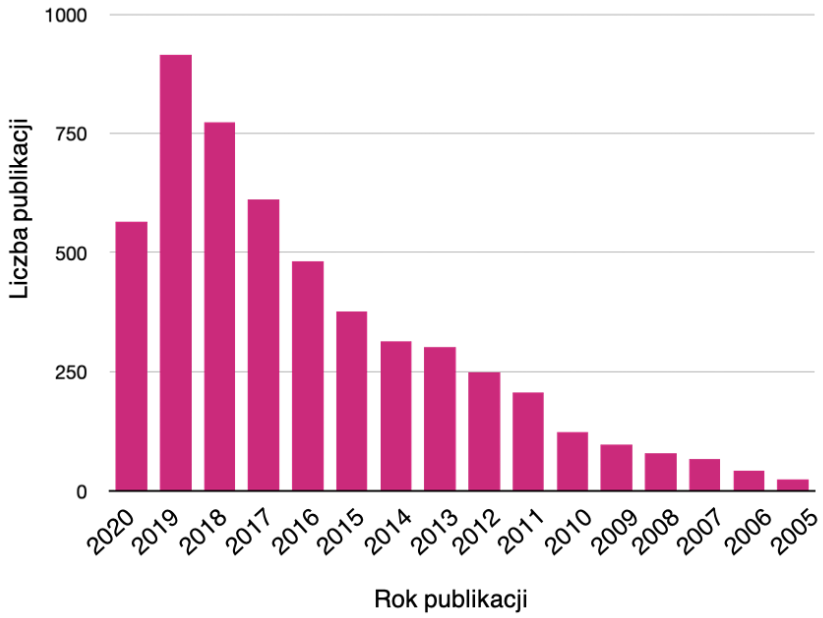
z nanostrukturami w porównaniu do fotokatalizatorów, których wielkość jest znacznie większa niż 100 nm. Jednakże główną zaletą stosowania fotokatalizatorów w postaci nanomateriałów są, związane z wymiarami materiałów, występujące w ich strukturze efekty kwantowe, które bezpośrednio wpływają na zależność poszerzenia przerwy energetycznej półprzewodnikowych nanostruktur wraz z redukcją ich wymiarów (Yaqoob i in., 2020).

Fotokataliza zachodząca z wykorzystaniem półprzewodników w dużym stopniu zależy od półprzewodnikowej elektronowej struktury pasmowej tych materiałów. Elektrony z pasma walencyjnego przenoszone są do pasma przewodnictwa, podczas gdy energia przenoszenia elektronu jest równa lub mniejsza od energii fotonu promieniowania absorbowanego przez cząstkę półprzewodnika. Przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa generuje powstanie dziury elektronowej w paśmie walencyjnym. Elektron w paśmie przewodnictwa, następnie rekombinuje z powstałą dziurą elektronową na powierzchni cząstki materiału półprzewodnikowego. Najogólniej, proces fotokatalizy prowadzi do degradacji fotokatalizatora poprzez produkcję rodników hydroksylowych. Cząsteczka półprzewodnika, pod wpływem zaabsorbowanego światła, stale wzbudza swoje elektrony z pasma walencyjnego. Co oznacza, że wzbudzane elektrony będą poddawane wydajniejszym procesom utleniania i redukcji w medium, jakim jest woda, a następnie będą w stanie produkować wysoce reaktywne formy rodników hydroksylowych w celu zaadsorbowania szkodliwych zanieczyszczeń i produkcji molekuł wody oraz dwutlenku węgla (Nor i in., 2013).

2. Elektroprzędzone jednowymiarowe nanostruktury w procesach fotokatalitycznych

Proces elektroprzędzenia włókien wraz z wysokotemperaturową obróbką termiczną, kalcynacją pozwala na prostą i wszechstronną metodę produkcji nieorganicznych jednowymiarowych nanostruktur o zdefiniowanym składzie chemicznym i określonej morfologii i strukturze. Obecnie wytwarza się na świecie nanowłókna ceramiczne z wielu znanych i przebadanych, ale także tworzy nowe kompleksy półprzewodnikowych materiałów, w celu zapewnienia jak najbardziej wydajnych procesów fotokatalitycznych z ich udziałem. Elektroprzędzone nanowłókna nieorganiczne, jak dotąd znalazły zastosowanie do rozkładu zanieczyszczeń organicznych z wody, wytwarzania wodoru w wyniku procesu rozszczepiania cząsteczek wody, fotokatalitycznej redukcji dwutlenku węgla, jako anody w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych, czy jako systemy antybakteryjne. W ostatnich 15 latach popularność elektroprzędzonych nanowłókien ceramicznych w zastosowaniach fotokatalitycznych wzrosła ponad 10-krotnie, w 2005 roku opublikowano na ten temat jedynie 24 publikacje, a w roku 2019 – ponad 900 (ponad 500 publikacji w roku 2020) (Rys. 1). Stale rosnące zainteresowanie naukowców z całego świata tematem wykorzystania

jednowymiarowych nanostruktur wytwarzanych w procesie elektroprzędzenia doskonale pokazuje rosnące znaczenie wykorzystania potencjału i własności tych nanomateriałów.



Rys. 1. Wykres przedstawiający liczbę publikacji w temacie elektroprzędzonych nanowłókien wykorzystywanych w zastosowaniach fotowoltaicznych (Źródło: Web of Science)

Zaletami nanowłókien produkowanych w procesie elektroprzędzenia jest możliwość kontroli kształtu, morfologii i struktury otrzymywanych nanostruktur jednowymiarowych, począwszy od objętościowych nanowłókien, przez wysoce porowate, nanorurki, aż po nanowłókna typu rdzeń – otoczka. Mnogość możliwości wytwarzania różnych struktur pod względem morfologii nanowłókien sprawia, że elektroprzędzone nanowłókna stają się odpowiednim nanomateriałem do zastosowań fotokatalitycznych.

2.1. Dwutlenek tytanu (TiO_2)

Tlenek tytanu (IV) jest nieorganicznym związkiem chemicznym, w którym tytan występuje na IV stopniu utlenienia. Szerokość przerwy energetycznej TiO_2 przyjmuje wartości z przedziału 3 – 3,2 eV, co oznacza, że związek ten charakteryzuje się krawędzią absorpcji na poziomie ok. 400 nm. Nanostruktury dwutlenku tytanu wykorzystywane w obszarze ochrony środowiska, w tym oczyszczaniu wody czy gleby, są powszechnie badane pod kątem komercyjnego zastosowania między innymi do fotorozkładu wody, do odzysku i usuwania metali ciężkich, do fotorozkładu zanieczyszczeń w postaci tlenków azotu, filtrów antybakteryjnych czy filtrów do usuwania zanieczyszczeń organicznych wody. W pracy (Zhang i in., 2019) wytworzono nanowłókna ceramiczne dwutlenku tytanu o zmiennym stosunku składu fazowego anatazu i rutylu z wykorzystaniem metody elektroprzędzenia, które następnie poddano procesowi kalcynacji w temperaturach z zakresu

450 - 800℃. Otrzymane nanostruktury jednowymiarowe zbadano pod kątem aktywności fotokatalitycznej, na przykładzie rozkładu rodaminy B. Najwyższą aktywność fotokatalityczną charakteryzowały nanowłókna TiO_2 poddane kalcynacji w 575℃, które po czasie 25 minut całkowicie zdegradowały barwnik w badanych roztworach, pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Podobnie autorzy pracy (Joo Doh S. i in., 2007) otrzymali nanostruktury jednowymiarowe TiO_2 o średnicach ok. 236 nm, a zbadane kinetyki reakcji degradacji organicznych zanieczyszczeń wody jednoznacznie wskazywały na wyższą wydajność aktywności fotokatalitycznej elektroprzędzonych nanowłókien w porównaniu do nanocząstek wytwarzanych z wykorzystaniem techniki zol-żel. Autorzy (Li J. i in., 2012) otrzymali nanowłókna TiO_2 z roztworu przędzalniczego PVP/TBT/EtOH, które następnie poddali wysokotemperaturowej obróbce termicznej w temperaturach 500, 600 i 700℃. Ceramiczne nanowłókna charakteryzowały się wartością powierzchni właściwej na poziomie 39,5 m^2/g, natomiast badanie aktywności fotokatalitycznej, przeprowadzonej na przykładzie kinetyk rozkładu rodaminy B wykazało, że 99% wydajność degradacji związku barwnika została osiągnięta dla nanowłókien kalcynowanych w 500℃. Elektroprzędzone nanowłókna dwutlenku tytanu stosuje się również w procesach produkcji wodoru, uznawanego za najczystsze, przyjazne środowisku paliwo. W pracy (Chuangchote i in., 2009) autorzy podjęli się wytworzenia nanowłókien TiO_2, które kalcynowano w temperaturach od 400 do 700℃ przez czas 3 godzin. Otrzymane nanostruktury jednowymiarowe charakteryzowały się wartością powierzchni właściwej z przedziału 10 – 50 m^2/g w zależności od temperatury obróbki termicznej, co przekładało się na aktywność fotokatalityczną i wydajność procesu produkcji wodoru od 50 do 250 μmol, przy czym najwyższą aktywność fotokatalityczną, a jednocześnie najwyższa wydajność produkcji wodoru uzyskano dla nanowłókien kalcynowanych w 450℃. Wytwarzane metodą elektroprzędzenia nanowłókna dwutlenku tytanu niejednokrotnie wykazują także znacznie wyższą aktywność fotokatalityczną w porównaniu do komercyjnie stosowanego fotokatalizatora P25 firmy Degusaa. W pracy (Hamadanian i in., 2011) porównano aktywność fotokatalityczną trzech nanostruktur: elektroprzędzonych nanowłókien TiO_2, nanocząstek TiO_2 otrzymywanych z wykorzystaniem techniki zol-żel oraz komercyjnego fotokatalizatora P25. W toku badań wykazano, że najwyższą wydajność fotokatalitycznej degradacji oranżu metylenowego wykazały nanostruktury jednowymiarowe osiągając wartość 99% usuwania barwnika, przy czym P25 i nanocząstki dwutlenku tytanu osiągnęły wartości niższe, kolejno 80% i 76%.

