INSTYTUT CHEMICZNEJ PRZERÓBKI WĘGLA

ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze
tel.: 032-271-00-41 | fax.: 032-271-08-09
e-mail: office@ichpw.zabrze.pl | internet: www.ichpw.zabrze.pl

SPRAWOZDANIE

z wykonania pracy pt.:

Ocena stabilności parametrów jakościowych paliwa z odpadów o podwyższonej zawartości frakcji biodegradowalnej wytwarzanego w Zakładzie Mechaniczno-Cieplnego Przetwarzania Odpadów w Różankach

.....
D/DBR

Zabrze, listopad 2015 r.

……
nr ewidencyjny IChPW

Zleceniodawca: Bioelektra Group S.A., 00-498 Warszawa, ul. Książęca 15

.

Komórka organizacyjna: Centrum Badań Technologicznych

Kierownik komórki organizacyjnej: dr inż. Sławomir Stelmach

Tytuł pracy: Ocena stabilności parametrów jakościowych paliwa z odpadów o podwyższonej zawartości frakcji biodegradowalnej wytwarzanego w Zakładzie Mechaniczno-Cieplnego Przetwarzania Odpadów w Różankach

Termin rozpoczęcia pracy: 05.05.2015 r.

Termin zakończenia pracy: 06.11.2015 r.

Autorzy pracy:
1. dr inż. Ryszard Wasielewski
(*imię i nazwisko, podpis)*
2. dr inż. Agnieszka Plis
(*imię i nazwisko, podpis)*
3. mgr inż. Olaf Piotrowski
(*imię i nazwisko, podpis)*
4. mgr inż. Mariusz Mastalerz
(*imię i nazwisko, podpis)*
5. dr Łukasz Smędowski
(*imię i nazwisko, podpis)*
6. dr inż. Anna Kwiecińska
(*imię i nazwisko, podpis)*

Praca wykonana w ramach projektu nr: 31.15.029

Nr umowy: 89/2015 CBT z dn. 13.05.2015 r

Tytuł projektu: Ocena stabilności parametrów jakościowych paliwa z odpadów o podwyższonej zawartości frakcji biodegradowalnej wytwarzanego w Zakładzie Mechaniczno-Cieplnego Przetwarzania Odpadów w Różankach

Termin rozpoczęcia projektu: 05.05.2015

Termin zakończenia projektu: 06.11.2015

Kierownik projektu: dr inż. Ryszard Wasielewski.

…….....
(*imię i nazwisko, podpis)*

Sprawdził: dr inż. Sławomir Stelmach

……..
(*imię i nazwisko, podpis)*

Ilość stron: 71
Ilość tablic: 18
Ilość rysunków: 96
Ilość załączników: 13

Rozdzielnik:

- Bioelektra Group S.A. 2 egz.
- CBT IChPW 1 egz.
- DPF IChPW 1 egz.

SPIS TREŚCI

1. PODSTAWA OPRACOWANIA 4

2. CEL I ZAKRES PRACY 4

3. WPROWADZENIE 5

4. OPRACOWANIE PLANU POBIERANIA PRÓBEK Z INSTALACJI PRODUKCYJNEJ W OPARCIU O NORMĘ PN-EN 15442:2011 6

5. PRZEPROWADZENIE SZKOLENIA PRACOWNIKÓW INSTALACJI PRODUKCYJNEJ W ZAKRESIE STOSOWANIA NORMY PN-EN 15442:2011 PRZY POBIERANIU PRÓBEK PALIWA Z ODPADÓW 6

6. BADANIA 12 PRÓBEK (TYGODNIOWYCH) PALIWA Z ODPADÓW 10

7. OPRACOWANIE WYNIKÓW BADAŃ 10

7.1 Analiza statystyczna wyników badań 10

7.2 Ocena wpływu zmian pogodowych na jakość paliwa 66

7.3 Ocena stabilności parametrów paliwowych w 3 miesięcznym cyklu produkcyjnym 69

8. PODSUMOWANIE 70

ZAŁĄCZNIKI 72

1. PODSTAWA OPRACOWANIA

Przedmiotem niniejszego opracowania jest ocena stabilności parametrów jakościowych paliwa z odpadów Organic^{Plus} o podwyższonej zawartości frakcji biodegradowalnej wytwarzanego w Zakładzie Mechaniczno-Cieplnego Przetwarzania Odpadów w Różankach, którego podmiotem zarządzającym jest Bioelektra Group S.A.

Opracowanie wykonano zgodnie z umową nr 89/2015/CBT z dnia 13.05.2015 r. zawartą pomiędzy Bioelektra Group S.A. w Warszawie a Instytutem Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu.

2. CEL I ZAKRES PRACY

Celem prac badawczych było określenie stabilności parametrów jakościowych paliwa w kilkumiesięcznym cyklu produkcyjnym, obejmującym sezonowe zmiany pogodowe.

Zakres prac obejmował wykonanie następujących zadań:

1. Opracowanie planu pobierania próbek z instalacji produkcyjnej w oparciu o normę PN-EN 15442: 2011.

2. Przeprowadzenie szkolenia (1 dniowego) pracowników instalacji produkcyjnej w zakresie stosowania normy PN-EN 15442: 2011 przy pobieraniu próbek paliwa z odpadów (z wydaniem świadectwa kwalifikacyjnego) oraz nadzór pracowników IChPW nad poborem pierwszej próbki dobowej.

3. Badania 12 próbek (jednotygodniowych) paliwa z odpadów obejmujące:
   a) analizę techniczną:
      - gęstość nasypowa,
      - zawartość wilgoci,
      - zawartość popiołu,
      - zawartość części lotnych,
      - ciepło spalania i wartość opałowa,
   b) analizę elementarną:
      - C, H, N, S, Cl, F

– oznaczenie zaw. metali ciężkich: Sb, As, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Pb, Mn, Ni, V,

c) oznaczenie zawartości frakcji biodegradowalnej w próbce,

d) skład chemiczny popiołu,

e) oznaczenie charakterystycznych temperatur topliwości popiołu.

4. Opracowanie wyników badań:
   - Analiza statystyczna wyników badań pod kątem stabilności parametrów jakościowych paliwa z odpadów o podwyższonej zawartości frakcji biodegradowalnej (dla 23 parametrów jakościowych i składu chemicznego popiołu),

   - Ocena wpływu zmian pogodowych (w okresach: lato, jesień) na jakość paliwa o podwyższonej zawartości frakcji biodegradowalnej,

   - Ocena stabilności parametrów paliwowych paliwa z odpadów o podwyższonej zawartości frakcji biodegradowalnej w 3 miesięcznym cyklu produkcyjnym.

3. WPROWADZENIE

Bioelektra Group S.A eksploatuje instalację mechaniczno-cieplnego przetwarzania odpadów (MCP) na terenie zakładu w miejscowości Różanki, w gminie Susz. W instalacji tej, przy wykorzystaniu technologii RotoSTERIL, oprócz innych frakcji wytwarzane jest paliwo z odpadów – odpad o kodzie 19 12 12, oznaczone nazwą handlową Organic^{Plus}.

Materiał Organic^{Plus} stanowi mieszaninę substancji głównie związków węglowodorowych, polimerów, elastomerów, związków celulozowych, zredukowanych (pozbawionych wody) związków humusowych oraz innych mających postać stałą.

W technologii RotoSTERIL, po wstępnym przygotowaniu (rozdrobnieniu)odpady ładowane są do komory autoklawu RotoSTERIL BEG7000. Po szczelnym zamknięciu, do komory wstrzykiwana jest para wodna pod ciśnieniem do 5 bar, temperaturę procesu utrzymuje się na poziomie 120 ^{o}C – 150 ^{o}C. Ponadto w trakcie obróbki cieplnej odpady są nieustannie mieszane. Proces sterylizacji trwa około 3 godziny, po czym ciśnienie jest obniżane do wyrównania z ciśnieniem

atmosferycznym, a odpady są usuwane z komory. Następnie zostają one wyładowane w strefie tzw. bufora międzyprocesowego – jest to powierzchnia hali na której następuje wyładunek ze zbiorników oraz stabilizacja temperaturowa surowca, która trwa do 24 godzin. Rozprężenie ciśnienia pod koniec procesu autoklawowania powoduje odparowanie części wilgoci z odpadów, przez co dodatkowe suszenie przed obróbką mechaniczną nie jest potrzebne. Sucha i stabilna frakcja organiczna biodegradowalna, złożona z rozwłóknionej materii organicznej, znacznie łatwiej oddziela się od substancji nieorganicznych oraz nie biodegradowalnych. Wysterylizowane i ustabilizowane temperaturowo odpady gotowe są do dalszej obróbki mechanicznej. Surowce wtórne po procesie sterylizacji są sterylne i stanowią odizolowane frakcje metali żelaznych, metali nieżelaznych, stłuczki szklanej oraz tworzyw sztucznych: PET, PP i PE+PS. Oprócz surowców wtórnych kierowanych bezpośrednio do recyklingu, od frakcji organicznej odseparowane zostają także tekstylia i tworzywa przeznaczone do produkcji paliwa alternatywnego. Roczna moc przerobowa instalacji wynosi ok. 40 000 Mg.

4. OPRACOWANIE PLANU POBIERANIA PRÓBEK Z INSTALACJI PRODUKCYJNEJ W OPARCIU O NORMĘ PN-EN 15442:2011.

W oparciu o informacje zebrane podczas pobytu pracowników IChPW na instalacji produkcyjnej w Różankach oraz normy:

- *PN-EN 15442:2011 Stałe paliwa wtórne -- Metody pobierania próbek;*
- *PN-EN 15443:2011 Stałe paliwa wtórne -- Metody przygotowywania próbki laboratoryjnej;*

opracowano plan pobierania próbek materiału Organic^{Plus} przeznaczonych do badań laboratoryjnych wykonywanych w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu. Plan ten zamieszczono jako załącznik nr 1 do niniejszego sprawozdania.

5. PRZEPROWADZENIE SZKOLENIA PRACOWNIKÓW INSTALACJI PRODUKCYJNEJ W ZAKRESIE STOSOWANIA NORMY PN-EN 15442:2011 PRZY POBIERANIU PRÓBEK PALIWA Z ODPADÓW

W dniach 25 – 26 czerwca 2015 r. przeprowadzono szkolenie pracowników Bioelektra Group S.A. w zakładzie produkcyjnym w Różankach. Szkolenie

przeprowadzili specjaliści z Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla: mgr inż. Olaf Piotrowski i mgr inż. Mariusz Mastalerz. Tematem szkolenia było pobieranie próbek paliwa z odpadów o podwyższonej zawartości frakcji biodegradowalnej. Termin szkolenia uzgodniono z kierownictwem zakładu, tak aby w szkoleniu mogła uczestniczyć każda z 4 brygad pracujących w zakładzie w Różankach. Tabela nr 1 przedstawia harmonogram pracy poszczególnych brygad.

Tabela 1. Harmonogram pracy brygadowej w zakładzie w Różankach.

Dzień m-ca	**Dzień tygodnia**	**Brygada**			
		A	B	C	D
22.06	poniedziałek	3	2	1	W
23.06	wtorek	3	2	1	W
24.06	środa	W	3	2	1
25.06	czwartek	W	3	2	1
26.06	piątek	1	W	3	2
27.06	sobota	1	W	3	2
28.06	niedziela	1	W	3	2

W czwartek 25 czerwca przeszkolono pracowników brygad B, C, D następnego dnia została przeszkolono pracowników brygady A.

Szkolenie pracowników podzielono na dwie części:

Część I - szkolenie teoretyczne, podczas którego szczegółowo omówiono zasady postępowania przy pobieraniu próbek pierwotnych paliw z odpadów.

Część II obejmowała szkolenie praktyczne, podczas którego „krok po kroku" pokazano jak prawidłowo pobierać próbki pierwotne, a następnie przygotować próbkę zmianową, dobową oraz tygodniową.

W trakcie I części szkolenia pracownikom zakładu w Różankach przedstawiono zasady pobierania próbek stałych paliw z odpadów określone w normach: *PN-EN 15442:2011 „Stałe paliwa wtórne -- Metody pobierania"* oraz *PN-EN 15443:2011 „Stałe paliwa wtórne -- Metody przygotowywania próbki laboratoryjnej"*.

Na podstawie wyżej wymienionych norm przygotowano „Plan pobierania próbek paliwa z odpadów o podwyższonej zawartości frakcji biodegradowalnej" dla zakładu w Różankach. Pracownikom przedstawiono czynności wstępne przed rozpoczęciem poboru, takie jak:

- określenie wielkości partii,
- określenie minimalnej masy próbki pierwotnej,

- określenie liczby próbek pierwotnych potrzebnych do sporządzenia próbki ogólnej.

W trakcie szkolenia wyjaśniono pojęcie i znaczenie próbki reprezentatywnej. Prace analityczne spełniają swoje zadanie wówczas, gdy badana próbka pod względem składu jakościowego i ilościowego odpowiada materiałowi, z którego została pobrana. Informacje dotyczące próbki muszą stanowić dokładne odbicie informacji przynależnych do badanego obiektu. Zadanie to jest spełnione tylko wtedy, gdy analizowany jest cały badany materiał. Ponieważ w praktyce analizuje się najczęściej jedynie próbkę, będącą małym fragmentem badanego obiektu, należy dążyć do tego, aby to główne wymaganie było spełnione możliwie najdokładniej.

Następnie szczegółowo przedstawiono zagadnienie pobierania próbek. Przedstawiono zasady BHP, które powinny być przestrzegane w trakcie wykonywania czynności pobierania. Objaśniono zasady przeprowadzenia prawidłowego poboru próbek z przesypu. Wyjaśniono również, dlaczego w „Planie pobierania próbek paliwa z odpadów o podwyższonej zawartości frakcji biodegradowalnej", zdecydowano się pobierać próbki materiału z przesypu, a nie z taśmy. Przyczyną takiego wyboru były kwestie BHP. Obudowa przesypu taśmociągu uniemożliwiała bezpieczny dostęp dla pracowników pobierających próbki materiału. Przedstawiono jak dobierać odstęp czasu pomiędzy pobieraniem próbek, aby umożliwić pobranie dwóch próbek w ciągu jednej zmiany.

Ostatnią częścią szkolenia teoretycznego było przedstawienie sposobu przygotowania próbek ogólnych oraz sposobu prawidłowego przechowywania próbek.

Podczas szkolenia zobrazowano sposób przygotowania próbek ogólnych poprzez podział na:

- próbkę ogólną „zmianową",
- próbkę ogólną „dobową",
- próbkę ogólną „tygodniową".

Wszystkie trzy rodzaje próbek ogólnych przygotowuje się w taki sam sposób, z wykorzystaniem metody „kwartowania", która ma na celu pomniejszanie sypkiej próbki przez jej mieszanie, dzielenie na krzyż usypanego i spłaszczonego stożka na cztery równe części, łączenie z sobą dwóch przeciwległych ćwiartek, a odrzucanie dwu pozostałych i powtarzanie całej operacji aż do uzyskania żądanej wielkości próbki.

Omówiono również sposób zabezpieczania próbek ogólnych. Zaproponowano, aby próbki umieszczać w worku foliowym. Worek należy szczelnie zamknąć opaską zaciskającą i jednoznacznie oznakować następującymi danymi:

- nazwa materiału,
- okres czasu, który reprezentuje,
- data przygotowania próbki,
- nazwisko osoby odpowiedzialnej za przygotowanie próbki.

Podczas szkolenia praktycznego każda z brygad przygotowała z próbek ogólnych „zmianowych", próbkę ogólną „dobową". Łączono próbki ogólne „zmianowe", a następnie formowano stożek w taki sposób, aby materiał zsypywał się równomiernie po jego zboczach i wierzchołek stożka nie przesuwał się na boki. Materiał, który podczas sypania oddalił się od stożka przesuwano do jego podstawy. Otrzymany stożek rozpłaszczano do postaci ściętego stożka przez stopniowe zagłębianie w jego wierzchołku krawędzi łopaty i obracanie dookoła jego osi. Następnie pobierano materiał wzdłuż podstawy, po obwodzie stożka i usypywano z niego drugi stożek. Analogicznie postępowano usypując trzeci stożek. Ostatni rozpłaszczony stożek podzielono na cztery równe części.

Przeciwległe ćwiartki połączono ze sobą, uzyskując dwie części. Jedną z części odrzucono, drugą poddano dalszemu pomniejszaniu. Czynność powtarzano aż do uzyskania próbki ogólnej „dobowej" o masie ok. 7,5 kg.

Każdy z przeszkolonych pracowników dostał certyfikat potwierdzający nabycie umiejętności. Razem przeszkolono 31 pracowników.

W trakcie opracowywania planu pobierania próbek ustalono, że na terenie zakładu w Różankach nie będzie przygotowywana próbka ogólna „dwutygodniowa" tylko próbki „tygodniowe".

Próbki ogólne „tygodniowe" po szczelnym zapakowaniu będą wysyłane do badań analitycznych w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla na adres: Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, 41-803 Zabrze, ul. Zamkowa 1, Laboratorium Paliw i Węgli Aktywnych.

Ze względu na brak wymaganego sprzętu pracownicy IChPW nie uczestniczyli w pobieraniu próbek ogólnych „zmianowych", próbek ogólnych „dziennych" oraz „próbek ogólnych „tygodniowych". Kierownik Zakładu w Różankach zobowiązał się do zakupu wymaganego wyposażenia.

6. BADANIA 12 PRÓBEK (TYGODNIOWYCH) PALIWA Z ODPADÓW

Próbki tygodniowe materiału Organic^{Plus} pobrane przez przeszkolonych pracowników Zakładu w Różankach przesyłano do akredytowanego Laboratorium Paliw i Węgli Aktywnych w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla, gdzie poddano je badaniom analitycznym. Metodykę badawczą oparto o wytyczne norm opracowanych przez Europejski Komitet Normalizacji (CEN) dla stałych paliw wtórnych (ang. Solid Recovered Fuels - SRF). Raporty z badań poszczególnych próbek zamieszczono jako załącznik nr 2 do niniejszego sprawozdania.

7. OPRACOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Poniżej przedstawiono syntetyczną ocenę wyników badań 12 próbek materiału Organic^{Plus} produkowanego w zakładzie w Różankach. Podstawą tej oceny były wyniki analizy statystycznej.

7.1 Analiza statystyczna wyników badań

Analizę statystyczną wyników badań wykonano pod kątem oceny stabilności parametrów jakościowych paliwa z materiału Organic^{Plus} o podwyższonej zawartości frakcji biodegradowalnej (dla 23 parametrów jakościowych i składu chemicznego popiołu). W tabeli 1 przedstawiono zestawienie wyników wszystkich ocenianych parametrów jakościowych.

Tabela 1. Zestawienie wyników badań materiału Organic^{Plus}

Parametr	Data poboru próbki											
	16.07.	22.07.	29.07.	03.08.	10.08.	19.08.	25.08.	01.09.	08.09.	15.09.	23.09.	29.09.
Analiza techniczna												
Gęstość nasypowa BD_{ar} [kg/m^3]	440	440	520	540	450	460	480	490	440	500	480	500
Gęstość nasypowa BD_d [kg/m^3]	280	290	310	310	270	270	280	300	270	300	280	290
Zawartość wilgoci całkowitej M_{ar} [%]	36,1	34,4	40,7	43,1	39,5	41,0	41,0	38,9	38,7	39,6	42,2	41,4
Zawartość wilgoci M_{ad} [%]	5,3	5,6	5,8	10,4	7,3	6,8	7,2	5,8	5,3	5,6	7,9	5,1
Zawartość popiołu A_{db} [%]	40,1	35,6	45,9	38,3	45,6	32,7	37,3	38,5	45,1	43,1	33,4	47,4
Zawartość części lotnych V_d [%]	53,56	52,5	52,33	52,8	50,8	63,5	59,2	56,4	49,7	57,8	59,1	57,5
Ciepło spalania $q_{v,gr,d}$ [J/g]	12444	12392	11638	13170	11695	14064	13601	12685	11834	11503	14375	12655
Wartość opałowa $q_{p,net,ar}$ [J/g]	6386	6677	5372	5882	5555	6685	6486	6158	5673	5335	6647	5782
Analiza elementarna												
Zawartość węgla C_d [%]	37,8	34,3	33,3	36,7	34,7	36,2	32,3	37,5	37,0	38,0	38,7	37,5
Zawartość wodoru H_d [%]	4,98	4,30	4,20	4,56	4,27	4,79	4,20	4,89	4,85	4,99	5,06	4,98
Zawartość azotu N_d [%]	1,13	1,26	1,44	1,56	1,42	1,43	1,50	1,31	1,33	1,25	1,43	1,12
Zawartość siarki $w_{S,d}$ [%]	0,62	0,61	0,82	0,69	0,64	0,83	0,74	0,68	0,72	0,74	0,68	0,72
Zawartość chloru Cl^a [%]	0,661	0,643	0,731	0,740	0,881	0,646	0,720	0,696	0,661	0,573	0,602	0,636
Zawartość chloru Cl^d [%]	0,698	0,681	0,776	0,826	0,951	0,694	0,776	0,738	0,698	0,607	0,649	0,672
Zawartość fluoru F^a [%]	0,006	0,011	<0,005	<0,005	0,006	0,005	0,006	0,005	0,005	0,005	0,006	0,005
Zawartość fluoru F^d [%]	0,006	0,012	<0,005	<0,005	0,006	0,005	0,006	0,005	0,005	0,005	0,006	0,005
Zawartość arsenu As [mg/kg s.m]	1,90	1,68	2,93	2,98	2,72	1,16	2,07	2,42	2,15	2,37	2,50	2,23
Zawartość kadmu Cd [mg/kg s.m.]	2,58	2,54	1,81	2,96	2,45	2,07	3,00	1,96	0,677	2,20	1,71	3,26
Zawartość kobaltu Co [mg/kg s.m.]	17,10	14,30	6,71	7,34	7,31	5,24	6,34	7,06	3,52	5,71	3,94	17,20
Zawartość chromu Cr [mg/kg s.m.]	260	153	130	160	176	181	128	150	152	179	108	147
Zawartość miedzi Cu [mg/kg s.m.]	54,9	60,8	45,4	54,6	68,9	47,9	83,5	68,8	78,0	48,6	43,8	56,3
Zawart. manganu Mn [mg/kg s.m.]	177	156	145	151,5	157	172	150	184	151	145	127	183
Zawartość niklu Ni [mg/kg s.m.]	90,7	49,8	39,7	38,9	60,5	34,4	32,5	47,2	42,6	48,1	27,8	47,7
Zawartość ołowiu Pb [mg/kg s.m.]	152	258	161	203	109	132	68,5	136	322	179	115	175
Zawart. antymonu Sb [mg/kg s.m.]	11,3	8,32	8,15	12,1	6,97	9,39	18,0	11,2	16,6	17,6	12,4	7,88
Zawartość wanadu V [mg/kg s.m.]	14,2	12,9	13,6	12,6	13,9	14,7	12,5	13,7	11,6	12,3	12,9	11,9
Zawartość rtęci Hg [mg/kg s.m.]	0,104	0,145	0,111	0,22	0,137	0,417	0,167	0,163	0,181	0,376	0,453	0,077

Parametr		Data poboru próbki											
		16.07.	22.07.	29.07.	03.08.	10.08.	19.08.	25.08.	01.09.	08.09.	15.09.	23.09.	29.09.
Skład chemiczny popiołu													
Zawartość ditlenku krzemu SiO_2 [%]		>53,78	>53,78	53,71	51,95	51,12	49,34	47,5	53,33	53,5	51,53	50,77	55,84
Zawartość tritlenku diglinu Al_2O_3 [%]		5,96	4,75	4,69	4,69	5,18	4,80	4,96	4,77	5,06	4,66	4,88	4,40
Zawartość tritlenku diżelaza Fe_2O_3 [%]		<4,84	<4,84	<4,84	<4,85	<4,84	<4,84	<4,84	<4,84	<4,84	<4,84	<4,84	<4,84
Zawartość tlenku wapnia CaO [%]		>17,52	17,11	17,47	17,52	>17,52	>17,52	>17,52	17,19	17,23	17,46	>17,52	>17,52
Zawartość tlenku magnezu MgO [%]		<2,29	1,77	<2,29	<2,29	<2,29	<2,29	<2,29	<2,29	<2,29	<2,29	<2,29	<2,29
Zawartość tlenku fosforu P_2O_5 [%]		1,34	1,53	1,30	1,51	1,61	1,64	1,57	1,43	1,32	1,41	1,79	1,29
Zawartość tritlenku siarki SO_3 [%]		3,48	2,91	3,80	3,77	4,02	4,55	5,32	3,38	3,53	3,62	4,25	3,53
Zawartość tetratlenku trimanganu Mn_3O_4 [%]		0,06	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07	0,06	0,07	0,06	0,06	0,05	0,07
Zawartość ditlenku tytanu TiO_2 [%]		0,55	0,49	0,52	0,58	0,64	0,66	0,69	0,60	0,56	0,54	0,61	0,60
Zawartość tlenku baru BaO [%]		0,10	0,09	0,07	0,12	0,10	0,08	0,09	0,14	0,13	0,08	0,15	0,07
Zawartość tlenku strontu SrO [%]		0,07	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,07	0,07	0,06	0,1	0,05
Zawartość tlenku disodu Na_2O [%]		6,10	6,63	6,41	5,71	5,72	4,61	5,36	6,12	6,48	6,17	5,61	5,31
Zawartość tlenku dipotasu K_2O [%]		2,28	2,01	1,97	2,19	2,22	2,29	2,30	2,19	2,02	2,08	2,30	2,06
Charakterystyczne temperatury topliwości popiołu													
Atmosfera utleniająca	Temperatura spiekania ST [^oC]	1150	1140	1160	1010	1160	1150	1160	1130	1150	1150	1140	1150
	Temperatura deformacji DT [^oC]	1170	1150	1190	1190	1180	1180	1180	1170	1170	1150	1170	1170
	Temperatura półkuli HT [^oC]	1200	1200	1210	1220	1210	1210	1210	1190	1200	1200	1200	1210
	Temperatura płynięcia FT [^oC]	1220	1220	1220	1230	1230	1220	1230	1210	1210	1210	1210	1220
Atmosfera półredukują	Temperatura spiekania ST [^oC]	1110	1070	1110	1120	1110	1130	1020	1120	1080	1100	1110	1110
	Temperatura deformacji DT [^oC]	1130	1110	1160	1170	1160	1160	1170	1170	1150	1140	1140	1170
	Temperatura półkuli HT [^oC]	1190	1180	1200	1200	1200	1210	1200	1200	1200	1190	1190	1210
	Temperatura płynięcia FT [^oC]	1220	1210	1230	1230	1230	1240	1220	1230	1230	1220	1220	1230

Zawartość biomasy $X_{B(daf)}$ [%]	88,8	88,8	86,9	87,7	87,7	88,6	87,9	87,6	85,1	87,9	89,9	87,8

Legenda (symbole oznaczeń):

Oznaczenia wg norm serii PN-EN:

A_{db} - Zawartość popiołu w stanie suchym
BD_d - Gęstość nasypowa w stanie suchym
BD_{ar} - Gęstość nasypowa w stanie roboczym
M_{ad} - Zawartość wilgoci w próbce analitycznej
M_{ar} - Zawartość wilgoci całkowitej w stanie roboczym
V_d - Zawartość części lotnych w stanie suchym
$q_{p, gr, d}$ - Ciepło spalania w stanie suchym
$q_{p, net, ar}$ - Wartość opałowa w stanie roboczym
$w_{S, d}$ - Zawartość siarki całkowitej w stanie suchym
C_d - Zawartość węgla w stanie suchym
H_d - Zawartość wodoru w stanie suchym
N_d - Zawartość azotu w stanie suchym
$X_{B(daf)}$ - Zawartość biomasy w stanie suchym i bezpopiołowym

Analizy wg procedur technicznych IChPW:

W^a - Zawartość wilgoci w próbce analitycznej
Cl^a - Zawartość chloru w stanie analitycznym
Cl^d - Zawartość chloru w stanie suchym
F^a - zawartość fluoru w stanie analitycznym
F^d - zawartość fluoru w stanie suchym

Stan roboczy paliwa ($^{(r)}$ lub $_{(ar)}$) – stan paliwa z taką zawartością wilgoci, jaką ma paliwo wydobywane, załadowywane lub użytkowane, z którego pobiera się próbkę ogólną.

Stan analityczny paliwa ($^{(a)}$ lub $_{(ad)}$) – stan paliwa z taką zawartością wilgoci, jaką ma próbka analityczna, doprowadzona do stanu równowagi z otaczającą atmosferą.

Stan suchy paliwa ($^{(d)}$ lub $_{(d)}$ lub $_{(db)}$) – stan paliwa niezawierającego wilgoci całkowitej, ale mogącego zawierać wodę krystalizacyjną.

Stan suchy i bezpopiołowy paliwa ($^{(daf)}$ lub $_{(daf)}$) – umowny stan paliwa nie zawierającego wilgoci całkowitej i popiołu.

Dla każdego z parametrów wyznaczono wartość średnią z 12 wykonanych pomiarów, odchylenie standardowe, rozstęp między kolejnymi wynikami oraz przedział ufności, zgodnie z poniżej przedstawionymi wzorami:

a) średnia z pomiarów:

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \quad (1)$$

gdzie:

x_i – wynik pomiaru,

n – liczba pomiarów.

b) odchylenie standardowe:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

c) rozstęp między kolejnymi wynikami:

$$R_i = x_{i+1} - x_i \quad (3)$$

d) niepewność standardowa i przedział ufności:

$$u_x = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

$$\bar{x} \pm \mathrm{t}_{(n-1;\alpha)} u_x \quad (5)$$

gdzie:

u_x – niepewność standardowa wartości średniej,

$\mathrm{t}_{(n\text{-}1;\alpha)}$ – współczynnik wyznaczany na podstawie t-Studenta o (n-1) stopniach swobody i poziomie istotności α (0,05).

W ramach analizy statystycznej przeprowadzono także test Grubbsa oraz sprawdzono rozkład normalny wartości badanych parametrów.

Test Grubbsa jest testem umożliwiającym wykrycie wartości odstającej lub niepewnej w całej populacji wyników.

Dysponując zbiorem danych x_i dla i =1, 2, 3,...n, uporządkowanych rosnąco, obliczane są statystyki dla:

$\mathrm{G_p} = \frac{(x_p - \bar{x})}{s}$ dla pojedynczej największej wartości (6)

$\mathrm{G_l} = \frac{(\bar{x} - x_1)}{s}$ dla pojedynczej najmniejszej wartości (7)

Ocenie statystycznej podlegają największa (statystyka $\mathrm{G_p}$) i najmniejsza (statystyka $\mathrm{G_l}$) wartość średnia. Interpretacja oceny wyników pomiarów jest następująca:

$$G \leq G_{crit(\alpha=5\%)}$$ – wynik poprawny

$$G_{crit(\alpha=1\%)} \geq G > G_{crit(\alpha=5\%)}$$ – wynik niepewny

$$G > G_{crit(\alpha=1\%)}$$ – wynik odstający

Do oceny normalności analizowanego zbioru danych stosowana jest metoda graficzna oraz test statystyczny Shapiro-Wilka. Wynikiem testu jest wartość prawdopodobieństwa testowego *p*. Wartością graniczną dla prawdopodobieństwa testowego jest wartość 0,05 (czyli 5%). Badany parametr ma rozkład normalny, jeżeli otrzymana wartość *p* jest większa od wartości granicznej. Jeżeli rozważane dane podlegają rozkładowi normalnemu punkty na wykresie powinny układać się na linii prostej.

