



Otrzymano: 12 lutego 2016
Zaakceptowano: 14 lipca 2016
Udostępniono online: 21 lipca 2016

Flotoekstrakcyjne wydzielenie Zn(II) i Mn(II) z roztworów po kwaśnym ługowaniu odpadowych chemicznych źródeł energii

Solvent sublation of zinc(II) and manganese(II) from solution after acid leaching of chemical power sources

Weronika WIERZBICKA,¹ Katarzyna RUDOWICZ,¹ Katarzyna SOBIANOWSKA,²
Agnieszka SOBIANOWSKA-TUREK^{1,*}

¹ Zakład Technologii Odpadów i Remediacji Gruntów, Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, Polska;

² Zakład Chemicznej Analitycznej i Metalurgii Chemicznej, Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, Polska

Streszczenie: Produkty procesów kwaśnego ługowania odpadów chemicznych źródeł energii Zn-C i/lub Zn-Mn są potencjalnym źródłem cennych metali. Stosowane do tej pory rozwiązania pozwalają na stosunkowo łatwe przeprowadzenie wybranych pierwiastków do roztworów. Jednak w celu wytworzenia produktów, których postać byłaby korzystna zarówno z punktu widzenia technologicznego, jak i handlowego, konieczne jest opracowanie kolejnych jednostkowych procesów technologicznych. W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki flotoekstrakcyjnego wydzielania jonów cynku(II) i manganu(II) za pomocą związków makrocyclicznych z rozcieńczonych roztworów po kwaśnym ługowaniu odpadów bateryjnych.

Słowa kluczowe: recykling baterii, cynk, mangan, flotoekstrakcja

Abstract: Products of acid leaching of spent Zn-C and/or Zn-Mn batteries are possible source of valuable metals. Although there are some methods which are leading to successful transfer of chosen metals to a solution in these paper a novel approach to selective metal separation is presented. To achieve a product that will be both technically easy to achieve and commercially suitable solvent sublation process was used. Extraction ability of macrocyclic compounds in selective solvent sublation of zinc and manganese from diluted solutions was examined.

Keywords: waste batteries recycling, zinc, manganese, solvent sublation

1. Wstęp

Wśród podstawowych wyzwań współczesnego świata znajduje się gospodarowanie odpadami, powstałymi w wyniku intensywnej działalności przemysłowej i bytowej człowieka. Wraz ze wzrostem poziomu życia, narastającym problemem staje się zapobieganie ich powstawaniu, odzyskiwanie surowców oraz bezpieczne dla środowiska ich unieszkodliwienie. W obszarze gospodarowania odpadami szczególne znaczenie mają odpady zawierające substancje niebezpieczne, negatywnie oddziałujące na człowieka i środowisko. Przykładem mogą być zużyte chemiczne źródła energii, które ze względu na swoje właściwości, wymagają specjalnego traktowania. Ograniczenie negatywnego wpływu zużytych baterii na środowisko poprzez redukcję zawartych w nich substancji niebezpiecznych oraz właściwe zbieranie i recykling powstających z nich odpadów, wynika z przepisów prawa obowiązujących wszystkie kraje członkowskie Unii Europejskiej. Dyrektywa 2006/66/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 6 września 2006 r. w sprawie baterii i akumulatorów oraz zużytych baterii i akumulatorów w art. 13 zawiera wskazanie, aby

Państwa Członkowskie zachęcały do opracowywania nowych technologii recyklingu i przetwarzania chemicznych źródeł energii oraz wspierały badania nad przyjaznymi dla środowiska naturalnego i opłacalnymi metodami recyklingu wszystkich rodzajów baterii i akumulatorów [1].

Metody flotacyjne stanowią ważną grupę fizykochemicznych metod wydzielenia i rozdzielania cennych jonów metali z odpadowych roztworów wodnych. Proces flotoekstrakcji umożliwia nie tylko zateżnienie cennych składników chemicznych do małej objętości fazy odbierającej (osiągane zateżnienie 1:100), wykorzystując przy tym własności powierzchni międzyfazowej, ale także możliwość wydzielenia jonów o bardzo niskich stężeniach [2]. Metoda ta jest modyfikacją procesu flotacji jonowej i polega na koncentrowaniu oraz rozdzielaniu jonów z roztworów wodnych, gdzie generowane pęcherzyki gazu w fazie wodnej umożliwiają wyniesienie kompleksów jon-kolektor do lżejszej i niemieszającej się z wodą warstwy rozpuszczalnika organicznego, gdzie następuje rozdzielenie połączenia jon-kolektor [3–5]. Efektywność tej metody, a zarazem prostota aparatury, wzbudza ciągle zainteresowanie wśród naukowców, jak i technologów, o czym świadczy szereg prac badawczych opublikowanych w ostatnich latach [6–22].