2.1 Tlenek cynku (ZnO)

Drugim najczęściej badanym pod kątem zastosowań komercyjnych w procesach fotokatalitycznego oczyszczania zanieczyszczeń z wody jest tlenek cynku, który podobni jak TiO_2 charakteryzuje się szerokością przerwy energetycznej na poziomie 3,3 eV. W pracy (Liu i in., 2008) podjęto próbę wytwarzania nanowłókien ceramicznych ZnO oraz nanocząstek tlenku cynku w procesie elektroprzędzenia, które następnie kalcynowano i zbadano ich aktywność fotokatalityczną. Badania fotokatalityczne przeprowadzone pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego obu nanostruktur, na przykładzie rozkładu rodaminy B wykazały, że po czasie 30 minut nanostruktur jednowymiarowe w postaci nanowłókien były w stanie zdegradować prawie 60% barwnika, dla porównania nanocząstki ZnO osiągnęły stopień degradacji po tym samym czasie rzędu 28%. Wyższe własności fotokatalityczne nanowłókien spowodowane były ich morfologią, która wynikała z obecności porów w ich strukturze, nanocząstki natomiast posiadały zdolność do aglomeracji, która znacząco wpłynęła na własności fotokatalityczne. Autorzy pracy (Singh i in., 2012) otrzymali nanowłókna ZnO o średnicach ok. 100 nm, poddając kalcynacji nanowłókna PAN/octan cynku poprzedzoną metodą elektroprzędzenia z roztworów. Nanostruktury jednowymiarowe tlenku cynku charakteryzowały się szerokością przerwy energetycznej z przedziału 2,8 – 3 eV, a aktywność fotokatalityczną zbadano na przykładzie kinetyk rozkładu dwóch węglowodorów: naftalenu i antracenu w wodzie. Wyniki badań fotokatalitycznych jednoznacznie wykazały całkowitą degradację obu związków organicznych po czasie 30 minut przy zastosowaniu fotokatalizatora w postaci nanowłókien ZnO w roztworach wodnych. W pracy (Ren X. i in. 2016) zbadano wpływ przekroju nanowłókien tlenku cynku wytwarzanych metodą elektroprzędzenia na aktywność fotokatalityczną na przykładzie produkcji wodoru z wody. Wyniki badań przeprowadzonych przez autorów publikacji jednoznacznie wskazywały, że nanowłókna o przekroju eliptycznym wykazywały najwyższą wydajność fotokatalitycznej produkcji wodoru na poziomie 930μmol/g*h. Co więcej, nanostruktury te charakteryzowały się najwyższą fotostabilnością w porównaniu do komercyjnie stosowanych nanoproszków ZnO. Na przykładzie degradacji błękitu metylenowego autorzy pracy (Li i in., 2012) wykazali wyższą aktywność fotokatalityczną nanowłókien ZnO kalcynowanych w temperaturze 650℃, która wyniosła 70% po czasie 200 minut. Autorzy publikacji zasugerowali, że tak otrzymane nanostruktury jednowymiarowe tlenku cynku, posiadające powierzchniowe wakanse tlenowe, co zostało potwierdzone badania fotoluminescencyjnymi staną się obiecującym materiałem w oczyszczaniu wody z zanieczyszczeń.

2.3 Nanowłókna TiO_2 i ZnO domieszkowane jonami metali ziem rzadkich

Ograniczenia wynikające z własności fizycznych dwóch najszerzej badanych pod kątem aplikacji fotokatalitycznych półprzewodników, czyli ZnO oraz TiO_2, między innymi szybki proces rekombinacji par elektron-dziura elektronowa, niska fotostabilność oraz zakres absorpcji promieniowania limitowany tylko do zakresu UV, prowadzą do poszukiwań bardziej wydajnych pod względem kinetyk reakcji i efektywności materiałów katalitycznych. Domieszkowanie obu struktur lantanowcami o specyficznej konfiguracji elektronowej pozwala uzyskiwać lepsze własności fotokatalityczne w porównaniu do niedomieszkowanych półprzewodników (Sathishkumar i in., 2014; Bellardita i in., 2011; Ramya i in., 2013). W pracy (Wang i in., 2014) autorzy podjęli się wytworzenia nanowłókien kompozytowych ZnO/TiO_2 domieszkowanych trójdodatnimi jonami erbu, które następnie poddali badaniom aktywności fotokatalitycznej na przykładzie degradacji błękitu metylenowego. Wyniki badań potwierdziły znacznie lepsze własności fotokatalitycznego nanowłókien domieszkowanych jonami erbu, w porównaniu do niedomieszkowanych. Po czasie 3 godzin wydajność degradacji barwnika wyniosła 99,56%, przy czym niedomieszkowane nanowłókna ZnO/TiO_2 charakteryzowały się wydajnością degradacji błękitu metylenowego na poziomie ok. 80%. Podobne wyniki badań uzyskali autorzy pracy [Hassan M. S. i in. 2012], w której wytwarzano nanowłókna ceramiczne TiO_2 domieszkowane jonami lantanu, ceru oraz neodymu. Wyniki badań aktywności fotokatalitycznej wszystkich próbek nanowłókien, domieszkowanych i niedomieszkowanych, jednoznacznie wykazały, że nanowłókna domieszkowane jonami metali ziem rzadkich wykazywały znacznie wyższą aktywność fotokatalityczną w porównaniu do czystych nanowłókien TiO_2. Najwyższą wydajność degradacji barwnika pod wpływem promieniowania UV uzyskano dla nanowłókien dwutlenku tytanu domieszkowanych jonami neodymu, 80% po czasie 60 minut.

3. Podsumowanie

Metoda elektroprzędzenia w połączeniu z wysokotemperaturową obróbką termiczną pozwala na wytwarzanie jednowymiarowych nanowłókien ceramicznych o zdefiniowanej strukturze, składzie chemicznym i morfologii. Badania prowadzone pod kątem możliwości aplikacyjnych elektroprzędzonych nanostruktur w obszarze fotokatalitycznym, między innymi w procesach oczyszczania wody czy produkcji wodoru jednoznacznie wskazują na użytkowe własności nanomateriałów w obszarach ochrony środowiska.

4. Literatura

Bellardita M., Di Paola A., Palmisano L., Parrino F., Buscarino G., Amadelli R., 2011, Preparation and photoactivity of samarium loaded anatase, brookite and rutile catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 104, 3-4, 291-299.

Chuangchote S., Jitputti J., Sagawa T., Yoshikawa S., 2009, Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution of Electrospun TiO2 Nanofibers, Applied Materials & Interfaces, 1, 5, 1140-1145.

Hamadanian M., Akbari A., Jabbari V., 2011, Electrospun Titanium Dioxide Nanofibers: Fabrication, Properties and Its Application in Photo-Oxidative Degradation of Methyl Orange (MO), Fibers and Polymers, 12, 7, 880-885.

Hassan M. S., Amna T., Yang O-B., Kim H-C., Khil M-S., 2012, TiO2 nanofibers doped with rare earth elements and their photocatalytic activity, Ceramics International, 38, 7, 5925-5930.

https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/total-pollutant-emissions-to-water, dostęp z dnia 25.01.2021 r.

Joo Doh S., Kim C., Geun Lee S., Jun Lee S., Kim H., 2007, Development of photocatalytic TiO2 nanofibers by electrospinning and its application to degradation of dye pollutants, Journal of Hazardous Materials, 154, 1-3, 118-127.

Li J., Cheng Z., Liu M., Zhang M., Hu M., Zhang L., Jiang H., Li J., 2015, Electrospun dendritic ZnO nanofibers and its photocatalysis application, Journal of Applied Polymer Science, 132, 41627.

Li J., Du Y., Chen C., Li X., Kumar D., Wei Q., 2012, Electrospinning Synthesis and Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO2 Nanofibers, The Scientific World Journal, 2012, 154939, 1-7.

Liu H., Yang J., Liang J., Huang Y., Tang C., 2008, ZnO Nanofibers and Nanoparticle Synthesized Through Electrospinning and Their Photocatalytic Activity Under Visible Light, Journal of the American Ceramic Society, 91, 4, 1287-1291.

Nor N. A. M., Jaafar J., Othman M. H. D., Rahman M. A., 2013, A review study of nanofibers in photocatalytic process for wastewater treatment, Journal Teknologi (Sciences & Engineering), 65:4, 83-88.

Ramya S., Nithila S. R., George R. P., Krishna D. N. G., Thinaharan C., Mudali U. K., 2013, Antibacterial studied on Eu-Ag codoped TiO2 surfaces, Ceramics International, 39, 2, 1695-1705.

Ren X., Hou H., Liu Z., Gao F., Zheng J., Wang L., Li W., Ying P., Yang W., Wu T., 2016, Shape-Enhanced Photocatalytic Activites of Thoroughly Mesoporous ZnO Nanofibers, Small Journal, Nanofibers, 12, 29, 4007-4017.

Sathishkumar P., Mangalaraja R. V., Rozas O., Mansilla H. D., Gracia-Pinilla M. A., Anandan S., 2014, Low frequency ultrasound (42 kHz) assisted degradation of Acid Blue 113 in the presence of visible light driven rare earth nonclusters loaded TiO2 nanophotocatalysts, Ultrasonics sonochemistry, 21, 5, 1675-1681.

Singh P., Mondal K., Sharma A., 2012, Reusable electrospun mesoporous ZnO nanofibers mats for photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon dyes in wastewater, Journal of Colloid and Interface Science, 394, 208-215.

Wang M., Fang M., Tang C., Huang Z., Liu Y., Wu X., 2014, Effect of Er3+ Doped on Photocatalytic Properties of ZnO-TiO2 Nanofibers, Key Engineering Materials, 591,258-262.

Yaqoob A. A., Parveen T., Umar K., Ibrahim M. N. M., 2020, Role of Nanomaterials in the Treatment of Wastewater: Review, Water, 12, 495, 1-30.

Zhang H., Yu M., Qin X., 2019, Photocatalytic Activity of TiO2 Nanofibers: The Surface Crystalline Phase Matters, Nanomaterials, 9, 535, 1-12.

Zooui D., Tigrine Z., Aburideh H., Hout S., Abbas M., kasbadji Merzouk N., 2015, Membrane Technology for Water Treatment Applications, Digital Proceeding of ICCES, Istanbul, Turkey.

O skuteczności koleżeńskiej nauki w edukacji matematycznej

Targosz Oktawia (1)

Oktawia Targosz: oktawia.targosz96@gmail.com

Streszczenie
Niniejsza praca jest próbą znalezienia najlepszej metody, która redukuje wskazywanie przez uczniów odpowiedzi zawierających najwięcej błędów merytorycznych. W tym celu zostały sprawdzone 4 metody. Jedną z nich jest podział zajęć na trzy segmenty tzn. prowadzone są zajęcia lekcyjne, następnie uczniowie rozwiązują quiz. Druga metoda polega na udostępnieniu materiałów dla uczniów przed zajęciami. Po rozpoczęciu zajęć uczniowie rozwiązują quiz w celu sprawdzenia w jakim stopniu samodzielnie przyswoili informacje. Kolejnym krokiem jest podział zajęć na segmenty tzn. prowadzone są zajęcia lekcyjne, następnie uczniowie rozwiązują quiz. Trzecia metoda jest bardzo podobna do pierwszej, lecz różnica polega na tym, że uczniowie po danym segmencie zajęć oraz quizie konsultują się w grupach, a następnie ponownie głosują. Czwarta metoda jest kombinacją drugiej oraz trzeciej tzn. uczniowie zapoznają się przed zajęciami z dodatkowymi materiałami. Po rozpoczęciu zajęć rozwiązują quiz następnie zapoznają się z nowym materiałem. Uczniowie uzupełniają quiz, konsultują się w grupach po czym ponownie rozwiązują quiz.

Słowa kluczowe: szybki quiz, matematyka, Mazur, Harvard, nauczanie koleżeńskie

About the peer-to-peer instruction in mathematics education

Summary
The purpose of this work is to find the best method to reduce the share of most erroneous answers given by students in quick tests. For this purpose, 4 methods were tested. One of them is the division of classes into three parts, each of 20 minutes length, consisting of 15 minutes instruction and 5 minutes of a test. The second method is to provide working materials available to students before classes. After starting the class, students take a quiz to check how well they absorbed new information. The next two steps are as before. The third method is very similar to the first one, the difference is that after a given segment of the activity and a quiz, the class is split into discussion groups and then votes again. The fourth method is a combination of the second and the third. Students get acquainted with additional materials before the class. After the class starts, they take a quiz and then learn the new material with the teacher. Students complete the quiz again, consult in groups and then take the quiz again.