Stabilność analizowanych parametrów oceniono na podstawie karty Shewharta dla pojedynczych obserwacji na podstawie normy PN-ISO 8258+AC1 z 1996 roku. W przypadku niniejszych badań do oceny stabilności parametrów jakościowych paliwa z odpadów zastosowano kartę kontrolną pojedynczych obserwacji (karta *X*) i ruchomego rozstępu (karta *R*). Karta *X* informuje, czy średnia pomiarów $\bar{x}$ jest wycentrowana oraz wykazuje stabilność. Karta *X* ujawnia niepożądaną zmienność między podzbiorami w odniesieniu do ich średnich. Karta *R* odsłania jakąkolwiek niepożądaną zmienność w podzbiorach i jest wskaźnikiem stopnia zmienności rozpatrywanego parametru. Jest ona miarą spójności i równomierności. Karta kontrolna ma dwie, określone statystycznie, granice kontrolne jedną po każdej stronie linii centralnej (LC), zwane górną granicą kontrolną (GLK) i dolną granicą kontrolną (DLK). Granice kontrolne na karcie Shewharta znajdują się w odległości 3σ (dla GLK i DLK) oraz 2σ (dla GLO i DLO) po każdej stronie linii centralnej. Rozkład zbioru wyników w obrębie wyznaczonych granic kontrolnych informuje o statystycznym uregulowaniu procesu. Linie centralne (LC), linie ostrzegawcze (LO) oraz linie kontrolne (LK) wyznaczono zgodnie ze wzorami:

Karta *X*

$$LC = \bar{x} \quad (8)$$

$$GLK = \bar{x} + 3\sigma \quad (9)$$

$$DLK = \bar{x} - 3\sigma \quad (10)$$

$$GLO = \bar{x} + 2\sigma \quad (11)$$

$$DLO = \bar{x} - 2\sigma \quad (12)$$

$$\sigma = \frac{\bar{R}}{d_2(n)} \quad (13)$$

Karta *R*

$$\mathrm{LC} = \bar{R} \tag{14}$$

$$\mathrm{GLK} = \bar{R} + 3\sigma \tag{15}$$

$$\mathrm{DLK} = \bar{R} - 3\sigma \tag{16}$$

$$\mathrm{GLO} = \bar{R} + 2\sigma \tag{17}$$

$$\mathrm{DLO} = \bar{R} - 2\sigma \tag{18}$$

$$\sigma = d_3(n)\frac{\bar{R}}{d_{2(n)}} \tag{19}$$

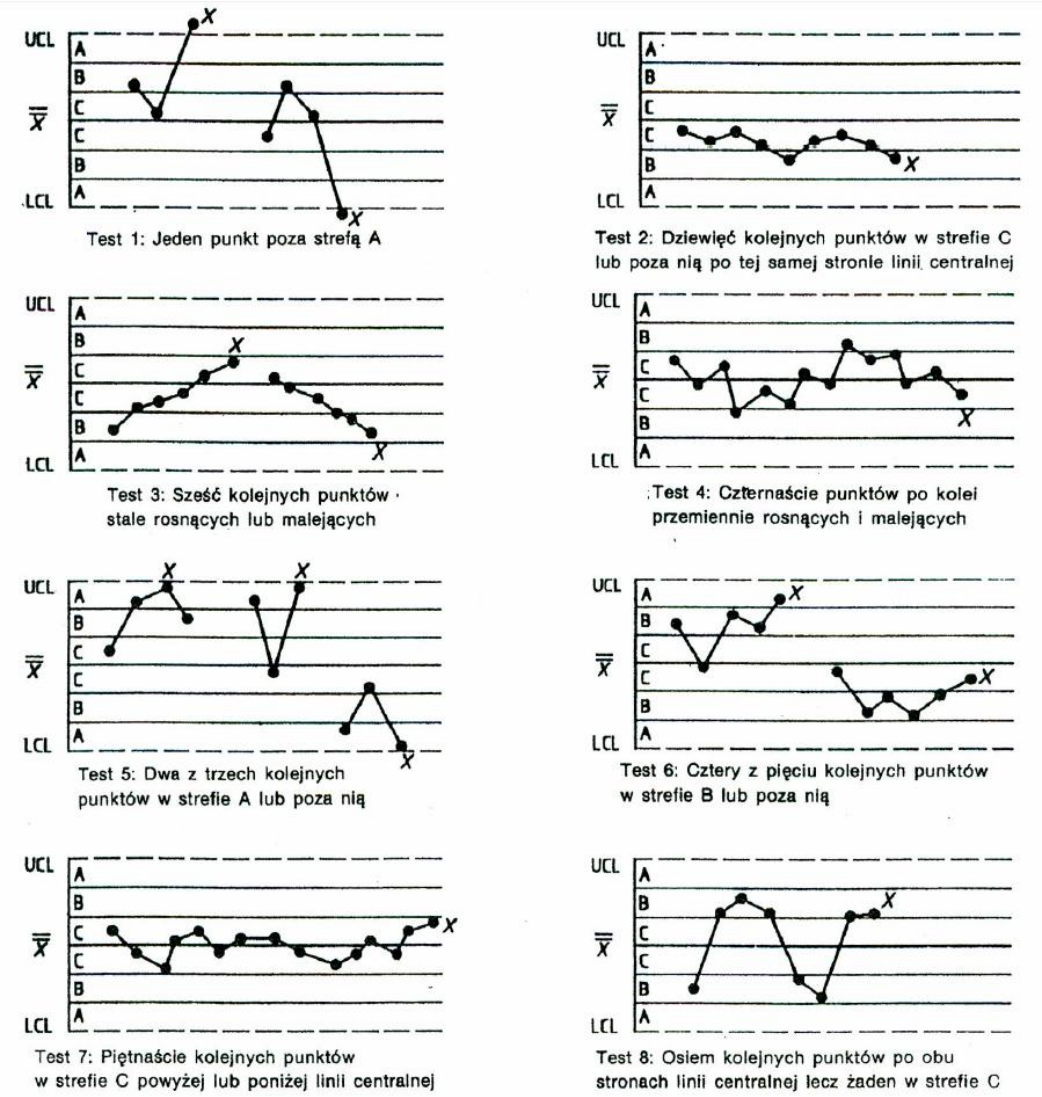
gdzie:

$d_2(n)$, $d_3(n)$ – współczynniki odczytane z tablic,

DLO, GLO – dolna i górna linia ostrzegawcza,

DLK, GLK – dolna i górna linia kontrolna.

Na rysunku pokazano zbiór ośmiu uzupełniających testów stosowanych do interpretowania konfiguracji na kartach Shewharta.



Rys. 1. Testy przyczyn rozregulowania karty Shewharta (na podstawie PN-ISO 8258+AC1 z 1996 r.)

Analiza techniczna

W tabeli 2 przedstawiono wyznaczone wartości średnie, odchylenia standardowe, niepewności standardowe oraz przedziały ufności.

Warto tutaj zaznaczyć, że analizę zawartości wilgoci analitycznej M_{ad} wykonano w celach poglądowych. Jest to parametr, który zmienia się wraz z warunkami w laboratorium.

Tabela 2. Podstawowe statystyki opisujące parametry jakościowe paliwa z odpadów Organic^{Plus}

Parametr	Wartość średnia $\overline{x}$	Odchylenie standardowe s	Średni rozstęp $\overline{R}$	Niepewność u_x	Przedział ufności
Gęstość nasypowa BD_{ar} [kg/m^3]	478	33	35	10	±21
Gęstość nasypowa BD_d [kg/m^3]	288	15	17,3	4	±9

Zawartość wilgoci całkowitej M_{ar} [%]	39,7	2,5	2,0	0,7	±1,6
Zawartość wilgoci M_{ad} [%]	6,5 6,2*	1,5 1,0*	1,5 1,0*	0,4 0,3*	±1,0 ±0,6*
Zawartość popiołu A_{db} [%]	40,3	5,1	7,4	1,5	±3,2
Zawartość części lotnych V_d [%]	55,43	4,12	3,75	1,19	±2,62
Ciepło spalania $q_{v,gr,d}$ [J/g]	12671	962	1212	278	±611
Wartość opałowa $q_{p,net,ar}$ [J/g]	6053	516	645	149	±328

* wyznaczone po odrzuceniu wartości niepewnej na podstawie testu Grubbsa

W tabeli 3 przedstawiono wyznaczoną wartość statystyki Grubbsa, wartości krytyczne dla poziomu istotności 1% i 5% oraz wyniki testu dla wartości największej G_p i najmniejszej G_l.

Tabela 3. Test Grubbsa

Parametr	G_p	G_l	Wartość niepewna	Wartość odstająca
Gęstość nasypowa BD_{ar} [kg/m^3]	1,854	1,153	-	-
Gęstość nasypowa BD_d [kg/m^3]	1,515	1,179	-	-
Zawartość wilgoci całkowitej M_{ar} [%]	1,363	2,141	-	-
Zawartość wilgoci M_{ad} [%]	2,540	0,919	+	-
Zawartość popiołu A_{db} [%]	1,406	1,485	-	-
Zawartość części lotnych V_d [%]	1,959	1,392	-	-
Ciepło spalania $q_{v,gr,d}$ [J/g]	1,772	1,215	-	-
Wartość opałowa $q_{p,net,ar}$ [J/g]	1,225	1,393	-	-

$G_{crit(\alpha=5\%)}$ = 2,412 $G_{crit(\alpha=1\%)}$ = 2,636 (z tablic)

W tabeli 4 przedstawiono wyniki testu Shapiro-Wilka w celu oceny normalności rozkładu.

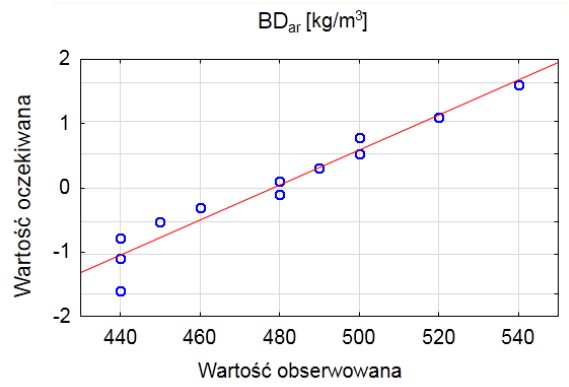
Tabela 4. Zestawienie wyników testu Shapiro-Wilka

Parametr	p
Gęstość nasypowa BD_{ar} [kg/m^3]	0,339
Gęstość nasypowa BD_d [kg/m^3]	0,146
Zawartość wilgoci całkowitej M_{ar} [%]	0,353
Zawartość wilgoci M_{ad} [%]	0,079*
Zawartość popiołu A_{db} [%]	0,400
Zawartość części lotnych V_d [%]	0,601
Ciepło spalania $q_{v,gr,d}$ [J/g]	0,356
Wartość opałowa $q_{p,net,ar}$ [J/g]	0,158

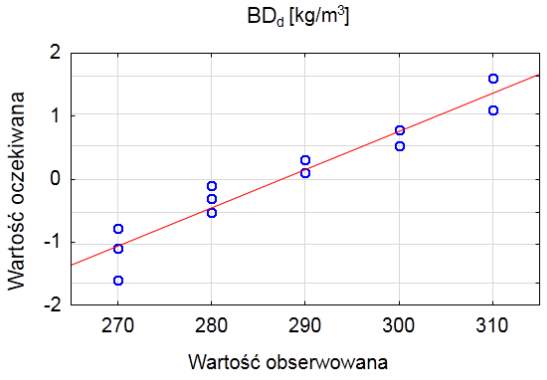
* wartość p po odrzuceniu wartości niepewnej

Test Grubbsa wykazał, że w przypadku oznaczania zawartości wilgoci istnieje jedna wartość niepewna w całej populacji wyników. W celu wyznaczenia linii centralnej karty Shewharta wartość tą odrzucono. Badanie normalności przeprowadzono po odrzuceniu wartości niepewnych.

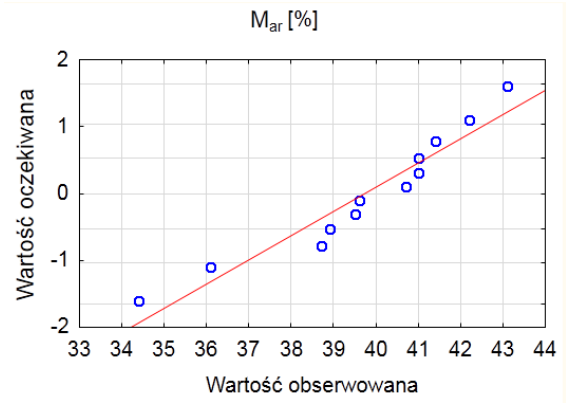
Uzyskane wartości parametrów jakościowych przedstawiono w postaci wykresów normalności (Rys. 2 - 9). Wartość zidentyfikowaną jako niepewną w przypadku oznaczania zawartości wilgoci oznaczono na wykresie kolorem czerwonym.



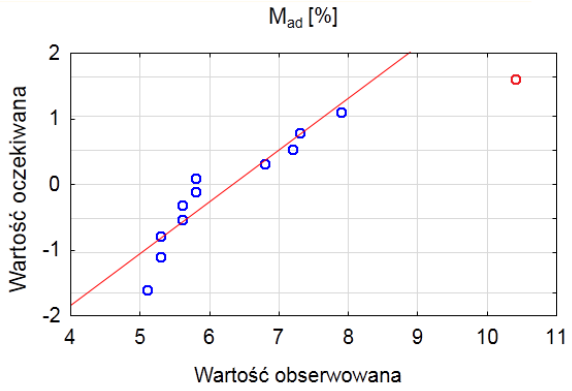
Rys. 2. Wykres normalności - parametr Gęstość nasypowa BD_{ar} [kg/m^3]



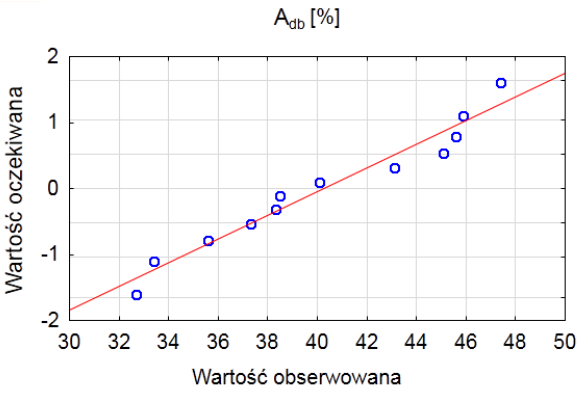
Rys. 3. Wykres normalności - parametr Gęstość nasypowa BD_{ar} [kg/m^3]



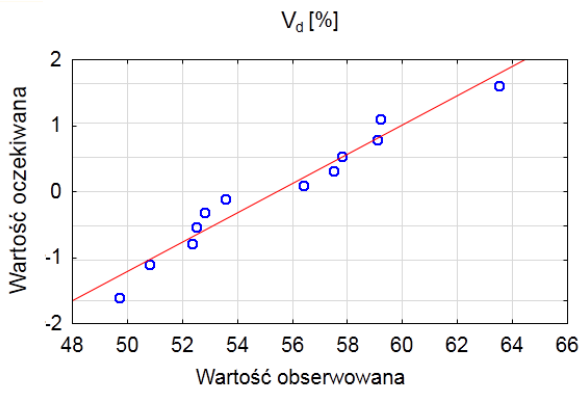
Rys. 4. Wykres normalności – parametr Wilgoć całkowita M_{ar} [%]



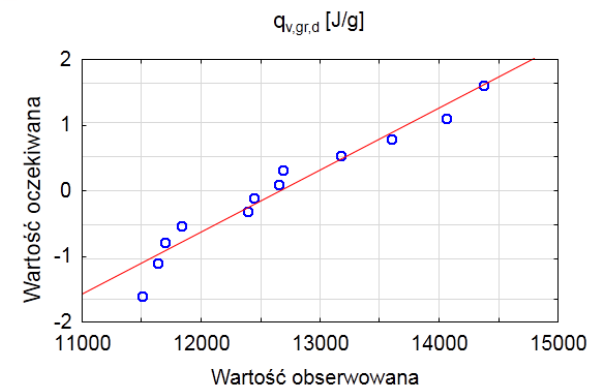
Rys. 5. Wykres normalności - parametr Wilgoć M_{ad} [%]



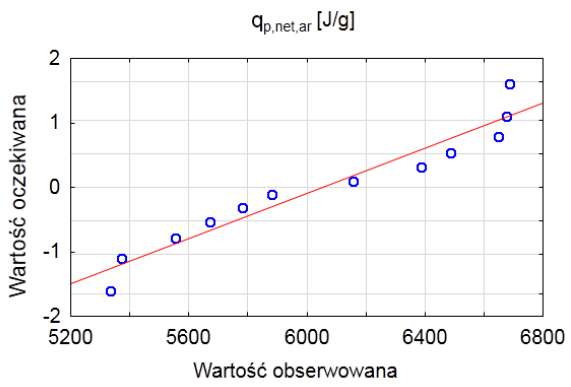
Rys. 6. Wykres normalności - parametr Popiół A_{db} [%]



Rys. 7. Wykres normalności - parametr Części lotne V_d [%]



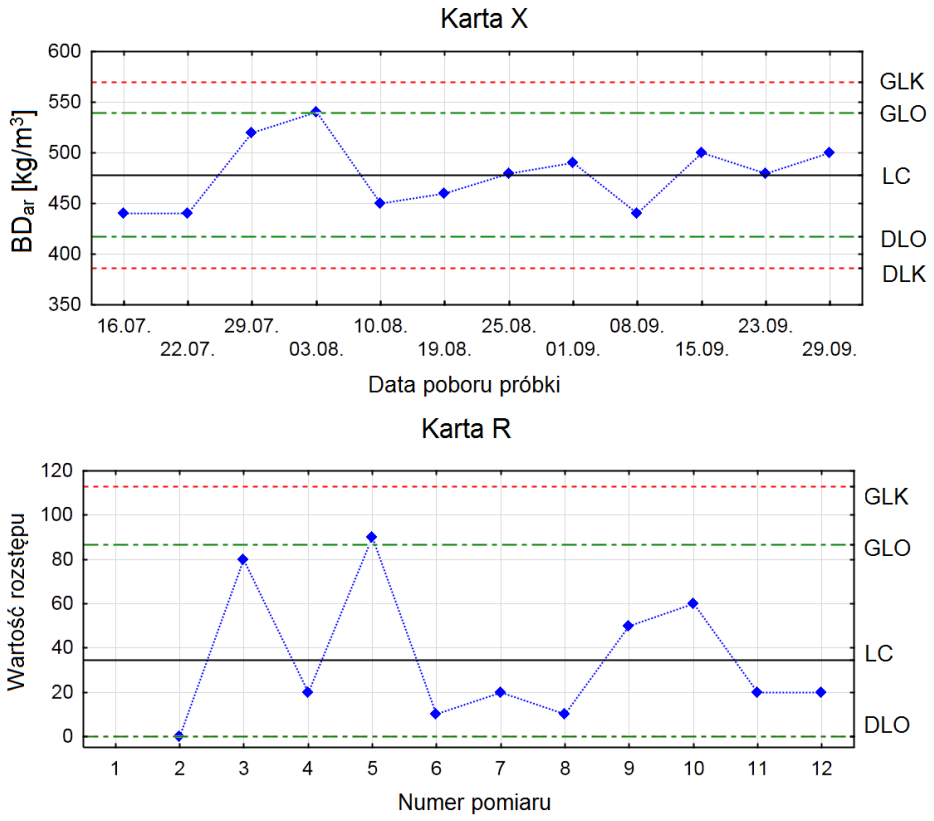
Rys. 8. Wykres normalności - parametr Ciepło spalania $q_{v,gr,d}$ [J/g]



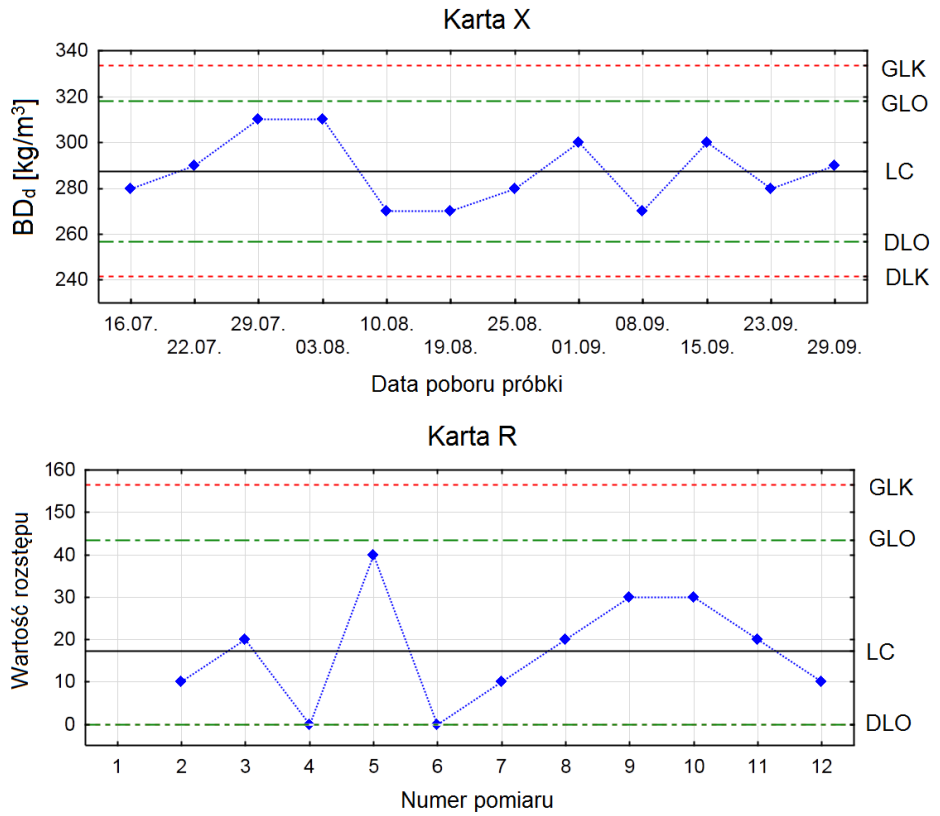
Rys. 9. Wykres normalności - parametr Wartość opałowa $q_{p,net,ar}$ [J/g]

Analiza przebiegu wykresów ujawniła, że wartości wszystkich parametrów jakościowych wykazują rozkład normalny.

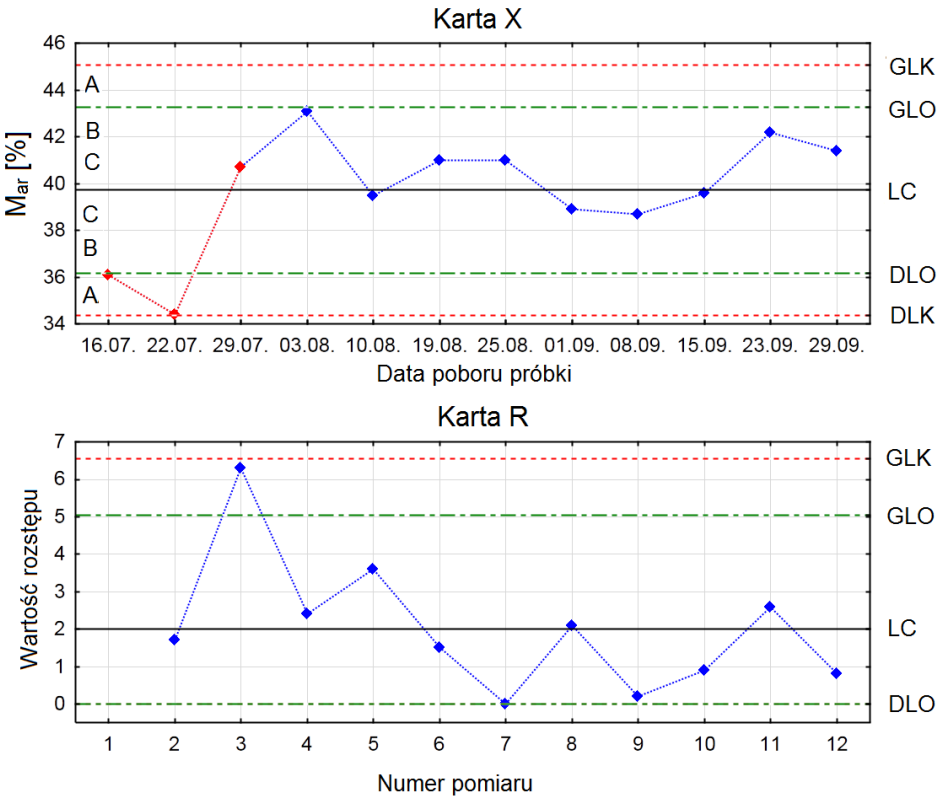
Na rysunkach 10-17 przedstawiono karty Shewharta wartości średniej i rozstępu, pokazujące zmienność badanych parametrów w czasie.



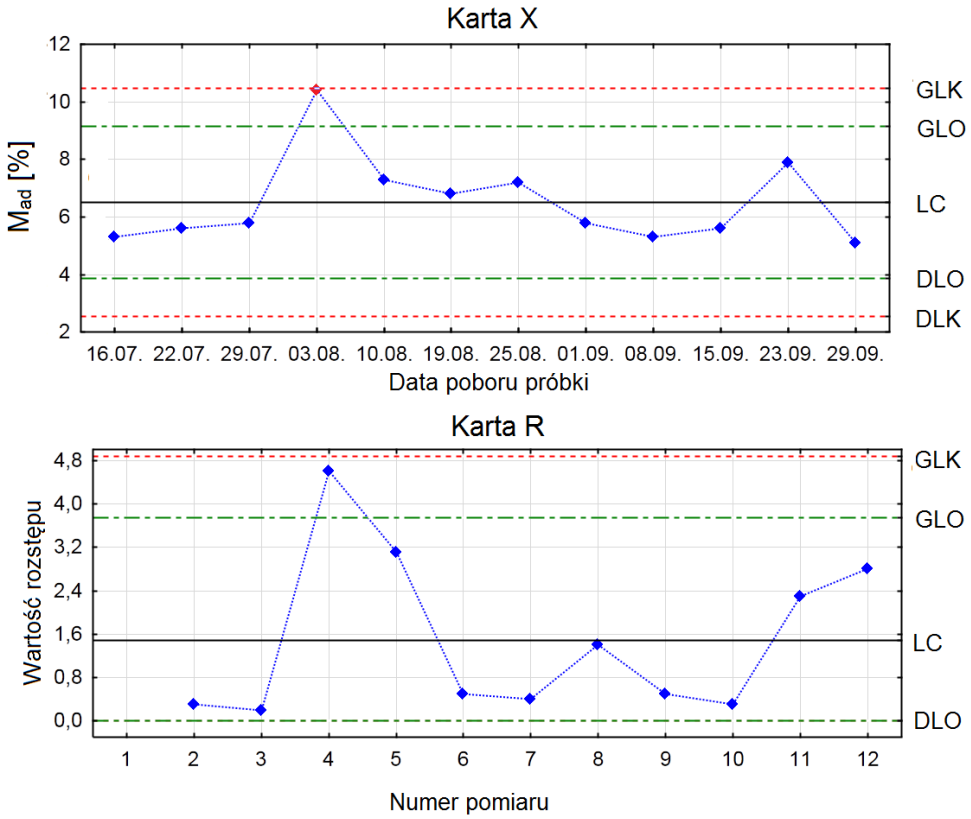
Rys. 10. Karty Shewharta X i R dla parametru: Gęstość nasypowa BD_{ar} [kg/m^3]



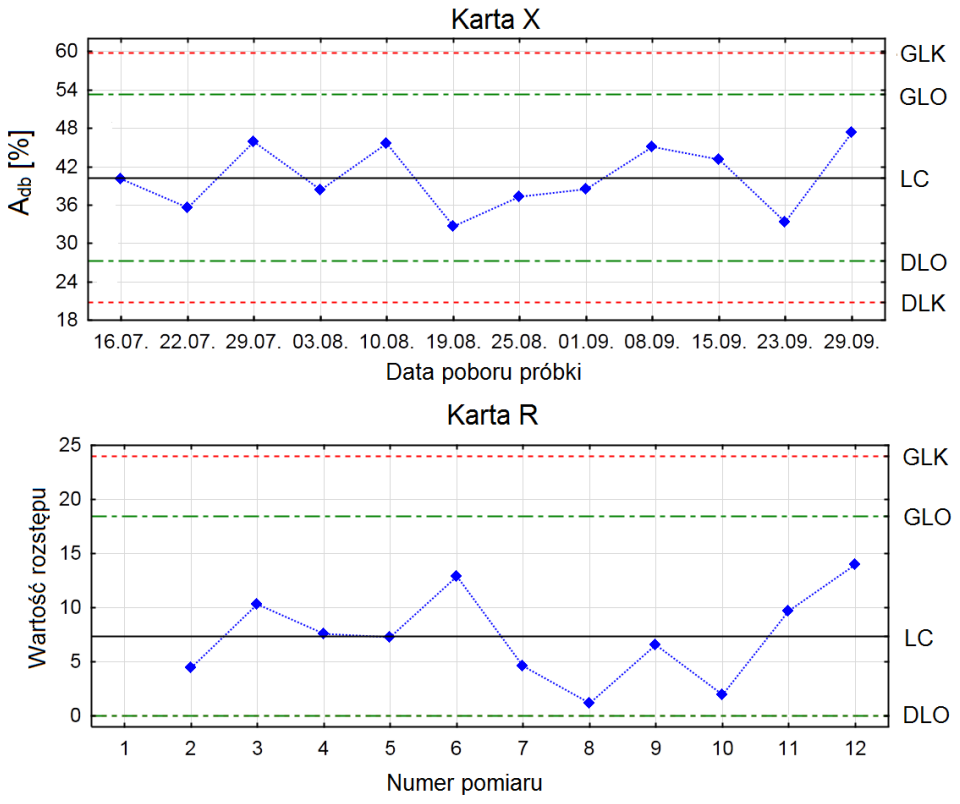
Rys. 11. Karty Shewharta X i R dla parametru: Gęstość nasypowa BD_d [kg/m^3]