W pracy przedstawiono metodę flotoekstrakcyjnego odzysku cynku i manganu z roztworów otrzymanych w wyniku kwaśnego ługowania odpadów chemicznych źródeł energii.

* Autor korespondencyjny.
Adres e-mail: agnieszka.sobianowska-turek@pwr.wroc.pl
(A. Sobianowska-Turek).

2. Część eksperymentalna

2.1. Metodyka pomiarów flotoekstrakcji

Proces flotoekstrakcji jonów cynku(II) i manganu(II) z modelowych roztworów wodnych, jak i rozcieńczonych roztworów wodnych po kwaśnym ługowaniu odpadów bateryjnych prowadzony był w szklanej kolumnie flotacyjnej o długości 45.7 cm i średnicy 2.4 cm, wyposażonej w generator pęcherzyków gazu o średnicy otworów 20–30 μm. Argon jako gaz inertny wprowadzany był do układu poprzez płuczkę wodną i przepływomierz z szybkością 12 cm³/min.

Objętość początkowa badanego roztworu modelowego i rzeczywistego wynosiła 100 cm³. pH badanych roztworów wodnych ustalano za pomocą roztworu kwasu siarkowego(VI) lub wodorotlenku amonu. Fazę odbierającą stanowił alkohol izoamyłowy, natomiast jako kolektorów użyto jonizowalnych eterów lariatowych, które były wprowadzane do kolumny flotacyjnej w postaci etanolowych roztworów o początkowym stężeniu 5.0·10⁻⁵ mol/dm³. Objętość etanolu w kolumnie flotacyjnej stanowiła zawsze 1% objętości roztworu wodnego. Każdy proces flotoekstrakcji prowadzono czasie 20 minut w temperaturze 20°C ±2°C.

Efektywność procesu przedstawiono stopniem wydzielenia jonów obliczonego według następującego wzoru:

$$W = \left(\frac{c_0 - c}{c_0} \right) \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie W – stopień wydzielenia jonów, %; c_0 – stężenie jonów w roztworze przed flotoekstrakcją, mg/dm³; c – stężenie jonów w roztworze po flotoekstrakcji, mg/dm³.

Obliczono również współczynnik selektywności (S):

$$S_{Zn/Mn} = \frac{W_{Zn}}{W_{Mn}} \quad (2)$$

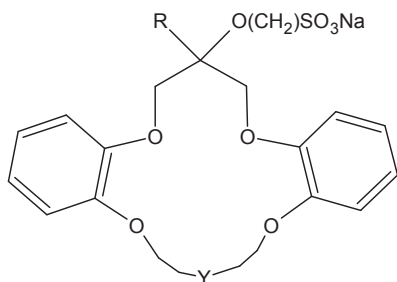
gdzie W_{Zn} , W_{Mn} – stopień wydzielenia jonów cynku i manganu.

2.2. Związki makrocycliczne

W badaniach zastosowano sulfonowe pochodne jonizowalnych eterów lariatowych różniące się między sobą wielkością wnęki koronowej (DB19C6, DB22C7) oraz długością łańcucha węglowego (C₄H₉, C₇H₁₅). Ogólną strukturę związków makrocyclicznych wykorzystanych podczas badań przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Badane jonizowane etery lariatowe.

Nr związku	-Y	-R
1	DB22C7	-C ₄ H ₉
2	DB22C7	-C ₇ H ₁₅
3	DB19C6	-C ₇ H ₁₅



2.3. Badane roztwory

Badaniom wstępnym został poddany modelowy roztwór wodny zawierający 0.428 mg/l jonów Zn(II) oraz 0.200 mg/l jonów Mn(II), poprzez rozpuszczenie odpowiedniej naważki ZnSO₄·7H₂O i MnSO₄·5H₂O o czystości analitycznej (Alchem) w wodzie demineralizowanej. Stosunek wagowy Zn:Mn wynoszący 2.14:1.00 odpowiadał proporcji tych metali w roztworze rzeczywistym. Procedury przygotowania roztworu rzeczywistego zawierającego 55.0 g/dm³ jonów Zn(II) i 25.7 g/dm³ jonów Mn(II) szczegółowo opisano w pracy [23].