Keywords: rapid quiz, math, Mazur, Harvard, peer instruction

1.Wstęp

W 2007 roku na Uniwersytecie Harvarda profesor fizyki Eric Mazur (Mazur i in., 2007) zauważył niską skuteczność tradycyjnego nauczania oraz słabą komunikację pomiędzy studentami, a prowadzącym zajęcia. Fizycy wprowadzili nową metodę aktywizującą pracę ze studentami - nastąpił podział zajęć na segmenty 10 minut / 5 minut. Przez 10 minut studenci zapoznawali się z nowym materiałem, natomiast 5 minut zostało przeznaczone na szybkie testy dla studentów. Te kilka pytań dawało informację dla prowadzącego, jak studenci radzą sobie z nowymi wiadomościami. Jeśli studenci uzyskali niższy wynik niż 90% wówczas należało poświęcić więcej czasu na omawiany materiał. Gdy wynik przekroczył 90% prowadzący mógł przyjąć, że wyłożony materiał został przyswojony na poziomie umożliwiającym dalszy progres studentów. Po każdym quizie studenci konsultowali się w grupach – taka możliwość pozwalała

na wymianę argumentów pomiędzy słuchaczami. W tym czasie prowadzący mógł zapoznać się z argumentami i tokiem myślenia studentów – poznać ich punkt widzenia. W ten sposób nauka jest dynamiczna oznacza to, że jest lepiej opracowana pod kątem ucznia/studenta. Eric Mazur postępując wybraną metodą zrealizował mniejszą ilość zagadnień, ale zostały one omówione w bardzo dokładny sposób. Praca własna studentów wraz z pomocą oraz wsparciem prowadzącego zajęcia sprawiła, że studenci byli bardziej kreatywni oraz w grupie studenckiej mogliśmy zauważyć znacznie lepszą współpracę. Studenci oraz uczniowie współpracując w grupie pomagali sobie wzajemnie lepiej zrozumieć trudniejsze zagadnienia. Prowadzący przysłuchując się pracy w grupach sam zdobywał doświadczenie oraz poznawał w jaki sposób analizują problemy, z którymi spotykają się słuchacze. Można było zauważyć, że bardzo często osoby, które są na tym samym etapie kształcenia mają inne spojrzenie niż prowadzący na to same zagadnienia, a co z tego wynika również inny „sposób" przekazania wiedzy. Warto posłuchać oraz przeanalizować punkt widzenia innych osób, aby nabyć umiejętności lepszego nauczania.

Osoby uczące się, które przed zajęciami miały dostęp do materiałów, które będą omawiane podczas zajęć/lekcji mogły skupić się na sprawiających trudności zagadnieniach oraz zadać pytania dotyczące problematycznych fragmentów. Z punktu widzenia wykładowcy nie „tracił" on czasu na wprowadzenie np. definicji z którymi słuchacze mogli się samodzielnie zapoznać. Należy zauważyć, że efektem wprowadzenia niniejszej metody nauczania przez Ericka Mazura są uzyskiwane lepsze wyniki podczas kolokwiów oraz egzaminów końcowych.

2. Przeprowadzone obserwacje

Postępując analogicznie do metody stosowanej przez fizyków z Uniwersytetu Harvarda postanowiłam przeprowadzić eksperyment podczas zajęć z matematyki z uczniami dwóch drugich klas szkoły średniej. Grupa uczniów biorących udział w eksperymencie liczyła 61 osób. Uczniowie nie musieli brać udziału w quizach, a to wpłynęło na różną liczbę głosów w poszczególnych pytaniach. Eksperyment trwał 6 tygodni. Obserwacje są podzielone na cztery etapy. Każdy z etapów charakteryzuje się inną strategią postępowania. Celem niniejszego eksperymentu jest sprawdzenie, która z metod sprawia, że uczniowie najłatwiej rozpoznają odpowiedzi, które zawierą najwięcej błędów pod względem merytorycznym i jej unikają. Takie podejście wydaje się nowe w zestawieniu z większością badań koncentrujących się na wskazaniu prawidłowej analizy, bez analizy i różnicowania odpowiedzi błędnych.

I etap

Zajęcia zostały podzielone na trzy segmenty (15 minut / 5 minut).

Uczniowie przez 15 minut poznają nowy materiał - definicje, twierdzenia oraz wzory. Następnie zapoznają się z przedstawionymi przykładami oraz tokiem rozumowania. Uczniowie w ciągu 5 minut odpowiadają na dwa pytania - każde po 2 minuty. Pytania mają na celu sprawdzenie zrozumienia przez uczniów danych zagadnień.

Dzięki tej metodzie uzyskane wyniki są bardzo zadowalające, jednak materiał na jakim zostało przeprowadzone badanie należy do niskiego poziomu trudności. Możemy zauważyć, że w każdym pytaniu liczba głosów na odpowiedź zawierającą najwięcej błędów merytorycznych maleje. Wadą tej metody jest brak możliwości zmierzenia efektu zastosowanej metody. Nie możemy odnieść się z wynikami do danych dotyczących zrozumienia powyższego zagadnienia po ponownie przeprowadzonym teście na tej samej grupie badawczej.

II etap

Materiały (quiz - 15 minut) + podział zajęć na trzy segmenty (15 minut/ 5 minut).

Uczniowie przed zajęciami otrzymali opracowane materiały zawierające podstawowe wiadomości - twierdzenia, wzory oraz przykłady wraz ze szczegółowo opisanym tokiem rozumowania. Zajęcia rozpoczynają się quizem sprawdzającym samodzielne zrozumienie przez uczniów materiałów. Następnie, tak jak wcześniej, przez 15 minut poznają nowy materiał, gdzie wszystko jest szczegółowo wyjaśnione. Po danym segmencie ponownie rozwiązują pytania testowe - badające poprawne zrozumienie zagadnień.

Istotną zaletą powyższej obserwacji jest możliwość odniesienia się z wynikami uzyskanymi na tej samej grupie badawczej oraz podczas analizowania tego samego materiału. Wadą tej metody jest obciążenie uczniów/ studentów pracą nad nowym materiałem przed zajęciami.

III etap

Zajęcia podzielone na trzy segmenty (15 minut / 2 minuty / 5 minut / 2 minuty).

Uczniowie przez 15 minut poznają nowy materiał - definicję, twierdzenia oraz wzory. Następnie zapoznają się z przedstawionymi przykładami oraz tokiem rozumowania. Uczniowie odpowiadają na pytanie testowe (2 minuty). Po udzieleniu odpowiedzi dzielą się na grupy (5/6 osobowe), gdzie omawiają swój sposób rozumowania, po czym ponownie głosują.

Pod względem wyników jest to jedna z najlepszych metod. Uczniowie nie są obciążeni pracą nad nieznanym materiałem przed zajęciami. Pierwsza część obserwacji dotyczy pracy samodzielnej ucznia/ studenta. Druga część skupia się na pracy w grupie. Możemy zauważyć dużą różnicę w wynikach przed i po. W każdym pytaniu liczba głosów na odpowiedź zawierającą najwięcej błędów merytorycznych maleje. Ponadto ważną zaletą jest możliwość porównania wyników na tej samej grupie badawczej.

IV etap

Materiały (quiz - 15 minut) + podział zajęć na trzy segmenty (15 minut/ 2 minuty / 5 minut / 2 minuty).

Uczniowie przed zajęciami otrzymali opracowane materiały zawierające podstawowe wiadomości - twierdzenia, wzory oraz przykłady wraz ze szczegółowo opisanym tokiem rozumowania. Zajęcia rozpoczynają się quizem sprawdzającym samodzielne zrozumienie przez uczniów materiałów. Następnie tak jak wcześniej przez 15 minut poznają nowy materiał, gdzie wszystko jest szczegółowo wyjaśnione. Po danym segmencie ponownie rozwiązują pytania testowe (2 minuty). Po udzieleniu odpowiedzi dzielą się na grupy (5/6 osobowe), gdzie omawiają swój tok rozumowania, po czym głosują trzeci raz.

Bardzo istotną zaletą powyższej obserwacji jest możliwość trzykrotnego sprawdzenia wiedzy na tej samej grupie badawczej oraz podczas analizowania tego samego materiału. Możemy zauważyć, że w każdym pytaniu liczba głosów na odpowiedź zawierającą najwięcej błędów merytorycznych maleje. Z punktu widzenia uczniów powyższa metoda jest obciążeniem pracą nad nieznanym materiałem. Z punktu widzenia prowadzącego samodzielna praca ucznia jest zaletą oraz przygotowaniem do samodzielnej pracy oraz nauki podczas studiów.

3. Zadania

I etap

Wzory skróconego mnożenia

Pytanie 1.

Zapisz w postaci sumy algebraicznej $(2x + 4)^2$.

Tabela 1. Zestawienie wyników - I etap - pytanie nr 1 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Liczba głosów
a) $4x^2 + 16x + 16$	79,6 %
b) $4x^2 - 16x + 16$	0 %
c) $2x^2 + 16x + 16$	20,4 %
d) $2x^2 - 16x + 16$	0 %

Prawidłowa odpowiedź została udzielona przez 79,6 % osób ankietowanych, a odpowiedź d) zawierająca najwięcej błędów merytorycznych została wskazana przez 0 % ankietowanych.

Pytanie 2.

Zapisz w postaci sumy algebraicznej $(3 + \sqrt{2})^2$.

Tabela 2. Zestawienie wyników - I etap - pytanie nr 2 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Liczba głosów
a) $9 - 6\sqrt{2} + 2$	0 %
b) $9 + 6\sqrt{2} + 2$	89,36 %
c) $9 - 6\sqrt{2} + \sqrt{2}$	4,26 %
d) $9 + 6\sqrt{2} + \sqrt{2}$	6,38 %

Prawidłowa odpowiedź została udzielona przez 89,36 % osób ankietowanych, a odpowiedź c) zawierająca najwięcej błędów merytorycznych została wskazana przez 4,26 % ankietowanych.

Pytanie 3.

Zapisz w postaci sumy algebraicznej $(x - 5)^2$.

Tabela 3. Zestawienie wyników - I etap - pytanie nr 3 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Liczba głosów
a) $x^2 + 10x + 25$	2,04 %
b) $x^2 - 10x + 25$	95,92 %
c) $x^2 + 10x + 5$	2,04 %
d) $x^2 + 10x - 5$	0 %

Analiza tabeli jak powyżej.

Pytanie 4.

Zapisz w postaci sumy algebraicznej $(0{,}5x - 1)^2$.

Tabela 4. Zestawienie wyników - I etap - pytanie nr 4 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Liczba głosów
a) $0{,}25x^2 + x + 1$	10,2 %
b) $x^2 - x + 1$	6,12 %
c) $0{,}25x^2 - x + 1$	81,63 %
d) $x^2 + x + 1$	2,04 %

Analiza tabeli jak powyżej.

Pytanie 5.

Zapisz w postaci sumy algebraicznej $(x + 5)(x - 5)$.

Tabela 5. Zestawienie wyników - I etap - pytanie nr 5 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Liczba głosów
a) $x^2 + 25$	4,08 %
b) $x + 25$	2,04 %
c) $2x$	0 %
d) $x^2 - 25$	93,88 %

Analiza tabeli jak powyżej.

Pytanie 6.