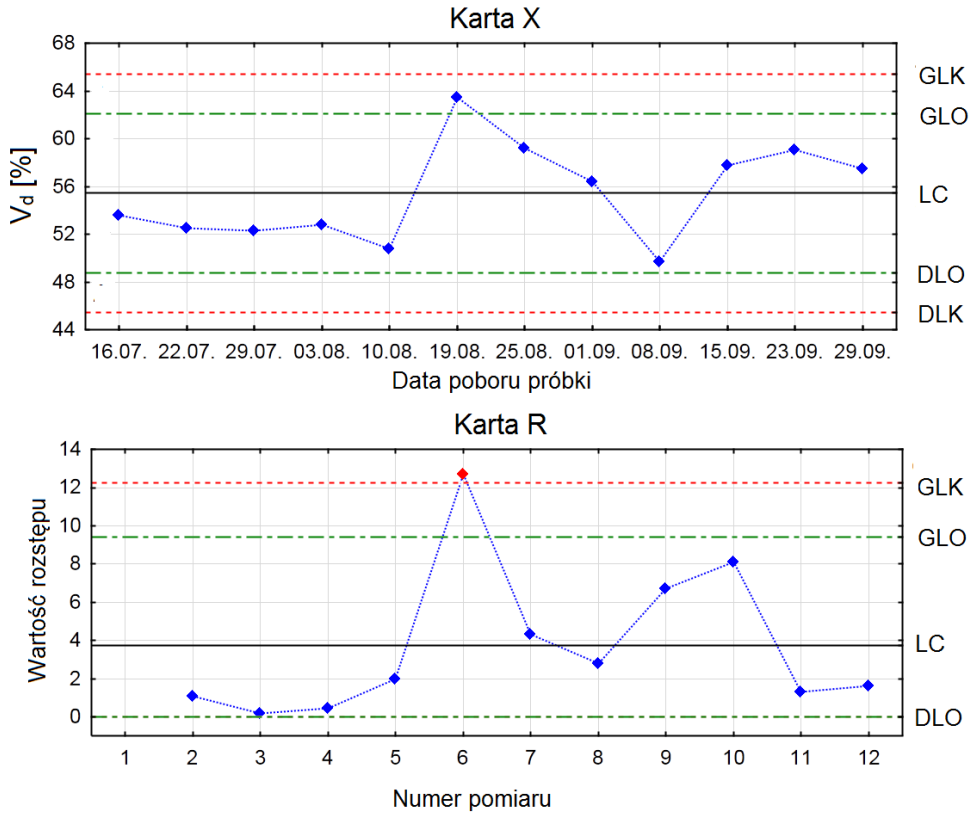
Rys. 12. Karty Shewharta X i R dla parametru: Wilgoć całkowita M_{ar} [%]



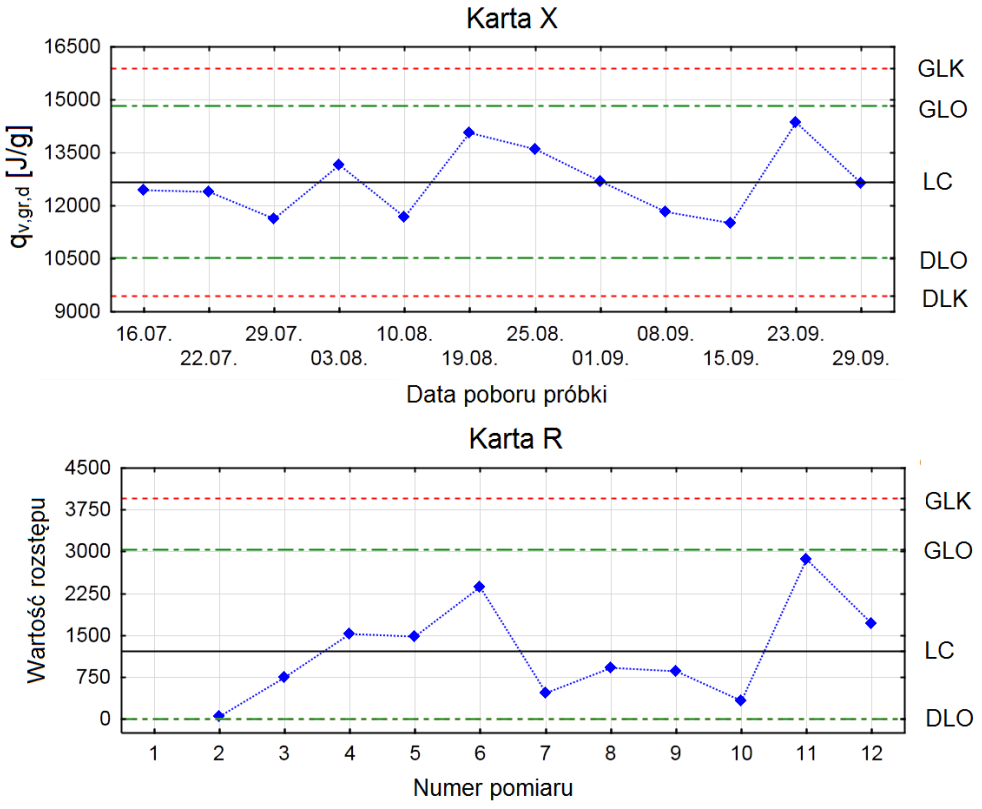
Rys. 13. Karty Shewharta X i R dla parametru: Wilgoć M_{ad} [%]



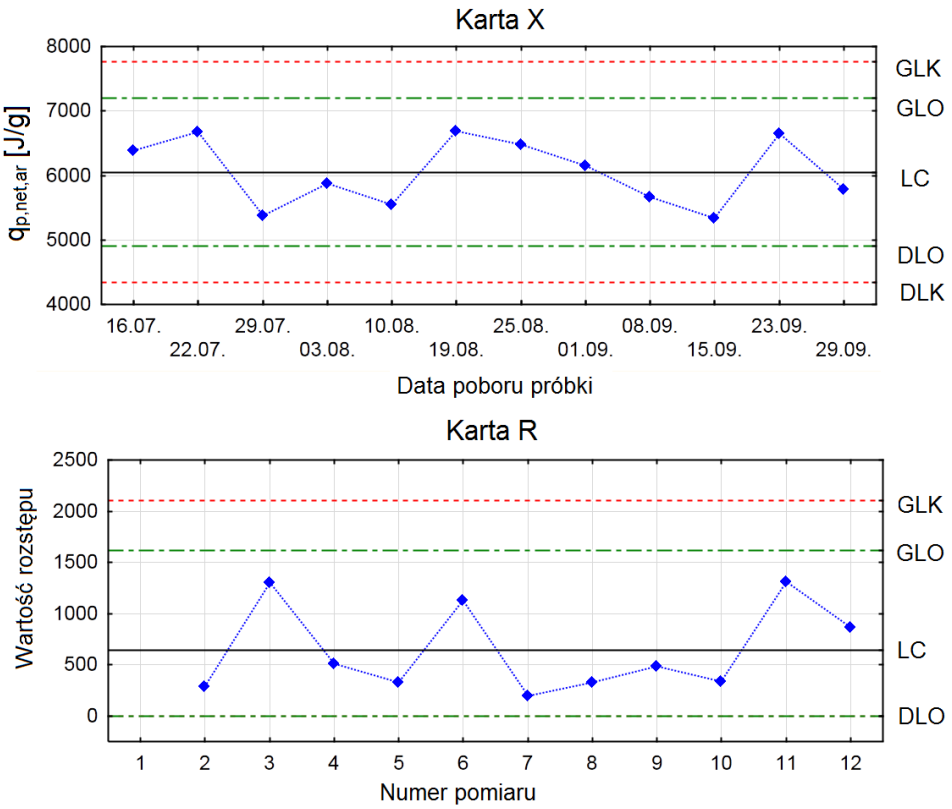
Rys. 14. Karty Shewharta X i R dla parametru: Popiół A_{db} [%]



Rys. 15. Karty Shewharta X i R dla parametru: Części lotne V_d [%]



Rys. 16. Karty Shewharta X i R dla parametru: Ciepło spalania $q_{v,gr,d}$ [J/g]



Rys. 17. Karty Shewharta X i R dla parametru: Wartość opałowa $q_{p,net,ar}$ [J/g]

Próbki pobrane w dniu 29.07. oraz 03.08. wykazują zwiększone wartości gęstości nasypowej BD_{ar} oraz BD_d (Rys. 10 i 11). W przypadku parametru BD_{ar} jedna wartość przekracza nieznacznie górną linie ostrzegawczą, zarówno na karcie X, jak i na karcie R. Mimo tego, wartości gęstości nasypowej wykazują stabilność w rozpatrywanym czasie.

W przypadku oznaczania wilgoci całkowitej obserwuje się rozregulowanie karty X (test 5 na Rys.1.): dwa z trzech punktów leży w strefie A lub dalej. Poza tym próbki pobrane w dniu 29.07. i 03.08. charakteryzują się zwiększoną ilością wilgoci całkowitej, a rozstęp między wynikami przekracza linię ostrzegawczą. Natomiast wilgoć całkowitą w próbkach pobranych po tym okresie można uznać za ustabilizowaną. Podobną sytuację można zaobserwować w przypadku oznaczania wilgoci M_{ad}. Wartość wilgoci w próbce z dnia 03.08. przekracza górną linię kontrolną, a rozstęp linie ostrzegawczą. Jest to wartość niepewna zidentyfikowana na podstawie testu Grubbsa. Próbki pobrane po dniu 03.08. charakteryzują się w miarę stałymi wartościami wilgoci.

Ciekawym przypadkiem są wyniki oznaczania zawartości części lotnych. Test Grubbsa nie zidentyfikował żadnych wartości niepewnych czy odstających, rozkład wyników jest normalny, natomiast karta R wykazuje przekroczenie górnej linii kontrolnej. Próbki pobrane do dnia 10.08. wykazują stabilność wartości części lotnych, natomiast po tym czasie można zauważyć znaczne rozstępy między wynikami.

Karty X i R wyznaczone dla parametrów: zawartość popiołu, ciepło spalania i wartość opałowa nie wykazują niepokojących sygnałów. W przypadku ciepła spalania i wartości opałowej obserwuje się znaczne rozstępy pomiędzy wynikami, ale mieszczą się one w wyznaczonych granicach kontrolnych.

W przypadku oceny zawartości części lotnych, ciepła spalania i wartości opałowej należy zachować ostrożność. Analizując raporty z badań laboratoryjnych należy stwierdzić ponadprzeciętną niejednorodność przekazanych do analiz próbek co może wiązać się z otrzymywaniem wyników obarczonych większą wartością błędu przypadkowego niż wyznaczona niepewność.

Analiza elementarna

W tabeli 5 przedstawiono wyznaczone wartości średnie, odchylenia standardowe, niepewności standardowe oraz przedziały ufności.

Warto zaznaczyć, że analizę zawartości chloru i fluoru w stanie analitycznym Cl^a, F^a wykonano w celach poglądowych. Jest to parametr, który zmienia się wraz z warunkami w laboratorium, podobnie jak wilgoć w stanie analitycznym M_{ad}.

Tabela 5. Podstawowe statystyki opisujące parametry jakościowe materiału Organic^{Plus}

Parametr	Wartość średnia $\bar{x}$	Odchylenie standardowe s	Średni rozstęp $\bar{R}$	Niepewność u_x	Przedział ufności
Zawartość węgla C_d [%]	36,2	2,0	2,2	0,6	±1,3
Zawartość wodoru H_d [%]	4,67	0,34	0,32	0,10	±0,22
Zawartość azotu N_d [%]	1,35	0,14	0,13	0,04	±0,09
Zawartość siarki $w_{S,d}$ [%]	0,71	0,07	0,08	0,02	±0,04
Zawartość chloru Cl^a [%]	0,683 0,664*	0,080 0,053*	0,070 0,044*	0,023 0,016*	±0,051 ±0,036*
Zawartość chloru Cl^d [%]	0,731	0,092	0,078	0,027	±0,058

Zawartość fluoru F^a [%]	0,006 0,005*	0,002 0,001*	0,002 0,0007*	0,001 0,0002*	±0,001 ±0,0004*
Zawartość fluoru F^d [%]	0,006 0,005*	0,002 0,001*	0,001 0,0007*	0,001 0,0002*	±0,001 ±0,0004*
Zawartość arsenu As [mg/kg s.m.]	2,26	0,52	0,50	0,15	±0,33
Zawartość kadmu Cd [mg/kg s.m.]	2,27	0,70	0,88	0,20	±0,45
Zawartość kobaltu Co [mg/kg s.m.]	8,48 5,91**	4,86 1,42**	3,25 1,50**	1,40 0,47**	±3,09 ±1,09
Zawartość chromu Cr [mg/kg]	160 151*	38 23*	36 29*	11 7*	±24 ±15*
Zawartość miedzi Cu [mg/kg s.m.]	59,3	13,0	15,6	3,7	±8,2
Zawartość manganu Mn [mg/kg s.m.]	158	17	21	5	±11
Zawartość niklu Ni [mg/kg s.m.]	46,7 42,7*	16,4 9,3*	15,1 12,6*	4,7 2,8*	±10,5 ±6,2*
Zawartość ołowiu Pb [mg/kg s.m.]	168	69	86	20	±44
Zawartość antymonu Sb [mg/kg s.m.]	11,7	3,9	4,2	1,1	±2,5
Zawartość wanadu V [mg/kg s.m.]	13,1	1,0	1,2	0,3	±0,6
Zawartość rtęci Hg [mg/kg s.m.]	0,213 0,145**	0,129 0,044**	0,133 0,048	0,037 0,013	±0,082 ±0,029

* wyznaczone po odrzuceniu wartości niepewnych i odstających na podstawie testu Grubbsa
** wyznaczone po odrzuceniu wartości odstających na podstawie rozkładu normalnego

W tabeli 6 przedstawiono wyznaczoną wartość statystyki Grubbsa, wartości krytyczne dla poziomu istotności 1% i 5% oraz wyniki testu dla wartości największej G_p i najmniejszej G_l.

Tabela 6. Test Grubbsa

Parametr	G_p	G_l	Wartość niepewna	Wartość odstająca
Zawartość węgla C_d [%]	1,242	1,895	-	-
Zawartość wodoru H_d [%]	1,130	1,378	-	-
Zawartość azotu N_d [%]	1,518	1,638	-	-
Zawartość siarki $w_{S,d}$ [%]	1,754	1,396	-	-
Zawartość chloru Cl^a [%]	2,469	1,362	+	-
Zawartość chloru Cl^d [%]	2,396	1,342	-	-
Zawartość fluoru F^a [%]	2,739	0,548	-	+
Zawartość fluoru F^d [%]	2,768	0,516	-	+
Zawart. arsenu As [mg/kg s.m.]	1,380	2,105	-	-
Zawart. kadmu Cd [mg/kg s.m.]	1,416	2,272	-	-
Zawart. kobaltu Co [mg/kg s.m.]	1,793	1,020	-	-
Zawart. chromu Cr [mg/kg s. m.]	2,608	1,369	+	-
Zawart. miedzi Cu [mg/kg s.m.]	1,868	1,195	-	-

Zaw. manganu Mn [mg/kg s.m.]	1,485	1,797	-	-
Zawart. niklu Ni [mg/kg s.m.]	2,678	1,147	-	+
Zawart. ołowiu Pb [mg/kg s.m.]	2,246	1,440	-	-
Zaw. antymonu Sb [mg/kg s.m.]	1,633	1,208	-	-
Zawart. wanadu V [mg/kg s.m.]	1,711	1,536	-	-
Zawart. rtęci Hg [mg/kg s.m.]	1,866	1,052	-	-

$G_{crit(\alpha=5\%)}$=2,412 $G_{crit(\alpha=1\%)}$=2,636

(w przypadku oznaczania zawartości fluoru wartości są następujące: $G_{crit(\alpha=5\%)}$=2,290 $G_{crit(\alpha=1\%)}$=2,482)

W tabeli 7 przedstawiono wyniki testu Shapiro-Wilka w celu oceny normalności rozkładu.

Tabela 7. Zestawienie wyników testu Shapiro-Wilka

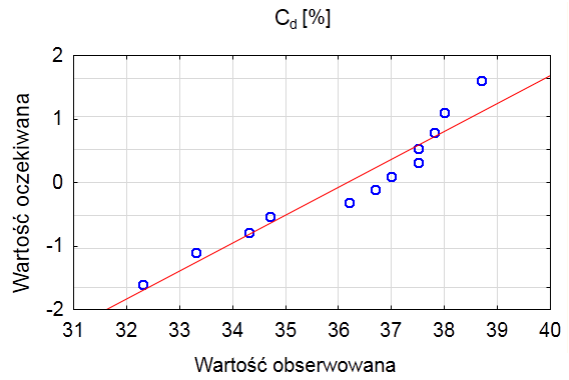
Parametr	p
Zawartość węgla C_d [%]	0,226
Zawartość wodoru H_d [%]	0,051
Zawartość azotu N_d [%]	0,557
Zawartość siarki $w_{S,d}$ [%]	0,501
Zawartość chloru Cl^a [%]	0,716*
Zawartość chloru Cl^d [%]	0,198
Zawartość fluoru F^a [%]	-
Zawartość fluoru F^d [%]	-
Zawart. arsenu As [mg/kg s.m.]	0,861
Zawart. kadmu Cd [mg/kg s.m.]	0,861
Zawart. kobaltu Co [mg/kg s.m.]	0,191**
Zawart. chromu Cr [mg/kg s.m.]	0,566*
Zawart. miedzi Cu [mg/kg s.m.]	0,320
Zaw. manganu Mn [mg/kg s.m.]	0,378
Zawart. niklu Ni [mg/kg s.m.]	0,916*
Zawart. ołowiu Pb [mg/kg s.m.]	0,413
Zaw. antymonu Sb [mg/kg s.m.]	0,112
Zaw. wanadu V [mg/kg s.m.]	0,921
Zawart. rtęci Hg [mg/kg s.m.]	0,921**

* wartość p po odrzuceniu wartości odstających

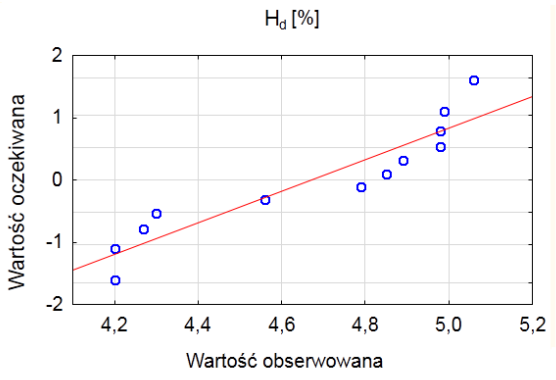
** wartość po odrzuceniu grupy punktów na podstawie rozkładu normalnego

Test Grubbsa wykazał, że w przypadku oznaczania zawartości chloru Cl^a i chromu Cr istnieją wartości niepewne w całej populacji wyników, natomiast w przypadku oznaczania zawartości fluoru F^a i F^d oraz niklu Ni istnieją wartości odstające. Wartości te wpływają na rozkład normalny, dlatego usunięto je z weryfikacji rozkładu i ponownie wykonano obliczenia.

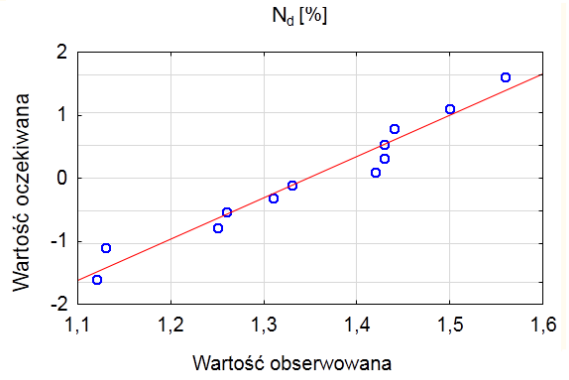
Uzyskane wartości parametrów jakościowych przedstawiono w postaci wykresów normalności (Rys. 18 - 37). Wartości zidentyfikowane jako niepewne lub odstające oznaczono na wykresach kolorem czerwonym.



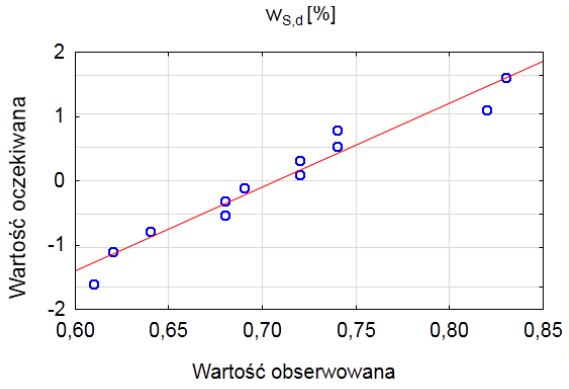
Rys. 18. Wykres normalności - parametr Węgiel C_d [%]



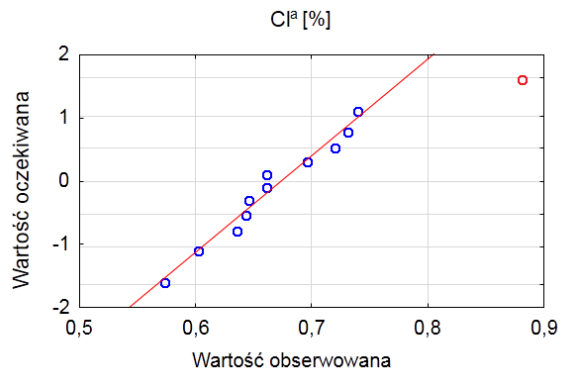
Rys. 19. Wykres normalności - parametr Wodór H_d [%]



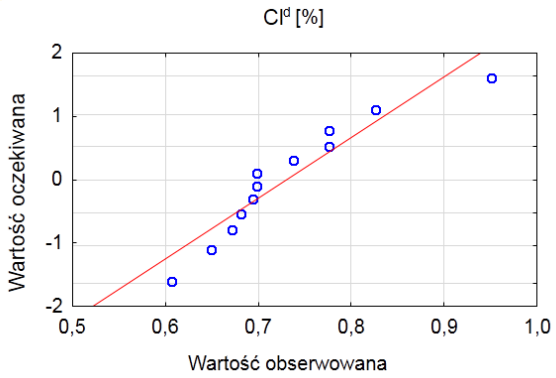
Rys. 20. Wykres normalności – parametr Azot N_d [%]



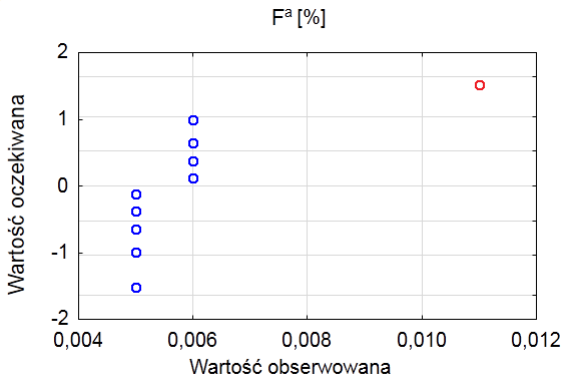
Rys. 21. Wykres normalności - parametr Siarka $w_{S,d}$ [%]



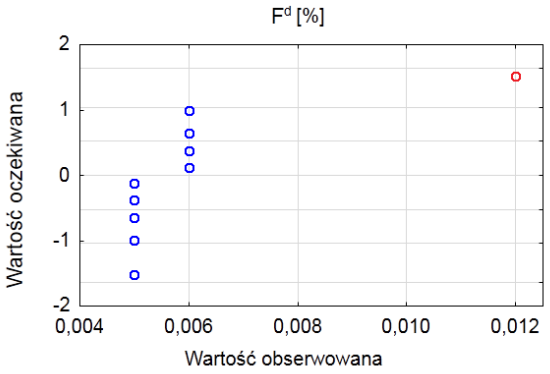
Rys. 22. Wykres normalności - parametr Chlor Cl^a [%]



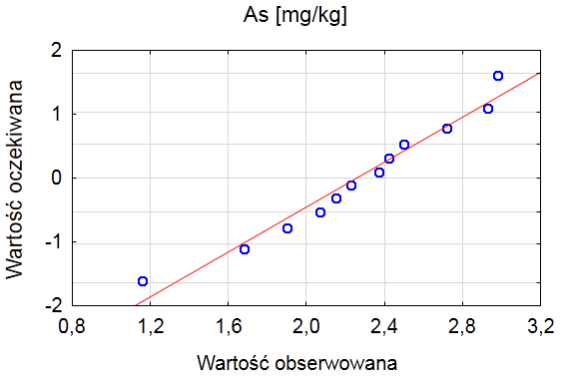
Rys. 23. Wykres normalności - parametr Chlor Cl^d [%]



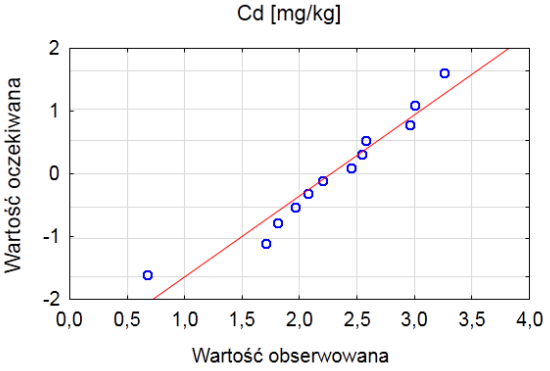
Rys. 24. Wykres normalności - parametr Fluor F^a [%]



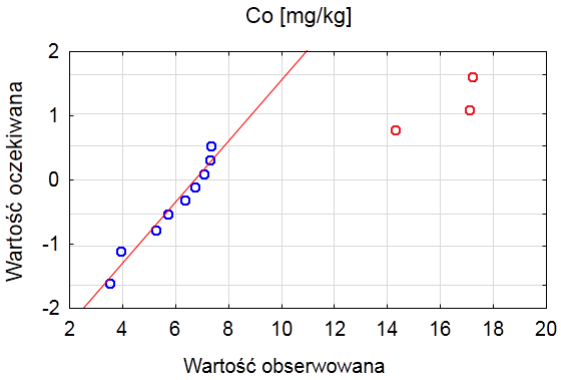
Rys. 25. Wykres normalności - parametr Fluor F^d [%]



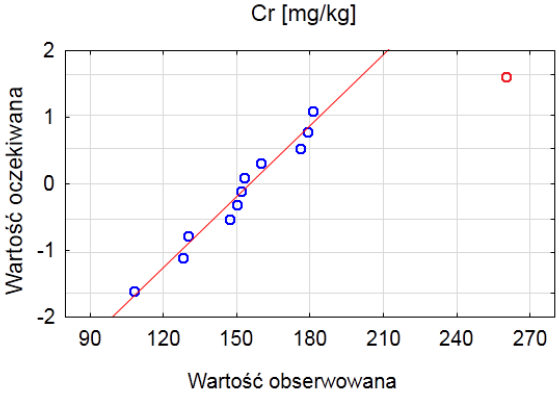
Rys. 26. Wykres normalności - parametr Arsen As [mg/kg s.m.]



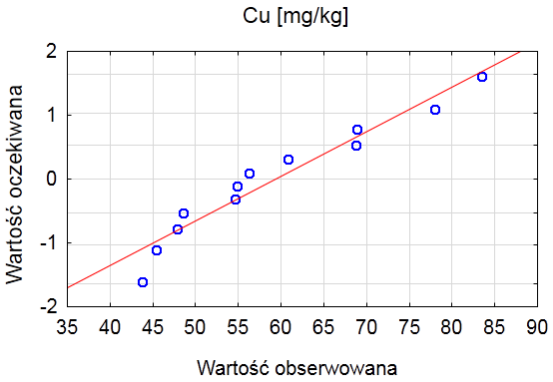
Rys. 27. Wykres normalności - parametr Kadm Cd [mg/kg s.m.]



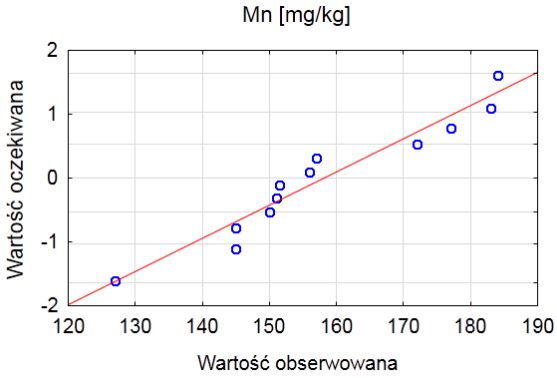
Rys. 28. Wykres normalności - parametr Kobalt Co [mg/kg s.m.]



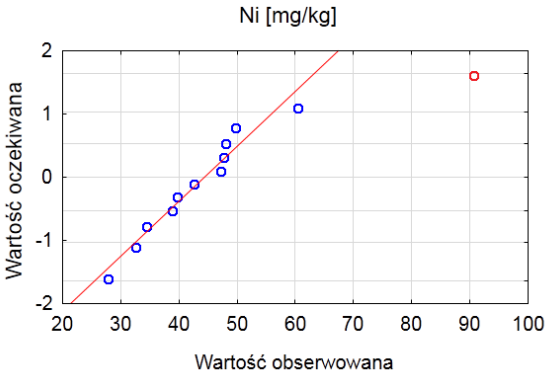
Rys. 29. Wykres normalności - parametr Chrom Cr [mg/kg s.m.]



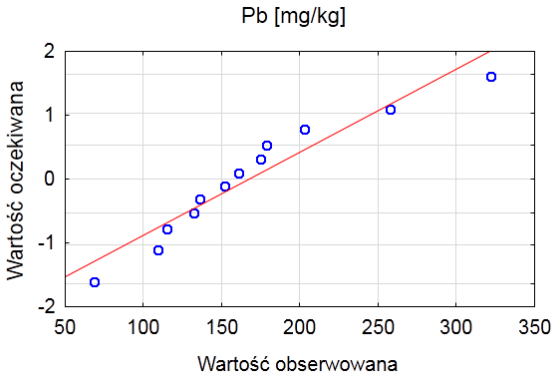
Rys. 30. Wykres normalności - parametr Miedź Cu [mg/kg s.m.]



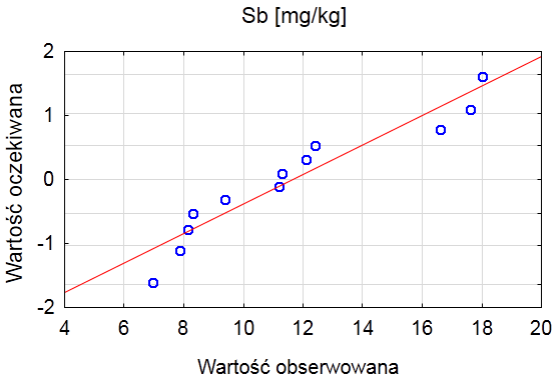
Rys. 31. Wykres normalności - parametr Mangan Mn [mg/kg s.m.]



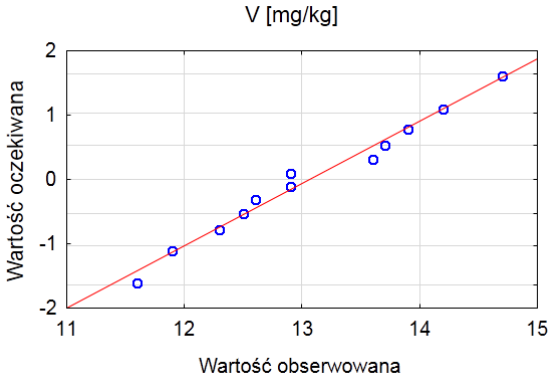
Rys. 32. Wykres normalności - parametr Nikiel Ni [mg/kg s.m.]



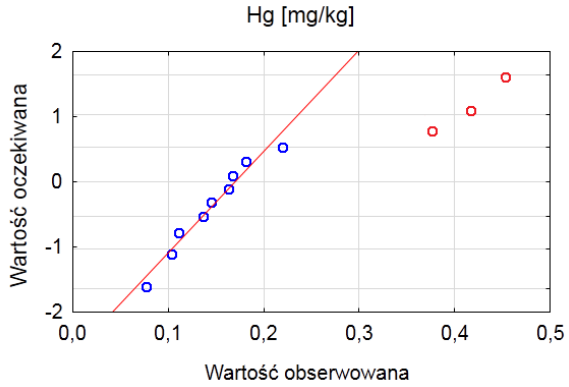
Rys. 33. Wykres normalności - parametr Ołów Pb [mg/kg s.m.]



Rys. 34. Wykres normalności - parametr Antymon Sb [mg/kg s.m.]



