

**Marcin SAJDAK**

**PRZEZ DATA SCIENCE  
DO ZIEŁONEJ I ZRÓWNOWAŻONEJ GOSPODARKI**

**WYBRANE WYZWANIA W OCHRONIE ŚRODOWISKA,  
RECYKLINGU I BIOPALIWACH**



GLIWICE 2024

**MONOGRAFIA**





**Marcin SAJDAK**

**PRZEZ DATA SCIENCE  
DO ZIELONEJ I ZRÓWNOWAŻONEJ GOSPODARKI  
WYBRANE WYZWANIA W OCHRONIE ŚRODOWISKA,  
RECYKLINGU I BIOPALIWACH**

**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ  
GLIWICE 2024  
UIW 48600**

***Opiniodawcy***

Prof. dr hab. Jolanta BIEGAŃSKA

Prof. dr hab. inż. Agnieszka GENEROWICZ

***Kolegium redakcyjne***

REDAKTOR NACZELNY

– Dr hab. inż. Barbara KULESZ, prof. PŚ

REDAKTOR DZIAŁU

– Dr hab. inż. Jolanta GUMIŃSKA, prof. PŚ

SEKRETARZ REDAKCJI

– Mgr Monika MOSZCZYŃSKA-GŁOWACKA

**Wydano za zgodą**

**Rektora Politechniki Śląskiej**

*Monografia sfinansowana z grantu profesorskiego o numerze 08/020/SDU/10-07-01*

***Redakcja językowa***

Mgr Justyna SZMYT

***Redakcja techniczna***

Ewa TENEROWICZ

***Projekt okładki***

Tomasz LAMORSKI

e-ISBN 978-83-68390-03-2

© Copyright by

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej

Gliwice 2024

## SPIS TREŚCI

<b>1. DATA SCIENCE</b> .....	7
1.1. Data Science i analiza danych w kontroli i ochronie .....	9
1.1.1. Chemometria w wielowymiarowej analizie danych środowiskowych .....	11
1.1.2. Wielowymiarowa analiza danych .....	12
1.2. Analiza, interpretacja, modelowanie .....	14
1.2.1. Identyfikacja problemu .....	15
1.2.2. Zarządzanie danymi .....	16
1.2.3. Analiza danych.....	20
1.2.4. Data preprocessing i zbiory szkoleniowe .....	24
1.2.5. Modelowanie.....	26
1.2.6. Narzędzia wykorzystywane w analizie danych i Data Science .....	30
1.3. Najczęściej stosowane metody analizy chemometrycznej danych wielowymiarowych .....	34
1.3.1. Analiza skupień .....	34
1.3.2. Analiza czynnikowa .....	43
1.3.3. Analiza głównych składowych (PCA) .....	47
1.3.4. Liniowa analiza dyskryminacyjna .....	53
1.4. Wybrane metody uczenia maszynowego wykorzystywane w analizie danych wielowymiarowych .....	59
1.4.1. Drzewa klasyfikacyjne i regresyjne C&RT .....	60
1.4.2. Drzewa decyzyjne wzmacniane gradientowo .....	63
1.4.3. Warunki decyzyjne dla określenia przynależności do grupy i pomiaru błędu klasyfikacji .....	66
1.5. Wykorzystanie i planowanie eksperymentów i analizy wariancji w badaniach naukowych .....	69
<b>2. WYZWANIA W OCHRONIE ŚRODOWISKA I KONTROLI BIOPALIW   STAŁYCH</b> .....	80
2.1. Monitoring środowiska.....	80

2.2. Przeciwdziałanie emisji CO <sub>2</sub> .....	82
2.3. Przeciwdziałanie niskiej emisji poprzez przeciwdziałanie spalania stałych odpadów komunalnych w indywidualnych urządzeniach grzewczych.....	88
2.3.1. Wykrywanie spalania odpadów w indywidualnych urządzeniach grzewczych z wykorzystaniem ICP-OES.....	90
2.3.2. Wykrywanie spalania odpadów w indywidualnych urządzeniach grzewczych z wykorzystaniem Py-GC-FID/MS .....	97
2.4. Analiza czystości peletów z biomasy na obecność materiałów odpadowych.	101
2.5. Alternatywne biopaliwa stałe .....	122
<b>3. WYZWANIA W RECYKLINGU .....</b>	<b>130</b>
3.1. Przetwarzanie odpadów z tworzyw sztucznych uznawanych za nienadające się do recyklingu .....	131
3.2. Obecnie wykorzystywane metody recyklingu odpadowych materiałów kompozytowych na przykładzie łopat turbin wiatrowych .....	135
3.2.1. Skład łopat turbin wiatrowych.....	135
3.2.2. Przegląd metod recyklingu termoutwardzalnych materiałów Kompozytowych.....	136
3.3. Odzysk energii nierecyklingowalnych i odpadowych tworzyw sztucznych jako element produkcji zrównoważonych chemikaliów oraz surogatów paliw płynnych .....	146
3.4. Rozwój zrównoważonych technologii recyklingu chemicznego na przykładzie materiałów kompozytowych .....	164
3.4.1. Oksydatywne upłynnianie.....	165
3.4.2. Solwoliza.....	178
3.4.3. Zrównoważone wykorzystanie odpadów kompozytowych.....	187
3.5. Analiza i potencjalne drogi recyklingu odpadów kompozytowych za pomocą procesów chemicznych .....	191
<b>4. PODSUMOWANIE I PERSPEKTYWA DALSZYCH BADAŃ .....</b>	<b>195</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>198</b>
<b>Streszczenie.....</b>	<b>221</b>

