

# Wykorzystanie analizy termicznej w określaniu właściwości odpadów mineralnych

*Dominika Katarzyna Szponder\*, Kazimierz Trybalski\*\**

Na świecie corocznie powstają olbrzymie ilości odpadów. Wśród nich znaczną część stanowią odpady mineralne. Są one produkowane w wielu gałęziach przemysłu m.in. w górnictwie, ceramice, budownictwie, drogownictwie, hutnictwie, czy też energetyce. Ze względu na tak różnorodne źródła powstawania odpady te cechują się bardzo odmiennymi właściwościami fizycznymi, chemicznymi i mineralogicznymi. W dobie nowoczesnej gospodarki odpadami dąży się do recyklingu jak największej ilości odpadów mineralnych. By właściwie dobrać kierunek utylizacji tych odpadów należy dokładnie określić ich właściwości. W tym celu stosuje się różnorodne, często bardzo nowoczesne metody badawcze. Jedną z najbardziej obiecujących technik pomiarowych jest szeroko pojęta analiza termiczna.

Analiza termiczna to zespół metod stosowanych do pomiaru zmian wybranych właściwości badanych materiałów, pod wpływem zmian temperatury. Do istotnych zagadnień, realizowanych przy użyciu tych metod należą przede wszystkim: badania reakcji chemicznych, przemian

fazowych, wyznaczanie parametrów termodynamicznych i kinetycznych reakcji, określanie jakościowego i ilościowego składu fazowego i chemicznego materiałów oraz wyznaczanie temperatury przemian polimorficznych czy trwałości termicznej substancji [8, 9]. W związku z tym te techniki pomiarowe są wykorzystywane na szeroką skalę zarówno w nauce jak i przemysle. Stosuje się je również w gospodarce odpadami.

Dotychczas analiza termiczna była przede wszystkim używana do badania kaloryczności biomasy, czy też możliwości termicznego wykorzystania odpadowych tworzyw sztucznych. W niniejszej pracy ukazano alternatywny kierunek zastosowania tych technik, a mianowicie ich wykorzystanie do badania składu chemicznego i przemian fazowych zachodzących pod wpływem temperatury w odpadach mineralnych.

## **Przegląd metod analizy termicznej**

W analizie termicznej wyróżnia się wiele metod badawczych, prowadzonych przy użyciu różnorodnych urządzeń pomiarowych. Metody te dzielą się, ze względu na sposób ogrzewa-

nia próbki podczas pomiaru, na statyczne i dynamiczne. Termiczna analiza statyczna polega na ogrzewaniu próbki skokowo, co oznacza że kolejne wartości temperatury utrzymywane są aż do momentu, gdy wszystkie składniki próbki osiągną stan równowagi dla danej temperatury. Pozwalają one na wyznaczenie dysocjacji termicznej substancji poprzez pomiar zmiany jej ciężaru, krystalizacji podczas obserwacji zmian składu fazowego, a także temperatury równowagi zachodzących procesów. Termiczna analiza dynamiczna natomiast zachodzi przy stopniowych, na ogół liniowych, zmianach temperatury. Metody tego rodzaju są obecnie najczęściej stosowane [12].

Inny podział metod analizy termicznej uwzględnia mierzone parametry. Można wyróżnić takie metody jak:

- termograwimetria (TG) i termograwimetria różnicowa (DTG) - pomiar zmian ciężaru próbki,
- termiczna analiza różnicowa (DTA, krzywe ogrzewania)
- pomiar zmian temperatury,
- różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) - pomiar zmian entalpii,
- wykrywanie wydzielania się gazu (EGD), analiza termo-

cząstkowa (EGA) i termiczna analiza emanacyjna (ETA) - pomiar objętości i składu chemicznego gazowych produktów reakcji,