Rys. 35. Wykres normalności - parametr Wanad V [mg/k s.m.g]

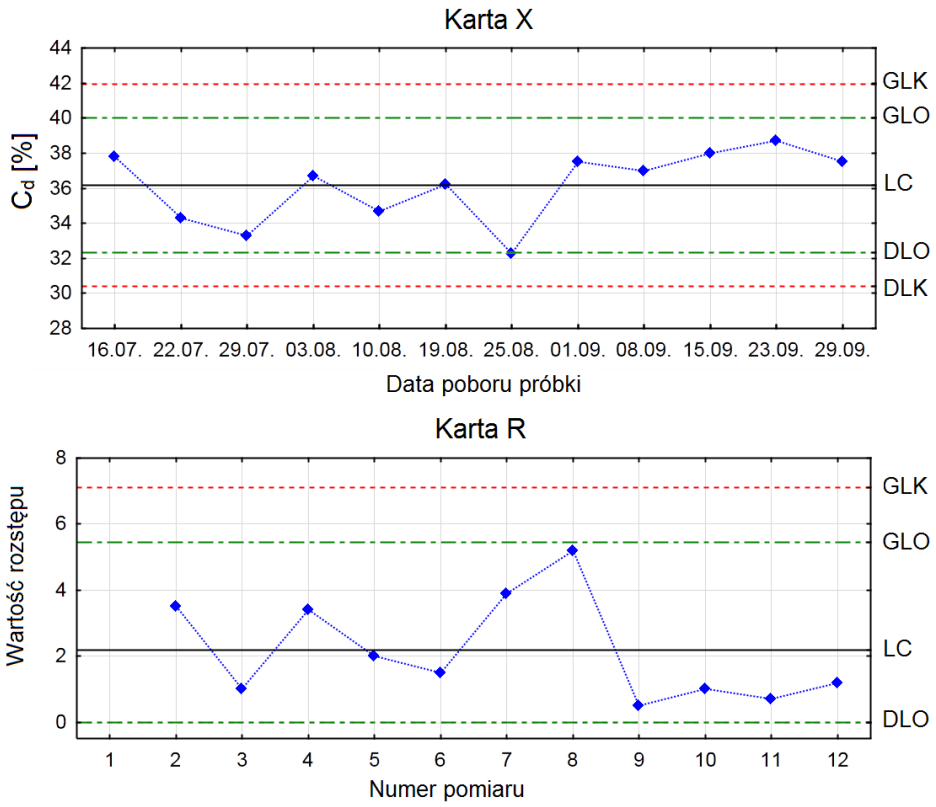


Rys. 36. Wykres normalności - parametr Rtęć Hg [mg/kg s.m.]

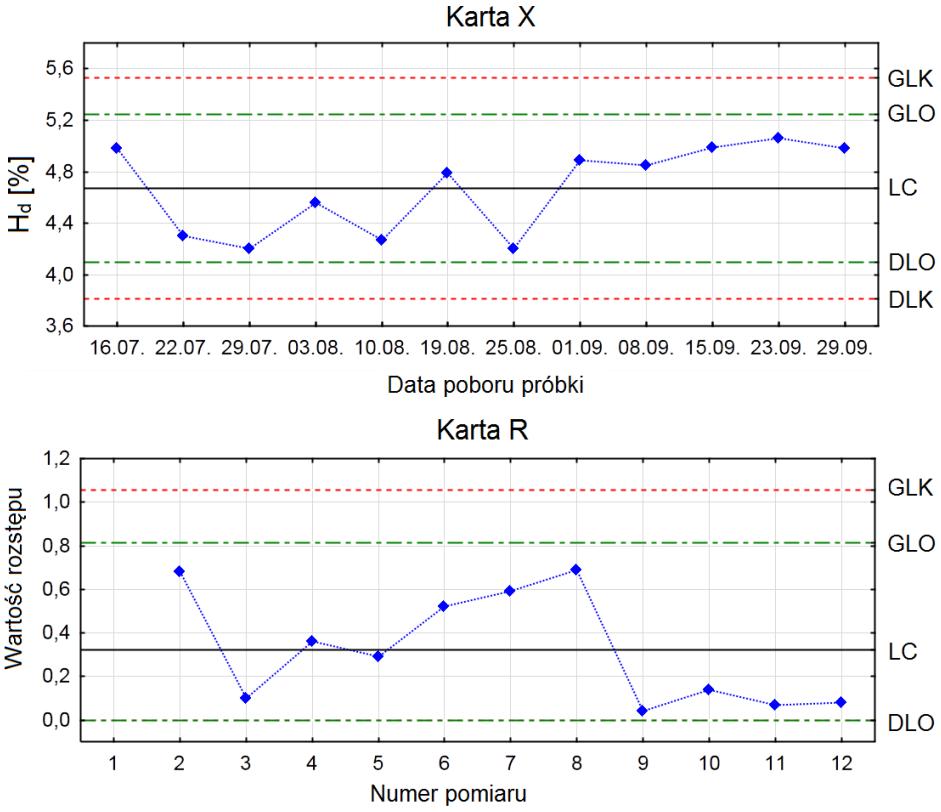
Wartości wszystkich parametrów jakościowych, z wyjątkiem zawartości fluoru, wykazują rozkład normalny. Wyniki oznaczania zawartości fluoru nie wykazują cech rozkładu normalnego ze względu na skumulowanie wartości w dwa zakresy (Rys. 25 i 26).

Natomiast w przypadku oznaczania zawartości kobaltu i rtęci można zauważyć punkty, które wyraźnie odstają od reszty wyników populacji. Rozkład nie wykazuje cech rozkładu normalnego. Punkty te nie zostały odrzucone na podstawie testu Grubbsa, ale zaznaczono je na czerwono jako grupę odstająca na podstawie analizy rozkładu normalnego.

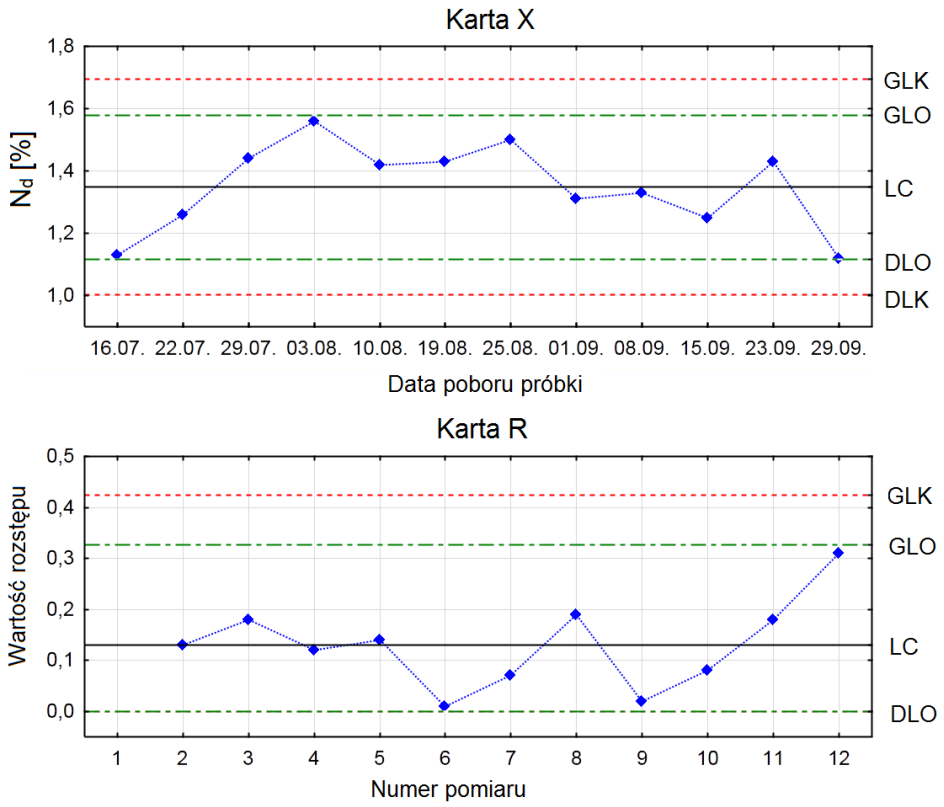
Na rysunkach 37-55 przedstawiono karty Shewharta wartości średniej i rozstępu, pokazujące zmienność badanych parametrów w czasie.



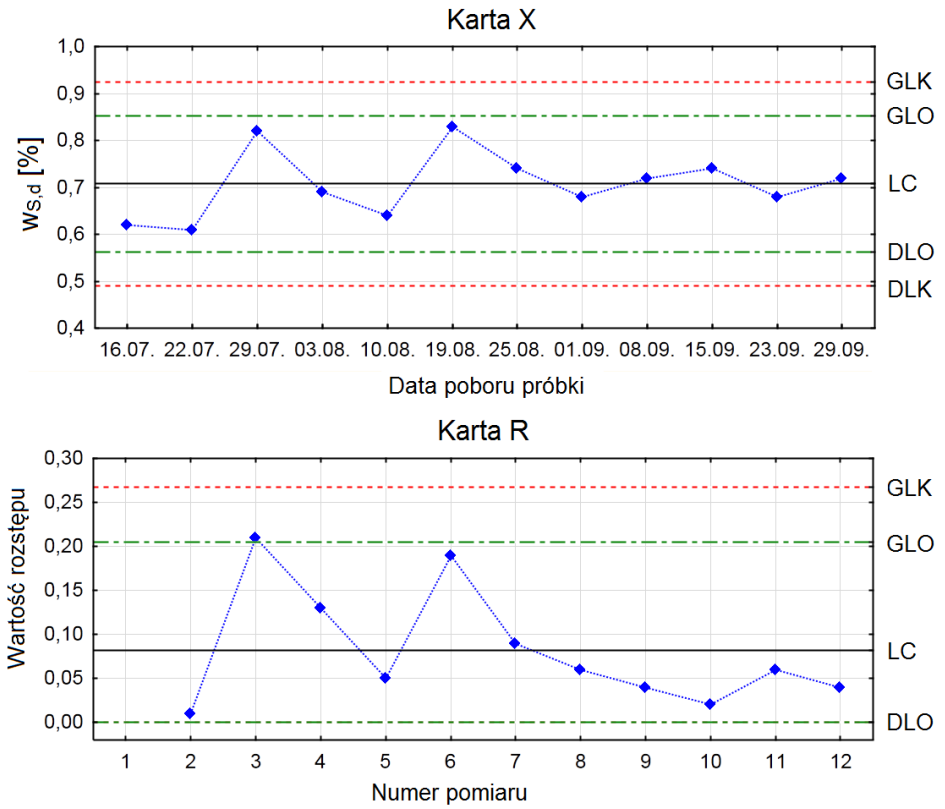
Rys. 37. Karty Shewharta X i R dla parametru: Węgiel C_d [%]



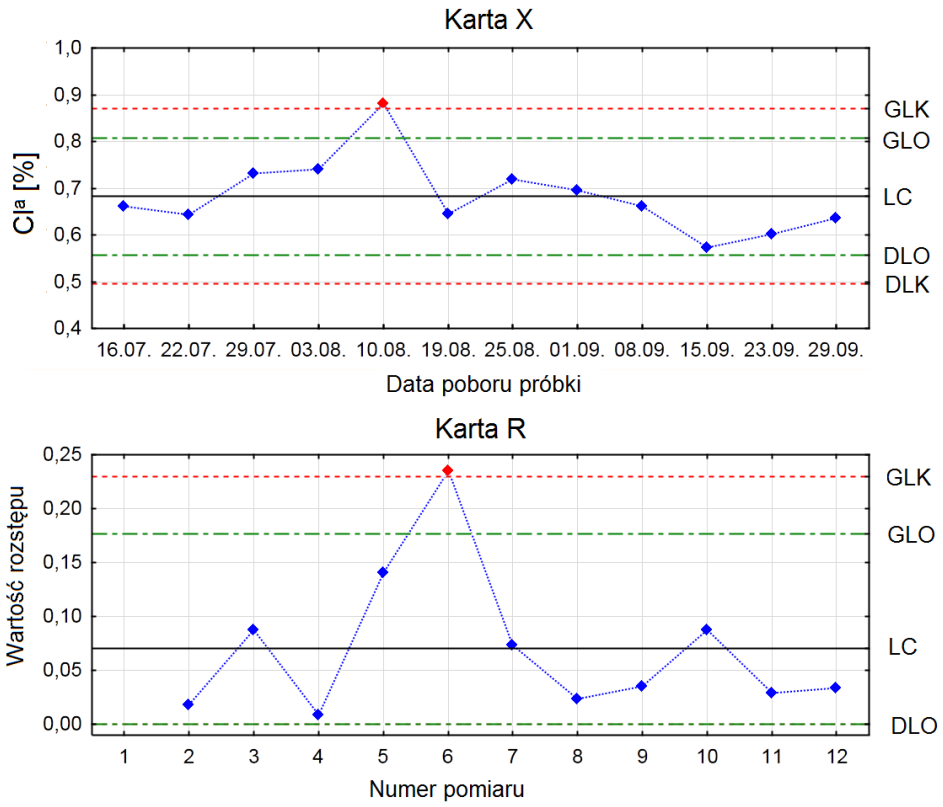
Rys. 38. Karty Shewharta X i R dla parametru: Wodór H_d [%]



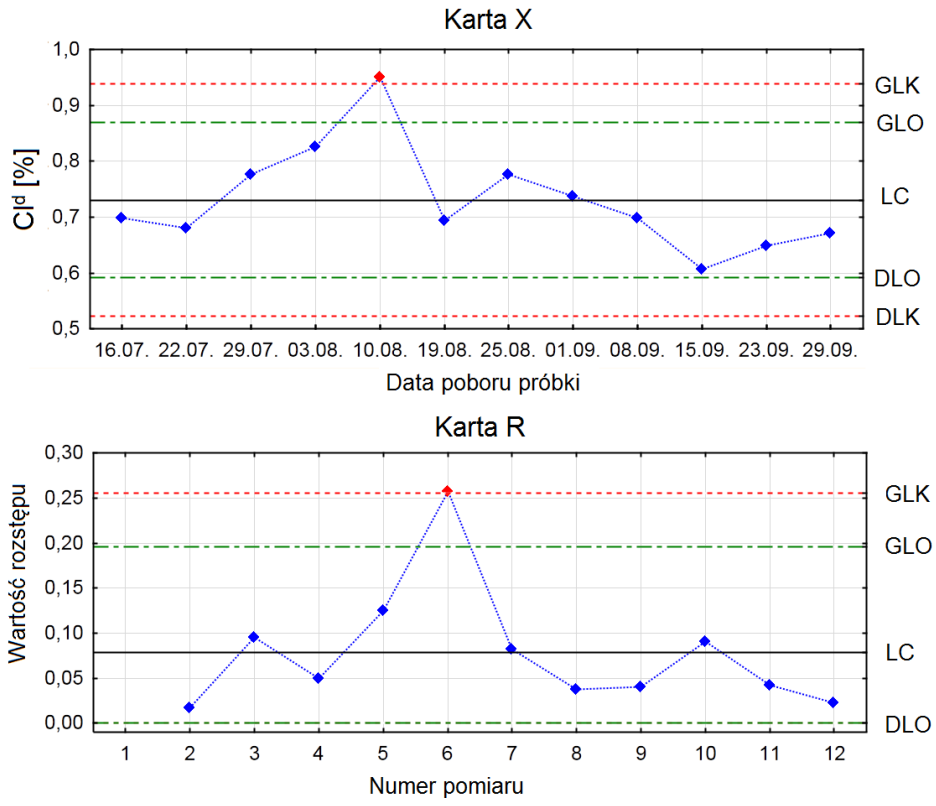
Rys. 39. Karty Shewharta X i R dla parametru: Azot N_d [%]



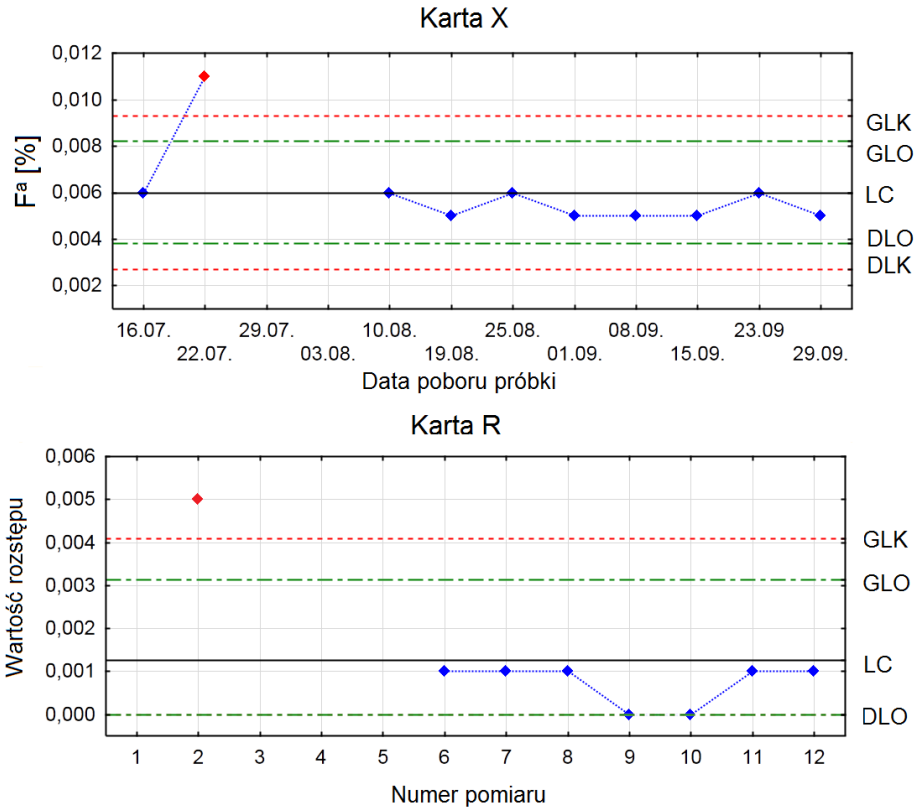
Rys. 40. Karty Shewharta X i R dla parametru: Siarka $w_{S,d}$ [%]



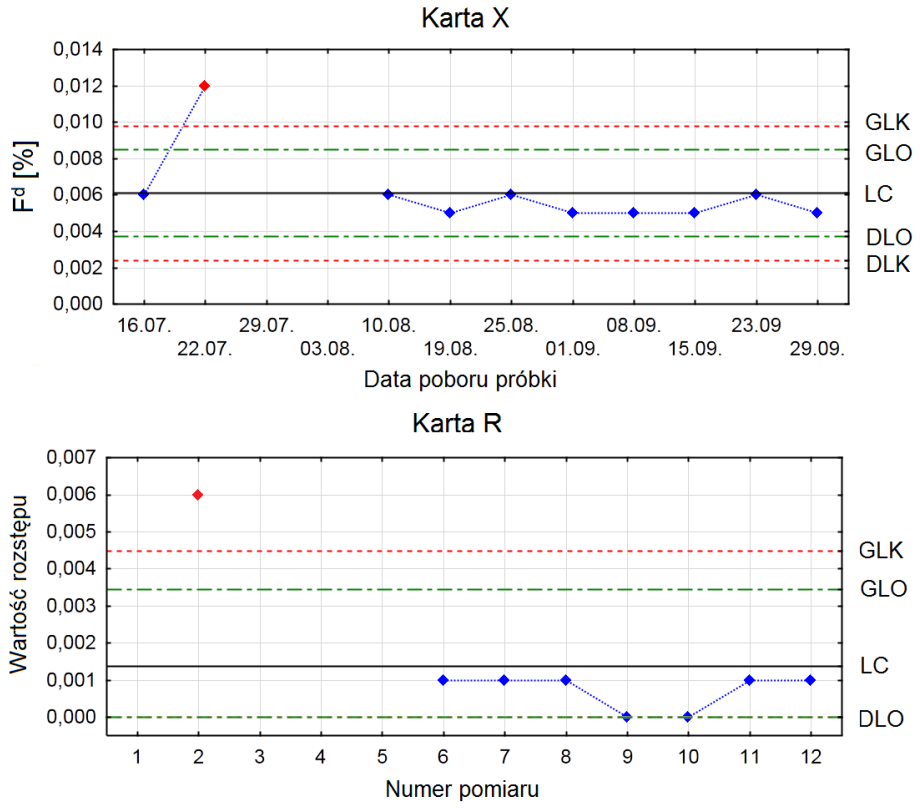
Rys. 41. Karty Shewharta X i R dla parametru: Chlor Cl^a [%]



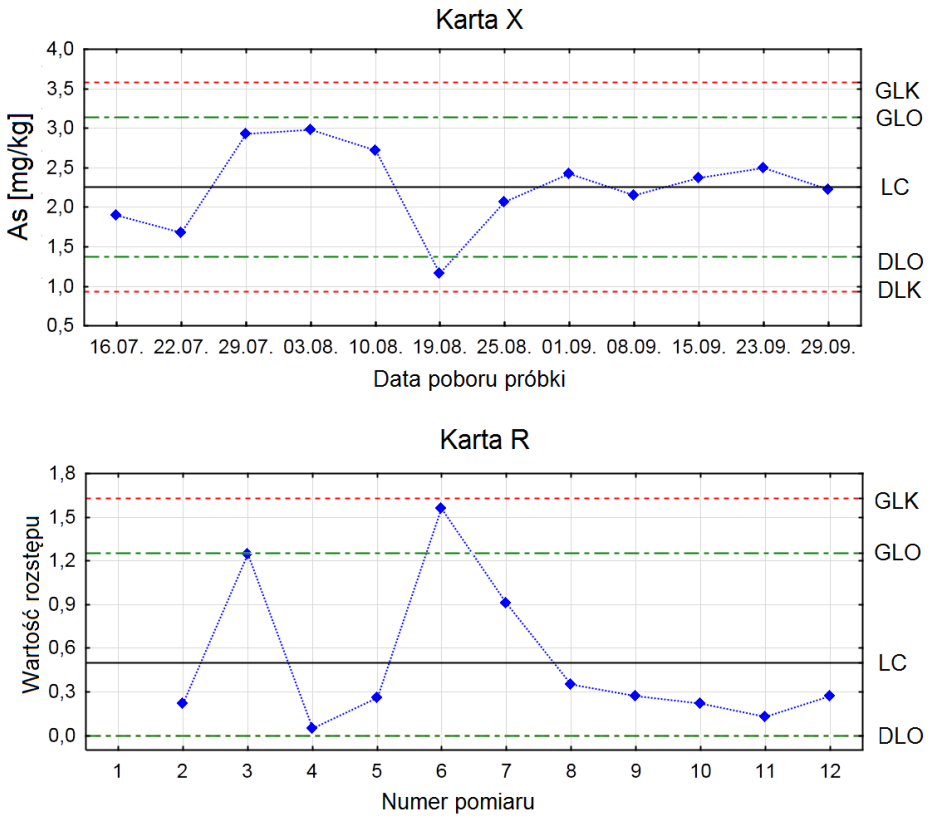
Rys. 42. Karty Shewharta X i R dla parametru: Chlor Cl^d [%]



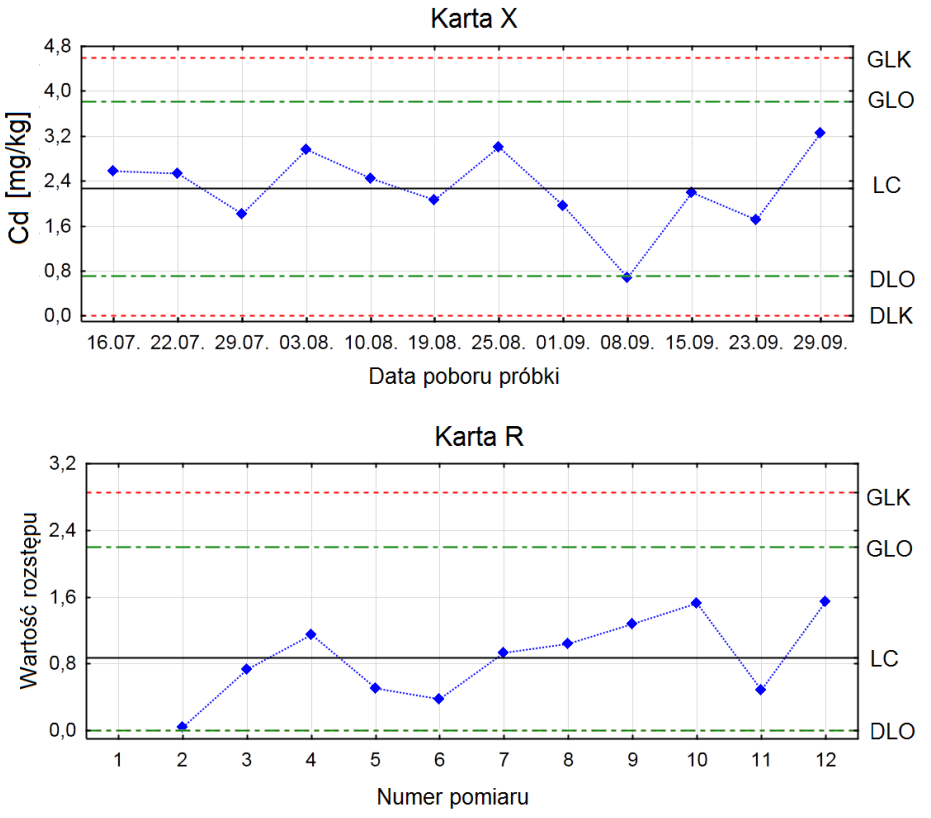
Rys. 43. Karty Shewharta X i R dla parametru: Fluor F^a [%]



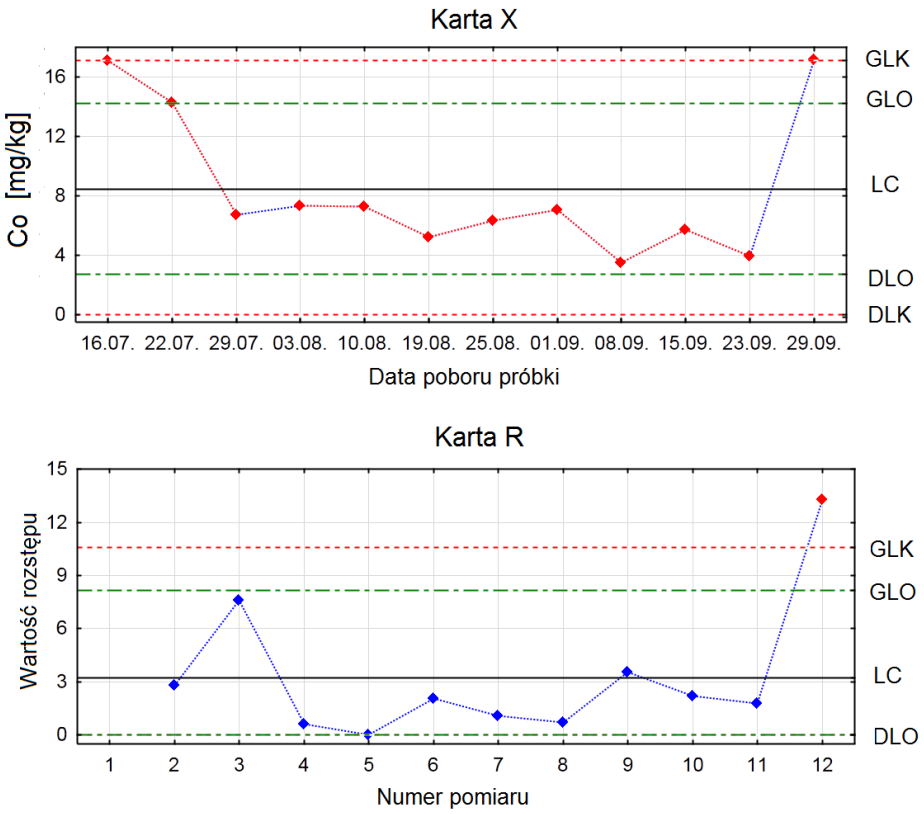
Rys. 44. Karty Shewharta X i R dla parametru: Fluor F^d [%]



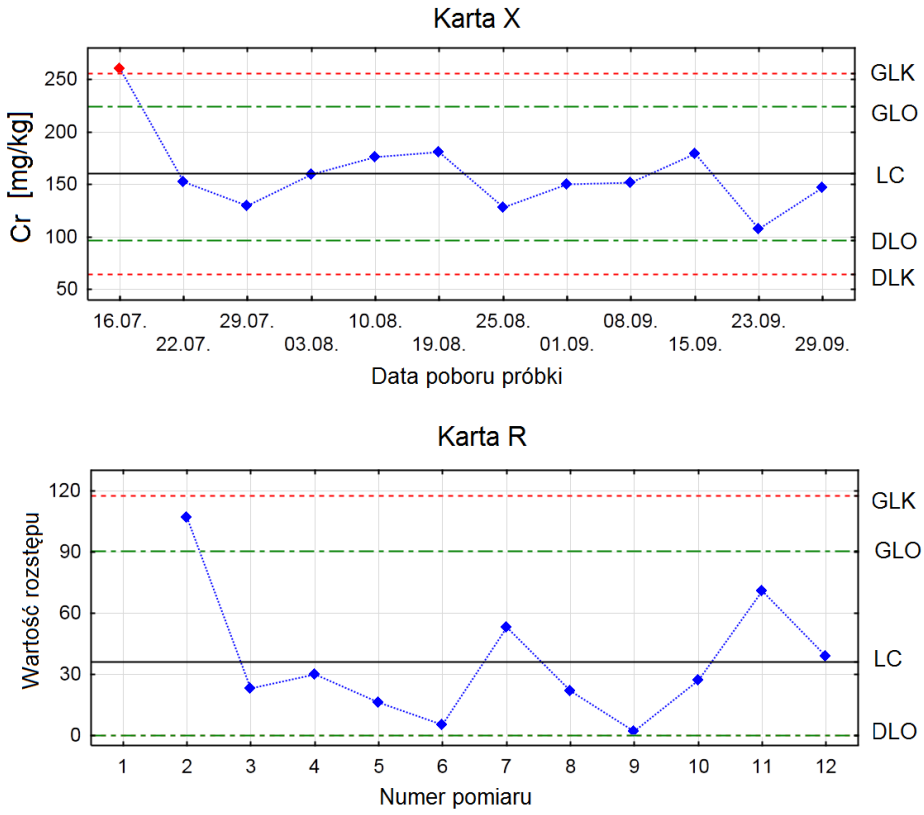
Rys. 45. Karty Shewharta X i R dla parametru: Arsen As [mg/kg s.m.]