Zapisz w postaci sumy algebraicznej $(x - 10)(x + 10)$.

Tabela 6. Zestawienie wyników - I etap - pytanie nr 6 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Liczba głosów
a) $x^2 + 10$	0 %
b) $x^2 - 100$	95,92 %
c) $2x$	0 %
d) $x^2 + 100$	4,08 %

Analiza tabeli jak powyżej.

II etap

Rozkład wielomianu na czynniki

Pytanie 1.

Rozłóż wielomian $w(x) = x^4 - 1$ na czynniki.

Tabela 7. Zestawienie wyników - II etap - pytanie nr 1 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Przed rozpoczęciem zajęć	Po zajęciach
a) wielomian jest nierozkładalny	22,81 %	0 %
b) $w(x) = (x - 1)(x + 1)(x - 1)(x + 1)$	15,79 %	41,3 %
c) $w(x) = (x - 1)^2(x + 1)^2$	26,32 %	19,57 %
d) $w(x) = (x - 1)(x + 1)(x^2 + 1)$	35,09 %	39,13 %

Prawidłowa odpowiedź po zapoznaniu się uczniów z materiałami została udzielona przez 35,09 % osób ankietowanych, a odpowiedź a) zawierająca najwięcej błędów merytorycznych została wskazana przez 22,81 % ankietowanych.

Prawidłowa odpowiedź po zajęciach została udzielona przez 39,13 % osób ankietowanych, a odpowiedź zawierająca najwięcej błędów merytorycznych została wskazana przez 0 % ankietowanych.

Pytanie 2

Rozłóż wielomian $w(x) = (x^2 - 3x)^2 - 9x^2$ na czynniki.

Tabela 8. Zestawienie wyników - II etap - pytanie nr 2 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Przed rozpoczęciem zajęć	Po zajęciach
a) $w(x) = x[(x-3)(x-3) - 9x]$	50 %	37,5 %
b) wielomian jest nierozkładalny	15,38 %	8,33 %
c) $w(x) = x^3(x-6)$	23,08 %	29,17 %
d) $w(x) = (x^2 - 6x)(x^2 + 3x)$	11,54 %	25 %

Prawidłowa odpowiedź po zapoznaniu się uczniów z materiałami została udzielona przez 23,08 % osób ankietowanych, a odpowiedź a) zawierająca najwięcej błędów merytorycznych została wskazana przez 50 % ankietowanych.

Prawidłowa odpowiedź po zajęciach została udzielona przez 29,17 % osób ankietowanych, a odpowiedź zawierająca najwięcej błędów merytorycznych została wskazana przez 37,5 % ankietowanych.

Pytanie 3.

Rozłóż wielomian $x^4 + 1$ na czynniki.

Tabela 9. Zestawienie wyników - II etap - pytanie nr 3 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Przed rozpoczęciem zajęć	Po zajęciach
a) $(x^2 + 1)(x - 1)(x + 1)$	24,07 %	22,92 %
b) $w(x) = (x^2 + 1)(x^2 - 1)$	18,52 %	14,58 %
c) wielomian jest nierozkładalny	24,07 %	16,67 %
d) $w(x) = (x^2 - \sqrt{2}x + 1)(x^2 + \sqrt{2}x + 1)$	33,33 %	45,84 %

Analiza tabeli jak powyżej.

Pytanie 4

Rozłóż wielomian $w(x) = 9x^2 - 6x + 1 - 4x^2 - 20x - 25$ na czynniki.

Tabela 10. Zestawienie wyników - II etap - pytanie nr 4 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Przed rozpoczęciem zajęć	Po zajęciach
a) $w(x) = 5x^2 - 26x - 24$	37,04 %	32,61 %
b) wielomian jest nierozkładalny	18,52 %	10,87 %
c) $w(x) = (x - 6)(5x + 4)$	42,59 %	43,48 %
d) $w(x) = (x + 4)(5x + 4)$	1,85 %	13,04 %

Analiza tabeli jak powyżej.

Pytanie 5

Rozłóż wielomian $w(x) = -12x^3 - 32x^2 + 3x + 8$ na czynniki.

Tabela 11. Zestawienie wyników - II etap - pytanie nr 5 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Przed rozpoczęciem zajęć	Po zajęciach
a) $w(x) = (3x + 8)(4x^2 + 1)$	21,82 %	34,09 %
b) $w(x) = (3x + 8)(1 - 2x)(1 + 2x)$	32,73 %	29,55 %
c) wielomian jest nierozkładalny	14,55 %	4,55 %
d) $w(x) = x^3(-12 - \frac{32}{x} + \frac{3}{x^2} + \frac{8}{x^3})$	30,91 %	31,82 %

Analiza tabeli jak powyżej.

Pytanie 6

Rozłóż wielomian $w(x) = -12x^8 + 6x^7 - 24x^6$ na czynniki.

Tabela 12. Zestawienie wyników - II etap - pytanie nr 6 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Przed rozpoczęciem zajęć	Po zajęciach
a) $-6x^6(2x^2 - x + 4)$	69,81 %	71,74 %
b) $-6x^6(x - \frac{1-\sqrt{31}}{4})(x - \frac{1+\sqrt{31}}{4})$	3,77 %	13,04 %
c) wielomian jest nierozkładalny	7,55 %	2,17 %
d) $6x^6(2x^2 - x + 4)$	18,87 %	13,04 %

Analiza tabeli jak powyżej

III etap

Dzielenie wielomianów

Pytanie 1

Wykonaj dzielenie wielomianu $(x^4 + 5x^3 - 12x^2 + 5x + 1) : (x - 1)$.

Tabela 13. Zestawienie wyników - III etap - pytanie nr 1 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Przed konsultacjami	Po konsultacjach
a) $2x^3 + 6x^2 + 6x - 1$	8,51 %	6,25 %
b) $x^3 - 6x^2 + 6x - 1$	40,43 %	29,17 %
c) $x^3 + 6x^2 - 6x - 1$	44,68 %	60,42 %
d) otrzymany wielomian jest z resztą	6,38 %	4,17 %

Prawidłowa odpowiedź po zajęciach została udzielona przez 44,68 % osób ankietowanych, a odpowiedź a) zawierająca najwięcej błędów merytorycznych została wskazana przez 8,51 % ankietowanych.

Prawidłowa odpowiedź po konsultacjach została udzielona przez 60,42 % osób ankietowanych, a odpowiedź zawierająca najwięcej błędów merytorycznych została wskazana przez 6,25 % ankietowanych.

Pytanie 2.

Wyznacz wielomian $W(x)$ tak, aby zachodziła równość:

$(x^3 - 2x + 1)\,W(x) = x^6 - 2x^4 + 2x^3 - 2x + 1.$

Tabela 14. Zestawienie wyników - III etap - pytanie nr 2 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Przed konsultacjami	Po konsultacjach
a) $W(x) = x^3 + 1$	44,9 %	50,94 %
b) $W(x) = -x^3 - 1$	26,53 %	16,98 %
c) otrzymany wielomian jest z resztą	2,04 %	3,77 %
d) $W(x) = x^3 - 1$	26,53 %	28,3 %

Prawidłowa odpowiedź po zajęciach została udzielona przez 44,9 % osób ankietowanych, a odpowiedź b) zawierająca najwięcej błędów merytorycznych została wskazana przez 26,53 % ankietowanych.

Prawidłowa odpowiedź po konsultacjach została udzielona przez 50,94 % osób ankietowanych, a odpowiedź zawierająca najwięcej błędów merytorycznych została wskazana przez 16,98 % ankietowanych.

Pytanie 3

Wyznacz wielomian $W(x)$tak, aby zachodziła równość:

$(3x^3 + 4x + 2)W(x) - W(x)(5x + 1) = 3x^5 - 16x^3 + x^2 + 5x - 5.$

Tabela 15. Zestawienie wyników - III etap - pytanie nr 3 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Przed konsultacjami	Po konsultacjach
a) otrzymany wielomian jest z resztą	0 %	6,12 %
b) $W(x) = -x^2 - 5$	24,49 %	16,33 %
c) $W(x) = (x - 5)(x + 5)$	42,86 %	42,86 %
d) $W(x) = x^2 - 5$	32,65 %	34,69 %

Analiza tabeli jak powyżej.

Pytanie 4.

Wskaż resztę z dzielenia wielomianu $W(x) = x^3 + 4x^2 - 11x + 2$ przez dwumian $q(x) = \frac{1}{2}x + 3$.

Tabela 16. Zestawienie wyników - III etap - pytanie nr 4 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Przed konsultacjami	Po konsultacjach
a) 0	27,27 %	16,28 %
b) 4	25 %	13,95 %
c) -4	27,27 %	53,49 %
d) 2	20,45 %	16,28 %

Analiza tabeli jak powyżej.

Pytanie 5.

Wiadomo, że p jest pewnym wielomianem i że dla każdego $x \in R$ zachodzi równość : $x^3 - 3x^2 + 2x - 1 = p(x)(x - 2) + t$. Wyznacz liczbę t.

Tabela 17. Zestawienie wyników - III etap - pytanie nr 5 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Przed konsultacjami	Po konsultacjach
a) $t = x(x - 1)$	21,74 %	14,29 %
b) $t = x^2 - x$	36,96 %	21,43 %
c) $t = 1$	17,39 %	23,81 %
d) $t = -1$	23,91 %	40,48 %

Analiza tabeli jak powyżej.

Pytanie 6

Wykonaj dzielenie z resztą: $2x^7 - 3x^6 + 4x^4 - x^2 + 2x + 4) : (2x^5 + x^4 - 1)$.Reszta z dzielenia wielomianu to:

Tabela 18. Zestawienie wyników - III etap - pytanie nr 6 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Przed konsultacjami	Po konsultacjach
a) $x^2 - 2x + 1$	38 %	36,17 %
b) $3x^4 + 5$	14 %	21,28 %
c) $x^2 - 2x - 1$	42 %	36,17 %
d) $3x^4 - 5$	6 %	6,38 %

Analiza tabeli jak powyżej.

IV etap

Twierdzenie Bézouta

Pytanie 1

Liczba $a = 4$ jest pierwiastkiem wielomianu $W(x) = x^3 - 17x + 4$.Wyznacz pozostałe pierwiastki i rozłóż wielomian na czynniki.

a) wielomianu nie da się rozłożyć na czynniki

b) $W(x) = (x - 4)(x - \sqrt{5} + 2)(x - \sqrt{5} + 2)$

c) $W(x) = (x - 4)(x + \sqrt{5} + 2)(x - \sqrt{5} + 2)$

d) $W(x) = (x - 4)(x + \sqrt{5} + 2)(x + \sqrt{5} + 2)$

Tabela 19. Zestawienie wyników - IV etap - pytanie nr 1 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Przed zajęciami	Przed konsultacjami	Po konsultacjach
a)	13,46 %	11,36 %	0 %
b)	15,38 %	11,36 %	18,6 %
c)	57,69 %	54,55 %	46,51 %
d)	13,46 %	22,73 %	34,88 %

Prawidłowa odpowiedź po zapoznaniu się uczniów z materiałami została udzielona przez 57,69 % osób ankietowanych, a odpowiedź a) zawierająca najwięcej błędów merytorycznych została wskazana przez 13,46 % ankietowanych.

Prawidłowa odpowiedź przed konsultacjami w grupach została udzielona przez 54,55 % osób ankietowanych, a odpowiedź zawierająca najwięcej błędów merytorycznych została wskazana przez 11,36 % ankietowanych.