- termodylatometria (TD) - pomiar zmian liniowych wymiaru próbki,
  - analiza termomechaniczna (TMA) - pomiar zmian niektórych właściwości mechanicznych próbki,
  - termosonimetria (TS) - pomiar natężenia efektów akustycznych towarzyszących reakcjom,
  - termoelektrometria - pomiar przewodnictwa, oporności i pojemności elektrycznej,
  - termomagnetometria - pomiar zmian podatności magnetycznej próbki,
  - termooptometria - pomiar zmian zespołu właściwości optycznych próbki,
  - wysokotemperaturowa analiza rentgenograficzna [8, 9].
- Bardzo szerokie zastosowanie mają połączone techniki pomiarowe. Pozwalają one na równoczesny pomiar zmian kilku parametrów fizycznych próbki wraz ze zmianą temperatury [8].

## **Zastosowania analizy termicznej w gospodarce odpadami mineralnymi**

Analiza termiczna znajduje szerokie zastosowanie w wie-



lu gałęziach przemysłu. Jest wykorzystywana m.in. w ceramice, budownictwie, przemyśle tworzyw sztucznych, farb i lakierów, metalurgii, farmacji, a nawet górnictwie i geologii. Wymienione metody badawcze znajdują również zastosowanie w gospodarce odpadami. Istnieje kilka kierunków ich wykorzystania w tej dziedzinie.

Metody te stosowane są do określania właściwości biomasy pochodzącej z różnych źródeł. Meszaros i in. [5] wykorzystali kompleksową analizę termiczną (TG i spektrometria masowa) do określenia właściwości drewna pochodzącego z odmiany topoli, udoskonalonej dla celów energetycznych. Badano rozkład termiczny drewna, a także wpływ na ten proces substancji nieorganicznych zawartych w drewnie [5]. Natomiast w pracy Nadziakiewicz i Janusza [6] analiza DSC została wykorzystana do badania procesu spalania osadów ściekowych. Przy użyciu tej metody określono kaloryczność i wilgotność osadów, a także ich wpływ na proces spalania [6].

Analizę termiczną wykorzystuje się także przy wyborze sposobów utylizacji i recyklingu zużytych tworzyw sztucznych i innych związków wielkocząsteczkowych. W swojej pracy Kuźnia i Magdziarz [4] badali możliwości termicznej utylizacji odpadów poliolefin. Poliolefiny, które stanowią ok. 60% światowej produkcji i konsumpcji tworzyw sztucznych, posiadają wysoką wartość opałową oraz skład chemiczny oparty na węglu i wodorze, co sprawia, że po

wykorzystaniu mogą być stosowane w szerokim zakresie. W swoich badaniach autorzy wykorzystali TG i DSC do badania rozkładu chemicznego poliolefin pochodzących z różnych źródeł, w celu określenia ich przydatności w procesie wielkopieczowym [4].

Wymienione techniki pomiarowe są także stosowane do badania właściwości różnego rodzaju odpadów mineralnych, począwszy od odpadów górniczych, przez przerobcze i metalurgiczne, a na energetycznych skończywszy. Przykładowo analiza termiczna została wykorzystana do oceny właściwości termicznych odpadów pochodzących z przeróbki cynku i ołowiu. W tym przypadku techniki DTA, TG, DTG i DSC pozwoliły na określenie składu chemicznego odpadów gruboziarnistych, drobnoziarnistych i flotacyjnych [7].

W innych badaniach [11], przeprowadzono analizę termiczną pyłów ołowionośnych pochodzących z filtrów workowych pieca przewalowego Huta Metali Nieżelaznych Szopienice. Badane pyły brykietowano i podawano do pieca w celu określenia możliwości odzysku ołowiu z odpadów [11].