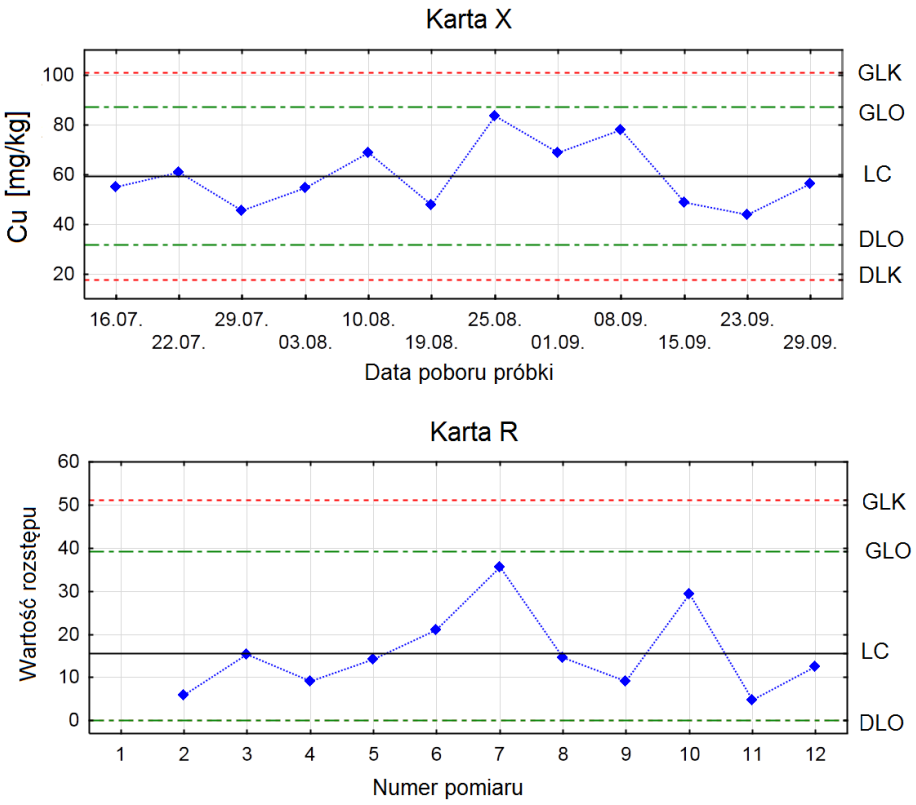
Rys. 46. Karty Shewharta X i R dla parametru: Kadm Cd [mg/kg s.m.]



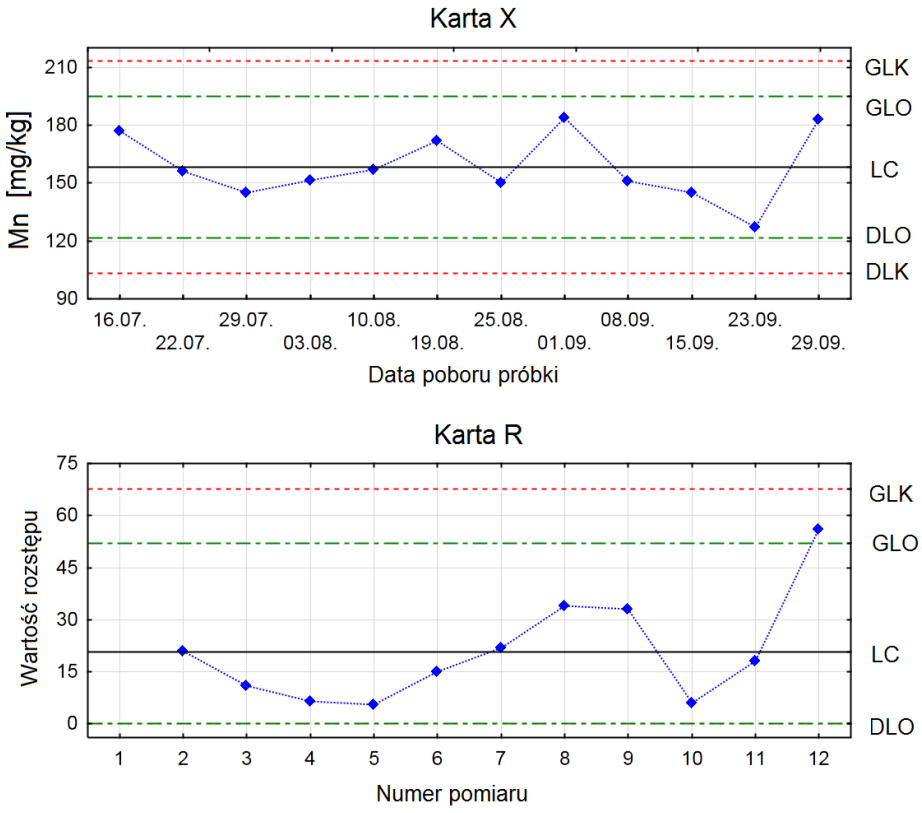
Rys. 47. Karty Shewharta X i R dla parametru: Kobalt Co [mg/kg s.m.]



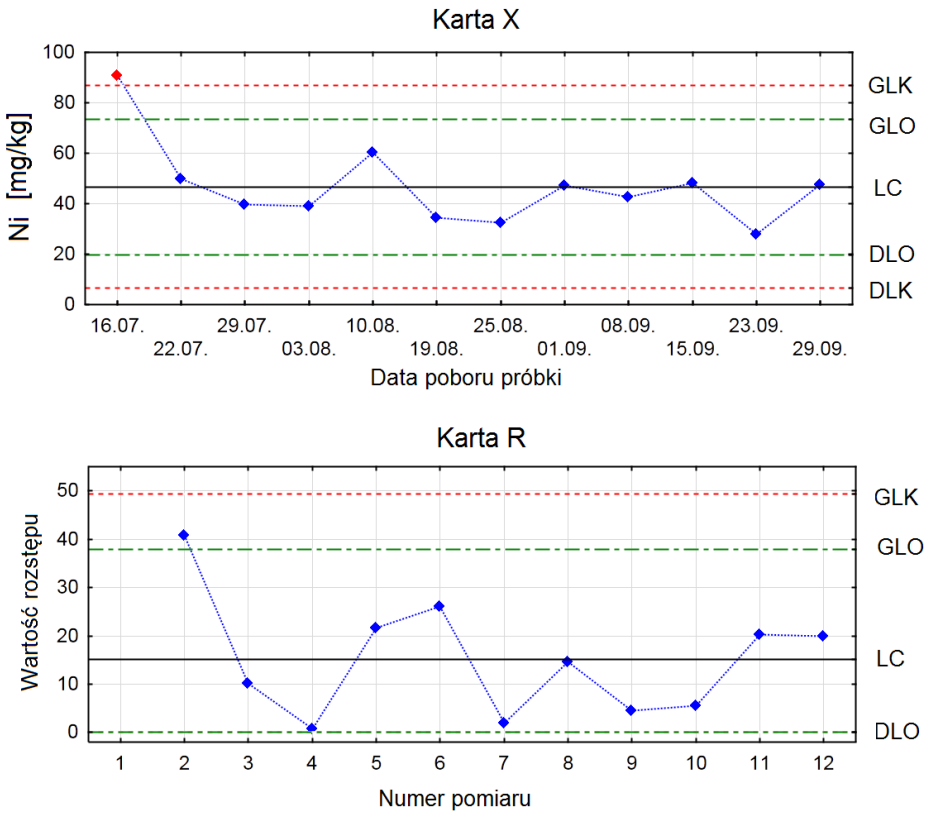
Rys. 48. Karty Shewharta X i R dla parametru: Chrom Cr [mg/kg s.m.]



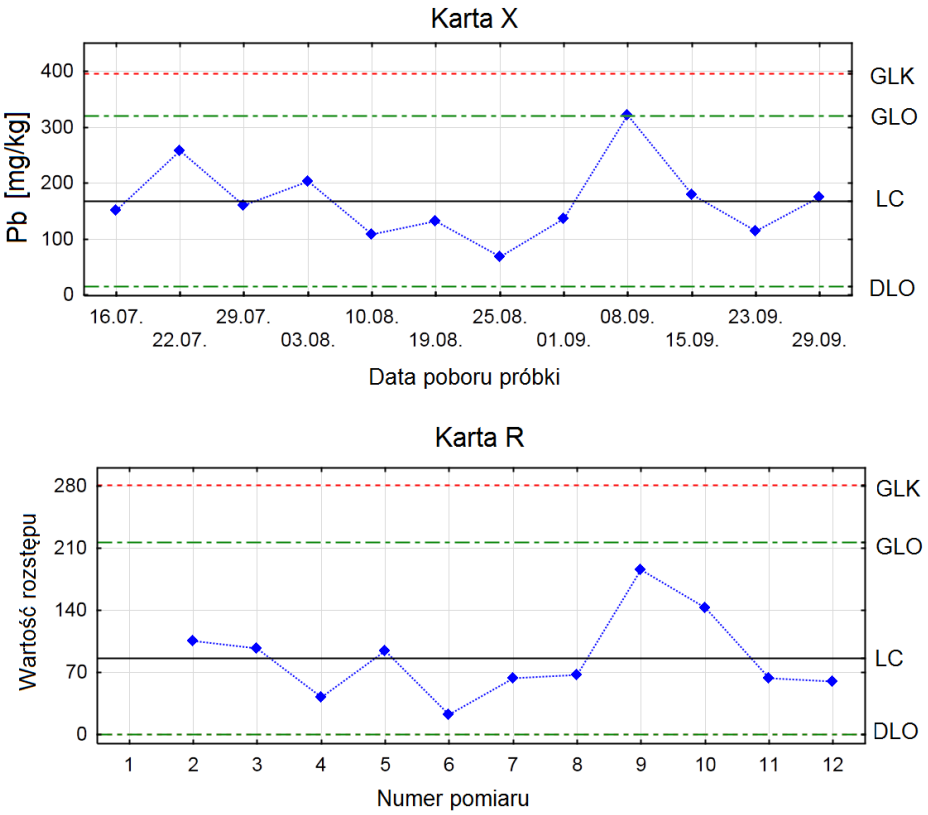
Rys. 49. Karty Shewharta X i R dla parametru: Miedź Cu [mg/kg s.m.]



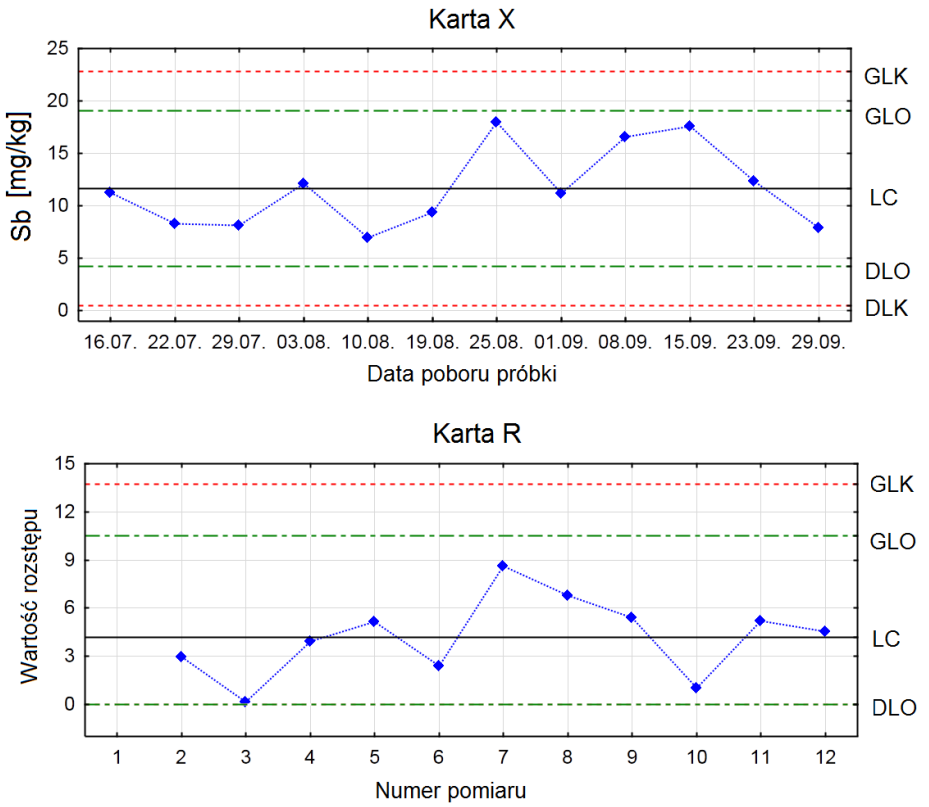
Rys. 50. Karty Shewharta X i R dla parametru: Mangan Mn [mg/kg s.m.]



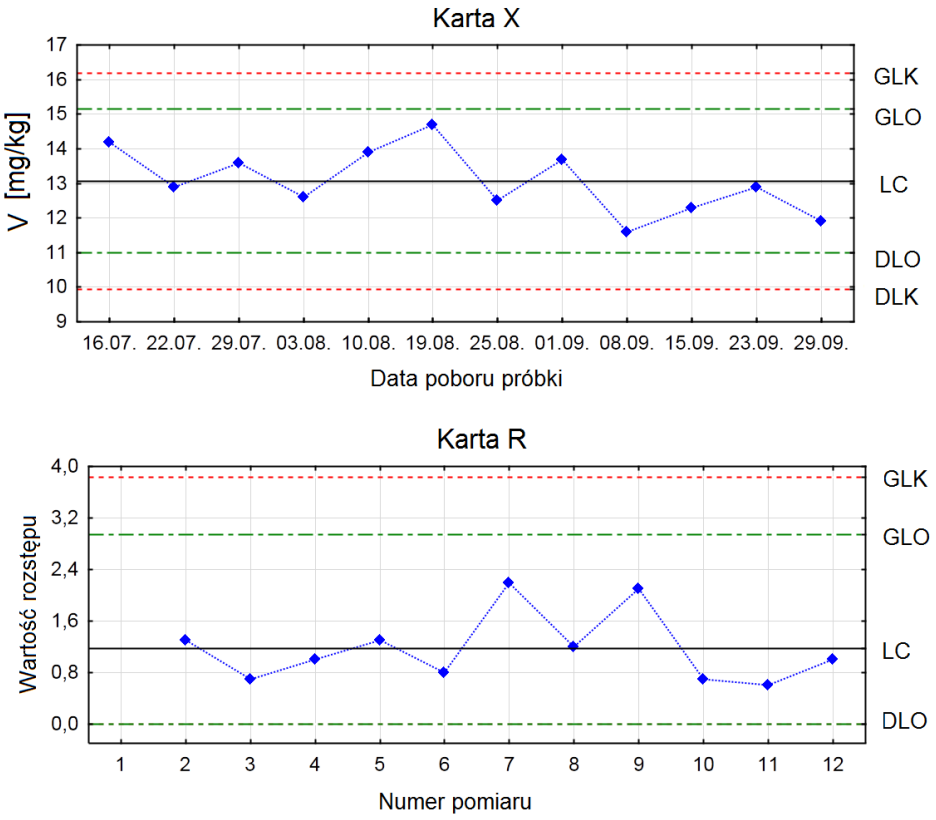
Rys. 51. Karty Shewharta X i R dla parametru: Nikiel Ni [mg/kg s.m.]



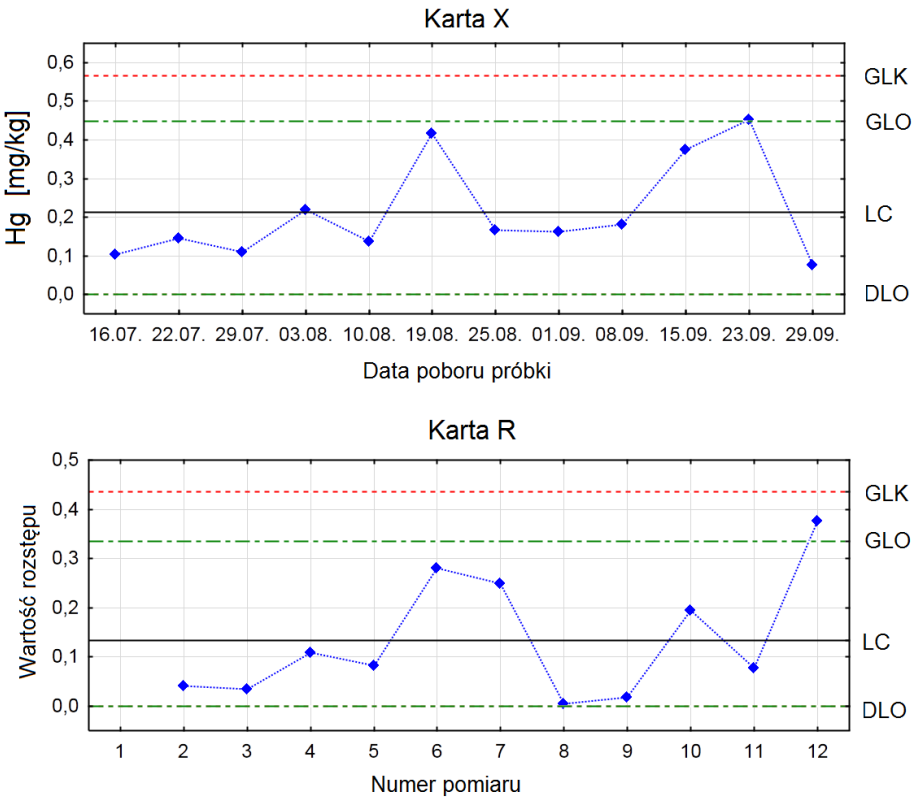
Rys. 52. Karty Shewharta X i R dla parametru: Ołów Pb [mg/kg s.m.]



Rys. 53. Karty Shewharta X i R dla parametru: Antymon Sb [mg/kg s.m.]



Rys. 54. Karty Shewharta X i R dla parametru: Wanad V [mg/kg s.m.]



Rys. 55. Karty Shewharta X i R dla parametru: Rtęć Hg [mg/kg s.m.]

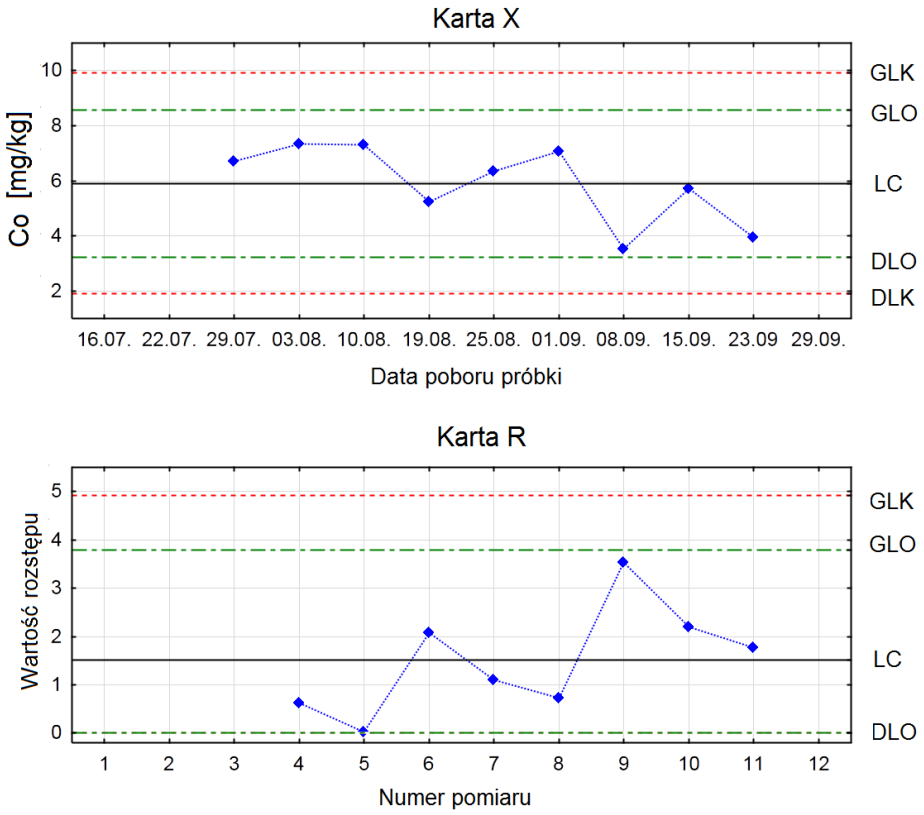
Karty X i R większości parametrów, z wyjątkiem zawartości chloru, fluoru, kobaltu, chromu i niklu są uregulowane statystycznie.

W przypadku oznaczania zawartości węgla, wodoru, obserwuje się znaczne rozrzuty między wynikami w próbkach pobranych do dnia 01.09., po tym czasie wyniki są bardziej ustabilizowane. Podobna sytuacja występuje w przypadku zawartości siarki całkowitej i arsenu. Próbki pobrane od dnia 25.08. wykazują stabilność wartości parametrów.

W przypadku oznaczania zawartości chloru i fluoru zarówno na karcie X jak i na karcie R obserwuje się punkty przekraczające górne linie kontrolne, co może być spowodowane jakimś wydarzeniem losowym. Poza nimi wartości parametrów są stabilne. Podobne zachowanie można zauważyć w przypadku oznaczania chromu i niklu. Wartości leżące poza linie kontrolne zostały ocenione jako odstające na podstawie testu Grubbsa. Po ich odrzuceniu z karty Shewharta parametry wykazują stabilność.

Kolejnym parametrem, na który warto zwrócić uwagę jest zawartość kobaltu. Test Grubbsa nie ujawnił żadnych wartości odstających, jednak wyniki tego parametru wykazują rozkład normalny dopiero po odrzuceniu grupy punktów

o najwyższych wartościach. Karta X jest całkiem rozregulowana, ponieważ duży wpływ mają wartości odrzucone na podstawie badania normalności rozkładu. Punkty te zawyżają średnią oraz wartości rozstępów między wynikami. Po ich całkowitym usunięciu, wyznaczono nowe wartości średnie i rozstępy oraz sporządzono karty X i R (Rys. 56.).



Rys. 56. Karty Shewharta X i R dla parametru: Kobalt Co [mg/kg s.m.]

W takiej postaci parametr zawartości kobaltu jest ustabilizowany.

W przypadku oznaczania rtęci, pomimo punktów odrzuconych na podstawie badania rozkładu normalnego nie obserwuje się rozregulowania kart X i R. Rozrzuty między wynikami są znaczne, ale mieszczą się w wyznaczonych granicach kontrolnych.

Skład chemiczny popiołu

W tabeli 8 przedstawiono wyznaczone wartości średnie, odchylenia standardowe, niepewności standardowe oraz przedziały ufności.

Tabela 8. Podstawowe statystyki opisujące parametry jakościowe materiału Organic^{Plus}

Parametr	Wartość średnia $\overline{x}$	Odchylenie standardowe s	Średni rozstęp $\overline{R}$	Niepewność u_x	Przedział ufności
Zawartość ditlenku krzemu SiO_2 [%]	51,86	2,39	2,22	0,76	±1,71
Zawartość tritlenku diglinu Al_2O_3 [%]	4,90 4,80*	0,39 0,21*	0,35 0,27*	0,11 0,06*	±0,25 ±0,14*
Zawartość tritlenku diżelaza Fe_2O_3 [%]	<4,84				
Zawartość tlenku wapnia CaO [%]	17,33	0,17	0,20	0,07	±0,16
Zawartość tlenku magnezu MgO [%]	<2,29				
Zawartość tlenku fosforu P_2O_5 [%]	1,48	0,16	0,19	0,05	±0,10
Zawartość tritlenku siarki SO_3 [%]	3,85	0,63	0,60	0,18	±0,40
Zawartość tetratlenku trimanganu Mn_3O_4 [%]	0,06	0,01	0,008	0,002	±0,005
Zawartość ditlenku tytanu TiO_2 [%]	0,59	0,06	0,05	0,02	±0,04
Zawartość tlenku baru BaO [%]	0,10	0,03	0,04	0,01	±0,02
Zawartość tlenku strontu SrO [%]	0,061 0,057*	0,057 0,009*	0,013 0,006*	0,004 0,003*	±0,010 ±0,006*
Zawartość tlenku disodu Na_2O [%]	5,85	0,58	0,51	0,17	±0,37
Zawartość tlenku dipotasu K_2O [%]	2,16	0,12	0,13	0,04	±0,08

* wyznaczone po odrzuceniu wartości niepewnych i odstających na podstawie testu Grubbsa

Wyniki oznaczania zawartości tlenku żelaza Fe_2O_3 są poniżej granicy oznaczalności wynoszącej 4,84 [%], natomiast oznaczania zawartości tlenku magnezu MgO są poniżej granicy oznaczalności wynoszącej 2,29 [%]. Dla tych parametrów nie można przeprowadzić oceny statystycznej. W przypadku oznaczania zawartości tlenku krzemu SiO_2 i tlenku wapnia CaO, tylko niektóre wartości są powyżej granicy oznaczalności. Te wartości zostały pominięte w obliczeniach.

W tabeli 9 przedstawiono wyznaczoną wartość statystyki Grubbsa, wartości krytyczne dla poziomu istotności 1 % i 5 % oraz wyniki testu dla wartości największej G_p i najmniejszej G_l.

Tabela 9. Test Grubbsa

Parametr	G_p	G_l	Wartość niepewna	Wartość odstająca
Zawartość ditlenku krzemu SiO_2 [%]	1,667	1,825	-	-
Zawartość tritlenku diglinu Al_2O_3 [%]	2,715	1,281	-	+
Zawartość tritlenku diżelaza Fe_2O_3 [%]	Nie podlega ocenie			
Zawartość tlenku wapnia CaO [%]	1,095	1,268		
Zawartość tlenku magnezu MgO [%]	Nie podlega ocenie			
Zawartość tlenku fosforu P_2O_5 [%]	1,985	1200	-	-
Zawartość tritlenku siarki SO_3 [%]	2,344	1,490	-	-
Zawartość tetratlenku trimanganu Mn_3O_4 [%]	1,161	1,625	-	-
Zawartość ditlenku tytanu TiO_2 [%]	1,761	1,648	-	-
Zawartość tlenku baru BaO [%]	1,774	1,162	-	-
Zawartość tlenku strontu SrO [%]	2,602	0,720	+	-
Zawartość tlenku disodu Na_2O [%]	1,337	2,137	-	-
Zawartość tlenku dipotasu K_2O [%]	1,131	1,519	-	-

$G_{crit(\alpha=5\%)}$=2,412 $G_{crit(\alpha=1\%)}$=2,636

(w przypadku oznaczania zawartości SiO_2 wartości są następujące: $G_{crit(\alpha=5\%)}$=2,290 $G_{crit(\alpha=1\%)}$=2,482

w przypadku oznaczania zawartości CaO wartości są następujące: $G_{crit(\alpha=5\%)}$=1,887 $G_{crit(\alpha=1\%)}$=1,973)

W tabeli 10 przedstawiono wyniki testu Shapiro-Wilka w celu oceny normalności rozkładu.

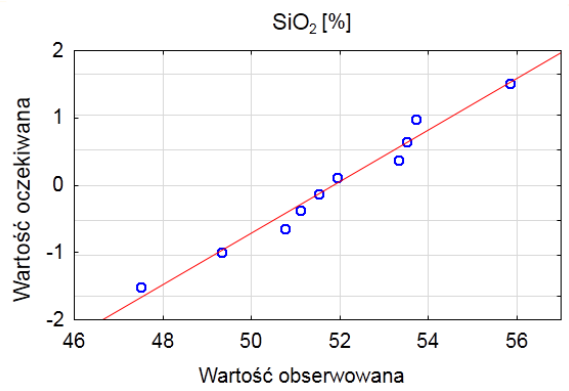
Tabela 10. Zestawienie wyników testu Shapiro-Wilka

Parametr	p
Zawartość ditlenku krzemu SiO_2 [%]	0,970
Zawartość tritlenku diglinu Al_2O_3 [%]	0,878*
Zawartość tritlenku diżelaza Fe_2O_3 [%]	-
Zawartość tlenku wapnia CaO [%]	0,237
Zawartość tlenku magnezu MgO [%]	-
Zawartość tlenku fosforu P_2O_5 [%]	0,498
Zawartość tritlenku siarki SO_3 [%]	0,260
Zawartość tetratlenku trimanganu Mn_3O_4 [%]	-
Zawartość ditlenku tytanu TiO_2 [%]	0,999
Zawartość tlenku baru BaO [%]	0,238
Zawartość tlenku strontu SrO [%]	-
Zawartość tlenku disodu Na_2O [%]	0,632
Zawartość tlenku dipotasu K_2O [%]	0,100

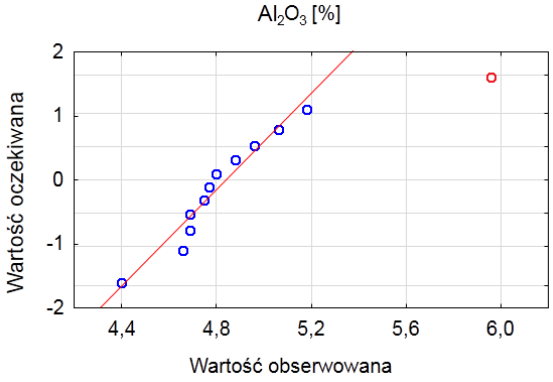
* wartość p po odrzuceniu wartości odstających

Test Grubbsa wykazał, że w przypadku oznaczania zawartości tlenku glinu i tlenku strontu istnieją wartości, odpowiednio, odstająca i niepewna w całej populacji wyników. Wartości te wpływają na rozkład normalny, dlatego usunięto je z weryfikacji rozkładu i ponownie wykonano obliczenia.

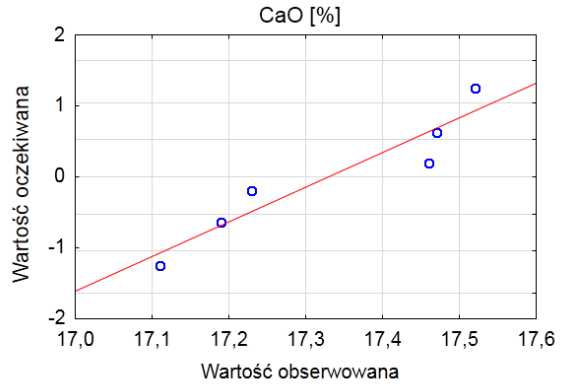
Uzyskane wartości parametrów jakościowych przedstawiono w postaci wykresów normalności (Rys. 57 - 69). Wartości zidentyfikowane jako niepewne lub odstające oznaczono na wykresach kolorem czerwonym.