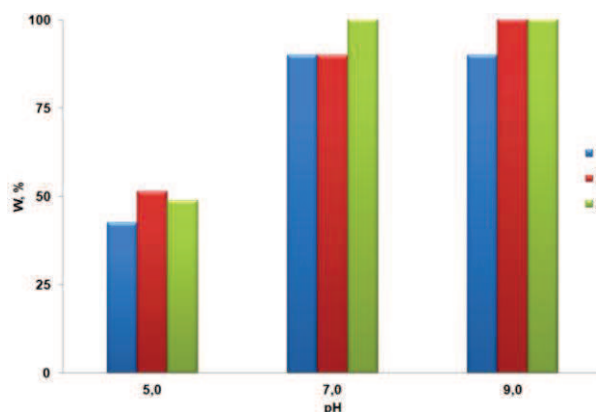
Efektywność wydzielenia i/lub rozdzielenia jonów cynku(II) i manganu(II) z rozcieńczonych roztworów wodnych badano w odniesieniu do głównych czynników wpływających na proces flotoekstrakcji, tj. odczynu flotowanego roztworu oraz rodzaju zastosowanego związku makrocyclicznego.

3. Wyniki i dyskusja

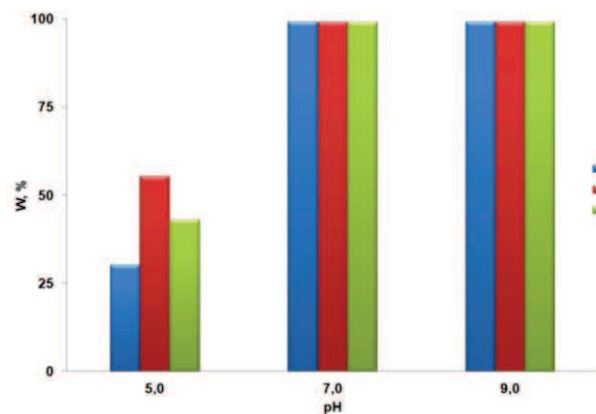
3.1. Flotoekstrakcja z roztworów modelowych

Otrzymane wyniki badań zestawiono na Rysunkach 1 i 2. Po analizie uzyskanych wyników oceniono wpływ pH roztworu, wielkości wnęki koronowej oraz długości łańcucha alkilowego makrocyclu na stopień wydzielenia badanych jonów metali.

Stwierdzono, że odczyn roztworu wodnego poddawanego procesowi flotoekstrakcji ma istotny wpływ na stopień wydzie-



Rysunek 1. Wpływ pH fazy wodnej na stopień wydzielenia jonów Zn(II) z modelowych roztworów wodnych.



Rysunek 2. Wpływ pH fazy wodnej na stopień wydzielenia jonów Mn(II) z modelowych roztworów wodnych.

Tabela 2. Współczynniki selektywności Zn(II)/Mn(II) z modelowych roztworów wodnych.

Kolektor	pH	$S_{Zn/Mn}$
1	5.0	1.41
	7.0	0.908
	9.0	1.00
2	5.0	0.928
	7.0	1.00
	9.0	1.01
3	5.0	1.14
	7.0	1.01
	9.0	1.01