Metody termiczne są również wykorzystywane do badania ubocznych produktów spalania, takich jak popioły lotne, żużle, czy też odpady z odsiarczania spalin. W swojej pracy Kapuściński i Strzałkowska [3] wykorzystali derywatograf do badania składu fazowego odpadów paleniskowych. Przeprowadzone przez nich doświadczenia pozwoliły na wykazanie wpływu składu fazowego tych odpadów, w tym zawartości materii organicznej, na charakter krzywych TG, DTG i DTA. Badacze udowod-

nili, że analiza termiczna może być z powodzeniem stosowana do określania składu fazowego popiołów lotnych i żużli oraz do identyfikowania procesów chemicznych, które prowadzą do powstania określonych faz mineralnych, a nie mogą być rozpoznawane rentgenograficznie [3]. W pracy Szponder i Trybalskiego [10], autorzy wykorzystali kompleksową analizę termiczną do określenia właściwości chemicznych, a w szczególności zawartości węgla i biomasy, w popiołach lotnych [10]. Uzyskane wyniki zostały wykorzystane do wskazania kierunków utylizacji tych odpadów. Natomiast Ashraf i in. [1] badali wpływ dodatków w postaci popiołów lotnych na właściwości cementów wytwarzanych przy ich użyciu. Z pomocą analizy DTA/TG doszli oni do wniosku, iż dodanie

## Refraktometry PTR

*Kontrola temperatury ogniwem Peltiera*

- Dokładna kontrola temperatury bez zewnętrznego termostatu
- Szeroki zakres RI – 1.32 do 1.68, Brix 0 do 100%
- Rozdzielczość do 0.00001 RI, 0.01% Brix
- Zakres temperatur 15°C do 50°C
- Wiele skal pomiarowych
- Klawiatura 'Qwerty'
- Zgodność z GLP
- Prosta obsługa

**ii INDEX  
INSTRUMENTS**

Wylączny dystrybutor: Spectro-Lab, Warszawska 100,  
05-092 Łomianki, tel. 22 675 25 67 www.spectro-lab.pl



popiołu lotnego do mieszanki cementowej znacznie zmienia jej właściwości. Tak wytworzona pasta posiada unikatową kinetykę reakcji chemicznych zachodzących pod wpływem zmieniającej się temperatury. Wykorzystanie metod termicznych w tym przypadku pozwoliło na określenie właściwości cementu portlandzkiego produkowanego z wykorzystaniem odpadów energetycznych [1].

**Określanie właściwości odpadów mineralnych za pomocą wybranych metod analizy termicznej na przykładzie popiołów lotnych**

W poprzednim rozdziale udowodniono, że metody analizy termicznej pozwalają na charakteryzowanie właściwości różnego rodzaju surowców odpadowych, w tym mineralnych. Wśród tych odpadów na uwagę zasługują uboczne produkty spalania w postaci popiołów lotnych. Odpady te znajdują szerokie zastosowanie w m.in. górnictwie, ceramice, budownictwie, drogownictwie, produkcji tworzyw sztucznych, czy też rolnictwie.

Jednak by mogły zostać one skutecznie wykorzystane w wybranej gałęzi przemysłu należy określić ich właściwości, a szczególnie właściwości termiczne, gdyż wpływają one znacząco na jakość produktów wytwarzanych przy użyciu popiołów lotnych [10]. Poniżej scharakteryzowano właściwości termiczne popiołów lotnych za pomocą wybranych metod analizy termicznej.

*Metoda badawcza*

Do badań próbek popiołów lotnych zastosowano kompleksową analizę termiczną, będącą połączeniem termicznej analizy różnicowej (DTA) oraz analizy termogravimetrycznej (TG). Metoda ta stosowana jest do określania zachowania badanego materiału w warunkach zmiennych temperatur (ogrzewania, chłodzenia). W jej pierwszym etapie badane są zmiany masy w czasie ogrzewania i chłodzenia (TG), a w drugim mierzone są różnice temperatur pomiędzy badaną próbką a substancją odniesienia, względem czasu bądź temperatury (DTA). Ba-

dania te pozwalają na prześledzenie reakcji chemicznych (odwadnianie, utlenianie, rozkład, przemiany polimorficzne, spiekanie, topnienie, itp.), jakie zachodzą w wybranym interwale temperatur w próbce, a także ich ilościowego oznaczenia. W przypadku popiołów lotnych pozwala w szczególności na określenie ilości substancji organicznej pozostałej w popiołach lotnych po spalaniu w kotłach (węgiel, sadza) oraz przemian faz krystalicznych [2, 10].