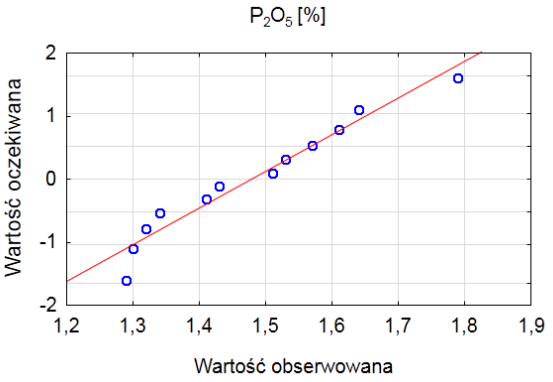
Rys. 57. Wykres normalności - parametr Ditlenek krzemu SiO_2 [%]



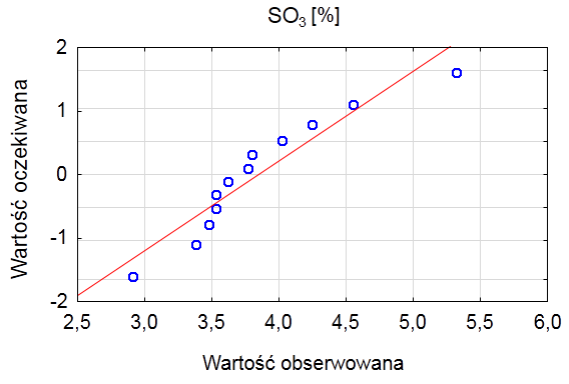
Rys. 58. Wykres normalności - parametr Tritlenek diglinu Al_2O_3 [%]



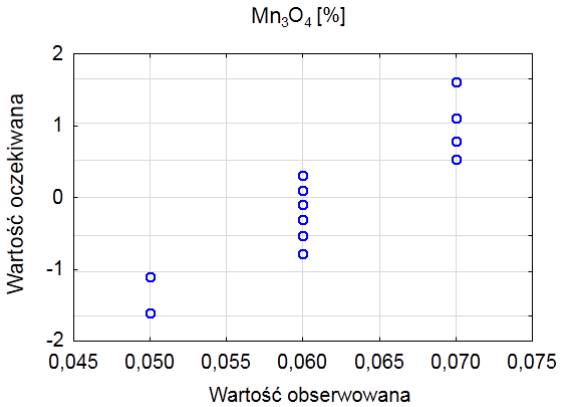
Rys. 59. Wykres normalności - parametr Tlenek wapnia CaO [%]



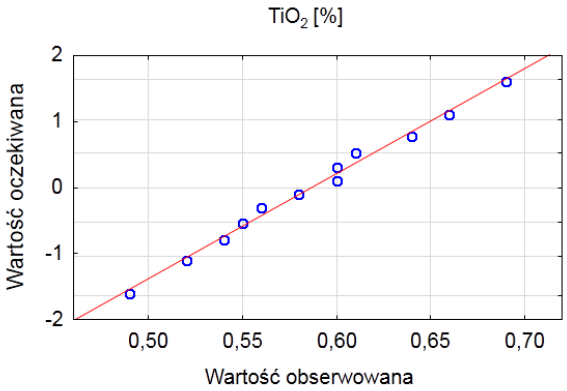
Rys. 60. Wykres normalności - parametr Tlenek fosforu P_2O_5 [%]



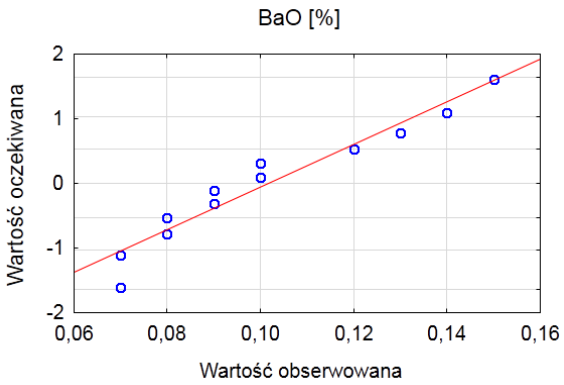
Rys. 61. Wykres normalności - parametr Tritlenek siarki SO_3 [%]



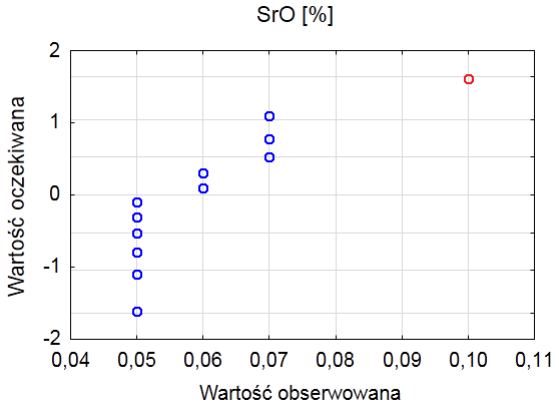
Rys. 62. Wykres normalności - parametr Tetratlenek trimanganu Mn_3O_4 [%]



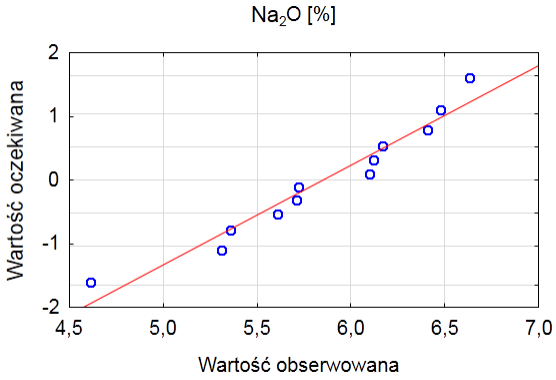
Rys. 63. Wykres normalności - parametr Ditlenek tytanu TiO_2 [%]



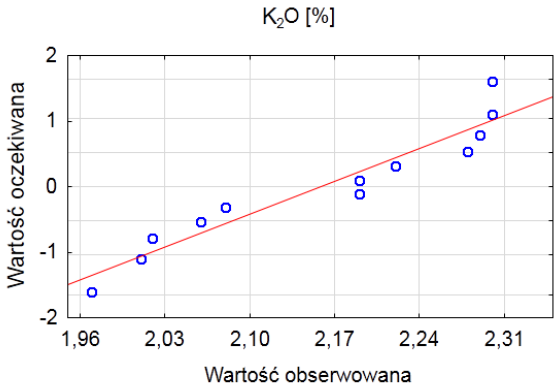
Rys. 64. Wykres normalności - parametr Tlenek baru BaO [%]



Rys. 65. Wykres normalności - parametr Tlenek strontu SrO [%]



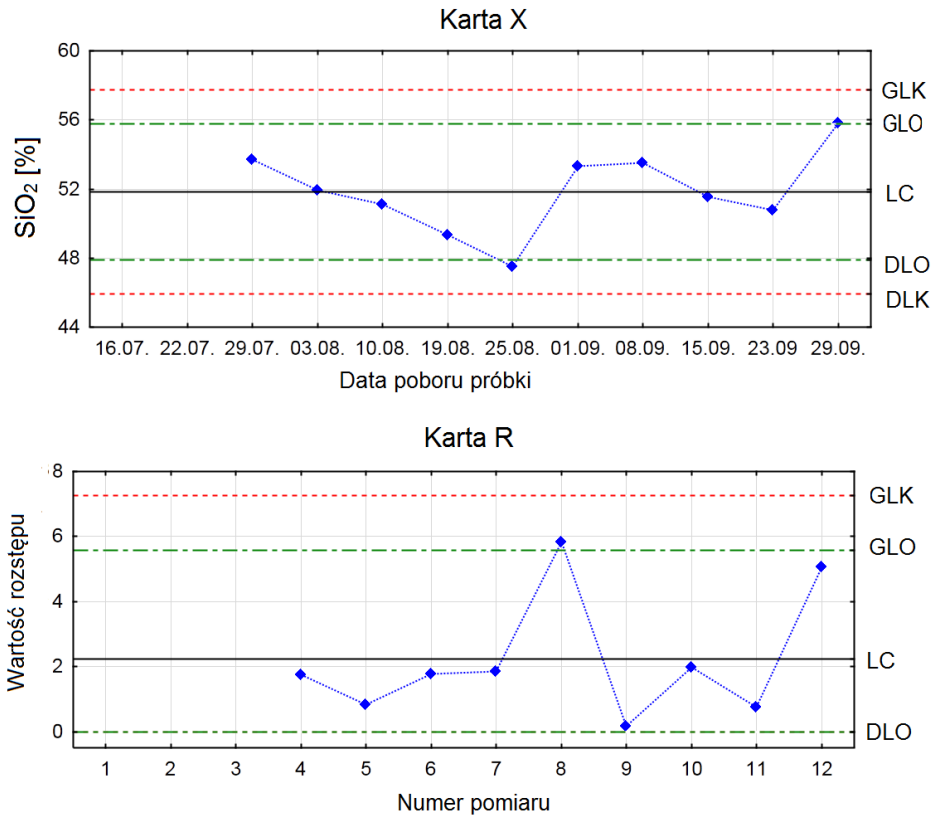
Rys. 66. Wykres normalności - parametr Tlenek disodu Na_2O [%]



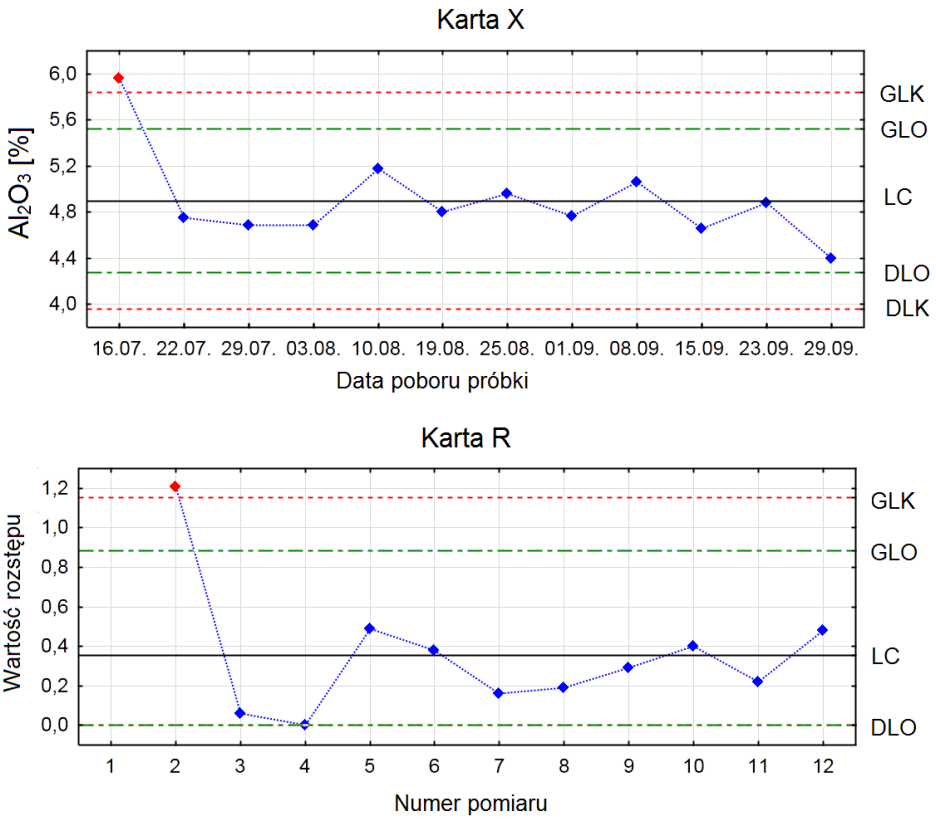
Rys. 67. Wykres normalności - parametr Tlenek dipotasu K_2O [%]

Wartości wszystkich parametrów jakościowych wykazują rozkład normalny, również zawartość tlenku glinu po usunięciu wartości odstającej zidentyfikowanej testem Grubbsa. Wyniki oznaczania zawartości tlenku manganu i strontu nie wykazują rozkładu normalnego ze względu na skumulowanie wartości w trzy zakresy (Rys. 62 i 65).

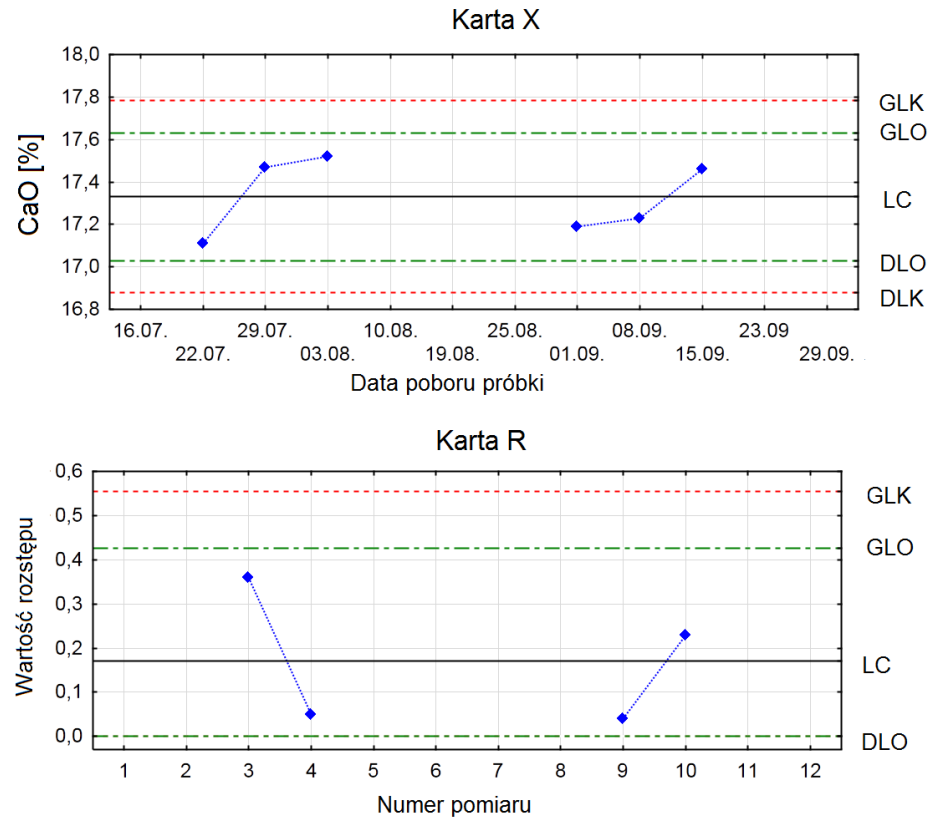
Na rysunkach 68-78 przedstawiono karty Shewharta wartości średniej i rozstępu, pokazujące zmienność badanych parametrów w czasie.



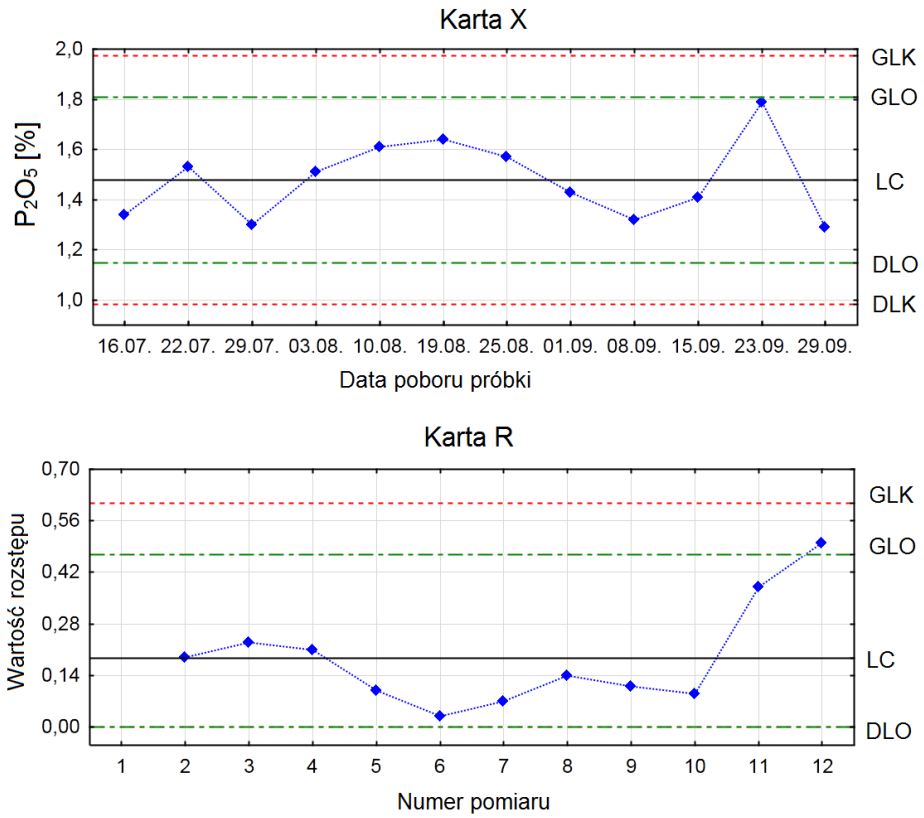
Rys. 68. Karty Shewharta X i R dla parametru: Ditlenek krzemu SiO_2 [%]



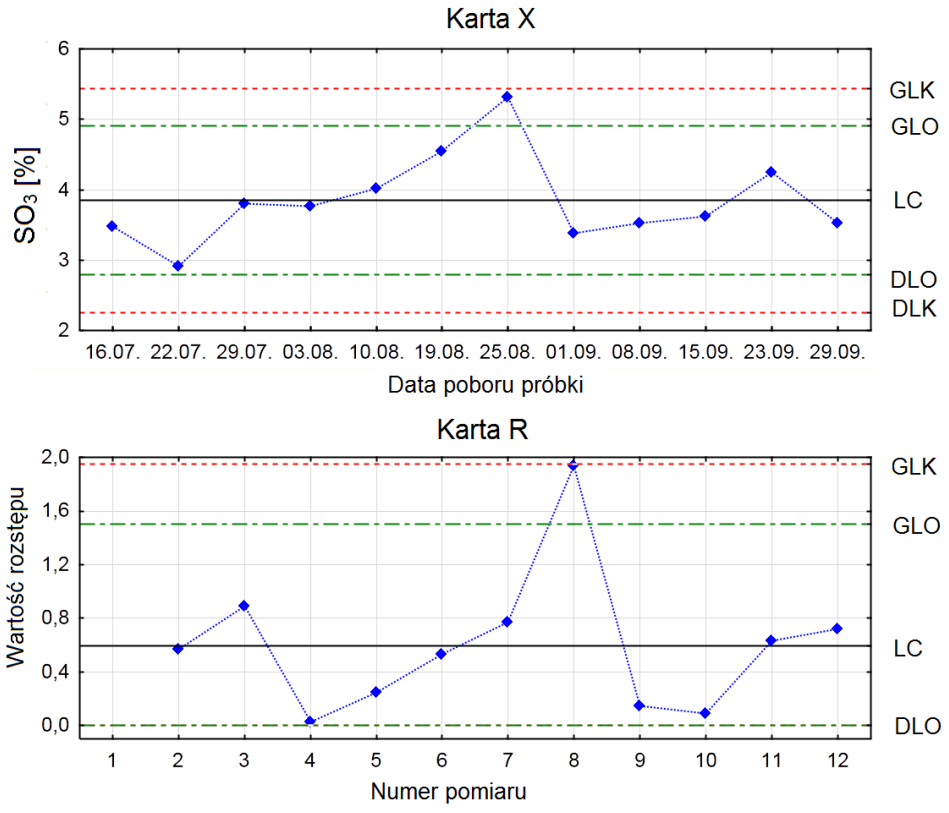
Rys. 69. Karty Shewharta X i R dla parametru: Tritlenek diglinu Al_2O_3 [%]



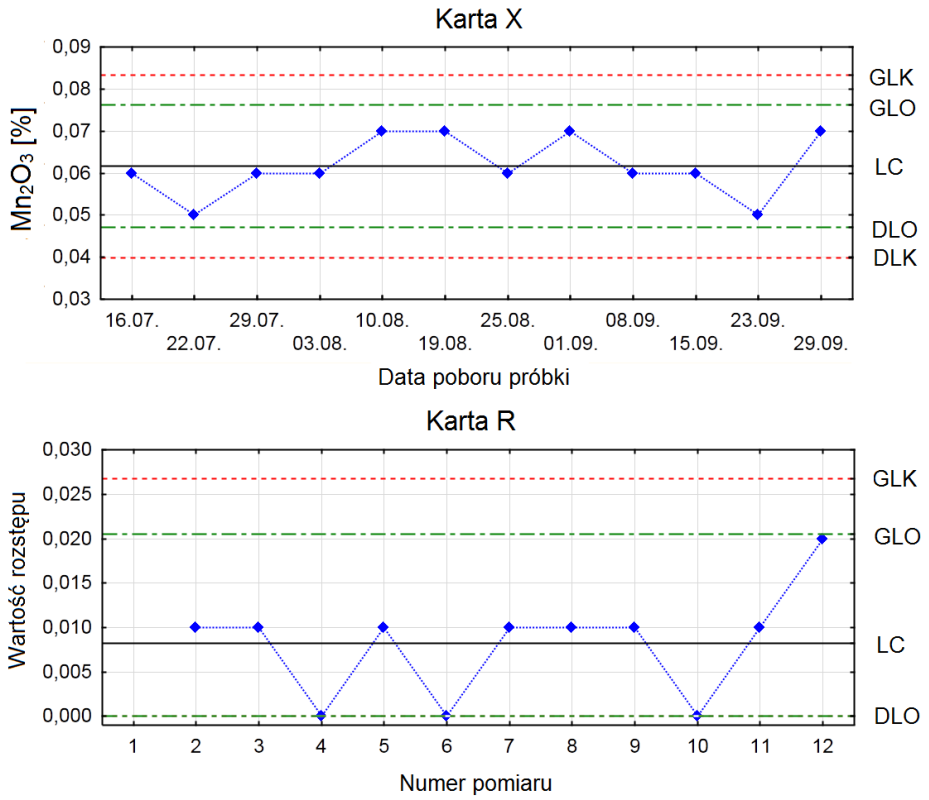
Rys. 70. Karty Shewharta X i R dla parametru Tlenek wapnia CaO [%]



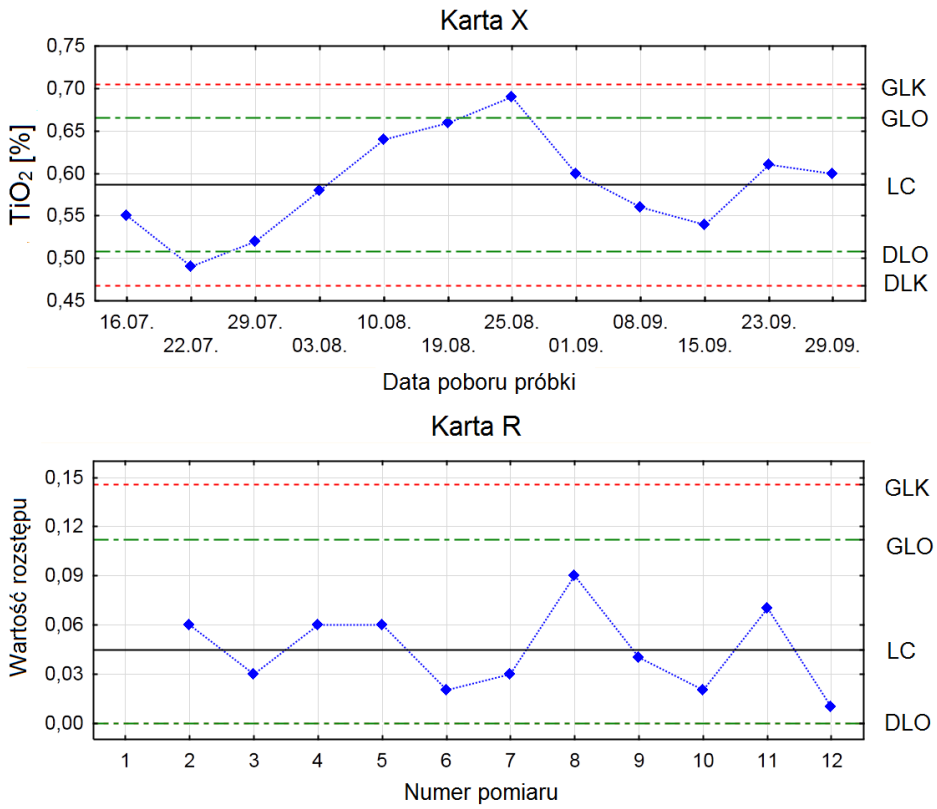
Rys. 71. Karty Shewharta X i R dla parametru: Tlenek fosforu P_2O_5 [%]



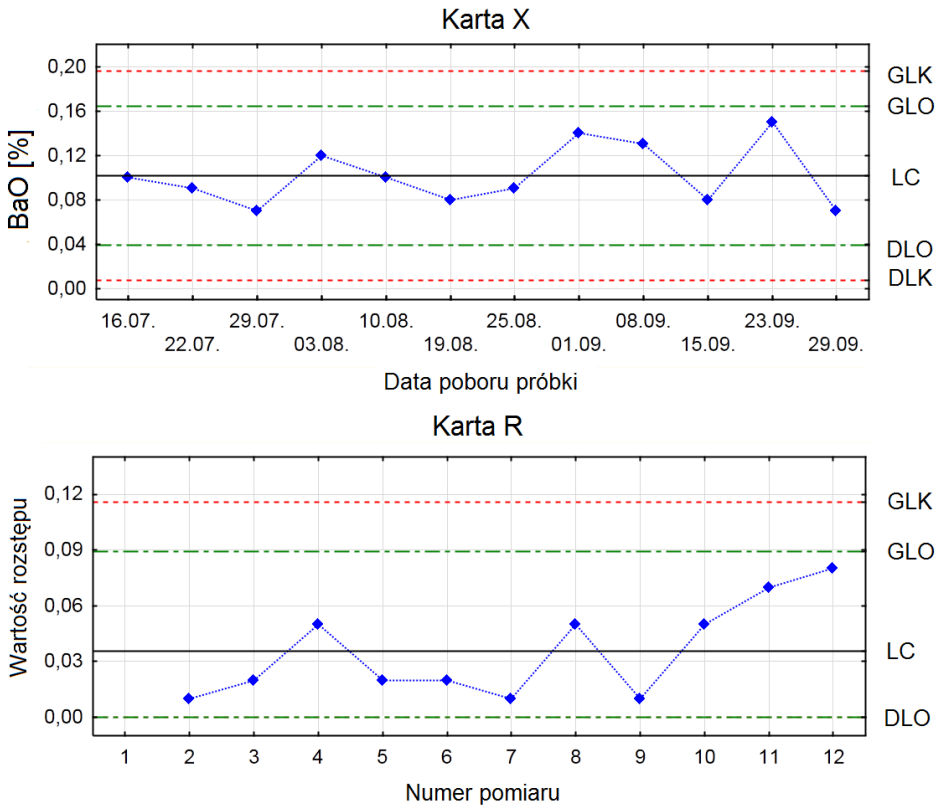
Rys. 72. Karty Shewharta X i R dla parametru: Tritlenek siarki SO_3 [%]



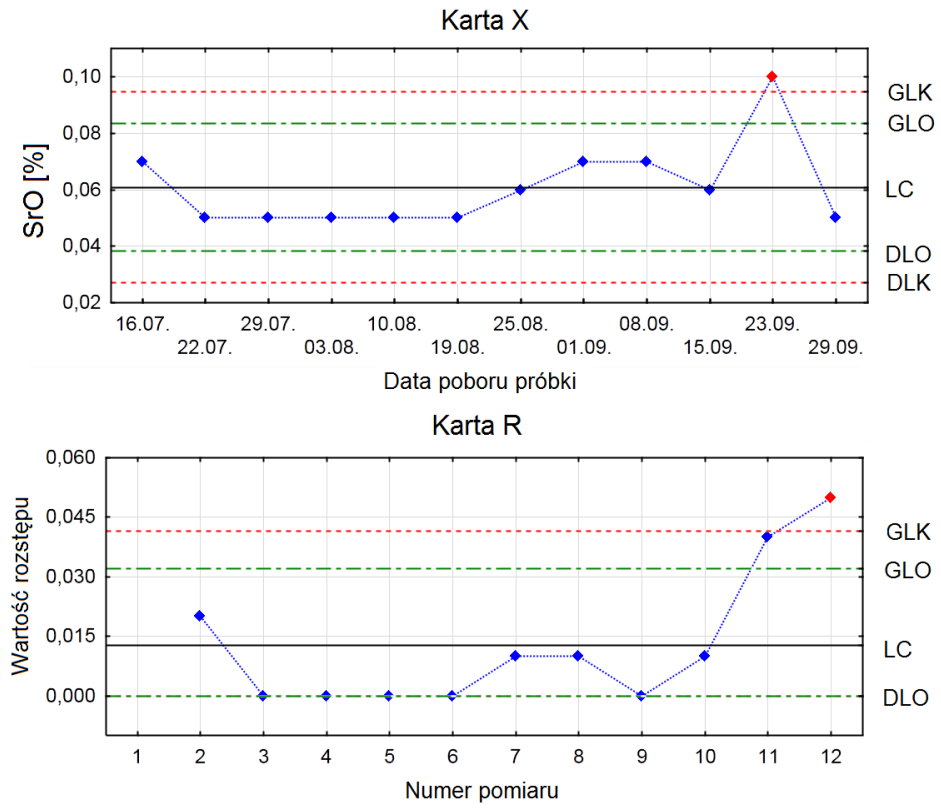
Rys. 73. Karty Shewharta X i R dla parametru: Tetratlenek trimanganu Mn_3O_4 [%]



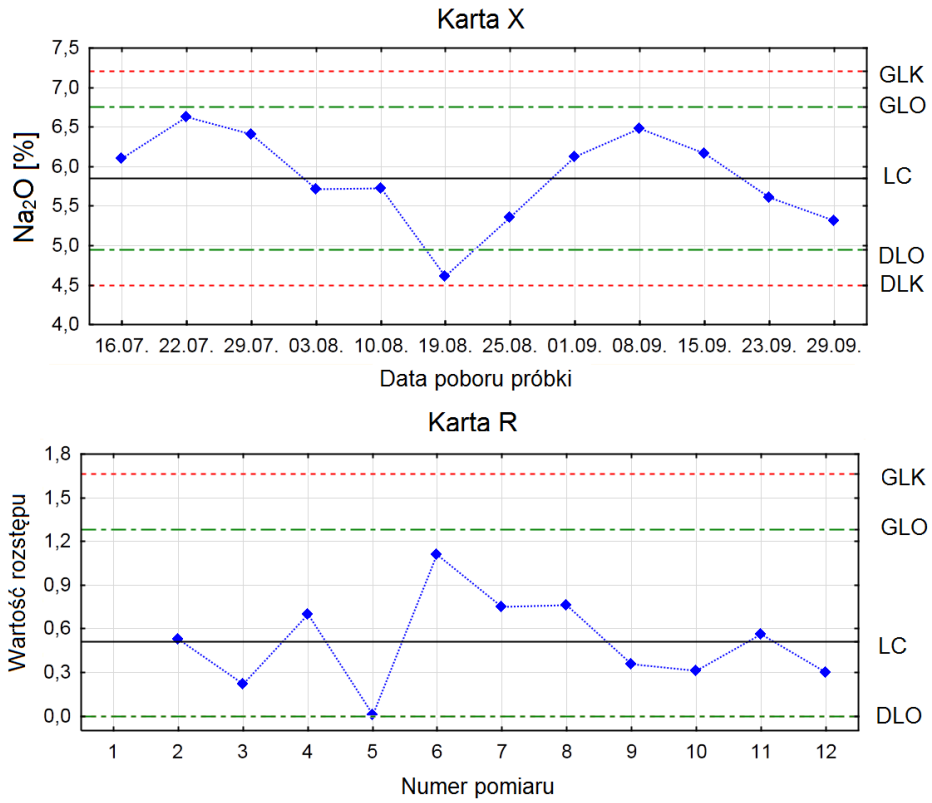
Rys. 74. Karty Shewharta X i R dla parametru: Ditlenek tytanu TiO_2 [%]



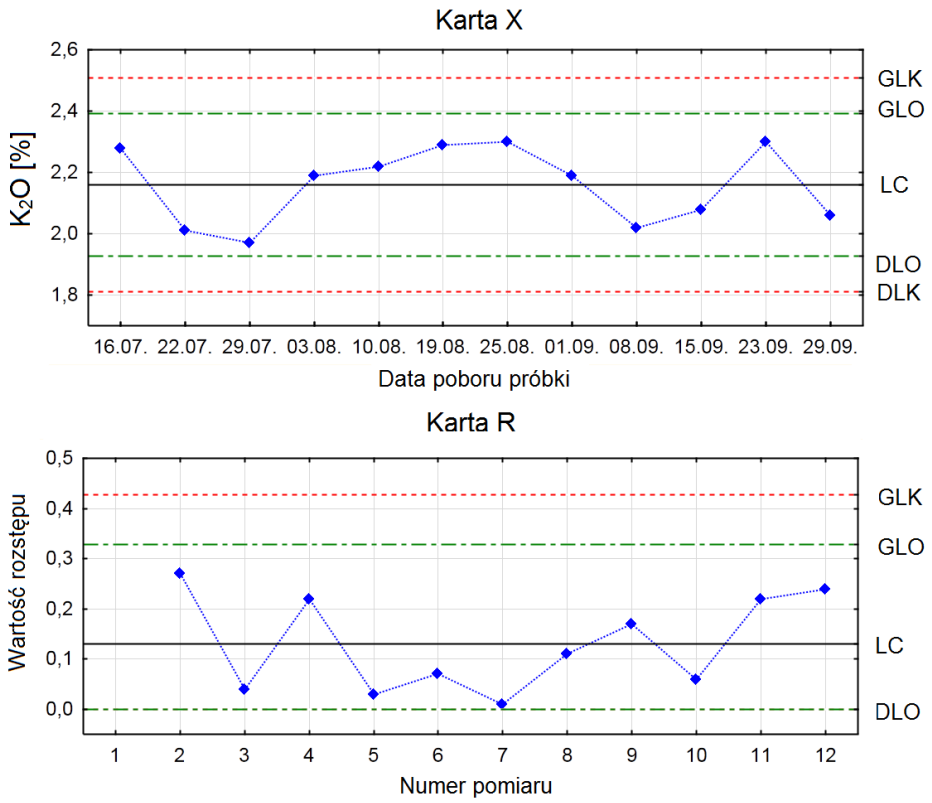
Rys. 75. Karty Shewharta X i R dla parametru: Tlenek baru BaO [%]



Rys. 76. Karty Shewharta X i R dla parametru: Tlenek strontu SrO [%]



Rys. 77. Karty Shewharta X i R dla parametru: Tlenek disodu Na_2O [%]



Rys. 78. Karty Shewharta X i R dla parametru: Tlenek dipotasu K_2O [%]

Na kartach X i R parametrów SiO_2 i CaO pominięto punkty pomiarowe, których wartość przekraczała granice oznaczalności (>53,78 % w przypadku SiO_2 i >17,52 % w przypadku CaO). W przypadku oznaczania zawartości tlenku glinu i strontu zarówno na karcie X jak i na karcie R obserwuje się punkty przekraczające górne linie kontrolne, co może być spowodowane jakimś wydarzeniem losowym. Poza nimi wartości parametrów są stabilne. Wartości wypadające poza linie kontrolne zostały ocenione jako odstające na podstawie testu Grubbsa. Po ich odrzuceniu z karty Shewharta parametry wykazują stabilność.