Prawidłowa odpowiedź po konsultacji w grupach została udzielona przez 46,51 % osób ankietowanych, a odpowiedź zawierająca najwięcej błędów merytorycznych została wskazana przez 0 % ankietowanych.

Pytanie 2

Dla jakich wartości m wielomian $W(x) = m^2x^3 + mx^2 + x + 7$ jest podzielny przez dwumian $q(x) = x + 1$ (pytanie dwukrotnej odpowiedzi).

Tabela 20. Zestawienie wyników - IV etap - pytanie nr 2 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Przed zajęciami	Przed konsultacjami	Po konsultacjach
a) $m = -2$	18 %	24,53 %	36,84 %
b) $m = -3$	28 %	20,75 %	14,04 %
c) $m = 3$	26 %	32,08 %	35,09 %
d) $m = 2$	28 %	22,64 %	14,04 %

Każdy uczeń mógł oddać dwa głosy, co w sumie daje 92 możliwe głosy. Niektórzy uczniowie nie skorzystali z tej możliwości i w sumie oddano 92 przed zajęciami, 74 przed konsultacjami i 76 po konsultacjach. Liczby w tabelce (Tab. 20) odzwierciedlają udział głosów na daną możliwość w stosunku do liczby oddanych głosów.

Na jedną z prawidłowych odpowiedzi a) lub c) po zapoznaniu się uczniów z materiałami zagłosowało 44 %, na błędne odpowiedzi b) lub d) zagłosowało 56 % ankietowanych.

Na prawidłową odpowiedź a) oraz c) przed konsultacjami w grupach zagłosowało 56,61 %, na odpowiedź b) oraz d) zawierające najwięcej błędów merytorycznych zagłosowało 43,39 % ankietowanych.

Na prawidłową odpowiedź a) oraz c) po konsultacji w grupach zagłosowało 71,93 %, a odpowiedź b) oraz d) zawierające najwięcej błędów merytorycznych zagłosowało 28,08 % ankietowanych.

Pytanie 3

Dla jakich wartości m wielomian $W(x) = -x^3 + mx^2 + 4x + m^2 + 23$ jest podzielny przez dwumian $q(x) = x - 3$.(pytanie dwukrotnej odpowiedzi)

Tabela 21. Zestawienie wyników - IV etap - pytanie nr 3 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Przed zajęciami	Przed konsultacjami	Po konsultacjach
a) $m = -8$	32 %	15,38 %	42,86 %
b) $m = -1$	22 %	34,62 %	25 %
c) $m = 8$	18 %	36,54 %	23,22 %
d) $m = 1$	28 %	13,46 %	8,93 %

Każdy uczeń mógł oddać dwa głosy, co w sumie daje 88 możliwe głosy. Niektórzy uczniowie nie skorzystali z tej możliwości i w sumie oddano 88 przed zajęciami, 74 przed konsultacjami i 76 po konsultacjach. Liczby w tabelce (Tab. 21) odzwierciedlają udział głosów na daną możliwość w stosunku do liczby oddanych głosów.

Na jedną z prawidłowych odpowiedzi a) lub b) po zapoznaniu się uczniów z materiałami zagłosowało 54 %, na błędne odpowiedzi c) lub d) zagłosowało 46 % ankietowanych.

Na prawidłową odpowiedź a) oraz b) przed konsultacjami w grupach zagłosowało 50 %, na odpowiedź c) oraz d) zawierające najwięcej błędów merytorycznych zagłosowało 50 % ankietowanych.

Na prawidłową odpowiedź a) oraz b) po konsultacji w grupach zagłosowało 67,86 %, a odpowiedź c) oraz d) zawierające najwięcej błędów merytorycznych zagłosowało 32,14 % ankietowanych.

Pytanie 4.

Oblicz resztę z dzielenia wielomianu $W(x) = 8x^3 + 4x^2 + 4x - 4$ przez dwumian $q(x) = x - \frac{1}{2}$.

Tabela 22. Zestawienie wyników - IV etap - pytanie nr 4 (opracowanie własne)

Udzielona odpowiedź	Przed zajęciami	Przed konsultacjami	Po konsultacjach
a) 2	46,94 %	29,55 %	15,22 %
b) 0	20,41 %	40,91 %	54,35 %
c) -2	28,57 %	20,45 %	26,09 %
d) $\sqrt{2}$	4,08 %	9,1 %	4,35 %

Analiza tabeli jak powyżej.

3. Podsumowanie

W trakcie eksperymentu zauważyłam wzrost zaangażowania wśród uczniów - jednym z czynników zachęcających uczniów do pracy jest ich anonimowość w czasie szybkich quizów. Nowatorski charakter przeprowadzonego eksperymentu polega na odejściu od skupienia się na poprawnych odpowiedziach. Przeprowadzone badania należy traktować jako pierwszy krok na drodze do znalezienia metody, która najbardziej efektywnie redukuje wskazywanie przez słuchaczy odpowiedzi, które zawierają najwięcej błędów pod kątem merytorycznym - w 21 na 22 pytania zauważono wyraźny spadek liczby głosów oddanych na odpowiedź, która została wytypowana. Osiągnięte wyniki inspirują do przeprowadzenia dalszych badań.

4. Literatura

Babiański W., Chańko L., 2020. MATeMAtyka. Podręcznik dla liceum ogólnokształcącego i technikum. Klasa 2. Poziom podstawowy wyd.Nowa Era: 68-90.

Crouch C.H., Fagen A.P., Mazur E., Watkins J., 2007. Peer Instruction: Engaging Students One-on-One, All At Once, In:Research-Based Reform of University Physics, Editors: Redish E.F., Cooney P., American Association of Physics Teachers.

Kurczab E., Kurczab M., Świda E., 2015. Zbiór zadań dla liceów i techników. Klasa 2. Poziom rozszerzony wyd.Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro:156-161, 163-165, 167-170.

Kurczab E., Kurczab M., Świda E., 2015. Podręcznik dla liceów i techników. Klasa 2. Poziom rozszerzony wyd.Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro: 230-237, 242-247, 252-257.

Janowicz J., 2020. MATeMAtyka. Zbiór zadań dla liceum ogólnokształcącego i technikum. Klasa 2. Poziom podstawowy Nowa Era: 51-66.

Miller R.L., Santana-Vega E., Terrell M.S., 2006. Can Good Questions and Peer Discussion Improve Calculus Instruction?, PRIMUS, Problems, Resources and Issues in Mathematics Undergraduate Studies 16: 193-203.

Oczyszczanie ścieków z przemysłu mleczarskiego w aspekcie bezpieczeństwa mikrobiologicznego

Tuchołka-Sroka Anna [(1)]

[1] Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, Anna Tuchołka-Sroka: 28688tucholka@wp.pl

Streszczenie
W artykule skupiono się na problematyce związanej z oczyszczaniem ścieków pochodzących z przemysłu mleczarskiego. Ścieki tego typu, mimo iż uchodzą za łatwo biodegradowalne, odznaczają się zmiennym składem w cyklu rocznym co przekłada się na problemy z ich oczyszczaniem. Wysoka zawartość związków organicznych oraz stosunek ich zawartości do związków azotu i fosforu stwarza możliwość efektywnego usuwania tych pierwiastków ze ścieków. Kwestia oczyszczania ścieków przemysłu mleczarskiego ma duże znaczenie z uwagi na znaczną wielkość tego sektora produkcji w Polsce oraz stały wzrost produkcji mleka i wyrobów mleczarskich.

Słowa kluczowe: oczyszczanie ścieków, ścieki mleczarskie, zagrożenia biologiczne

Wastewater treatment from the dairy industry in the aspect of microbiological safety

Summary
The article focuses on issues related to the treatment of sewage coming from the dairy industry. Wastewater of this type, although considered to be easily biodegradable, is characterized by a variable composition in the annual cycle, which translates into problems with their treatment. The high content of organic compounds and the ratio of their content to nitrogen and phosphorus compounds make it possible to effectively remove these elements from sewage. The issue of dairy industry wastewater treatment is of great importance due to the large size of this production sector in Poland and the steady increase in the production of milk and dairy products.

Keywords: sewage treatment, dairy sewage, biological, biological hazards

1.Wstęp

Jedną z najważniejszych gałęzi przemysłu produkcyjnego w Polsce jest branża przetwórstwa mleka. Obecnie jest to branża o stałym rozwoju [1]. Dodatkowo przewidywanym trendem jest stały wzrost produkcji mleka w Polsce. Za tendencją tą przemawia głownie zniesienie systemu limitowania tzw. kwot mlecznych oraz ogólna poprawa opłacalności produkcji mleka i produktów mleczarskich dzięki wzrostowi wydajności i specjalizacji produkcji rolniczej nastawionej specjalistycznie pod produkcję mleka [2].Wzrost ilości mleka na rynku wymusza wzrost wydajności jego przetwarzania lub też zwiększenie liczby punktów przetwórczych. W Polsce obserwowany jest trend związany ze wzrostem możliwości technicznych przetwórców. Jednocześnie jest to obarczone stałym wzrostem ilości ścieków powstających w czasie jego przetwarzania. Problem ten jest szczególnie istotny w kontekście małych oraz średnich zakładów przetwórstwa mlecznego, które nie posiadają oczyszczalni ścieków lub też ich oczyszczalnie nie są w stanie zapewnić oczyszczonym ściekom właściwego

standardu. [3] Z uwagi na stały rozwój rynku mleczarskiego problem utylizacji ścieków mleczarskich będzie stanowił coraz bardziej istotny problem. Według opracowań ilość ścieków generowanych przez przemysł mleczarski wynosi około 92 tys. m^3/dobę i jest to wartość stale rosnąca. Opracowanie to opierało się na przyjęciu wskaźnika zużywalności wody na poziomie 3,5m^3 wody/m^3 mleka [4]. Jednocześnie należy zaznaczyć, że inne opracowania podają znaczną rozbieżność tego wskaźnika w zależności od produktu końcowego uzyskiwanego w zakładzie przetwórstwa mlecznego. Jednostkowe zużycie wody waha się w nich od 3 m^3/m^3 surowego mleka w przypadku produkcji mleka świeżego, mleka UHT i napojów mlecznych aż do 20m^3/m^3 surowego mleka w przypadku produkcji serów żółtych i masła [5].

W odróżnieniu od ścieków komunalnych ścieki mleczarskie odznaczają się znacznie wyższymi wartościami wskaźników zanieczyszczeń organicznych oraz zmiennością ładunku zanieczyszczeń [6, 7].Dodatkowym problemem ścieków mleczarskich związanych z ich obfitością w związki organiczne jest fakt zasiedlania ich przez liczne mikroorganizmy. W tej bogatej biocenozie mogą znajdować się również organizmy patogenne mogące stanowić potencjalne zagrożenie dla ludzkiego zdrowia. Dzieję się tak mimo coraz większej świadomości społeczeństwa oraz powszechnie znanych sposobów ich zwalczania. Obecnie obserwuje się niestety wzrost częstotliwości zarażenia organizmami patogennymi, mającymi ścisły związek z przemysłem spożywczym w tym przemysłem mleczarskim [8].Dlatego też bardzo istotną kwestią jest właściwy monitoring parametrów ścieków zarówno w chwili trafienia do oczyszczalni jak i przez cały przebieg procesu oraz efektywne usuwanie zanieczyszczeń ze ścieków mleczarskich aby nie stanowiły one zagrożenia dla człowieka ani nie były pożywką dla rozwoju mikroorganizmów patogennych.