lenia badanych jonów metali. W obecności kolektorów **1**, **2** i **3** możliwe było flotoekstrakcyjne wydzielenie od 30.10 do 55.30% jonów Zn(II) i Mn(II) obecnych w roztworze wodnym o pH = 5.0, a wydajność tego procesu malała w szeregu $2 > 3 > 1$. Najwyższe stopnie wydzielenia jonów Zn(II) i Mn(II) z roztworów wodnych o pH 5.0 wynoszą 55.30% dla manganu i 51.31% dla cynku. Podwyższenie pH flotowanego roztworu do 7.0 lub 9.0 spowodowało odpowiednio ponad 90.00% lub całkowite wydzielenie badanych jonów (w zależności od zastosowanego kolektora). Ponadto zauważono, że najlepsze wyniki uzyskano dla badań przy pH równym 7.0 i 9.0, zwłaszcza dla eksperymentów wykonanych z użyciem związku makrocyclicznego nr **3** – stopień wydzielenia jonów Mn(II) i Zn(II) był bliski lub równy 100%. Dobre efekty, przy pH równym 7.0 oraz 9.0, zauważono także dla dwóch pozostałych kolektorów nr **1** i **2**, gdzie stopnie wydzielenia badanych jonów metali mieściły się w przedziale od 90.00% do 100.0%. Zaobserwowano również, że stopień wydzielenia jonów Mn(II) i Zn(II) z roztworów wodnych o pH = 5.0 przy zastosowaniu związku nr **2** był zdecydowanie mniejszy w porównaniu z pozostałymi kolektorami i wynosił odpowiednio 55.30% oraz 51.31%. Stwierdzono, że dzięki zastosowaniu kolektorów nr **1**, **2** lub **3** dla prób dla roztworów o pH równym 7.0 i 9.0 stopień wydzielenia jonów Mn(II) i Zn(II) jest wyższy niż dla próby badanej bez dodatku kolektora.

Otrzymane wartości współczynników selektywności (Tabela 2) wskazują na brak możliwości selektywnego wydzielenia jonów Zn(II) i Mn(II) metodą flotoekstrakcji z rozcieńczonych modelowych roztworów wodnych przy zastosowaniu badanych kolektorów.

Z przeprowadzonych analiz wynika, że rozmiar średnicy wnęki koronowej ma wpływ na stopień wydzielenia badanych jonów metali. Stwierdzono, że dla eteru nr **3** o mniejszej średnicy wnęki koronowej (DB19C6) przy pH równym 7.0 i 9.0 stopień wydzielenia jest wyższy, zarówno dla jonów Mn(II), jak i Zn(II), niż w przypadku związku nr **2** o większej średnicy (DB22C7). Jednak zauważono, że jest możliwe całkowite wydzielenie badanych kationów metali zarówno w obecności eteru nr **2**, jak i **3**.

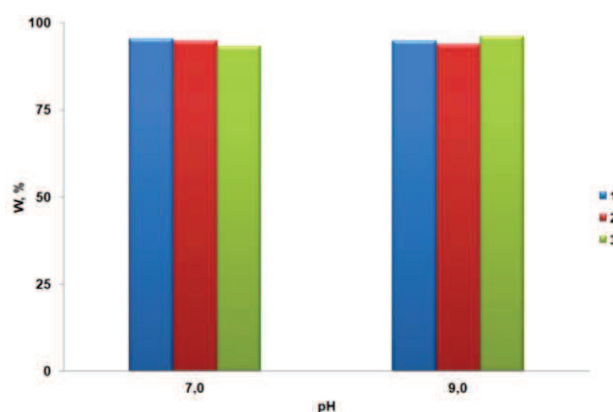
Na podstawie otrzymanych wyników zauważono, że długość łańcucha alkilowego cząsteczki eteru lariatowego wpływa na efektywność procesu flotoekstrakcji jedynie jonów Mn(II). Stwierdzono, że stopień wydzielenia badanych jonów z roztworów o pH 7.0 przy użyciu eterów nr **1** i **2** jest porównywalny i wynosi ponad 90%. W przypadku jonów Mn(II) za-

obserwowano nieznacznie wyższy stopień wydzielenia tych jonów (99%) w przypadku prowadzenia procesu z użyciem związku nr **1** zawierającego grupę butylową $-C_4H_9$ niż w obecności związku nr **2** z grupą heptylową $-C_7H_{15}$. Wyższy stopień wydzielenia jonów Zn(II) i Mn(II) z rozcieńczonych roztworów modelowych o pH równym 9.0 otrzymano dla sulfonowej pochodnej eteru lariatowego z heptanową grupą lipofilową (kolektor **2**) w porównaniu z kolektorem **1** z butylową grupą węglowodorową ($-C_4H_9$). Ponadto, zastosowanie kolektora nr **2** podczas prowadzenia procesu flotoekstrakcji umożliwia ilościowe wydzielenie jonów Zn(II).