Na karcie X parametru SiO_2 można zauważyć, że w próbkach pobranych od 29.07. do 25.08. zawartość tlenku krzemu maleje, a następnie rośnie, przez co rozstęp między wynikami wzrasta i wykazuje większą zmienność.

W próbkach pobranych od 16.07. do 25.08. zawartość tlenku siarki wzrasta aż do poziomu linii kontrolnej, jednak jej nie przekracza, a następnie maleje i utrzymuje się na porównywalnym poziomie. Podobna sytuacja występuje w przypadku zawartości TiO_2 (karta X). Natomiast zawartość Na_2O w próbkach pobranych od 22.07. do 19.08. zmniejsza się osiągając minimum wszystkich wyników i przekraczając linię ostrzegawczą (nie przekracza linii kontrolnej). W próbkach pobranych od dnia 19.08. do 08.09. zawartość tlenku sodu rośnie, a następnie znowu spada. Widać więc, że zawartość Na_2O oscyluje wokół średniej wykazując pewną zmienność parametru w czasie. Analogiczną zmienność można zauważyć w przypadku zawartości K_2O.

Pozostałe parametry wykazują stabilność bez żadnych zastrzeżeń.

Charakterystyczne temperatury topliwości popiołu

W tabeli 11 przedstawiono wyznaczone wartości średnie, odchylenia standardowe, niepewności standardowe oraz przedziały ufności.

Tabela 11. Podstawowe statystyki opisujące parametry jakościowe materiału Organic^{Plus}

Parametr		Wartość średnia $\bar{x}$	Odchylenie standardowe s	Średni rozstęp $\bar{R}$	Niepewność u_x	Przedział ufności
Atmosfera utleniająca	Temperatura spiekania ST [^{o}C]	1138 1149*	41 9*	38 13*	12 3*	±26 ±6*
	Temperatura deformacji DT [^{o}C]	1173	13	11	4	±8
	Temperatura półkuli HT [^{o}C]	1205	8	6	2	±5
	Temperatura płynięcia FT [^{o}C]	1219	8	6	2	±5

Atmosfera półredukująca	Temperatura spiekania ST [°C]	1099 1106*	30 18*	36 21*	9 5*	±19 ±12*
	Temperatura deformacji DT [°C]	1153	19	15	6	±12
	Temperatura półkuli HT [°C]	1198	9	7	3	±6
	Temperatura płynięcia FT [°C]	1226	8	8	2	±5

W tabeli 12 przedstawiono wyznaczoną wartość statystyki Grubbsa, wartości krytyczne dla poziomu istotności 1 % i 5 % oraz wyniki testu dla wartości największej G_p i najmniejszej G_l.

Tabela 12. Test Grubbsa

Parametr		G_p	G_l	Wartość niepewna	Wartość odstająca
Atmosfera utleniająca	Temperatura spiekania ST [°C]	0,547	3,099	-	+
	Temperatura deformacji DT [°C]	1,359	1,747	-	-
	Temperatura półkuli HT [°C]	1,880	1,880	-	-
	Temperatura płynięcia FT [°C]	1,366	1,156	-	-
Atmosfera półredukująca	Temperatura spiekania ST [°C]	1,028	2,640	-	+
	Temperatura deformacji DT [°C]	0,915	2,222	-	-
	Temperatura półkuli HT [°C]	1,443	2,021	-	-
	Temperatura płynięcia FT [°C]	1,787	1,997	-	-

$G_{crit(\alpha=5\%)}$=2,412 $G_{crit(\alpha=1\%)}$=2,636

W tabeli 13 przedstawiono wyniki testu Shapiro-Wilka w celu oceny normalności rozkładu.

Tabela 13. Zestawienie wyników testu Shapiro-Wilka

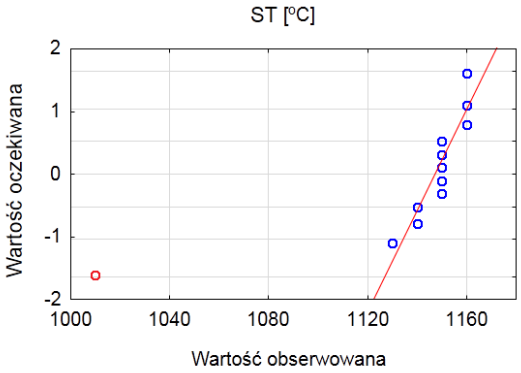
Parametr		p
Atmosfera utleniająca	Temperatura spiekania ST [°C]	0,095*
	Temperatura deformacji DT [°C]	0,086
	Temperatura półkuli HT [°C]	0,106
	Temperatura płynięcia FT [°C]	-
Atmosfera półredukująca	Temperatura spiekania ST [°C]	0,066*
	Temperatura deformacji DT [°C]	0,051
	Temperatura półkuli HT [°C]	0,099
	Temperatura płynięcia FT [°C]	0,861

* wartość p po odrzuceniu wartości odstających

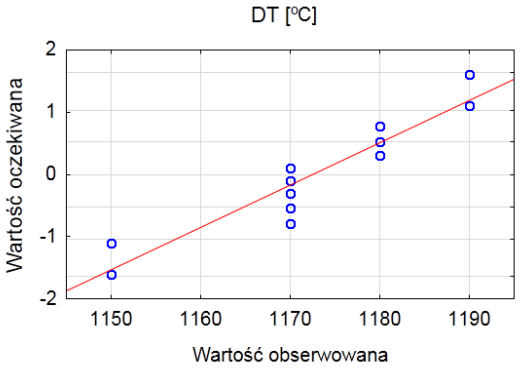
Test Grubbsa wykazał, że w przypadku oznaczania temperatury spiekania zarówno w atmosferze utleniającej jak i redukującej istnieją wartości odstające w całej populacji wyników. Wartości te wpływają na rozkład normalny, dlatego usunięto je z weryfikacji rozkładu i ponownie wykonano obliczenia.

Uzyskane wartości parametrów jakościowych przedstawiono w postaci wykresów normalności (Rys. 79 - 86). Wartości zidentyfikowane jako odstające oznaczono na wykresach kolorem czerwonym.

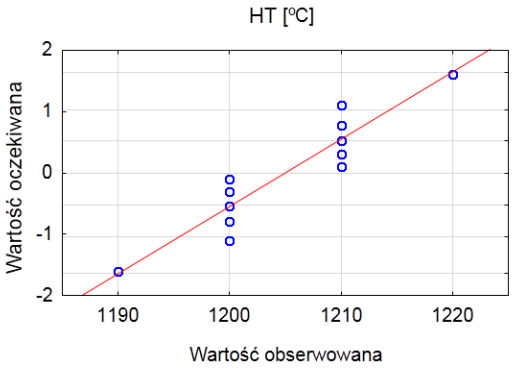
Atmosfera utleniająca



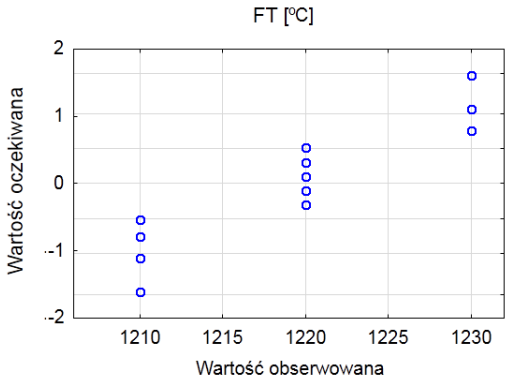
Rys. 79. Wykres normalności - parametr Temperatura spiekania ST [°C]



Rys. 80. Wykres normalności - parametr Temperatura deformacji DT [°C]

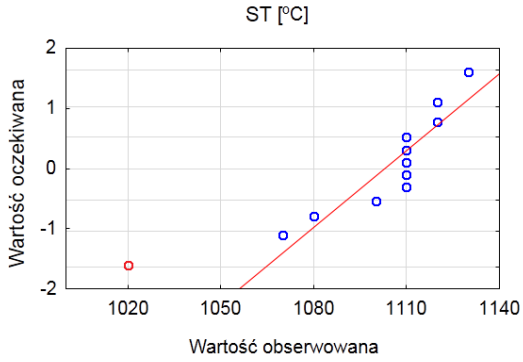


Rys. 81. Wykres normalności – parametr Temperatura półkuli HT [°C]

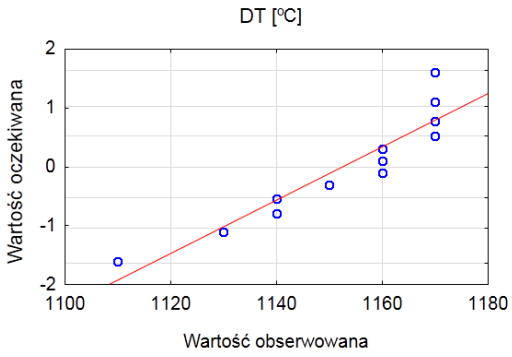


Rys. 82. Wykres normalności - parametr Temperatura płynięcia FT [°C]

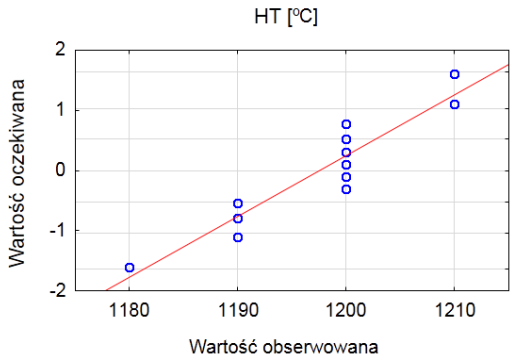
Atmosfera półredukująca



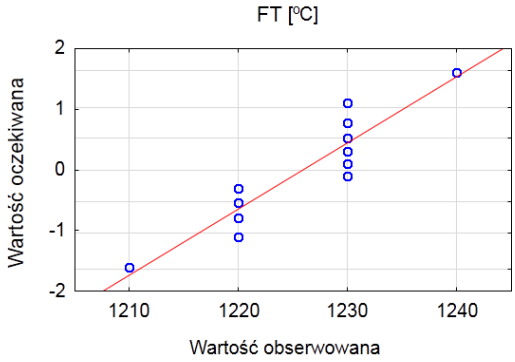
Rys. 83. Wykres normalności - parametr Temperatura spiekania ST [°C]



Rys. 84. Wykres normalności - parametr Temperatura deformacji DT [°C]



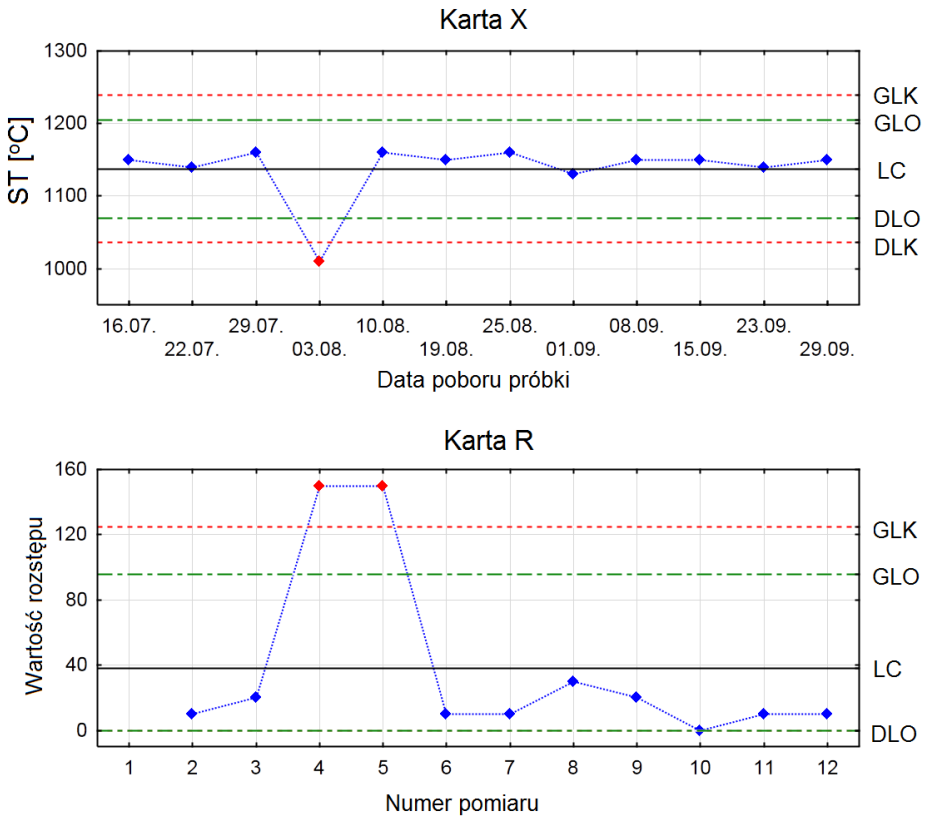
Rys. 85. Wykres normalności - parametr Temperatura półkuli HT [°C]



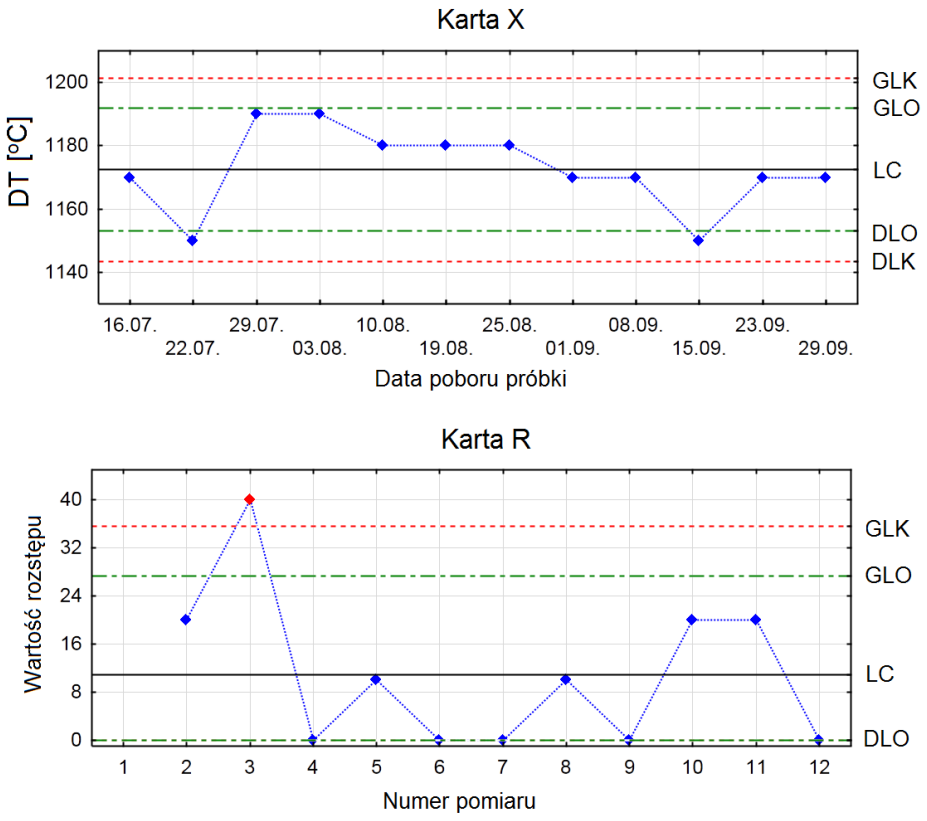
Rys. 86. Wykres normalności - parametr Temperatura płynięcia FT [°C]

Wyniki oznaczania temperatur topliwości popiołu są skumulowane w trzy lub cztery zakresy, przez co sprawdzenie normalności rozkładu w tym przypadku ma charakter poglądowy. Wartości wszystkich parametrów jakościowych wykazują cechy rozkładu normalnego, również temperatury spiekania po usunięciu wartości odstających. Wyniki oznaczania temperatury płynięcia w atmosferze redukującej nie wykazują rozkładu normalnego (Rys. 82.).

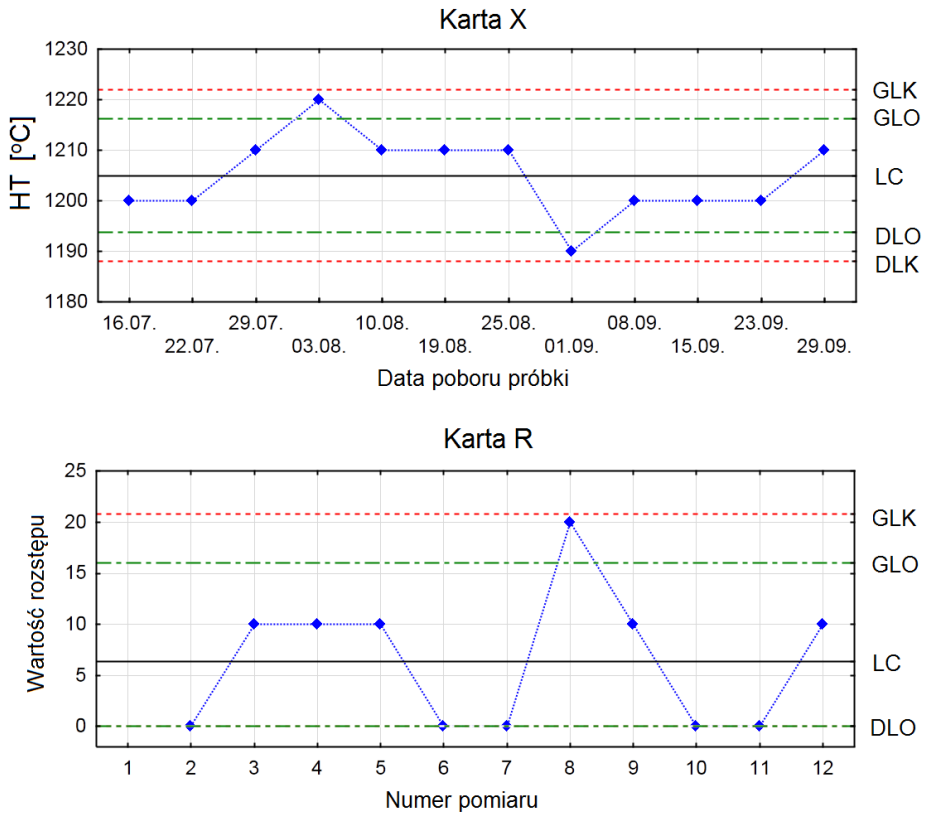
Na rysunkach 87-94 przedstawiono karty Shewharta wartości średniej i rozstępu, pokazujące zmienność badanych parametrów w czasie.



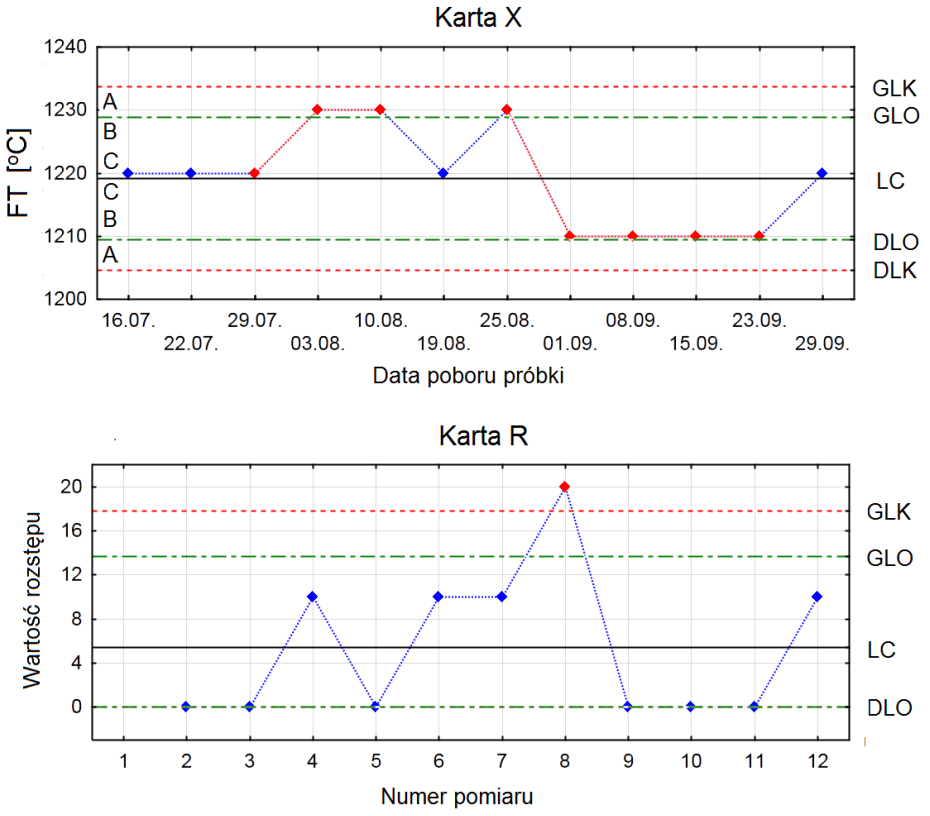
Rys. 87. Karty Shewharta X i R dla parametru: Temperatura spiekania ST [°C]



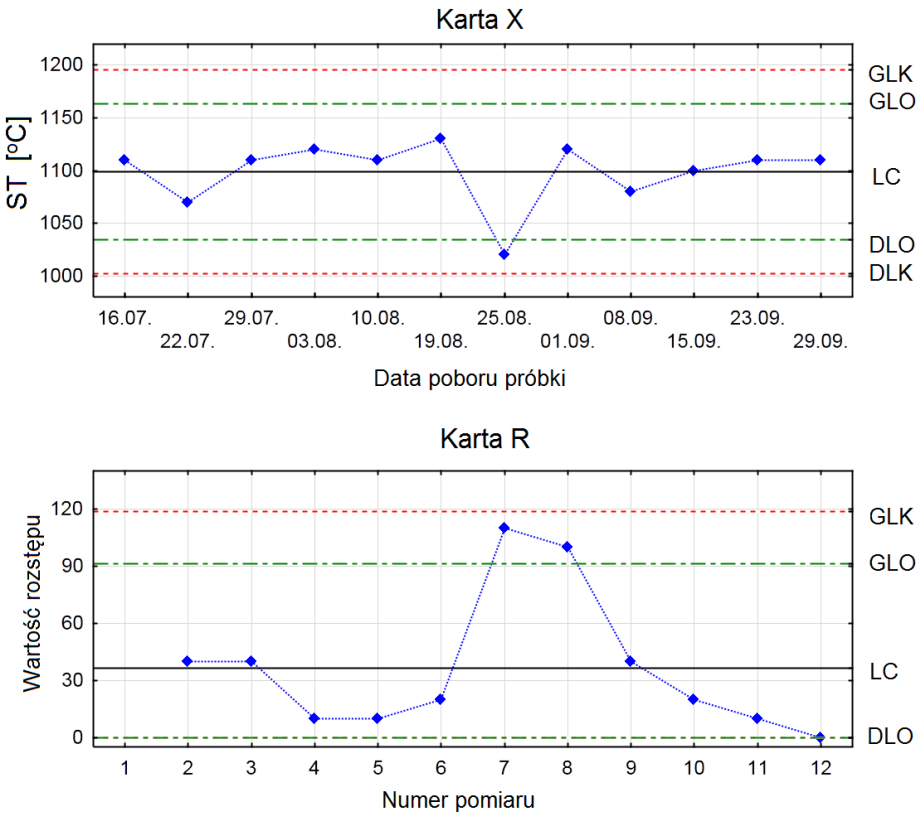
Rys. 88. Karty Shewharta X i R dla parametru: Temperatura deformacji DT [°C]



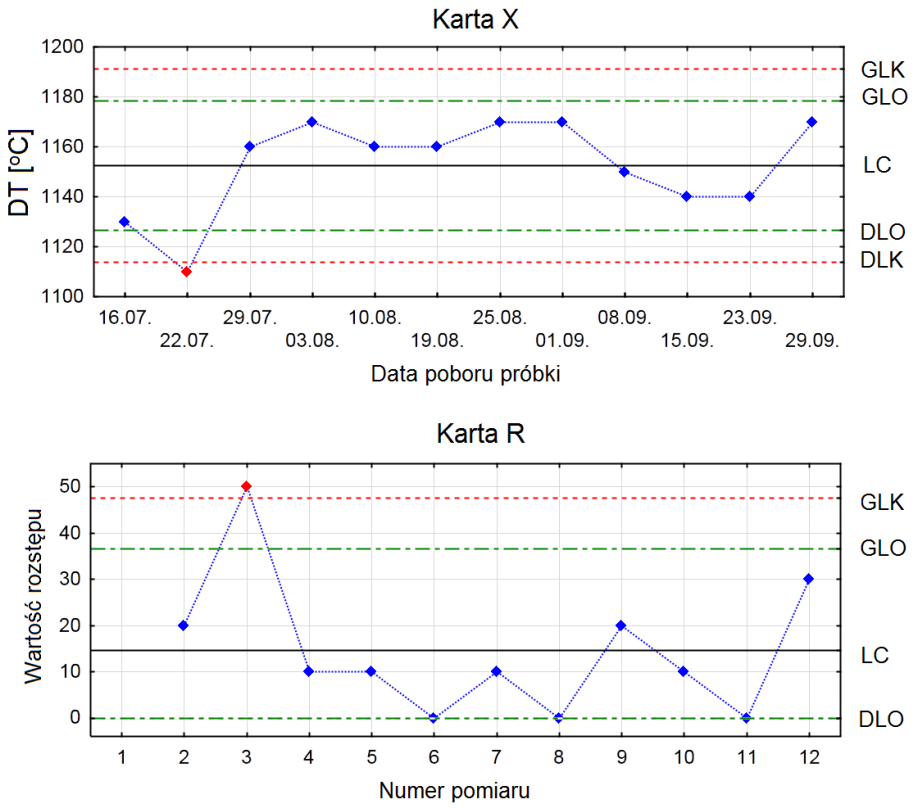
Rys. 89. Karty Shewharta X i R dla parametru: Temperatura półkuli HT [°C]



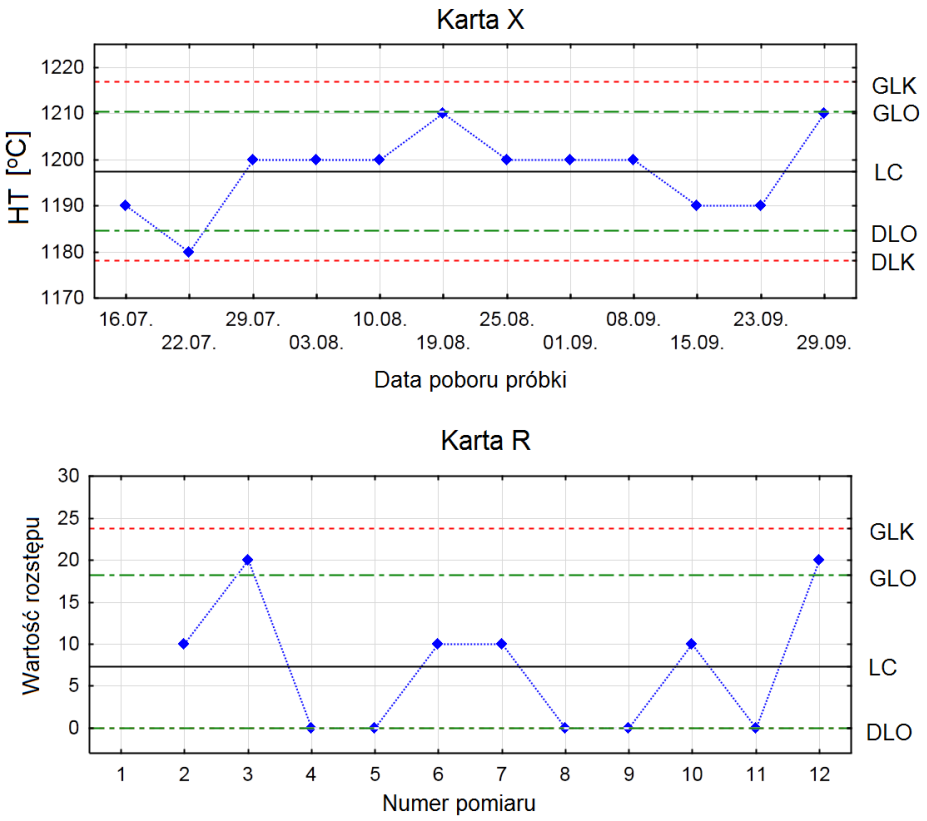
Rys. 90. Karty Shewharta X i R dla parametru: Temperatura płynięcia FT [°C]



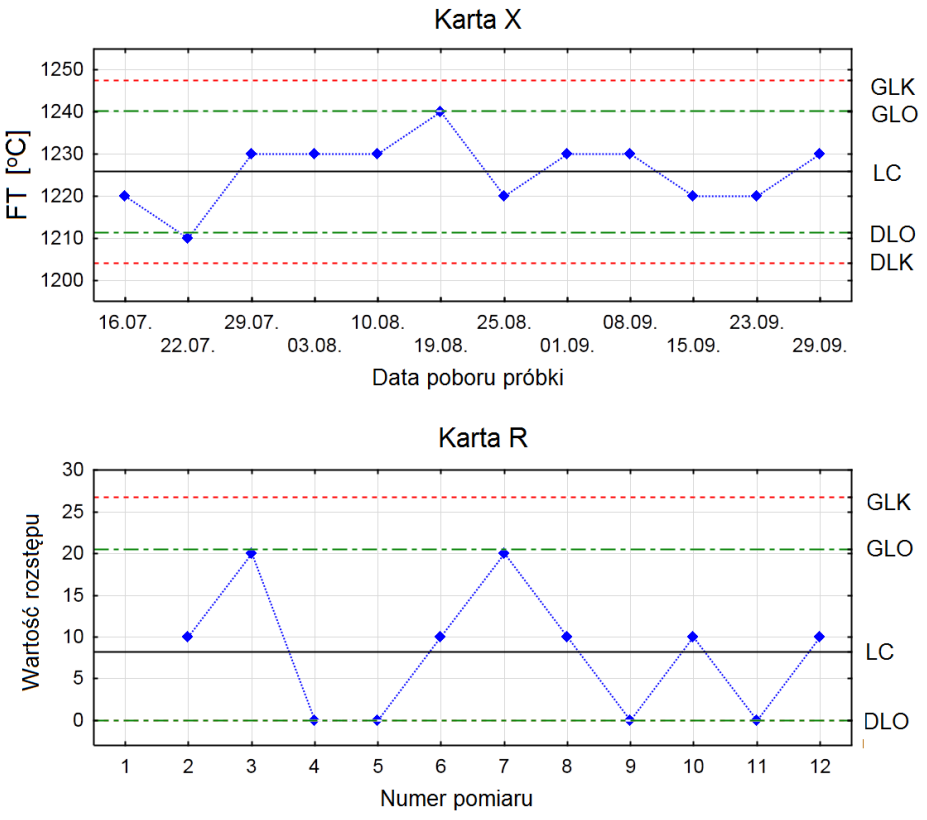
Rys. 91. Karty Shewharta X i R dla parametru: Temperatura spiekania ST [^{o}C]



Rys. 92. Karty Shewharta X i R dla parametru: Temperatura deformacji DT [^{o}C]



Rys. 93. Karty Shewharta X i R dla parametru: Temperatura półkuli HT [^{o}C]



Rys. 94. Karty Shewharta X i R dla parametru: Temperatura płynięcia FT [^{o}C]

W przypadku oznaczania temperatury spiekania w atmosferze utleniającej zarówno na karcie X jak i na karcie R obserwuje się punkty przekraczające górne linie kontrolne. Wartości znajdujące się poza linię kontrolną zostały ocenione jako odstające na podstawie testu Grubbsa. Po ich odrzuceniu z karty Shewharta parametr wykazuje stabilność.