## CONTENTS

<b>1. DATA SCIENCE</b> .....	7
1.1. Data science and data analysis in environmental monitoring and protection .....	9
1.1.1. Chemometrics in Multivariate Environmental Data Analysis .....	11
1.1.2. Multivariate Data Analysis .....	12
1.2. Analysis, interpretation, modeling.....	14
1.2.1. Problem Identification .....	15
1.2.2. Data Management .....	16
1.2.3. Data Analysis .....	20
1.2.4. Data Preprocessing and Training Sets .....	24
1.2.5. Modeling.....	26
1.2.6. Tools Used in Data Analysis and Data Science .....	30
1.3. Commonly used chemometric methods for multivariate data analysis.....	34
1.3.1. Cluster Analysis .....	34
1.3.2. Factor Analysis.....	43
1.3.3. Principle Component Analysis.....	47
1.3.4. Linear Discriminant Analysis .....	53
1.4. Selected machine learning methods used in multivariate data analysis.....	59
1.4.1. Classification and Regression Trees (C&RT).....	60
1.4.2. Gradient Boosted Decision Trees.....	63
1.4.3. Decision Criteria for Group Membership and Measuring Classification Error .....	66
1.5. Use of experimental design and analysis of variance in scientific research .....	69
<b>2. CHALLENGES IN ENVIRONMENTAL PROTECTION AND CONTROL OF SOLID BIOFUELS</b> .....	80
2.1. Environmental monitoring.....	80
2.2. Counteracting CO <sub>2</sub> emissions.....	82
2.3. Preventing low emissions by avoiding the combustion of solid municipal waste in individual heating devices .....	88

2.3.1. Detection of Waste Combustion in Individual Heating Devices Using ICP-OES .....	90
2.3.2. Detection of Waste Combustion in Individual Heating Devices Using Py-GC-FID/MS .....	97
2.4. Analysis of biomass pellet purity for the presence of waste materials.....	101
2.5. Alternative solid biofuels.....	122
<b>3. CHALLENGES IN ENVIRONMENTAL PROTECTION AND CONTROL OF SOLID BIOFUELS .....</b>	<b>130</b>
3.1. Processing of plastic waste considered non-recyclable.....	131
3.2. Current methods of recycling waste composite materials on the example of wind turbine blades.....	135
3.2.1. Composition of Wind Turbine Blades .....	135
3.2.2. Overview of Recycling Methods for Thermosetting Composite Materials.....	136
3.3. Thermal recycling of non-recyclable and waste plastics as a component of sustainable chemical production and liquid fuel substitutes.....	146
3.4. Development of sustainable chemical recycling technologies using composite materials as an example.....	164
3.4.1. Oxidative liquefaction.....	165
3.4.2. Solvolysis .....	178
3.4.3. Sustainable use of composite waste .....	187
3.5. Analysis and potential recycling pathways of composite waste through chemical processes.....	191
<b>4. SUMMARY AND FUTURE RESEARCH PERSPECTIVES.....</b>	<b>195</b>
<b>BIBLIOGRAPHY .....</b>	<b>198</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>224</b>



## 1. DATA SCIENCE

Data Science to dynamicznie rozwijająca się dziedzina, która ma potencjał do transformacji wielu branż i sektorów, w tym ochrony środowiska, recyklingu oraz produkcji biopaliw. Niniejsza praca przedstawia możliwości oferowane przez metody data science, które mogą znaleźć zastosowanie w ochronie środowiska i recyklingu, ze szczególnym uwzględnieniem recyklingu chemicznego odpadów z tworzyw sztucznych, które nie nadają się do recyklingu konwencjonalnymi metodami, oraz w rozwoju sektora biopaliw stałych. Praca ta pokazuje, w jaki sposób podejście data science może być wykorzystane do analizy i zrozumienia złożonych zbiorów danych, umożliwiając uzyskanie wglądu w kwestie środowiskowe oraz ukazuje rolę data science w opracowywaniu nowoczesnych rozwiązań w zakresie zrównoważonego wykorzystywania odpadów i kontroli jakości biopaliw stałych.