2. Materiał i metody

Skład ścieków z zakładówprzetwórstwa mlecznego uzależniony jest głównie od profilu produkcji oraz ilości zmian w wytwarzanym produkcie w ciągu doby.Dalszymi czynnikami sąparametry samego mleka wykorzystywanego w produkcji, rodzaj technologii przetwórczych zastosowanych w zakładzie oraz ilość wody zużytej w procesach przetwórstwa, mycia oraz dezynfekcji instalacji [9,10]. Ścieki mleczarskie zawierają wysoki ładunek ChZT oraz BZT_5 na który składają się głównie tłuszcze, cukry i białka, oraz odznaczają się dużą zmiennością ilościowo-jakościową [4, 10, 11, 12].Jednocześnie źródła literaturowe związane z technicznymi aspektami oczyszczania ścieków podają iż ścieki mleczarskie ze wszystkich linii produkcyjnych, bez względu na wyrabiany produkt, mogą być oczyszczane łącznie [13]. Należy jednak zaznaczyć, że nierównomierność ładunku zanieczyszczeń niesionego przez ścieki mleczarskie może stanowić obciążenie dla oczyszczalni ścieków projektowanej głównie

pod ścieki komunalne [12]. Jednym z produktów ubocznych trafiających do ścieków z przemysłu mleczarskiego jest serwatka pozostająca po przeróbce mleka na produkty serowarskie. Można ją podzielić na słodką, zawierającą podpuszczkę o pH 5,2 – 6,7 oraz kwaśną – pH na poziomie 3,8 – 4,6 [14]. Dzięki upowszechnieniu technik separacji membranowej z serwatki odzyskiwane są wartościowe substancje.W Polsce oraz większości krajów jest ona suszona lub też sprzedawana innym zakładom w przypadku przetwórni nie posiadających własnych proszkowni. Pojawienie się serwatki w ściekach znacznie zwiększa znajdujących się w nich ładunek zanieczyszczeń [15].

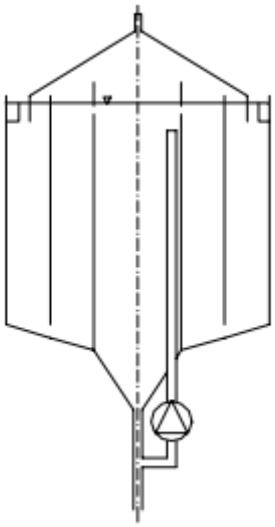
2.1.Bioreaktor fermentacji metanowej.

Duża zawartość materiału organicznego w ściekach mleczarskich oraz ich specyficzny skład wymusza na podmiocie oczyszczającym ścieki stosowania specjalnych metod oczyszczania. Liczne badania wykazały wysoką efektywność metod opartych na fermentacjach beztlenowych. Szczególne zainteresowanie dotyczy tutaj fermentacji metanowej, gdzie dodatkowym aspektem oczyszczanie ścieków jest produkcja biogazu z materii organicznej występującej w ściekach mleczarskich [14]. Zainteresowanie to przełożyło się na rozwój wysokowydajnych bioreaktorów z beztlenową błoną biologiczna lub też wykorzystujących beztlenowy osad czynny. Powstający biogaz może być wykorzystywany w roli alternatywnego źródła energii. Wybór samego reaktora oraz stosowanych metod fermentacji determinowany jest przez skład ilościowo-jakościowy samych ścieków [16]. Jednym z przykładów rozwiązań bazujących na fermentacji metanowej jest opisany w literaturze bioreaktor metanowy oczyszczający ścieki mleczarskie z produkcji mleka w proszku [14]. W tabeli 1. przedstawiono parametry ścieków surowych kierowanych do bioreaktora.

Tabela 1. Średnie wartości wybranych parametrów surowych ścieków z przemysłu mleczarskiego (produkcja mleka w proszku). [wg 14]

Wskaźnik	Jednostka	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
ChZT	mg/dm^3	4100	132
BZT_5	mg/dm^3	3028	86
Fosfor ogólny	mg P $/dm^3$	204	21
Azot ogólny	mg N $/dm^3$	50	6

Do badań eksperymentalnych wykorzystano 3-komorowy reaktor beztlenowy o przepływie pionowym i pojemności 113 dm^3i przekrojupoprzecznym o powierzchni 0,15 m^2, wg schematu przedstawionego na rysunku 1. Sam reaktor stanowił rozwiązanie hybrydowe łączące reaktor z pełnym wymieszaniem z reaktorem typu UASB. Przed procesem oczyszczanie reaktor zaszczepiono czynnym osadem beztlenowym pochodzącym z oczyszczalni ścieków w Olsztynie.

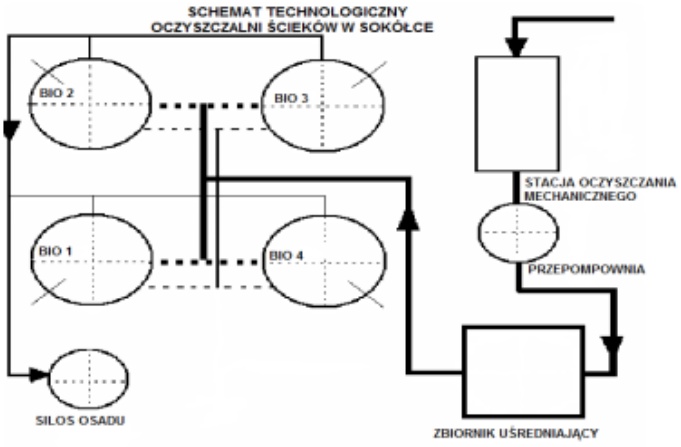


Rys. 1. Uproszczony schemat bioreaktora z przepływem pionowym [14].

Ścieki wprowadzano z prędkością 30 dm^3/min. od dołu do pierwszej, centralnej komory w której następowało ich pełne wymieszanie i rozprowadzenie w komorze. Następnie zawartość przelewała się do komory drugiej przez górne otwory w ściance między komorami by na koniec przepłynąć dolnymi otworami do ostatniej komory rektora. Przelewanie ścieków w bioreaktorze przekładało się na wydłużenie czasu ich zatrzymania wewnątrz urządzenia. Na górze reaktora umieszczono kopułę z wyjściem i ujęciem powstającego biogazu oraz miernikiem przepływu gazu [14].

2.2.Instalacja w Sokółce

Z kolei opisana w innym źródle literaturowym instalacja oczyszczania ścieków mleczarskich w Sokółce bazuje na rozwiązaniach hybrydowych łączących oczyszczanie mechaniczne oraz biologiczne.Oczyszczanie mechaniczne realizowane jest na kratach schodkowych, sitachbębnowych, piaskowniku oraz separatorze tłuszczów i olejów. Mechanicznie oczyszczone ścieki tłoczone są do przepompowni strefowej o pojemności 1800 m^3 i czasie przetrzymania ścieków 8 h. Z przepompowni ścieki przepływają do komór sekwencyjnych biologicznych reaktorów, o pojemności łącznej 1500 m^3. Urządzenia napowietrzające i mieszające biomasę w czterech reaktorach SBR pracują w układzie kombinowanym (szeregowo-równoległym) [4].Schemat układu technologicznego przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Uproszczony schemat technologiczny oczyszczalni ścieków w Sokółce [4].

Powstający w reaktorach odsad nadmierny poddawany był zagęszczaniu wstępnemu w zagęszczaczu grawitacyjnym. Odwodniony osad kierowanoz kolei na prasę filtracyjno-taśmową, gdzie uzyskuje się stopień uwodnienia rzędu 86%, a następnie poddawano procesowi kompostowania.

Badania na obiekcie w Sokółce prowadzono w dwóch okresach wiosenno-letnich 2008 i 2010 roku. W każdym okresie badawczym dokonano 4 poborów próbek, których wartości przestawiono w tabeli 2.

Próbki ścieków do analiz fizyczno-chemicznych, niezbędnych do wyznaczenia frakcji ChZT na podstawie wytycznych ATV-DVWK-A131P [15] pobierano w siedmiu punktach oczyszczalni:

P1 – w kanale doprowadzającym ścieki do budynku oczyszczania mechanicznego,

P2 – po oczyszczaniu mechanicznym,

P3, P4, P5, P6 - z faz procesowych sekwencyjnego reaktora biologicznego,

P7 – na odpływie ścieków oczyszczonych. [10], [12]

Tabela 2. Wybrane parametry ścieków komunalnych z wysokim udziałem procentowym ścieków mleczarskich z oczyszczalni w Sokółce [4].

Parametry jakościowe	2008			2010		
	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone	Efekt [%]	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone	Efekt [%]
Odczyn	7,81	7,48	-	7,90	7,00	-
BZT_5 [mgO_2/dm^3]	618,00	5,87	99	338,00	12,20	96
ChZT [mgO_2/dm^3]	1508,00	60,50	96	908,00	75,20	92
Azot ogólny [mg/dm^3]	83,30	3,20	96	77,10	10,90	86
Fosfor ogólny [mg/dm^3]	23,00	1,62	93	8,97	2,09	77
Zawiesiny ogólne [mg/dm^3]	583,00	13,00	98	310,00	33,30	89

2.3.Zagrożenia mikrobiologiczne

Istotną kwestią związaną z problematyką oczyszczania ścieków o dużej zawartości substancji organicznych jest ich potencjalna możliwość stanowienia zagrożenia mikrobiologicznego. Duża zawartość substancji pokarmowych sprzyja rozwojowi różnego rodzaju mikroorganizmów w tym chorobotwórczych.