W przypadku temperatur deformacji obserwuje się rozregulowane rozstępy, wynikające z nagłego spadku, a potem wzrostu temperatury w próbkach pobranych od dnia 16.07. do 29.07. Po tym czasie temperatury deformacji w atmosferze utleniającej wykazują łagodny spadek. Próbka pobrana w dniu 15.09. charakteryzuje się wartością temperatury przekraczającą dolną linię ostrzegawczą. Natomiast wartości temperatury deformacji w atmosferze redukującej wykazują stabilność, z lekkim spadkiem w końcowym okresie pobierania próbek.

Karta X w przypadku oznaczania temperatury płynięcia w atmosferze utleniającej wykazuje całkowite rozregulowanie (Rys.1. Test 5: dwa z trzech kolejnych punktów w strefie A lub poza nią oraz Test 6: cztery z pięciu kolejnych punktów w strefie B lub poza nią). Na karcie R również widać punkt przekraczający linię kontrolną.

W przypadku pozostałych oznaczanych temperatur topliwości można zauważyć zmienność rozstępów jak również przekroczenie linii ostrzegawczych, górnej czy dolnej. Nie wpływają one jednak na rozregulowanie kart i na stabilność parametrów.

W ocenie kart Shewharta bardzo ważne jest zachowanie ostrożności, ponieważ ze względu na to, że temperatury topliwości popiołu charakteryzują się zbliżonymi wartościami, każde, nawet niewielkie odstępstwo od średniej jest notowane jako przekroczenie linii ostrzegawczej czy kontrolnej. Z tego powodu można popełnić błąd w ocenie stabilności kart Shewharta. Zbieżność wartości temperatur powoduje brak normalności rozkładu, jak już wcześniej opisywano.

Dlatego zaleca się wykorzystanie kart Shewharta w przypadku oznaczania temperatur topliwości popiołu w celach poglądowych oraz do obserwacji trendu czy wartości wyraźnie odstających.

Zawartość frakcji biodegradowalnej $X_{B(daf)}$

W tabeli 14 przedstawiono wyznaczoną wartość średnią, odchylenie standardowe, niepewność standardową oraz przedział ufności.

Tabela 14. Podstawowe statystyki opisujące parametry jakościowe materiału Organic Plus

Parametr	Wartość średnia $\bar{x}$	Odchylenie standardowe *s*	Średni rozstęp $\bar{R}$	Niepewność u_x	Przedział ufności
Zawartość biomasy $X_{B(daf)}$ [%]	87,9	1,2	1,3	0,3	±0,7

W tabeli 15 przedstawiono wyznaczoną wartość statystyki Grubbsa, wartości krytyczne dla poziomu istotności 1 % i 5 % oraz wyniki testu dla wartości największej G_p i najmniejszej G_l.

Tabela 15. Test Grubbsa

Parametr	G_p	G_l	Wartość niepewna	Wartość odstająca
Zawartość biomasy $X_{B(daf)}$ [%]	1,712	2,380	-	-

$G_{crit(\alpha=5\%)}$=2,412 $G_{crit(\alpha=1\%)}$=2,636

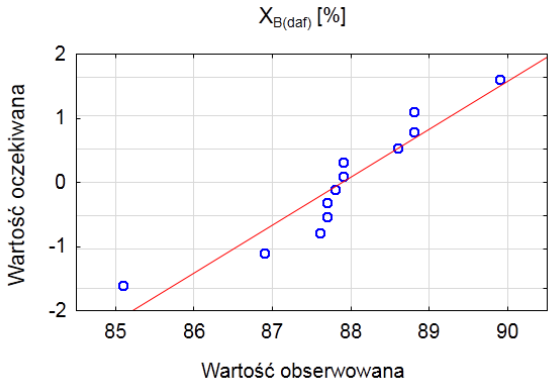
W tabeli 16 przedstawiono wyniki testu Shapiro-Wilka w celu oceny normalności rozkładu.

Tabela 16. Test Shapiro-Wilka

Parametr	p
Zawartość biomasy $X_{B(daf)}$ [%]	0,199

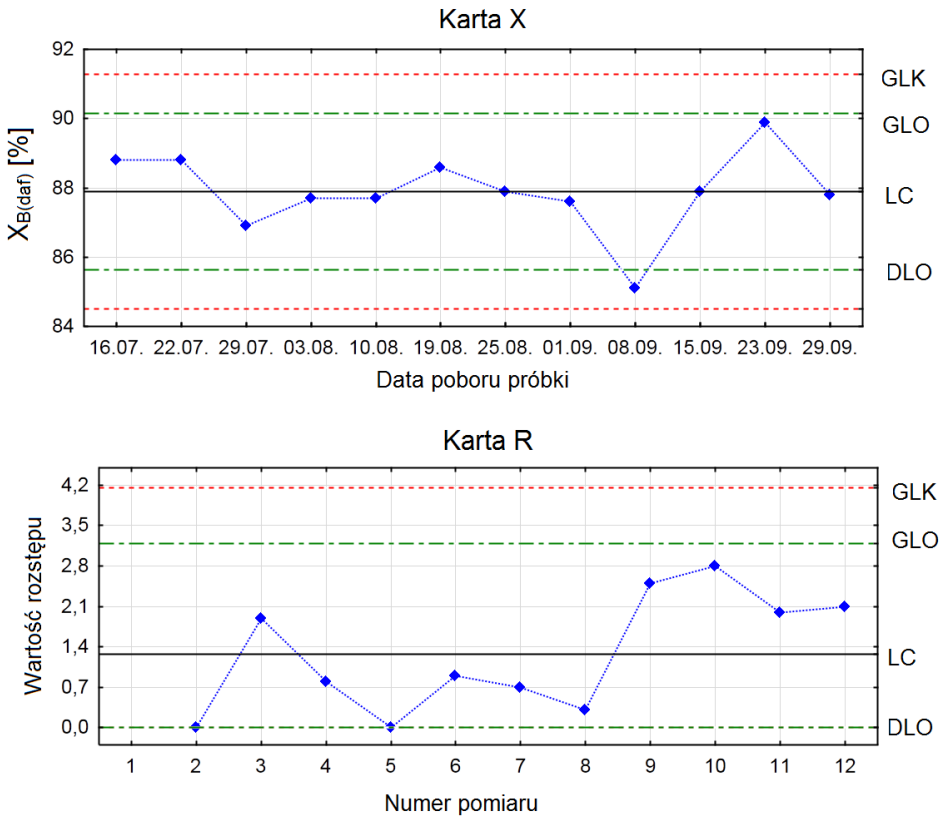
Test Grubbsa wykazał, że nie istnieją żadne wartości niepewne ani odstające, wyniki zawartości biomasy wykazują rozkład normalny.

Uzyskane wartości parametrów jakościowych przedstawiono w postaci wykresu normalności (Rys. 95).



Rys. 95. Wykres normalności - parametr Zawartość biomasy $X_{B(daf)}$ [%]

Na rysunku 96 przedstawiono karty Shewharta wartości średniej i rozstępu, pokazujące zmienność parametru w czasie.



Rys. 96. Karty Shewharta X i R dla parametru: Zawartość biomasy $X_{B(daf)}$ [%]

Karta Shewharta X pokazuje stabilność parametru w próbkach pobranych do dnia 01.09., natomiast w kolejnych próbkach widać już znaczne rozstępy między wynikami, o czym świadczy przekroczenie linii ostrzegawczej na karcie X. Nie powoduje to rozregulowania kart. Wyniki zawartości biomasy nie przekraczają linii kontrolnych.

Wśród wszystkich badanych parametrów jakościowych oznaczanych w próbkach materiału Organic^{Plus} można wyróżnić takie, których wartości wydają się być stabilne w badanym zakresie czasowym na podstawie karty Shewharta, jednak rozrzuty między wynikami są tak duże, że takie stwierdzenie staje się wątpliwe. W tabeli 17 przedstawiono zestawienie rozstępów R (różnica między wartością maksymalną a minimalną w populacji wyników) oraz współczynników zmienności CV (procentowa wartość ilorazu odchylenia standardowego i wartości średniej) wyników wszystkich parametrów jakościowych paliwa.

Tabela 17. Zestawienie wyników analizy statystycznej

Parametr	Wartość średnia $\bar{x}$	Rozstęp R	Współczynnik zmienności CV [%]
Analiza techniczna			
Gęstość nasypowa BD_{ar} [kg/m^3]	478	100	7,0
Gęstość nasypowa BD_d [kg/m^3]	288	40	5,2
Zawartość wilgoci całkowitej M_{ar} [%]	39,7	8,7	6,3
Zawartość wilgoci M_{ad} [%]	6,5 6,2*	5,3 2,8*	23,5 15,7*
Zawartość popiołu A_{db} [%]	40,3	14,7	12,6
Zawartość części lotnych V_d [%]	55,43	13,8	7,4
Ciepło spalania $q_{v,gr,d}$ [J/g]	12671	2872	7,6
Wartość opałowa $q_{p,net,ar}$ [J/g]	6053	1350	8,5
Analiza elementarna			
Zawartość węgla C_d [%]	36,2	6,4	5,6
Zawartość wodoru H_d [%]	4,67	0,9	7,3
Zawartość azotu N_d [%]	1,35	0,4	10,3
Zawartość siarki $w_{S,d}$ [%]	0,71	0,2	9,9
Zawartość chloru Cl^a [%]	0,683 0,664*	0,3 0,2*	11,8 8,0*
Zawartość chloru Cl^d [%]	0,731	0,3	12,6
Zawartość fluoru F^a [%]	0,006 0,005*	0,006 0,001*	30,4 9,7*
Zawartość fluoru F^d [%]	0,006 0,005*	0,007 0,001*	34,9 9,7*
Zawartość arsenu As [mg/kg]	2,26	1,8	23,1
Zawartość kadmu Cd [mg/kg]	2,27	2,6	30,9
Zawartość kobaltu Co [mg/kg]	8,48 5,91**	13,7 3,8**	57,3 24,1**
Zawartość chromu Cr [mg/kg]	160 151*	152 73,0*	23,8 15,1*
Zawartość miedzi Cu [mg/kg]	59,3	39,7	21,9
Zawartość manganu Mn [mg/kg]	158	57,0	11,0
Zawartość niklu Ni [mg/kg]	46,7 42,7*	62,9 32,7*	35,3 21,7*
Zawartość ołowiu Pb [mg/kg]	168	253,5	41,0
Zawartość antymonu Sb [mg/kg]	11,7	11,0	33,3
Zawartość wanadu V [mg/kg]	13,1	3,1	7,3
Zawartość rtęci Hg [mg/kg]	0,213 0,145**	0,4 0,1**	60,6 30,1**
Skład chemiczny popiołu			
Zawartość ditlenku krzemu SiO_2 [%]	51,86	8,3	4,6
Zawartość tritlenku diglinu Al_2O_3 [%]	4,90 4,80*	1,6 0,8*	8,0 4,4*
Zawartość tlenku wapnia CaO [%]	17,33	0,4	1,0
Zawartość tlenku fosforu P_2O_5 [%]	1,48	0,3	10,6
Zawartość tritlenku siarki SO_3 [%]	3,85	1,3	16,3
Zawartość tetratlenku trimanganu Mn_3O_4 [%]	0,06	0,02	11,6
Zawartość ditlenku tytanu TiO_2 [%]	0,59	0,2	10,0
Zawartość tlenku baru BaO [%]	0,10	0,08	26,8

Zawartość tlenku strontu SrO [%]		0,061 0,057*	0,05 0,02*	24,7 15,8*
Zawartość tlenku disodu Na_2O [%]		5,85	2,0	9,9
Zawartość tlenku dipotasu K_2O [%]		2,16	0,3	5,8
Charakterystyczne temperatury topliwości popiołu				
Atmosfera utleniająca	Temperatura spiekania ST [^oC]	1138 1149*	150 30*	3,6 0,8*
	Temperatura deformacji DT [^oC]	1173	40	1,1
	Temperatura półkuli HT [^oC]	1205	30	0,7
	Temperatura płynięcia FT [^oC]	1219	20	0,7
Atmosfera półredukująca	Temperatura spiekania ST [^oC]	1099 1106*	110 60*	2,7 1,6*
	Temperatura deformacji DT [^oC]	1153	60	1,7
	Temperatura półkuli HT [^oC]	1198	30	0,7
	Temperatura płynięcia FT [^oC]	1226	30	0,6
Zawartość biomasy $X_{B(daf)}$ [%]		87,9	4,8	1,3

* wyznaczone po odrzuceniu wartości niepewnych lub odstających na podstawie testu Grubbsa
** wyznaczone po odrzuceniu wartości odstających na podstawie rozkładu normalnego

Najwyższe wartości rozstępu R i współczynnika zmienności CV wykazują parametry, których:

a) wyniki zostały zidentyfikowane jako niepewne lub odstające na podstawie testu Grubbsa, czyli zawartość wilgoci M_{ad}, chloru Cl^a, F^a, F^d, tlenku glinu Al_2O_3, tlenku strontu SrO oraz oznaczanie temperatur spiekania ST. W tym przypadku karty Shewharta są rozregulowane, ale po usunięciu wyników niepewnych i odstających współczynniki zmienności nie przekraczają 10%.

a) karty Shewharta wykazują uregulowanie statystyczne, jednak trudno stwierdzić stabilność parametrów ze względu na duży rozrzut wyników oznaczań. Do tej grupy można zaliczyć następujące parametry: oznaczanie zawartości metali ciężkich: arsenu As, kadmu Cd, kobaltu Co, chromu Cr, miedzi Cu, niklu Ni, ołowiu Pb, antymonu Sb i rtęci Hg oraz tlenków siarki SO_3 i baru BaO. Rozstępy między skrajnymi wynikami i współczynniki zmienności są bardzo wysokie, nawet po usunięciu wyników odstających zidentyfikowanych na podstawie testu Grubbsa czy badania rozkładu. Parametry te zostały zaznaczone w tabeli 17 kolorem czerwonym.

   Zupełnie inną sytuacją jest ocena stabilności temperatur topliwości popiołu. Wyniki na kartach Shewharta przekraczają linie kontrolne i ostrzegawcze

w każdym przypadku mimo, że współczynniki zmienności są bardzo niskie i nie przekraczają 2%.

7.2 Ocena wpływu zmian pogodowych na jakość paliwa

W celu oceny wpływu zmian pogodowych na jakość paliwa, założono, że okres letni obejmował próbki pobrane w czasie od 16.07. do 25.08., natomiast jesienny od 01.09. do 29.09. Oceny dokonano na podstawie testu statystycznego porównującego wartości średnie wyników parametrów jakościowych próbek pobranych w okresie letnim i jesiennym.

W tym celu przeprowadzono test Cochrana–Coxa. Wyznaczono wartość parametru *C* ze wzoru:

$$C = \frac{|\overline{x_1} - \overline{x_2}|}{\sqrt{z_1 + z_2}} \tag{20}$$

przy czym:

$$z_1 = \frac{s_1^2}{n_1 - 1} \tag{21}$$

$$z_2 = \frac{s_2^2}{n_2 - 1} \tag{22}$$

$$C_{kr} = \frac{z_1 t_1 + z_2 t_2}{z_2 + z_2} \tag{23}$$

gdzie:

$\overline{x_1}$, $\overline{x_2}$ – wartości średnie wyników wyznaczone odpowiednio w okresie letnim i jesiennym,

s_1^2, s_2^2 – wariancje wyników wyznaczone odpowiednio w okresie letnim i jesiennym,

n_1, n_2 – liczba wyników odpowiednio w okresie letnim i jesiennym,

t_1, t_2 – wartości krytyczne odczytane z tablic rozkładu t-Studenta, odpowiednio dla $n_1 - 1, n_2 - 1$ stopni swobody i poziomu istotności 0,05.

Jeżeli $C \leq C_{kr}$ to można wysnuć wniosek o nieistotnej statystycznie różnicy między porównywanymi wartości. Jeżeli $C > C_{kr}$ oznacza to, że na danym poziomie istotności porównywane wartości różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny.

W tabeli 18 przedstawiono zestawienie wyników obliczeń.

Tabela 18. Zestawienie wyników obliczeń

Parametr	$\overline{x_1}$ lato	$\overline{x_2}$ jesień	s_1 lato	s_2 jesień	C	C_{kr}	Zgodność
Analiza techniczna							
Gęstość nasypowa BD_{ar} [kg/m^3]	476	482	40	25	0,3	2,6	+
Gęstość nasypowa BD_d [kg/m^3]	287	288	17	13	0,1	2,6	+
Zawartość wilgoci całkowitej M_{ar} [%]	39,4	40,2	3,1	1,6	0,5	2,5	+
Zawartość wilgoci M_{ad} [%]	6,9	5,9	1,7	1,1	1,1	2,6	+
Zawartość popiołu A_{db} [%]	39,4	41,5	4,9	5,6	0,6	2,7	+
Zawartość części lotnych V_d [%]	54,96	56,10	4,62	3,70	0,4	2,6	+
Ciepło spalania $q_{v,gr,d}$ [J/g]	12715	12610	930	1112	0,2	2,7	+
Wartość opałowa $q_{p,net,ar}$ [J/g]	6149	5919	542	502	0,7	2,6	+
Analiza elementarna							
Zawartość węgla C_d [%]	35,0	37,7	2,0	0,6	3,1	2,5	-
Zawartość wodoru H_d [%]	4,47	4,95	0,31	0,08	3,6	2,5	-
Zawartość azotu N_d [%]	1,39	1,29	0,15	0,11	1,2	2,6	+
Zawartość siarki $w_{S,d}$ [%]	0,71	0,71	0,09	0,03	0,02	2,48	+
Zawartość chloru Cl^a [%]	0,717	0,634	0,083	0,048	2,0	2,6	+
Zawartość chloru Cl^d [%]	0,772	0,673	0,096	0,049	2,1	2,5	+
Zawartość fluoru F^a [%]	0,007	0,005	0,002	0,0004	1,3	2,8	+
Zawartość fluoru F^d [%]	0,007	0,005	0,003	0,0004	1,3	2,8	+
Zawartość arsenu As [mg/kg]	2,2	2,3	0,7	0,1	0,4	2,5	+
Zawartość kadmu Cd [mg/kg]	2,49	1,96	0,43	0,93	1,1	2,7	+
Zawartość kobaltu Co [mg/kg]	9,2	7,5	4,6	5,6	0,5	2,7	+
Zawartość chromu Cr [mg/kg]	170	147	45	25	1,0	2,6	+
Zawartość miedzi Cu [mg/kg]	59,4	59,1	13,2	14,2	0,0	2,7	+
Zawartość manganu Mn [mg/kg]	158	158	12	25	0,0	2,7	+
Zawartość niklu Ni [mg/kg]	49,5	42,7	20,6	8,6	0,7	2,5	+
Zawartość ołowiu Pb [mg/kg]	155	185	62	81	0,6	2,7	+
Zawartość antymonu Sb [mg/kg]	10,6	13,1	3,7	4,0	1,0	2,7	+
Zawartość wanadu V [mg/kg]	13,5	12,5	0,8	0,8	1,9	2,6	+
Zawartość rtęci Hg [mg/kg]	0,186	0,250	0,109	0,158	0,7	2,7	+
Skład chemiczny popiołu							
Zawartość ditlenku krzemu SiO_2 [%]	50,72	52,99	2,39	1,97	1,5	2,6	+
Zawartość tritlenku diglinu Al_2O_3 [%]	5,00	4,75	0,46	0,25	1,1	2,5	+
Zawartość tlenku wapnia CaO [%]	17,37	17,29	0,22	0,15	0,4	4,3	+
Zawartość tlenku fosforu P_2O_5 [%]	1,50	1,45	0,13	0,20	0,5	2,7	+
Zawartość tritlenku siarki SO_3 [%]	3,98	3,66	0,77	0,34	0,9	2,5	+
Zawartość tetratlenku trimanganu Mn_3O_4 [%]	0,06	0,06	0,01	0,01	0,1	2,7	+
Zawartość ditlenku tytanu TiO_2 [%]	0,59	0,58	0,08	0,03	0,2	2,5	+
Zawartość tlenku baru BaO [%]	0,09	0,11	0,02	0,04	1,1	2,7	+
Zawartość tlenku strontu SrO [%]	0,05	0,07	0,01	0,02	1,6	2,7	+
Zawartość tlenku disodu Na_2O [%]	5,79	5,94	0,68	0,47	0,4	2,6	+
Zawartość tlenku dipotasu K_2O [%]	2,18	2,13	0,14	0,11	0,6	2,6	+

Charakterystyczne temperatury topliwości popiołu								
Atmosfera utleniająca	Temperatura spiekania ST [^{o}C]	1133	1144	55	9	0,5	2,5	+
	Temperatura deformacji DT [^{o}C]	1177	1166	14	9	1,5	2,6	+
	Temperatura półkuli HT [^{o}C]	1209	1200	7	7	1,9	2,6	+
	Temperatura płynięcia FT [^{o}C]	1224	1212	5	4	3,9	2,6	-
Atmosfera półredukująca	Temperatura spiekania ST [^{o}C]	1096	1104	38	15	0,5	2,5	+
	Temperatura deformacji DT [^{o}C]	1151	1154	23	15	0,2	2,6	+
	Temperatura półkuli HT [^{o}C]	1197	1198	10	8	0,2	2,6	+
	Temperatura płynięcia FT [^{o}C]	1226	1226	10	5	0,1	2,6	+
Zawartość biomasy $X_{B(daf)}$ [%]		88,1	87,7	0,7	1,7	0,4	2,7	+

Próbki materiału Organic^{Plus} pobierano w okresie dwóch sezonów pogodowych: lata i jesieni. Na podstawie przeprowadzonego testu zgodności wartości średnich Cochrana-Coxa wykazano, że wpływ zmian pogodowych na parametry jakościowe paliwa, z wyjątkiem oznaczania zawartości węgla, wodoru i oznaczania temperatury płynięcia są nieistotne statystycznie. W przypadku oznaczania zawartości węgla i wodoru odchylenia standardowe wartości parametrów oznaczanych w sezonie letnim od wartości średniej są ponad 3 razy większe niż odchylenia standardowe wartości parametrów oznaczanych w sezonie jesiennym. Oznacza to, że w sezonie letnim uzyskano większe rozrzuty wyników niż w sezonie jesiennym.

Inna sytuacja występuje w przypadku oznaczania temperatury płynięcia. Odchylenia standardowe wyników w obu sezonach są zbliżone i niskie, natomiast wartość średnia wyników w sezonie letnim jest wyższa niż w sezonie jesiennym. To wpływa na negatywny wynik testu zgodności. Różnica między wartościami średnimi w różnych sezonach jest równa 12 ^{o}C i nie przekracza dopuszczalnej różnicy między wynikami równej 30 ^{o}C (wynikającej z powtarzalności analiz określonej w procedurze własnej Instytutu nr Q/LP/35/A:2011 „Odpady i paliwa alternatywne do celów energetycznych". Oznaczanie charakterystycznych temperatur topliwości popiołu).

W związku z tym można stwierdzić, że zmiany pogodowe nie mają wpływu na wartości oznaczania temperatury płynięcia w atmosferze utleniającej,

a przeprowadzony test zgodności może być niedokładny z powodu zbliżonych wartości odchyleń standardowych.

Wpływ zmian pogodowych można także zaobserwować na kartach Shewharta. Jednak w celu zaobserwowania takiego wpływu i trendów należałoby pobrać próbki materiału i wykonać oznaczenia parametrów jakościowych w różnych porach roku.

7.3 Ocena stabilności parametrów paliwowych w 3 miesięcznym cyklu produkcyjnym

W celu oceny stabilności paliwowych parametrów jakościowych materiału Organic^{Plus} wykonano analizę statystyczną opartą na kartach X i R Shewharta oraz wyznaczeniu rozstępów R i współczynników zmienności CV.

Parametry paliwowe wykazują stabilność w badanym okresie na podstawie kart Shewharta, jeżeli ich wyniki nie wykazują żadnych konfiguracji świadczących o rozregulowaniu karty. Natomiast rozstępy i współczynniki zmienności powinny być jak najmniejsze, ponieważ wtedy rozrzuty wyników są małe.

Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej można stwierdzić, że:

1) Następujące parametry wykazują stabilność w 3 miesięcznym cyklu produkcyjnym: gęstość nasypowa BD_{ar}, gęstość nasypowa BD_{d}, zawartość wilgoci całkowitej M_{ar}, popiołu A_{db}, części lotnych V_{d}, ciepło spalania $q_{v,gr,d}$ i wartość opałowa (w stanie roboczym) $q_{p,net,ar}$, zawartość węgla C_{d}, wodoru H_{d}, azotu N_{d}, siarki $w_{S,d}$, manganu Mn, wanadu V, ditlenku krzemu SiO_2, tlenku wapnia CaO, tlenku fosforu P_2O_5, tetratlenku trimanganu Mn_3O_4, ditlenku tytanu TiO_2, tlenku disodu Na_2O, tlenku dipotasu K_2O i zawartość biomasy $X_{B(daf)}$.
   Warto jednak zaznaczyć, że w przypadku oceny zawartości części lotnych, ciepła spalania i wartości opałowej należy zachować ostrożność. Analizując raporty z badań laboratoryjnych należy stwierdzić ponadprzeciętną niejednorodność próbek przekazanych do analiz, co może wiązać się z otrzymywaniem wyników oznaczeń obarczonych większą wartością błędu przypadkowego niż wyznaczona niepewność.
2) Wartości temperatur topliwości popiołu można uznać za stabilne (a w przypadku temperatur spiekania po usunięciu wartości odstających) ze względu na to, że rozrzuty między wynikami są małe (współczynnik zmienności mniejszy niż 2%).

W tych przypadkach ocena stabilności tylko na podstawie kart Shewharta prowadzi do błędnych wniosków.

3) Wartości następujących parametrów: zawartość wilgoci M_{ad}, chloru Cl^a, Cl^d, F^a, F^d, tlenku glinu Al_2O_3, tlenku strontu SrO oraz temperatur spiekania ST, można uznać za stabilne po usunięciu wyników niepewnych i odstających. Współczynniki zmienności w tych przypadkach nie przekraczają 10%.
4) Następujące parametry nie wykazują stabilności w 3 miesięcznym cyklu produkcyjnym: zawartość arsenu As, kadmu Cd, kobaltu Co, chromu Cr, miedzi Cu, niklu Ni, ołowiu Pb, antymonu Sb i rtęci Hg oraz tlenków siarki SO_3 i baru BaO.

   Dla tych parametrów rozstępy między skrajnymi wynikami i współczynniki zmienności są bardzo wysokie, nawet po usunięciu wyników odstających. W tych przypadkach ocena stabilności tylko na podstawie kart Shewharta może prowadzić do błędnych wniosków.

8. PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań wskazują na generalną stabilność parametrów jakościowych paliwa z odpadów Organic^{Plus} w zakresie analizy technicznej i elementarnej (podstawowy skład chemiczny), w 3 miesięcznym okresie badań. Znaczna większość badanych parametrów jakościowych jest stabilna za wyjątkiem zawartości metali ciężkich.

Niewątpliwie korzystną cechą materiału Organic^{Plus} jest stabilna i bardzo wysoka zawartość frakcji biodegradowalnej, której średnia wartość (w stanie suchym i bezpopiołowym) przekracza poziom 87%. W legislacji krajowej nie występuje wprawdzie kryterium jaki poziom biodegradowalności uprawnia do zaliczania danego materiału do tzw. biomasy czystej, jednak w Ustawie z dnia 20 lutego 2015 r. o odnawialnych źródłach energii (Dz.U. 2015, poz. 478) w art. 44.3 zapisano, że: *świadectwo pochodzenia nie przysługuje dla energii elektrycznej wytworzonej w instalacji odnawialnego źródła energii w której:….. wykorzystano biomasę zanieczyszczoną w celu zwiększenia jej wartości opałowej lub zawierającą substancje niewystępujące naturalnie w danym rodzaju biomasy……* Nie podano jednak jakie są to zanieczyszczenia i substancje oraz ile ich może być.

W celu precyzyjnego określenia stabilności materiału Organic^{Plus}, jak również uwzględnienia wpływu różnych czynników (zarówno zewnętrznych jak i wewnętrznych) na jakość tego paliwa zaleca się pobranie próbek i wykonanie oznaczań parametrów jakościowych w szerszym zakresie czasowym. Uwaga ta dotyczy szczególnie prowadzenia badań w celu wyznaczenia zmienności sezonowej tego paliwa. Wnioski dotyczące stabilności parametrów jakościowych paliwa, budowane na podstawie szerszego spektrum czasowego, będą wówczas bardziej wiarygodne.

Wykonane badania materiału OrganicPlus oraz przeprowadzona analiza statystyczna uzyskanych wyników badań skłaniają do podjęcia próby standaryzacji jego parametrów jakościowych na szczeblu normy zakładowej.

ZAŁĄCZNIKI

1. Plan pobierania próbek paliwa z odpadów o podwyższonej zawartości frakcji biodegradowalnej

2. Raporty z badań 12 próbek Organic^{Plus}, - odpadu o kodzie 191212 (BIOELEKTRA Group S.A)