Zmiany klimatyczne i zanieczyszczenie środowiska to jedne z najpilniejszych wyzwań, przed którymi stoi współczesna ludzkość. Data Science może pomóc w lepszym zrozumieniu złożonych relacji między czynnikami środowiskowymi oraz w opracowaniu skuteczniejszych strategii ochrony naszej planety. Recykling jest obecnie jednym z najważniejszych kierunków, który w dłuższej perspektywie pozwoli zmniejszyć wpływ działalności człowieka na środowisko. Jednak wskaźniki recyklingu wielu materiałów, takich jak odpady z wielomateriałowych tworzyw sztucznych czy termoutwardzalnych tworzyw wzmocnianych włóknami, są nadal niskie. Data Science może być wykorzystana do optymalizacji procesów recyklingu oraz opracowywania nowych technologii przetwarzania materiałów, które obecnie uważane są za nienadające się do recyklingu. Analiza danych może wspierać rozwój nowych metod recyklingu opartych na procesach chemicznych, takich jak solwoliza czy utleniające upłynnianie, które okazuje się nad wyraz skuteczne do rozkładania tworzyw sztucznych, które obecnie nie nadają się do recyklingu metodami konwencjonalnymi na produkty nadające się do ponownego wykorzystania. Biopaliwa jako odnawialne źródło energii mogą wesprzeć dążenie do uniezależnienia się od paliw kopalnych. Jednakże, jeśli do produkcji biopaliw wykorzystuje się odpady z tworzyw sztucznych lub odpady z produkcji mebli,

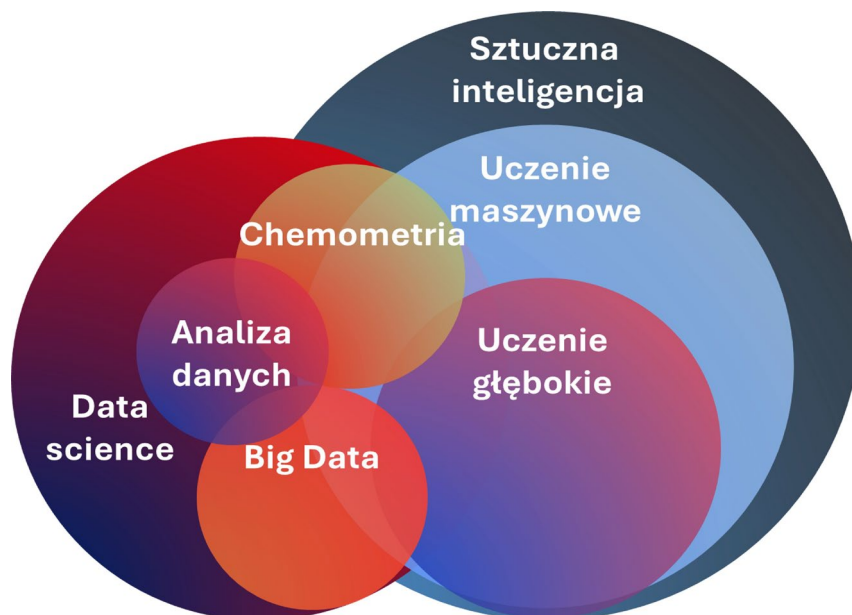
wówczas może to negatywnie wpłynąć na środowisko, zwłaszcza w kontekście zanieczyszczenia powietrza. Data science może być również stosowana do opracowywania bardziej zrównoważonych metod produkcji biopaliw, optymalizacji ich wytwarzania oraz kontroli jakości.

W niniejszej pracy omówiono, jak data science może być wykorzystywana w obszarze ochrony środowiska, recyklingu, zwłaszcza odpadów wielomateriałowych i kompozytowych, które stanowią największe wyzwanie w ponownym wykorzystaniu, oraz w analizie jakości biopaliw stałych. Praca składa się z kilku rozdziałów, z których każdy jest poświęcony różnym aspektom zastosowania data science w tych zagadnieniach. Pierwszy wprowadza czytelnika w podstawy data science, przedstawiając ogólne pojęcia oraz metody wykorzystywane w analizie danych, szczególnie w kontekście ochrony środowiska. Zawiera on również przegląd najczęściej stosowanych narzędzi i technik analizy danych, takich jak chemometria, analiza wielowymiarowa oraz metody uczenia maszynowego. Drugi rozdział koncentruje się na wyzwaniach związanych z ochroną środowiska i kontrolą jakości biopaliw stałych. Omówiono w nim monitoring środowiska, metody przeciwdziałania emisji CO<sub>2</sub> oraz niskiej emisji, a także analizę czystości peletów z biomasy. Rozdział ten ilustruje, jak data science może wspierać rozwój bardziej zrównoważonych technologii oraz wspomagać monitorowanie i kontrolę jakości biopaliw. Trzeci rozdział został poświęcony wyzwaniom związanym z recyklingiem, ze szczególnym uwzględnieniem odpadów z tworzyw sztucznych, uznawanych za nienadające się do recyklingu konwencjonalnymi metodami. Omówiono w nim aktualnie stosowane metody recyklingu odpadów kompozytowych, takie jak odzysk termiczny oraz rozwój zrównoważonych technologii recyklingu chemicznego. Każdy z rozdziałów zawiera przegląd wyzwań i możliwości w danym obszarze, omawia konkretne techniki i zastosowania data science, a także zawiera studia przypadków oraz przykłady rzeczywistych projektów, które wykorzystują data science do sprostania wyzwaniom w danym kontekście. Praca ta ukazuje, jak data science staje się kluczowym narzędziem w transformacji sektora ochrony środowiska, optymalizacji procesów recyklingu, zwłaszcza w zakresie odpadów trudnych do przetworzenia oraz w zapewnianiu wysokiej jakości biopaliw. Wspierając zrównoważony rozwój, data science oferuje rozwiązania dla niektórych z najpilniejszych wyzwań ekologicznych, z którymi mierzy się współczesna cywilizacja. Niniejsza publikacja stanowi kompleksowy przegląd najnowszych badań i praktycznych zastosowań data science w ochronie środowiska, recyklingu oraz produkcji biopaliw. Jest cennym źródłem wiedzy dla wszystkich zainteresowanych