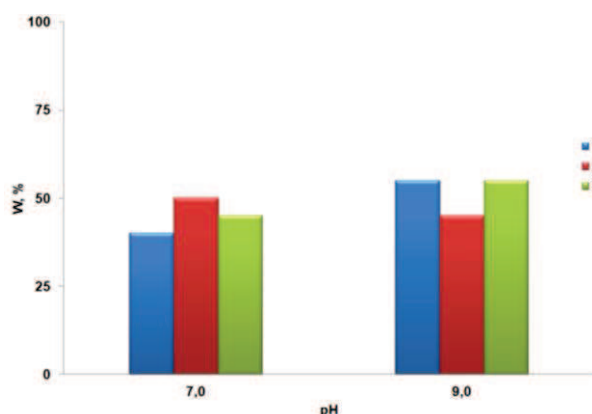
3.2. Flotoekstrakcja z roztworów rzeczywistych

Wyniki badań flotoekstrakcyjnego wydzielenia jonów Zn(II) i Mn(II) z roztworu modelowego pozwoliły na dobór optymalnych warunków procesu odzysku tych jonów z roztworu rzeczywistego. W tym etapie badań wykorzystano kolektory **1**, **2** i **3** oraz roztwór rzeczywisty o pH = 7.0 i 9.0. Określono wpływ czynników determinujących proces flotoekstrakcji, tj.: pH roztworu wodnego, wielkość wnęki koronowej oraz długość łańcucha węglowodorowego stosowanego związku makrocyclicznego.

Na Rysunkach 3 i 4 przedstawiono wpływ pH na proces flotoekstrakcji jonów Zn(II) oraz Mn(II) z rzeczywistych roztworów wodnych.



Rysunek 3. Wpływ pH fazy wodnej na stopień wydzielenia jonów Zn(II) z rzeczywistych roztworów wodnych.



Rysunek 4. Wpływ pH fazy wodnej na stopień wydzielenia flotoekstrakcji jonów Mn(II) z rzeczywistych roztworów wodnych.

Tabela 3. Selektywność procesu flotoekstrakcji Zn(II) i Mn(II) z rzeczywistych roztworów wodnych.

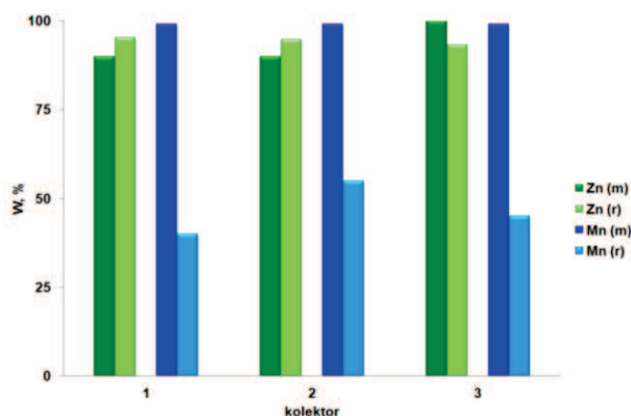
Nr związku	pH	$S_{Zn/Mn}$
1	7.0	2.38
	9.0	1.72
2	7.0	1.90
	9.0	2.09
3	7.0	2.08
	9.0	1.74

Zastosowany proces flotoekstrakcji pozwolił na niemal ilościowe (93–96%) wydzielenie jonów Zn(II) z rzeczywistych roztworów wodnych o pH 7.0 lub 9.0. Najwyższy stopień wydzielenia jonów Mn(II) (55%) z roztworu rzeczywistego o pH 9.0 uzyskano przy zastosowaniu kolektorów nr 1 i 3 oraz z roztworu o pH 7.0 przy zastosowaniu kolektora nr 2.