Do prześledzenia reakcji zachodzących w wyżej wymienionych próbkach popiołów lotnych wykorzystano analizator termiczny NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Eksperymenty były wykonywane w zakresie temperatur od 20 do 1000°C, przy ogrzewaniu z szybkością 10°C/min, w atmosferze azotowo-tlenowej. Jako substancję odniesienia w pomiarach DTA wykorzystano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Charakterystyka badanego materiału*

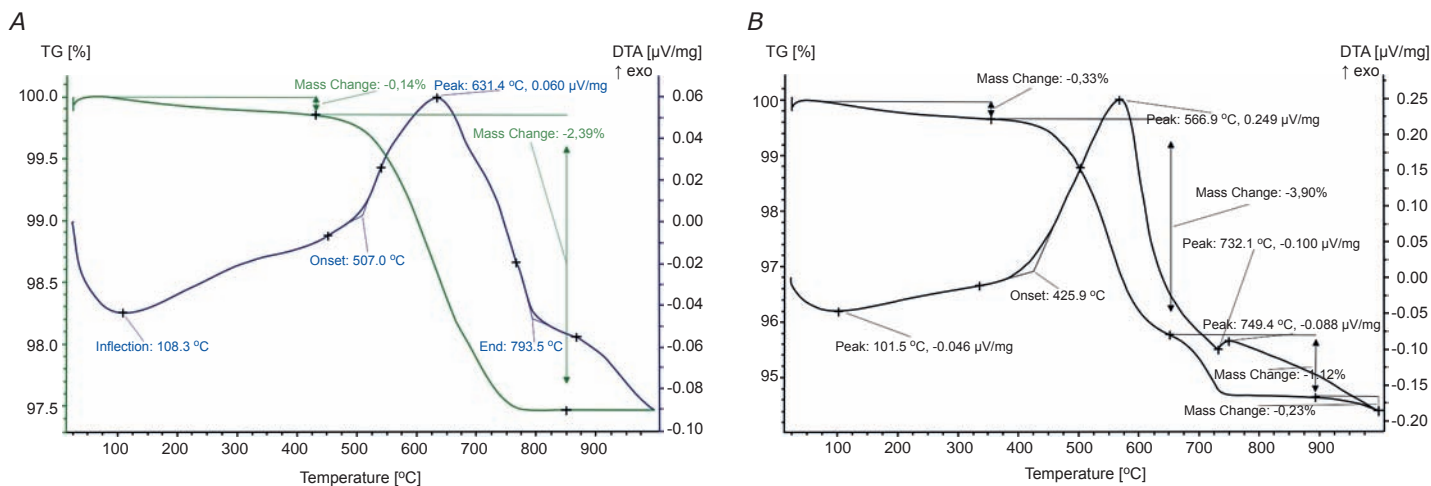
Popioły lotne to nieorganiczne pozostałości, wychwytywane elektrostatycznie lub

mechanicznie z mieszaniny pyłowo-gazowej powstałej po spalaniu rozdrobnionego węgla w kotłach energetycznych. W zależności od zastosowanej metody spalania (kotły klasyczne, fluidalne), składu paliwa (węgiel kamienny, brunatny, biomasa) oraz metody odsiarczania (metoda sucha, półsucha, mokra, spalanie fluidalne) wytwarzane odpady znacznie różnią się od siebie właściwościami mineralogicznymi, chemicznymi i fizycznymi [2, 10].