wykorzystaniem data science do tworzenia innowacyjnych, ekologicznych rozwiązań, które mogą realnie wpłynąć na poprawę stanu naszej planety. Praca ta nie tylko przedstawia teoretyczne aspekty, ale także zawiera studia przypadków i praktyczne przykłady, co czyni ją nieocenioną lekturą dla badaczy i praktyków z dziedziny ochrony środowiska oraz przemysłów recyklingowego i biopaliwowego.

## 1.1. Data Science i analiza danych w kontroli i ochronie środowiska

Obecnie cywilizacja zmagą się z wieloma wyzwaniami, takimi jak nasilające się skutki zmian klimatycznych, zanieczyszczenie środowiska oraz kurczące się zasoby naturalne. Kluczowe znaczenie ma integracja różnych dyscyplin naukowych w celu opracowania strategii, które pozwolą na ograniczenie negatywnego wpływu działalności człowieka na środowisko, przy jednoczesnym zwiększeniu wykorzystania surowców wtórnych i realizacji idei gospodarki o obiegu zamkniętym. Przez wiele lat naukowcy prowadzili intensywne badania, aby osiągnąć te cele. Nieustanny rozwój nauki i technologii dostarcza narzędzi do głębszego i precyzyjniejszego badania procesów związanych z produkcją, recyklingiem oraz monitorowaniem stanu środowiska. Jednakże techniki te generują ogromne ilości złożonych danych, co stwarza nowe wyzwania, związane z ich analizą i interpretacją, które są niezbędne do wyciągania istotnych i trafnych wniosków.



Rys. 1.1. Zależności między kluczowymi obszarami data science, uczenia maszynowego i sztucznej inteligencji (opracowanie własne)

Fig. 1.1. Relationships between the key areas of data science, machine learning and artificial intelligence (original work by the author)

Aby skutecznie sprostać wyzwaniom współczesnego świata, kluczowe jest zintegrowanie multidyscyplinarnych badań z metodami data science. Takie połączenie generuje efekt synergii, który umożliwia uzyskanie lepszego wglądu w stan środowiska, jednocześnie wspierając zrównoważony rozwój oraz analizę i eksplorację wiedzy dotyczącej badanych procesów. Ostatecznym celem jest redukcja negatywnego wpływu działalności ludzkiej na środowisko.

Data science polega na analizie obszernych zbiorów danych, w celu wyodrębnienia istotnych wniosków i dostrzeżenia trendów. Aby podejmować trafne decyzje, wykorzystując narzędzia data science, konieczne jest zastosowanie statystyki, chemometrii, uczenia maszynowego oraz dogłębnej wiedzy na temat badanej dziedziny. Kluczowymi etapami w procesie analizy zjawisk przy użyciu metod data science są pozyskiwanie danych, ich oczyszczanie oraz wizualizacja. Współczesne technologie i systemy monitorowania środowiska są wyposażone w urządzenia do gromadzenia ogromnych ilości danych [1-3]. Termin „big data”, często używany zamiennie z data science, odnosi się do ogromnej ilości danych, lecz rzeczywiste wyzwania leżą w złożoności i różnorodności źródeł danych, wykorzystywanych w badaniach naukowych oraz monitorowaniu procesów i środowiska. W przeszłości naukowcy gromadzili dane ręcznie lub za pomocą zdalnych czujników, co było czasochłonne i kosztowne. Obecnie, dzięki postępowi technologicznemu, procedura ta stała się wydajniejsza i precyzyjniejsza. Metody data science, takie jak chemometria, uczenie maszynowe i sztuczna inteligencja, umożliwiają automatyczne gromadzenie oraz analizę danych, co jest szczególnie przydatne do rozpoznawania wzorców i trendów w danych procesowych i środowiskowych. Ma to kluczowe znaczenie dla podejmowania świadomych decyzji. Zaletą data science jest zdolność do generowania zarówno modeli predykcyjnych, jak i klasyfikacyjnych. Analizując dane pomiarowe z bieżących procesów technicznych lub chemicznych, a także dane historyczne, można tworzyć modele predykcyjne, które pomagają prognozować zmiany w badanych obiektach lub określać przynależność badanych próbek środowiskowych. Data science to więcej niż tylko rozwój modeli predykcyjnych. Wykorzystując techniki analityczne, można wykrywać ukryte powiązania i identyfikować zmienne lub elementy wpływające na badane procesy, zarówno technologiczne, jak i środowiskowe. Obecnie stanowi to istotny element w zrozumieniu i późniejszej kontroli coraz bardziej skomplikowanych układów technologicznych.