Tab. 3 Organizmy patogenne występujące w osadach ściekowych oraz wywoływane przez nie choroby. [19], [22]

Gatunek organizmu	Choroby
Pierwotniaki	
Balantidium coli	balatidioza
Entemoeba histolytica	pełzakowica jelitowa
Giardia lamblioza	lamblioza
Robaki pasożytnicze:	
Nicienie	
Ascaris lumbricoides	askarydoza ludzka
Ancylostoma doudenale	ankylostomatoza
Nacator americanus	ankylostomatoza
Enterobius vermicularis	owsica
Strongyloides stercoralis	węgorzyca
Toxocara	glista psia lub kocia
Trichuris trichura	nieżyt przewodu pokarmowego
Tasiemce	
Taenia solium	węgorzyca mięśni
Taeniarhynchus saginatus	tasiemczyca
Hymenolepsis nana	hymenolopidoza
Echinococcus saginatus	bąblownica
Diphylbobothrium latum	difilobotrioza
Przywry	
Schistosoma haematobium	bilharcioza
Opisthorchis	opistorchidoza
Dicrocoelium	schorzenie dróg żółciowych
Paragonimus westermani	paragonimoza
Fastiola hepatica	motylica wątrobowa
Clonerchis	opistorchidoza
Fasciolopsis	fasjolopsidoza
Poliowirusy	paraliż dziecięcy, zapalenie opon mózgowych
Wirusy *Coxsackie* grupy A	wady serca, choroba dróg oddechowych
Wirusy *Coxsackie* grupy B	zapalenie opon mózgowych, wrodzone wady serca
Echowirusy	wysypka, biegunka
Adenowirusy	infekcje oczu, choroby dróg oddechowych
Reowirusy	gorączki reowirusowi
Rotawirusy	wymioty, biegunka
Astrowirusy	biegunka u dzieci
Kaliciwirusy	wymioty, biegunka
Koronawirusy	pospolite przeziębienie

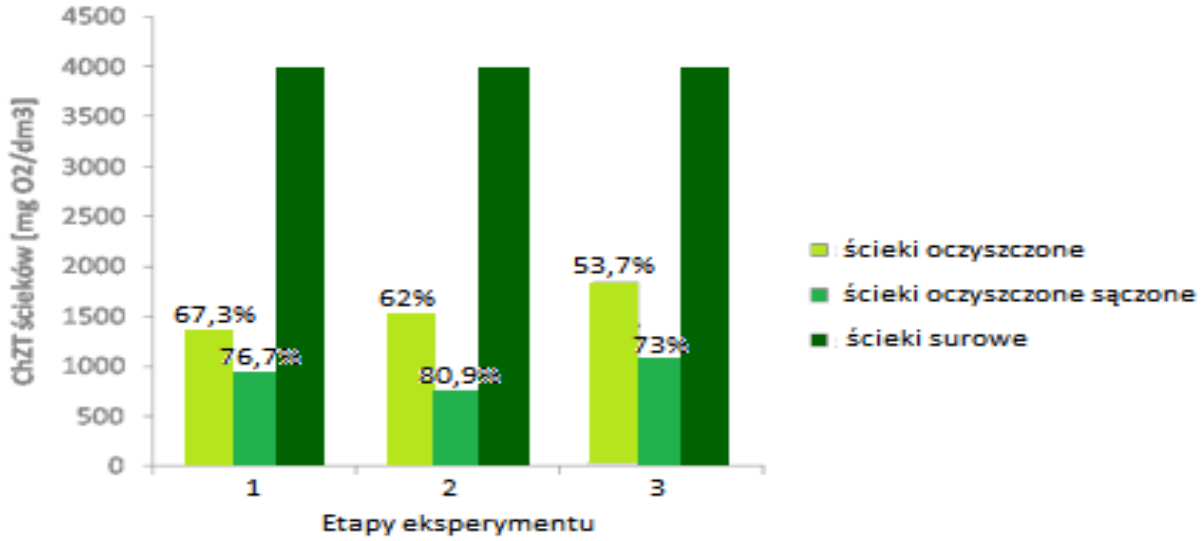
Poziom zagrożenia ludzkiego zdrowia jest tutaj uzależniony od rodzaju i zjadliwości samych mikroorganizmów, warunków środowiska ich bytowania oraz zdolności ludzkiego organizmów do obrony przed patogenami. Jako zjadliwość mikrobów należy rozumieć ich zdolność do wytwarzania na toksyn oraz enzymów zdolnych do uszkadzania komórek lub też zaburzania

ich funkcji fizjologicznych [19]. Inną cechą decydującą o potencjalnym zagrożeniu ze strony drobnoustrojów jest ich inwazyjność polegająca na zdolności do przełamywania naturalnych barier ochronnych organizmu [20]. Wysoka zawartość organizmów potencjalnie chorobotwórczych cechuje ścieki oraz osady ściekowe z terenów miejskich. Wynika to z faktu wprowadzania mikroorganizmów wraz ze ściekami z różnych gałęzi przemysłu oraz wysoką zawartością substancji pokarmowych w ściekach z przemysłu spożywczego. Duża zawartość tych substancji dotyczy przede wszystkich ścieków mleczarskich oraz ścieków z zakładów przetwórstwa mięsnego [21]. Oznacza to, że niezhigienizowane osady ściekowe stanowią zagrożenie na skutek obecności różnego rodzaju drobnoustrojów chorobotwórczych. Ich obecność tworzy potencjalną możliwość wywołania zagrożenia epidemiologicznego a także oddziałuje negatywnie na środowisko [22]. W tabeli 3. Przedstawiono wybrane mikroorganizmy chorobotwórcze oraz choroby mogące być przez nie wywoływane.

3.Wyniki i dyskusja

3.1.Bioreaktor fermentacji metanowej.

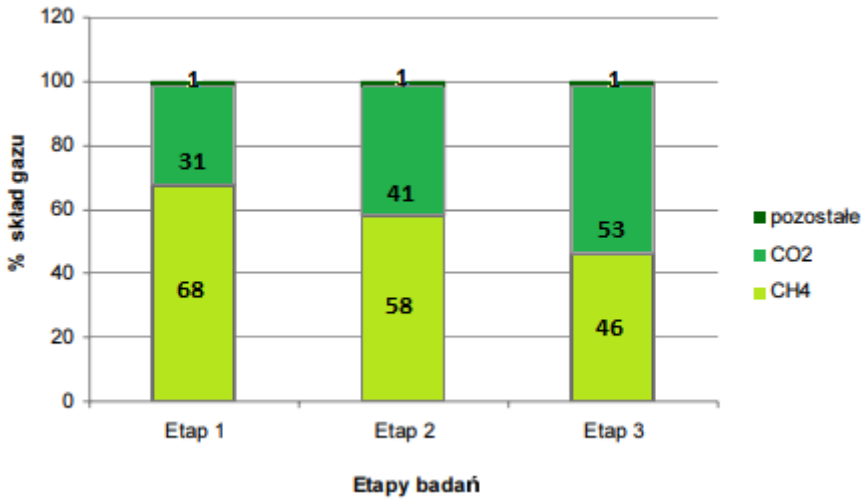
W toku badań na bioreaktorze metanowym wykazano, iż efektywność końcowego oczyszczenia ścieków uzależnione jest od obciążenia samego reaktora ściekami surowymi. Efektywność procesu ukazano na rysunku 3.



Rys. 3. Wartości ChZT ścieków mleczarskich oraz efektywność oczyszczania[wg 14]

Najwyższą efektywność oczyszczania osiągnięto w 1 etapie badań eksperymentalnych. Redukcja ChZT w ściekach oczyszczonych spadła w tym etapie o 67,3%. W kolejnych etapach zaobserwowano spadek sprawności do odpowiednio 62% i 53,7%. W toku badań udowodniono, że wzrost obciążenia reaktora ściekami surowymi przekłada się na spadek efektywności usuwania z nich substancji organicznych będących potencjalną pożywką dla mikroorganizmów patogennych. Dwa pierwsze etapy badań charakteryzowały się pH ścieków

na poziomie 6,6 – 7,16 co świadczy o niezakłóconym przebiegu fermentacji metanowej. W 3 etapie natomiast zaobserwowano wyraźny spadek pH do wartości 4, co świadczyło o zaburzeniu procesu metanogenezy w bioreaktorze, a sama fermentacja nastawiona była głownie na produkcję związków o charakterze kwasowym [14, 16].



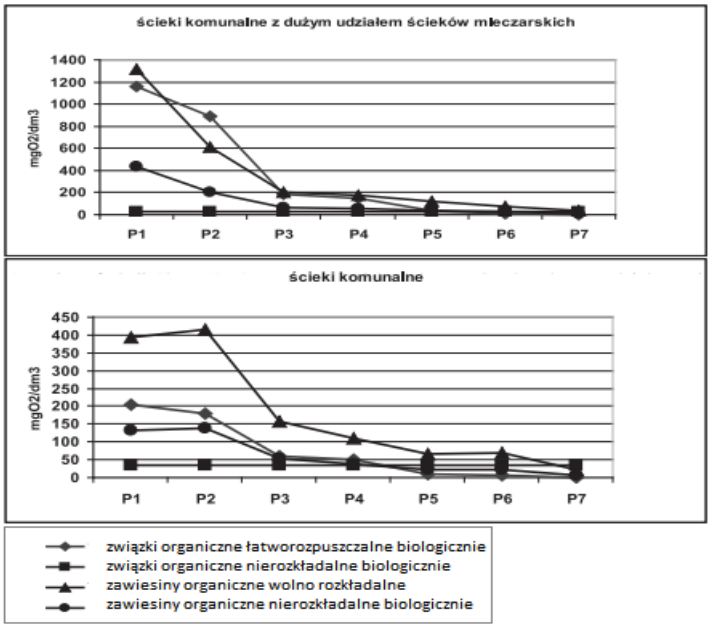
Rys. 4. Procentowy skład biogazu uzyskanego ze ścieków mleczarskich. [wg 14]

Efektywność fermentacji metanowej znalazła swoje odzwierciedlenie w jakości uzyskiwanego w eksperymencie biogazu. W 1 etapie badań o najwyższej efektywności redukcji ChZT biogaz odznaczał się wysoką zawartością metanu a tym samym wysoką kalorycznością. Czyniło go to użytecznym produktem stanowiącym dodatkowy atut proponowanego rozwiązania. Spadek efektywności metanogenezy w 2 etapie badawczym przełożył się na biogaz o niższej jakości spowodowanej spadkiem procentowego udziału metanu. Etap 3 o najniższej efektywności i wątpliwym wystąpieniem metanogenezy zaowocował biogazem najniższej jakości o najniższej z uzyskanych w eksperymencie zawartości biogazu [14].

3.2.Instalacja w Sokółce

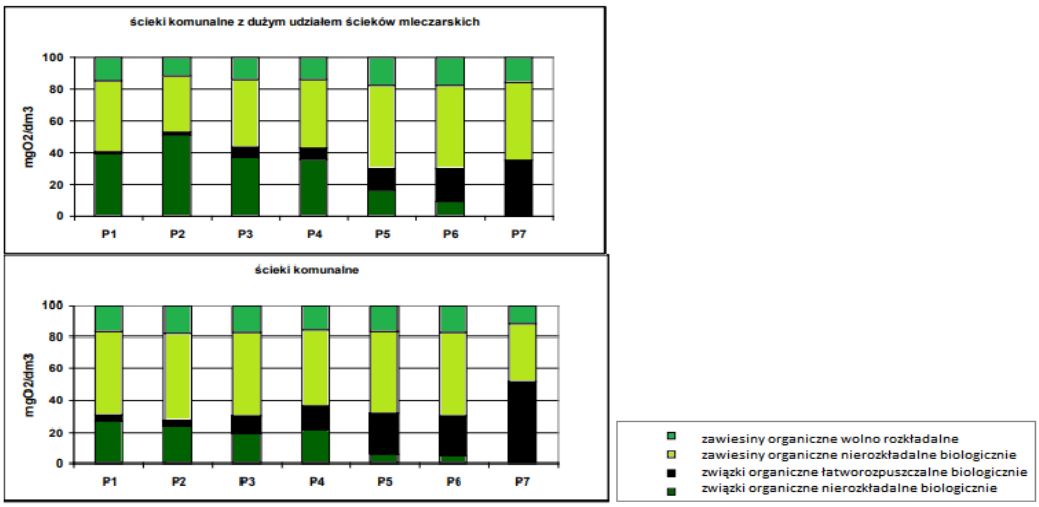
Na podstawie wykonanych analiz stwierdzono, że średnia wartość ChZT ścieków komunalnych z dużym udziałem ścieków mleczarskich (I seria badawcza, 2008 rok) wynosiła 2280 mgO_2/dm^3, a w ściekach oczyszczonych 42 mgO_2/dm^3 (obniżenie o 98,16 %), natomiast w II serii badawczej – w 2010 roku po procesie mechaniczno-biologicznego oczyszczania uzyskano obniżenie ChZT o 94%, z wartości ChZT w dopływie równej 678 mgO_2/dm^3 do 42 mgO_2/dm^3 w odpływie. Średnia wartość ChZT = 2280 mgO_2/dm^3 wyznaczona podczas I serii badawczej w surowych ściekach komunalnych z dużym udziałem ścieków mleczarskich była zbliżone do prezentowanej w wielu źródłach literaturowych skupiających się na badaniu ścieków komunalnych z przewagą ścieków mleczarskich [9,17,18] natomiast znacznie przekraczała prezentowaną przez źródło zagraniczne [11] których badania prowadzone były

w ściekach komunalnych z dużym udziałem ścieków z przemysłu chemicznego, farmaceutycznego i drożdżarskiego [4]. Zmiany udziału ChZT w badanych ściekach przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5 Zmiana frakcji ChZT w ściekach komunalnych z wysokim udziałem ścieków mleczarskich oraz w ściekach komunalnych [wg 4].