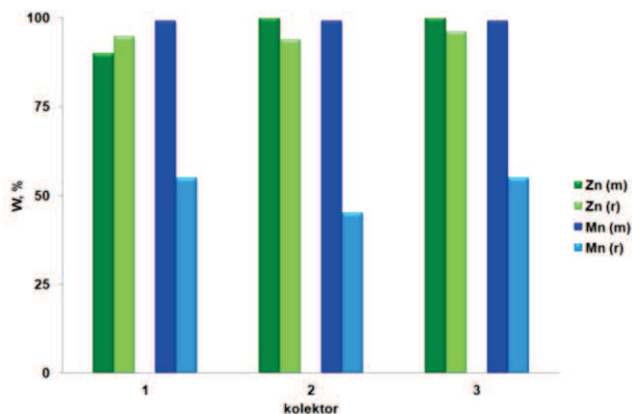
Z analizy danych eksperymentalnych wynika, że wielkość wnęki koronowej nie ma wpływu na stopień wydzielenia jonów Zn(II) i Mn(II) z rzeczywistych roztworów wodnych. Zaobserwowano jedynie 5% wzrost wydajności flotoekstrakcji jonów Mn(II) oraz 1.5% wzrost wydajności jonów Zn(II) przy użyciu kolektora 3 w stosunku do kolektora 2. Z kolei wzrost wartości pH flotowanego roztworu z 7.0 do 9.0 spowodował spadek wydajności badanych jonów odpowiednio o 5.00% w przypadku jonów Mn(II) i 2.21% w przypadku jonów Zn(II).

Podobnie jak w przypadku flotoekstrakcji badanych jonów z roztworów modelowych, nie wykazano istotnego wpływu długości łańcucha węglowodorowego na efektywność wydzielenia jonów Zn(II). W przypadku jonów Mn(II) kolektor nr 2 z łańcuchem heptylowym wykazywał w roztworze o pH 7.0 lepsze powinowactwo do jonów Mn(II) niż kolektor nr 1 zawierający grupę butylołą oraz kolektor nr 3 z grupą heptylołą. Z kolei dla roztworów o pH 9.0 zaobserwowano tendencję odwrotną – lepsze powinowactwo do jonów Mn(II) wykazywały kolektory nr 1 i 3.

Współczynnik selektywności jonów Zn(II) do Mn(II) uzyskany w procesie flotoekstrakcyjnego wydzielenia tych jonów z roztworu wodnego o pH 7.0 i 9.0 w obecności badanych eterów zestawiono w Tabeli 3. Najwyższą wartość $S_{Zn/Mn}$ równą 2.38 odnotowano w procesie flotoekstrakcji z roztworu rzeczywistego o pH 7.0 dla kolektora nr 1, natomiast w przypad-



Rysunek 5. Efektywność wydzielenia jonów Zn(II) i Mn(II) z roztworów modelowych (m) i rzeczywistych (r) o pH 7.0 za pomocą kolektorów 1, 2 i 3.



Rysunek 6. Efektywność wydzielenia jonów Zn(II) i Mn(II) z roztworów modelowych (m) i rzeczywistych (r) o pH 9.0 za pomocą kolektorów 1, 2 i 3.

ku zastosowania roztworu rzeczywistego o pH 9.0 najbardziej selektywnym kolektorem był eter nr 2.

Na Rysunkach 5 i 6 porównano efektywność flotoekstrakcyjnego wydzielenia jonów Zn i Mn z modelowych i rzeczywistych roztworów wodnych.

Efektywność wydzielenia jonów Zn(II) zarówno z roztworów modelowych jak i rzeczywistych o pH 7.0 i 9.0 jest porównywalna i mieści się w zakresie od 90 do 100.00%. W przypadku jonów Mn(II) zaobserwowano zdecydowanie niższe wartości stopnia ich wydzielenia z roztworów rzeczywistych w porównaniu z roztworami modelowymi. Przyczyną niemal 45% spadku wydajności zastosowanego procesu flotoekstrakcji może być obecność w roztworze rzeczywistym jonów innych metali, konkurujących z jonami Mn(II) podczas reakcji kompleksowania z makrocyclicznymi kolektorami.

4. Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że zarówno dla modelowych, jak i rzeczywistych roztworów wodnych, otrzymanych w wyniku kwaśnego ługowania odpadów chemicznych źródeł energii, możliwy jest efektywny flotoekstrakcyjny odzysk jonów Zn(II) i Mn(II) w obecności jonizowalnych eterów lariatowych. Najwyższy stopień wydzielenia jonów cynku(II) – 100.0% i manganu – 99% z modelowych roztworów wodnych uzyskano, stosując sulfonową pochodną eteru lariatowego o koronie DB19C6 z heptanową grupą lipofilową (3). Pochodna ta pozwala również na wydajne i selektywne wydzielenie jonów Zn(II) (96%) z roztworów rzeczywistych przy zdecydowanie niższym, w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla roztworów modelowych, stopniu wydzielenia jonów Mn(II) (55%). Jednakże, pomimo wysokiej efektywności wydzielenia jonów Zn(II) i Mn(II) przy użyciu zastosowanych kolektorów, nie jest możliwe całkowite rozdzielanie tych jonów.