Data science, analiza danych oraz metody chemometryczne odgrywają kluczową rolę w monitorowaniu środowiska, szczególnie w ocenie i poprawie jakości

powietrza. Zanieczyszczenie powietrza ma poważne konsekwencje nie tylko środowiskowe, ale także zdrowotne. Organy centralne i władze lokalne korzystają z technik data science do analizy danych dotyczących jakości powietrza, zbieranych z licznych czujników, co pozwala na identyfikację źródeł zanieczyszczeń oraz wdrażanie środków zmniejszających emisję. Rozwiązania te mogą obejmować wdrażanie inicjatyw antysmogowych oraz ograniczanie spalania paliw stałych, takich jak węgiel kamienny i brunatny, w indywidualnych urządzeniach grzewczych. Co więcej, analiza danych umożliwia opracowanie technik kontroli przestrzegania zakazów spalania paliw kopalnych i odpadów w ciepłownictwie mieszkaniowym [4, 5].

Aby algorytmy opracowywane w badaniach z wykorzystaniem data science skutecznie rozwiązywały rzeczywiste problemy społeczne, technologiczne i środowiskowe, muszą być one oparte na ściśle określonych wyzwaniach i problemach. Złożoność systemów badanych w takich dziedzinach jak ochrona środowiska, inżynieria środowiska i technologia chemiczna powodują, że zarządzanie danymi staje się coraz trudniejsze. Wynika to z licznych interakcji między wieloma zmiennymi, które jednocześnie wpływają na badane systemy, co utrudnia ich opisanie i zrozumienie. Data science, w tym uczenie maszynowe (ang.: Machine Learning ML) i sztuczna inteligencja (ang.: Artificial Intelligence AI), wraz z metodami chemometrycznymi, są stosowane w różnych badaniach środowiskowych. Analizują one dane pomiarowe, aby lepiej zrozumieć złożone powiązania między zmiennymi, wpływającymi na zachowanie systemu i w ten sposób wspierają rozwój nowych technologii, które umożliwiają zmniejszenie negatywnego wpływu społeczeństwa na środowisko.

### **1.1.1. Chemometria w wielowymiarowej analizie danych środowiskowy**

Chemometria to interdyscyplinarna dziedzina chemii, która wykorzystuje techniki matematyczne, statystyczne i informatyczne do wydobycia wartościowych wniosków z danych pomiarowych. Dzięki zastosowaniu metod chemometrycznych możliwe jest odkrywanie i wyjaśnianie zależności między badanymi zmiennymi, co ułatwia identyfikację zmiennych kluczowych (często nazywanych markerami w chemii i medycynie), których obecność lub zmiana może służyć jako podstawa do różnicowania atrybutów badanych obiektów lub zjawisk. Dostarcza ona narzędzi niezbędnych do radzenia sobie z wyzwaniami związanymi z wnioskowaniem i interpretacją złożonych, wielowymiarowych danych analitycznych. Jej zastosowanie

przynosi liczne korzyści, takie jak identyfikacja istotnych zmiennych, redukcja wymiarowości danych przez tworzenie nowych zmiennych oraz prezentacja wyników w formie ułatwiającej ich praktyczne wykorzystanie. Dzięki temu można obniżyć koszty badań analitycznych i przyspieszyć analizę danych, jednocześnie minimalizując zużycie odczynników przez efektywniejsze planowanie eksperymentów (DOE). Ponadto wykorzystanie metod chemometrycznych pozwala zwiększyć dokładność i wiarygodność pomiarów, redukując błędy i zmienności wprowadzane przez operatorów, co prowadzi do spójniejszych wyników. W efekcie dostarczane przez nią narzędzia odgrywają kluczową rolę w podejmowaniu świadomych decyzji w takich sektorach jak farmaceutyka, przetwórstwo żywności i monitorowanie środowiska. Wykorzystanie chemometrii wspiera innowacje i postęp w badaniach naukowych, przyczyniając się do efektywniejszych i bardziej zrównoważonych praktyk w różnych dziedzinach.