Na podstawie frakcji obliczonych dla ścieków komunalnych w dużym udziałem ścieków mleczarskich (I seria badawcza) stwierdzono, że substancje biodegradowalnemiały ponad 84% udział w ChZT całkowitym ścieków (2280 mgO_2/dm^3), w tym związki organiczne rozpuszczone 39,4% (związki organiczne łatworozpuszczalne biologicznie =1159,8 $mgO2/dm^3$), a cząsteczkowe 44,7% (zawiesiny organiczne wolno rozkładalne = 1316,9 mgO_2/dm^3). Uzyskane w badaniach udziały procentowe frakcji ChZT są bardzo zbliżone do prezentowanych przez w literaturze [11] w ściekach komunalnych z dużym udziałem ścieków przemysłowych. Substancje organiczne niebiodegradowalne w surowych ściekach z I serii badawczej miały blisko 16% udział w ChZT całkowitym, przy czym substancje rozpuszczone jedynie 1%, a cząsteczkowe, blisko 15%, co stanowi wynik bardzo zbliżony do uzyskanego w ściekach z oczyszczalni w Izmit podczas III serii badawczej przedstawionej w literaturze [11] natomiast wyższy od wyników uzyskanych w wymienionych źródłachpodczas I i II serii badawczej. W surowych ściekach komunalnych (II seria badań) udział substancji podlegających biologicznemu rozkładowi był mniejszy i wynosił 78,4% [4].



Rys.6. Procentowy udział frakcji ChZT w ściekach komunalnych z wysokim udziałem ścieków mleczarskich oraz ściekach komunalnych[wg 4]

3.2. Zagrożenia mikrobiologiczne

Higienizacja osadów ściekowych jest procesem, podczas którego zniszczeniu ulegają drobnoustroje, w szczególności chorobotwórcze. Obecność organizmów patogennych w osadach ściekowych jest jednym z najistotniejszych elementów, które mogą stworzyć zagrożenie sanitarne podczas dalszego wykorzystania osadów. Z punktu widzenia sanitarno-higienicznego istotna jest znajomość czasu przeżywalności mikroorganizmów chorobotwórczych, co przedstawiono w tabeli 5.

Tab. 5. Czas przeżywalności mikroorganizmów na powierzchni gleby oraz roślin. [21]. [23]

Organizmy patogenne	Gleba		Rośliny	
	Czas przeżycia organizmu			
	maksymalny	przeciętny	maksymalny	przeciętny
Bakterie	1 rok	2 miesiące	6 miesięcy	1 miesiąc
Wirusy	1 rok	3 miesiące	2 miesiące	1 miesiąc
Cysty pierwotniaków	10 dni	2 dni	5 dni	2 dni
Jaja helmintów	7 lat	2 lata	5 miesięcy	1 miesiąc

Tab. 6. Efektywność metod usuwania mikroorganizmów ze ścieków [21, 24]

Proces	Efektywność usuwania mikroorganizmów (%)
Kraty rzadkie	0-5
Kraty gęste	10-20
Piaskownik	10-25
Sedymentacja	25-75
Chemiczne strącanie	40-80
Złoża biologiczne	90-95
Osad czynny	90-98
Dezynfekcja chlorem oczyszczonych ścieków	98-99,999

Klasyczne metody oczyszczania ścieków umożliwiają na do około 99% bakterii chorobotwórczych. Jednak pomimo tak wysokiej efektywności w osadach ściekowych nadal

znajdować się mogą wskaźnikowe grupy bakterii coli w postaci pojedynczych komórek bakteryjnych [21]. Efektywność poszczególnych metod przedstawiono w tabeli 6.

4.Wnioski końcowe

- Badania przeprowadzone na rektorze beztlenowym wykazały jego wysoką efektywność przy niskich nakładach energetycznych w przypadku oczyszczania ścieków mleczarskich.
- Spadek efektywności oczyszczania ścieków pociągał za sobą spadek procentowego udziału metanu w biogazie powstającym ze ścieków mleczarskich.
- Ścieki komunalne z dużym udziałem ścieków z przetwórstwa mleka charakteryzują się wyższym udziałem zanieczyszczeń organicznych niż ścieki komunalne z udziałem podczyszczonych ścieków z przemysłu spożywczego.
- Surowe ścieki komunalne z dużym udziałem ścieków mleczarskich zawierają więcej biodegradowalnych substancji rozpuszczonych, a mniej zanieczyszczeń cząsteczkowych biologicznie rozkładalnych, niż ścieki komunalne.
- Po oczyszczaniu mechanicznym ścieków komunalnych z dużym udziałem ścieków mleczarskich zauważono procentowy wzrost udziału frakcji biodegradowalnych, co świadczy o skuteczności procesu, natomiast w serii II badań (w ściekach komunalnych z udziałem podczyszczonych ścieków mleczarskich) nastąpił wzrost udziału substancji niebiodegradowalnych, co wskazuje na odmienny skład ścieków dopływających do oczyszczalni.
- Obecnie obserwuje się wzrost liczby zakażeń patogenami pochodzącymi ze ścieków z przemysłu spożywczego.
- Do skażeń dochodzi głównie poprzez nieprzestrzeganie zasad higienicznych oraz okrojone metody oczyszczania stosowane w celu redukcji kosztów produkcji.
- W celu zapobiegania zagrożeniom płynącym z obecności potencjalnie niebezpiecznych mikroorganizmów w osadach ściekowych należy opracować jeden efektywny i jednoznaczny mechanizm higienizacji osadów ściekowych.

5. Literatura

[1] Praca zbiorowa pod red. R. Mroczka „Polski przemysł spożywczy w latach 2008-2013” Nr 117/2014, Instytut Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2014

[2] Seremek-BulgeJ.„Rynek Mleka – stan i perspektywy”IERiGŻ – PIB, ARR, MRiRW, Warszawa 2015.

[3] Struk-Sokołowska J. „Zmiany frakcji ChZT w procesie oczyszczania ścieków komunalnych i mleczarskich w oczyszczalni typu SBR" Rozprawa Doktorska PB 2015
[4] Struk-Sokołowska J. „Wpływ ścieków mleczarskich na frakcję ChZT w ściekach komunalnych" Inżynieria Ekologiczna Nr 24/2011.
[5] Dąbrowski W. „Skuteczność oczyszczania ścieków mleczarskich w systemach hydrofitowych" Materiały konferencyjne, II Ogólnopolska Konferencja Naukowa: Mokradła i Ekosystemy słodkowodne – funkcjonowanie, zagrożenie i ochrona, Augustów 2009.
[6] Bartkiewicz B. „Oczyszczanie ścieków przemysłowych" Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006.
[7] Bartkiewicz B. Umiejewska K. „Oczyszczanie ścieków przemysłowych" Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010
[8] Kosicka-Dziechciarek D., Wolna-Maruwka A., Mazurkiewicz J. „The Danger of Pathogenic Organisms in Sewage Sludge and Methods of Their Reduction" Archives of Waste Management and Environmental Protection, Tom 17 Zeszyt 4, 2015.
[9] Tawfik A., Sobhey M., Badawy M. "Treatment of a combined diary and domestic wastewater in an up-flow anaerobie sludge blankiet (UASB) reaktor followed by activated sludge (AS system)" Desalination Tom 227Zeszyt 1-3/2008, s. 167-177.
[10] Sadecka Z., Płuciennik-KoropczukE."FrakcjeChZT w modelach biokinetycznych" Forum Eksploatatora Nr 3 (54)/2011, s. 72-77.
[11]Arslan A., Ayberk S. „Characterisation and biological treatability of "Izmit industrial and domestic wastewater treatment plant" wastewaters" Water SA Tom 29 Numer 4/2003 s. 451-456.
[12] Tuszyńska A., Obarska-Pempkowiak H. „Influence of COD-fractions on removal effectiveness and accumulation of organic matter in constructed wetlands" Ecohydrology& Hydrobiology Tom 7, Nr 3-4/2007,s. 311-319.
[13] Olkowska O. Raport „Sytuacja na rynku mleka" Polska Federacja Hodowców Bydła i Producentów Mleka, Warszawa 17.11.2010.
[14] Grala A., Zieliński M., Dudek M, Dębowski M. "Efektywność oczyszczania ścieków mleczarskich w reaktorze beztlenowym o przepływie pionowym" Inżynieria Ekologiczna nr 22/2010, s. 97-105.
[15] Wytyczne ATV-DVWK-A131P: Wymiarowanie jednostopniowych oczyszczalni ścieków z osademczynnym. Załącznik Bilans ChZT, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, 2000.
[16] Jarosz-Rajczyk M. „Badania wybranych procesów oczyszczania ścieków" Częstochowa, 2008, s. 125-138.

[17] Anielak A. M. „Gospodarka wodno-ściekowa przemysłu mleczarskiego” Agro Przemysł Nr 2/2008, s. 57-59.
[18] Janczukowicz W., Krzemieniewski M., Pesta J. 1998: Stosowanie komór osadu czynnego typu SBR do oczyszczania ścieków mleczarskich. Przegląd Mleczarski, Nr 10/1998, s. 372.
[19] Kosicka-Dziechciarek D., Wolna-Maruwka A., Mazurkiewicz J. „The Danger of PathogenicOrganisms in SewageSludge and Methods of TheirReduction” Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, Tom 17, Nr 4/2015, s. 127-138.
[20] Zmysłowska I., Filipkowska Z., Gołaś I., Korzekwa K., Korzeniewska E., Lewandowska D. „Mikrobiologia ogólna i środowiskowa. Teoria i ćwiczenia” Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińska-Mazurskiego w Olsztynie 2010 s.147-152.
[21]Bień J.B., Wystalska K.„Osady ściekowe teoria i praktyka” Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej. Częstochowa2011, s. 27-36
[22] Michałkiewicz M., Jeż – Walkowiak J., Dymaczewski Z., Sozański M.M.„Dezynfekcja ścieków” Inżynieria Ekologiczna Nr 24/2011, s.38-51.
[23] U.S. Environmental Protection Agency „Environmental Regulations and Technology: Control of Pathogens and Vector Attraction in Sewage Sludge” EPA/625/R-92/013. Revised edition. U.S. EPA, Washington 1999.
[24] Metcalf L., Eddy H. P. „Wastewater Engineering: Treatment and Reuse” IV Edycja, NowyJork 2004.

NAUKI TECHNICZNE I ŚCISŁE

Część I

ISBN 978-83-958175-6-4