W badaniach wykorzystano popioły lotne pochodzące z PKE S.A. Elektrowni Siersza w Trzebinii. Próbka określana w tej publikacji mianem P1, została pobrana z odpadu, który powstał na skutek spalania węgla kamiennego pochodzącego z KWK Janina, w kotłach pyłowych OP-380k firmy Rafako. Powstałe w tym procesie pyły zostały wychwycone za pomocą elektrofiltrów, a następnie zgromadzone w zbiornikach retencyjnych popiołu lotnego. Próbka pierwotna P1, o masie około 1 kg, była pobierana z leja spustowego zbiornika retencyjnego, za pomocą sondy o średnicy

Tabela 1. Zmiany właściwości chemicznych próbek zachodzące pod wpływem ogrzewania

Nazwa próbki	Lp.	Rodzaj procesu/reakcji	Typ reakcji	Temperatura			Energia reakcji [μV/mg]	Zmiana masy [%]
				pocz.	koń.	max/min		
				[°C]	[°C]	[°C]		
P1	1	Odparowanie H <sub>2</sub> O (wilgość, H <sub>2</sub> O hydratacyjne)	Endotermiczna	20	507	108,3	-	-0,14
	2	Utlenianie pozostałości materii organicznej	Egzotermiczna	507	793,5	631,4	0,06	-2,39
P2	1	Odparowanie H <sub>2</sub> O (wilgość, H <sub>2</sub> O hydratacyjne)	Endotermiczna	20	425,9	101,5	-0,046	-0,33
	2	Utlenianie pozostałości materii organicznej	Egzotermiczna	425,9	655	566,9	0,249	-3,9
	3	Dehydratacja Ca(OH) <sub>2</sub>	Endotermiczna	655	749,4	732,1	-0,1	0,23
	4	Rozkład CaCO <sub>3</sub> , CaSO <sub>4</sub> , soli glinu i chlorków	Egzotermiczna	732,1	900	749,4	0,022	-1,35



Rys. 1. Analiza termiczna – krzywe DTA i TG: A – próbka P1, B – próbka P2.

80 mm i długości 1500 mm, w czasie grawitacyjnego ruchu materiału. Następnie próbka ta została statystycznie podzielona na mniejsze, które poddano badaniom. Próbka P2 została wydzielona z popiołu fluidalnego, który powstał w wyniku spalania węgla kamiennego (83%), pochodzącego z KWK Piast Wola, i biomasy (17%), w kotłach fluidalnych Ofz-425 firmy Rafako, z sorbentem w postaci kamienia wapiennego. Powstałe w tym procesie pyły zostały wychwycone za pomocą elektrofiltrów trójstrefowych, a następnie zgromadzone w zbiornikach magazynowo-retencyjnych popiołu fluidalnego. Próbka P2 była pobierana i przygotowywana analogicznie do próbki P1.

#### Rezultaty i dyskusja

Przeprowadzone badania pozwoliły na ilościowe i jakościowe określenie procesów chemicznych zachodzących pod wpływem ogrzewania próbek (rys. 1, tabela 1).

Krzywe DTA dla wyżej wymienionych próbek pozwalają na ocenę jakościową procesów chemicznych zachodzących

w tych próbkach na skutek zmiany temperatury. Natomiast krzywe TG pozwalają na ocenę ilościową tych procesów (ukazują zmiany masy próbki w różnych temperaturach). Na podstawie analizy krzywych DTA i TG (rysunek 1 i tabela 1) stwierdzono, że próbka P1 zawierała ok. 0,14% H<sub>2</sub>O oraz 2,39% materii organicznej, głównie węgla. Natomiast próbka P2 zawierała 0,33% H<sub>2</sub>O, 3,9% pozostałości węgla i biomasy, 0,23% Ca(OH)<sub>2</sub> oraz 1,35% CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, soli glinu i chlorków.