### **1.1.2. Wielowymiarowa analiza danych**

Wielowymiarowa analiza danych stała się kluczowym narzędziem w wielu dziedzinach nauki, takich jak: inżynieria, recykling, chemia oraz ochrona środowiska. Ta technika, będąca częścią metod chemometrycznych, umożliwia badaczom eksplorację złożonych zbiorów danych oraz jednoczesną analizę wielu zmiennych, w celu identyfikacji istotnych wzorców i wniosków. W dziedzinie chemii wielowymiarowa analiza danych jest szczególnie cenna, ponieważ pozwala na zrozumienie skomplikowanych relacji między związkami chemicznymi, ich właściwościami i interakcjami. Dzięki szczegółowej analizie parametrów chemicznych, takich jak struktura cząsteczek, reaktywność i dane spektroskopowe, można lepiej zrozumieć zachowanie cząsteczek w różnych warunkach oraz przewidywać ich właściwości. To z kolei umożliwia opracowanie innowacyjnych związków o unikalnych właściwościach. Do najważniejszych zastosowań wielowymiarowej analizy danych w dziedzinie chemii należą:

- ujawnianie wzorców w strukturach chemicznych oraz ich powiązań z właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak rozpuszczalność, reaktywność i aktywność biologiczna. Tego rodzaju wiedza jest niezwykle przydatna podczas tworzenia nowych substancji chemicznych o określonych właściwościach, które mogą znaleźć zastosowanie m.in. w farmakologii,

- budowa modeli predykcyjnych na podstawie obszernych zbiorów danych dotyczących reakcji chemicznych i ich wyników, które umożliwiają oszacowanie reaktywności i stabilności różnych substancji. Informacje te są niezwykle cenne w badaniach nad lekami oraz w materiałoznawstwie,
- analiza skomplikowanych danych spektralnych w celu ujawnienia struktury molekularnej i interakcji. Techniki spektroskopii dostarczają szczegółowych informacji o strukturze i interakcjach cząsteczek, a wielowymiarowa analiza danych pozwala na ich dokładne badanie, co umożliwia lepsze zrozumienie składu i układów cząsteczek,
- zwiększenie wydajności i selektywności procesów syntezy chemicznej dzięki optymalizacji warunków reakcji, co ogranicza występowanie niepożądanych reakcji ubocznych. W rezultacie prowadzi to do większej efektywności, wyższej wydajności oraz tworzenia bardziej zaawansowanych produktów.

Wielowymiarowa analiza danych oraz chemometria mają szerokie zastosowanie nie tylko w dziedzinie chemii, ale również w ochronie środowiska. Odgrywają one istotną rolę w ocenie jakości powietrza, wody i gleby, śledzeniu zanieczyszczeń oraz opracowywaniu planów rekultywacji i remediacji. Dzięki analizie czynników środowiskowych, takich jak poziomy zanieczyszczeń, właściwości fizykochemiczne i markery biologiczne można uzyskać kompleksowy obraz jakości środowiska oraz określić pochodzenie i skutki zanieczyszczeń. Zastosowania wielowymiarowej analizy danych w ochronie środowiska obejmują m.in.:

- charakterystykę i monitorowanie jakości powietrza, wody i gleby, dostarczając informacji na temat obecności zanieczyszczeń, ich stężeń oraz źródeł pochodzenia. Analiza ta umożliwia identyfikację obszarów o wysokim poziomie zanieczyszczenia oraz ocenę potencjalnych zagrożeń dla środowiska,
- badanie przestrzennych i czasowych wzorców stężeń zanieczyszczeń, co pomaga w identyfikacji źródeł zanieczyszczeń oraz monitorowaniu ich rozprzestrzeniania się w różnych ekosystemach,
- ocenę ekologicznych konsekwencji zanieczyszczeń dla różnych ekosystemów przez analizę wskaźników biologicznych, takich jak różnorodność gatunków i ich reakcje fizjologiczne,
- tworzenie modeli predykcyjnych prognozujących rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń, co jest istotne dla oceny zagrożeń środowiskowych i formułowania strategii minimalizujących ryzyko,

- ocenę skuteczności technik kontroli zanieczyszczeń przez analizę zmian stężeń zanieczyszczeń i wskaźników biologicznych, co pozwala na ocenę efektywności działań naprawczych.

W obszarze inżynierii i recyklingu wielowymiarowa analiza danych przyczynia się do poprawy procesów, jakości produktów oraz tworzenia zrównoważonych rozwiązań w zakresie odzyskiwania zasobów i zarządzania odpadami. Przez badanie zmiennych procesowych i charakterystyki materiału wsadowego (np. odpadów) można zdobyć cenne informacje na temat wydajności systemu, zidentyfikować obszary wymagające ulepszeń i opracować wydajniejsze oraz bardziej zrównoważone procesy. Do kluczowych zastosowań wielowymiarowej analizy danych w recyklingu można zaliczyć m.in.:

- określanie optymalnych parametrów przetwarzania materiałów, co poprawia jakość produktów i zmniejsza ilość odpadów, wydłużając tym samym żywotność elementów,
- tworzenie modeli predykcyjnych szacujących zachowanie i wydajność materiałów w różnych scenariuszach, co wspiera proces wyboru materiałów, projektowania i optymalizacji zastosowań inżynierskich,
- analiza danych z czujników monitorujących procesy przemysłowe, pozwalająca na wykrywanie nieprawidłowości i kontrolę procesu w czasie rzeczywistym, co znacznie zwiększa jego wydajność,
- maksymalizacja odzysku zasobów wtórnych i poprawa technik zarządzania odpadami, m.in. przez analizę składu i jakości strumieni odpadów, co przyczynia się do tworzenia nowych, bardziej zrównoważonych metod recyklingu, takich jak recykling chemiczny.