Literatura

- [1] Dyrektywa 2006/66/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 6 września 2006 r. w sprawie baterii i akumulatorów oraz zużytych baterii i akumulatorów.
- [2] F. Sebba, *Nature*, **1959**, *184*, 1062–1063. doi: 10.1038/1841062A0.
- [3] Y. Lu, X. Zhu, *Sep. Purif. Methods*, **2001**, *30*, 157–189. doi: 10.1081/SPM-100108158.

- [4] P. Bi, H. Dong, J. Dong, *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217, 2716–2725. doi: 10.1016/J.CHROMA.2009.11.020.
- [5] K. Sobianowska, W. Walkowiak, C. Kozłowski, *Ars Separatoria Acta*, **2009**, 7, 23–38.
- [6] Y.S. Kim, Y.S. Choi, W. Lee, Y.I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2001**, 22, 821–826.
- [7] Y.S. Kim, J.H. Shin, W. Lee, Y.I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2001**, 22, 19–24.
- [8] Y.S. Kim, J.H. Shin, Y.S. Choi, W. Lee, Y.I. Lee, *Microchem. J.*, **2001**, 68, 99–107. doi: 10.1016/S0026-265X(00)00135-1.
- [9] Y.S. Kim, G. In, M.H. Kim, Y.S. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2006**, 27, 1757–1762. doi: 10.5012/BKCS.2006.27.1.1757.
- [10] Y.S. Kim, J.H. Shin, Y.S. Choi, W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2003**, 24, 1775–1780. doi: 10.5012/BKCS.2003.24.1.1775.
- [11] M.A. Akl, Y. Mori, K. Sawada, *Anal. Sci.*, **2006**, 22, 1169–1174. doi: 10.2116/ANALSCI.22.1169.
- [12] Q. Cheng, H. Dong, *Microchim. Acta*, **2005**, 150, 59–65. doi: 10.1007/S00604-005-0333-8.
- [13] Y.S. Kim, Y.J. Jung, H.S. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1998**, 19, 50–56.
- [14] J. Cervera, R. Cela, J.A. Perez-Bustamante, *Analyst*, **1982**, 107, 1425–1430. doi: 10.1039/AN9820701425.
- [15] W. Charewicz, T. Gendolla, D. Podgórska, *Scientific Papers of the Institute of Inorganic Chemistry and Metallurgy of Rare Elements, Technical University of Wrocław*, **1973**, 27, 273–284.
- [16] W. Walkowiak, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1980**, 30, 611–619. doi: 10.1002/JCTB.503300180.
- [17] E.W. Berg, D.M. Downey, *Anal. Chim. Acta*, **1980**, 121, 239–247. doi: 10.1016/S0003-2670(01)84419-6.
- [18] C. Ma, H. Zhu, L. Wang, D. Jiang, Q. Wang, Y. Yan, *Asian J. Chem.*, **2011**, 23, 3803–3806.
- [19] C. Ma, H. Zhu, D. Jiang, L. Wang, Q.W. Wang, L. Wang, Y.S. Yan, *Metall. Anal.*, **2011**, 31, 74–77.
- [20] C.H. Ma, H. Zhu, L. Wang, D.Y. Jiang, Y.S. Yan, *Metall. Anal.*, **2010**, 30, 69–72.
- [21] Y.M. Hou, X.J. Zhao, Y.S. Yan, *5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (ICBBE)*, 2011, 5780728. doi: 10.1109/ICBBE.2011.5780728.
- [22] L. Wang, Y.S. Yan, H.M. Li, H.W. Sun, *Spectrosc. Spectr. Anal.*, **2010**, 30 391–394. doi: 10.3964/J.ISSN.1000-0593(2010)02-0391-04.
- [23] A. Sobianowska-Turek, M. Ulewicz, K. Sobianowska, **Odzysk Zn i Mn z roztworów po kwaśnym ługowaniu odpadów bateryjnych metodą flotacji jonowej [w:] Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami**, P. Manczarski (red.), Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Oddział Wielkopolski, **2015**, 691–702.