Analiza termiczna pozwoliła na określenie ilości materii organicznej, która pozostała w badanych popiołach lotnych, po spalaniu w kotłach energetycznych. Z analizy tej wynika, że próbka P2 zawierała prawie dwa razy tyle materii organicznej, co próbka P1. Jest to bardzo istotne z punktu widzenia utylizacji tego materiału w różnych gałęziach przemysłu. Występowanie niewielkich ilości węgla i biomasy w popiołach lotnych jest w niektórych wypadkach korzystne (np. ceramika), natomiast na ogół jest to parametr

wykluczający możliwość zastosowania popiołu lotnego jako surowca wtórnego (np. budownictwo, górnictwo). Kolejną ważną właściwością popiołów lotnych określoną przy użyciu analizy termicznej jest obecność związków wapnia

w próbce P2. Węglan (IV) wapnia i siarczan (VI) wapnia obecne w próbce P2 nadają jej właściwości wiążące, co jest bardzo korzystne i stwarza możliwość do wykorzystania tego odpadu w górnictwie, ceramice, budownictwie czy drogownictwie.

# Thermo

SCIENTIFIC

**Unikalny spektrometr AA iCE3500**  
Dwa atomizery – dwie korekcje (D2 + Zeeman) w jednym aparacie

- FAAS jeden palnik – wszystkie rodzaje płomienia
- GFAAS możliwość dwóch korekcji tła – D2 i Zeeman – we wszystkich fazach grzania
- Polskojęzyczne oprogramowanie

**Pozostałe modele AA**

- iCE3300
- iCE3400

oraz cała gama innych spektrometrów (UV-VIS, FTIR, NIR, Raman, EDXRF)



## Spectro-Lab

30 lat doświadczenia z Absorbancją Atomową

ul. Warszawska 100/102, 05-092 Łomianki, tel. 22 675 25 67

Chcesz się dowiedzieć więcej, zajrzyj na naszą stronę

[www.spectro-lab.pl](http://www.spectro-lab.pl)

Inną istotną informacją uzyskaną za pomocą analizy termicznej jest określenie zachowania się badanego materiału w różnych temperaturach i w czasie procesów termicznych. Dzięki znajomości przemian jakie zachodzą w badanych popiołach lotnych w czasie ogrzewania określono charakter przemian (egzo- i endotermiczne), ich energię, a także ubytek masy próbki. Próbka P1 wykazuje znacznie niższe energie reakcji, a także dwukrotnie mniejszy ubytek masy, w tym samym zakresie temperatur, co próbka P2. Poznanie tych parametrów pozwala na lepsze zaprojektowanie technicznych procesów produkcji prowadzonych z zastosowaniem tych odpadów (np. wypalania w ceramice), oraz oszacowania jakości powstających z ich zastosowaniem produktów. Jak widać na podstawie wykonanej analizy termicznej, obie próbki, mimo że powstały w jednym zakładzie energetycznym, znacznie różnią się właściwościami. W związku z tym, dla każdego z badanych materiałów należy dobrać indywidualny sposób utylizacji. Celowe zatem jest badanie popiołów lotnych, a także innych odpadów mineralnych z zastosowaniem różnorodnych metod analizy termicznej.

#### Podsumowanie

W analizie termicznej stosowane są różnorodne metody pomiarowe, które pozwalają na dokładne określenie wybranych fizycznych, chemicznych i mineralogicznych właściwości badanych mate-

riałów. W związku z tym, analizy tego typu są stosowane w wielu dziedzinach nauki i przemysłu. Wykorzystuje się je m.in. w górnictwie, ceramice, budownictwie, metalurgii, produkcji tworzyw sztucznych, czy farmacji.

Celowe wydaje się również zwrócenie uwagi na możliwość wykorzystania termicznych technik pomiarowych w gospodarce odpadami. Dotychczas metody te były przede wszystkim używane do badania kaloryczności biomasy [5, 6], czy też możliwości termicznego wykorzystania odpadowych tworzyw sztucznych [4]. W niniejszej pracy ukazano alternatywny kierunek wykorzystania analizy termicznej w gospodarowaniu odpadami, a mianowicie ich zastosowanie do badania składu chemicznego i przemian fazowych zachodzących pod wpływem temperatury w odpadach mineralnych.