Podsumowując, wielowymiarowa analiza danych i metody chemometryczne to potężne narzędzia, które mają potencjał zrewolucjonizowania wielu dziedzin, takich jak chemia, ochrona środowiska, inżynieria oraz recykling. Umożliwiają one uzyskanie cennych informacji złożonych zbiorów danych, odkrywają złożone korelacje i wzorce, co pozwala na podejmowanie bardziej świadomych decyzji. Te metody będą odgrywać coraz ważniejszą rolę w zrównoważonym rozwoju i gospodarce o obiegu zamkniętym.

## **1.2. Analiza, interpretacja, modelowanie**

Aby możliwe były głębsza analiza i interpretacja zebranych danych, które mogą pozwolić na tworzenie modeli predykcyjnych lub klasyfikacyjnych, konieczne jest przestrzeganie systematycznej procedury analizy. Na rysunku 1.2 przedstawiono pięć podstawowych etapów tego procesu:



## Mapa drogowa analizy danych



Rys. 1.2. Mapa drogowa analizy danych – kluczowe etapy postępowania (opracowanie własne)  
 Fig. 1.2. Data analysis roadmap – key steps to follow (original work by the author)

### 1.2.1. Identyfikacja problemu

W każdym projekcie data science kluczowym, początkowym krokiem jest identyfikacja problemu. Pierwszym zadaniem jest określenie celu projektu, tj. czy ma on charakter eksploracyjny, czy jest to modelowanie predykcyjne? W przypadku projektów eksploracyjnych wymagane jest mniej wstępnego planowania, aby osiągnąć interesujące i znaczące wyniki. Jeśli nie ma pewności, co do rozróżnienia między projektami eksploracyjnymi a predykcyjnymi, to warto rozważyć kilka przykładów, które mogą pomóc w wyjaśnieniu tej różnicy. Może się zdarzyć, że otrzymuje się zestaw danych do projektu i konieczne może być odpowiedzenie na następujące pytania:

- analizując zestaw danych, jakie istotne dane można wydobyć?
- czy można uzyskać informacje o danych historycznych, np. z ostatniego roku?
- czy analiza danych dotyczy klas i grup próbek lub obiektów?

Powyższe pytania sugerują, że projekt dotyczy analizy eksploracyjnej, gdzie celem nie jest prognozowanie żadnej zmiennej odpowiedzi dla przyszłych zestawów danych. W analizie eksploracyjnej, aby skutecznie ocenić korelacje między badanymi zmiennymi i zidentyfikować wielowymiarowe interakcje, kluczowe jest jasne określenie początkowych celów analizy data science. Pomocne w tym procesie będzie:

- sformułowanie problemu,
- zdefiniowanie kontekstu,
- określenie kryteriów sukcesu,
- ustalenie zakresu przestrzeni rozwiązań,
- identyfikacja ograniczeń,
- określenie źródeł danych.

Poniżej przedstawiono zbiór podstawowych pytań, które mogą pomóc w dalszej identyfikacji problemu:

- czy celem badania jest eksploracja czy przewidywanie?
- jaki jest zamierzony cel ostatecznego modelu i jakie wyniki są oczekiwane wstępnie, biorąc pod uwagę techniki nadzorowane lub nienadzorowane?
- czy dane odpowiadają na pytania z poprzedniego punktu czy też potrzebne są dodatkowe lub alternatywne dane?
- jakie są konkretne ramy czasowe lub skala czasowa zainteresowania danymi?
- jaka jest zmienna zależna w modelu? Jak jest ona scharakteryzowana i zdefiniowana?
- czy jest to problem klasyfikacji czy regresji?
- jakich wyników można oczekiwać od tego projektu modelowania?

Odpowiadając na te pytania i postępując zgodnie z procesami identyfikacji problemu, można ustalić jasny kierunek działania i zebrać istotne szczegóły dla dokumentacji modelu. Precyzyjne zdefiniowanie zadania w projekcie data science stanowi solidne ramy dla pomyślnej realizacji projektu w różnych dziedzinach.

### **1.2.2. Zarządzanie danymi**

Zarządzanie danymi jest pierwszym z kluczowych elementów każdego projektu data science, stanowiąc fundament, na którym opiera się analiza. Skuteczne zarządzanie danymi pozwala na dokładne, efektywne i przede wszystkim wiarygodne przetwarzanie informacji, co jest niezbędne dla uzyskania wartościowych wyników. Proces ten obejmuje wiele etapów, które zapewniają, że dane są odpowiednio gromadzone, zorganizowane, zdefiniowane i oczyszczone. Każdy z tych kroków odgrywa istotną rolę w przygotowaniu danych do dalszej analizy, umożliwiając tworzenie dokładnych modeli predykcyjnych i klasyfikacyjnych. W kolejnych sekcjach omówione zostaną cztery podstawowe etapy zarządzania danymi – gromadzenie, organizacja, definiowanie oraz czyszczenie danych.