Zastosowana w badaniach kompleksowa analiza termiczna (DTA i TG) pozwoliła na scharakteryzowanie właściwości dwóch odmiennych popiołów lotnych – popiołu konwencjonalnego (P1) i popiołu fluidalnego (P2). Na podstawie uzyskanych wyników (krzywe DTA i TG) określono zawartość części palnych pozostałych w popiołach lotnych P1 i P2, zawartość związków wapni (P2), a także zachowanie badanych odpadów w czasie ogrzewania (P1 i P2). Pozwoliło to na wyciągnięcie wstępnych wniosków na temat możliwości i kierunków utylizacji tak różnorodnych popiołów lotnych.

Jak udowodniły przeprowadzone badania, a także przykłady literaturowe [1,3,7,10,11], różnorodne metody analizy termicznej mogą być z powodzeniem stosowane w badaniach odpadów mineralnych. Dodatkowo metody te mogą stanowić uzupełnienie i potwierdzenie dla analiz wykonywanych innymi metodami.

#### Literatura

- [1] Ashraf M., Khan A.N., Ali Q., Mirza J., Goyal A., Anwar A.M.: *Physico-chemical, morphological and thermal analysis for the combined pozzolanic activities of minerals additives*, Construction and Building Materials, 23, 2207 – 2213, 2009.
- [2] Galos K., Uliasz-Bocheńczyk A.: *Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce*, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 21(1), 23 – 42, 2005.
- [3] Kapuściński T., Strzałkowska E.: *Wykorzystanie analizy termicznej do badań składu fazowego odpadów paleniskowych*, Górnictwo i Geologia, 1(2), 43 – 54, 2006.
- [4] Kuźnia M., Magdziarz A.: *Thermal degradation of waste polyolefines and their application in blast-furnace process*, Metallurgy and Foundry Engineering, 32(2), 117 – 123, 2006.
- [5] Meszaros E., Jakab E., Varhegyi G., Marosvolgyi B.: *Thermal Behavior of Biomass Plant Materials*, Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 9(1), 33 – 41, 2002.
- [6] Nadziakiewicz J., Janusz M.: *Analiza procesu spalania osadów ściekowych*, Wodociągi – Kanalizacja, 5, 72 – 75, 2009.
- [7] Nowak A.K.: *Ekologiczno-techniczne aspekty procesów pozyskiwania koncentratów*

*cynku i ołowiu*, Praca doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków, 2008.

- [8] Rymon-Lipiński T., Zborowski J.: *Fizykochemiczne metody badań w ceramice*, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków, 1978.
- [9] Stoch L.: *Przegląd metod analizy termicznej*, Materiały Konferencyjne II Szkoły Analizy Termicznej SAT'98, Zakopane, 31 – 50, 1998.
- [10] Szponder D. K., Trybałski, K.: *Określanie właściwości popiołów lotnych przy użyciu różnych metod i urzędzeń badawczych*, Górnictwo i Geoinżynieria, 33(4), 287 – 298, 2009.
- [11] Ważewska-Riesenkampf W., Guśpiel J., Bełtowska E., Ozga, P.: *Charakterystyka i możliwości utylizacji pyłów ołowionośnych*, Rudy i Metale Nieżelazne, 44(3), 117 - 120, 1999.
- [12] Wesołowski M.: *Współczesne metody analizy termicznej: podstawowe pojęcia i definicje*, Laboratorium, 3, s. 40 - 44, 2007.

*Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2010 – 2013 jako projekt badawczy.*

\* AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Katedra Inżynierii Środowiska i Przeróbki Surowców, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: dominika.szponder@gmail.com  
\*\* AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Katedra Inżynierii Środowiska i Przeróbki Surowców, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: trybal@agh.edu.pl