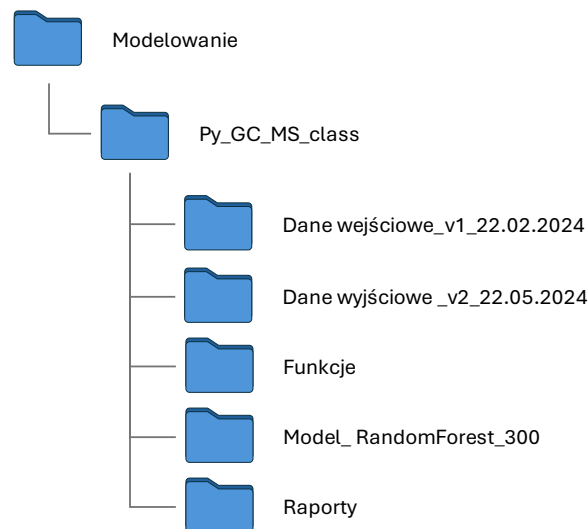
#### ***Gromadzenie danych***

Metody gromadzenia danych mogą różnić się w zależności od zakresu projektu oraz dostępności danych. Po zakończeniu etapu identyfikacji problemu, kluczowe jest rozważenie, czy dostępne dane są adekwatne do tematyki badań. Opracowanie skryptów umożliwiających automatyczne wczytywanie danych z wielu plików, generowanych w trakcie badań może znacznie zredukować czas potrzebny na zlokalizowanie i pozyskanie danych. Po zgromadzeniu niezbędnych zestawów danych należy

zaimportować je do formatu przyjaznego dla użytkownika, na przykład w postaci ramki danych. Konsolidacja wszystkich źródeł danych w jedną ramkę ułatwi dalszą analizę i uprości pracę nad projektem. Warto jednak pamiętać, że przed konsolidacją konieczne może być przeprowadzenie procesu czyszczenia danych, który musi zostać zakończony przed utworzeniem ujednoczonej ramki danych. Kompilacja źródeł danych na wczesnym etapie rozpoczęcia pracy pozwala na efektywniejsze przetwarzanie danych i ułatwia dostosowanie metod na kolejnych etapach analizy.

### ***Organizowanie danych***

Ustanowienie dobrze zorganizowanej struktury katalogów ma kluczowe znaczenie w data science i umożliwia efektywne zarządzanie wynikami modelu, etapami pośrednimi i wizualizacjami danych, w miarę postępów w wielu iteracjach tego samego modelu. Metody kontenerowe mogą zmniejszyć potrzebę wysoce ustrukturyzowanych ustawień pracy i wyeliminować potrzebę dodatkowego katalogu organizacyjnego. Aby utrzymać porządek, czystość i właściwą dokumentację, konieczne jest organizowanie elementów i datowanie ich i/lub wersjonowanie. Znaczniki daty i czasu w prosty sposób ułatwiają identyfikację wcześniejszych iteracji modelu, co pokazano na rysunku 1.3.



Rys. 1.3. Przykładowa struktura katalogu dla projektu modelowania danych (opracowanie własne)  
 Fig. 1.3. Example of directory structure for a data modelling project (original work by the author)

### ***Definiowanie danych***

Definicje danych są często pomijane w projektach data science, co bywa błędnie postrzegane jako element jedynie dokumentacji modelu. Tymczasem pełnią one istotną rolę zarówno jako część dokumentacji, jak i integralny komponent rozwijanego modelu. Dokładne zdefiniowanie danych przed rozpoczęciem budowy modelu umożliwia szybki

przegląd postępów w ich zbieraniu oraz ułatwia zrozumienie ich atrybutów. Dobrze zdefiniowane dane powinny zawierać następujące elementy, uporządkowane według kolumn:

- nazwa kolumny,
- typ danych (numeryczny, kategoria, znacznik czasu itp.),
- opis kolumny,
- wartość lub procent każdej unikalnej wartości lub kodu, w tym brakujące wartości (NA),
- zakres wartości lub kodów.

Poniżej przedstawiono przykład definicji danych (rys. 1.4), który zawiera nagłówki tabeli wyników dotyczących właściwości chemicznych karbonizatów uzyskanych w procesie pirolizy trzech różnych próbek biomasy oraz ich mieszanek z odpadowymi tworzywami sztucznymi, przeprowadzonych w różnych warunkach procesowych, z wyróżnionymi, kluczowymi deskryptorami danych.

### ***Czyszczenie danych***

Czyszczenie danych to czasochłonny proces, który, jeśli nie zostanie przeprowadzony dokładnie przed rozpoczęciem modelowania, to może prowadzić do mylących wyników. Podstawowe procedury czyszczenia danych obejmują:

- zarządzanie brakującymi danymi i danymi NA,
- eliminację powtórzeń.

Pierwszym krokiem jest połączenie dwóch ramek danych z różnych źródeł w jedną spójną całość. W tym celu konieczne jest znormalizowanie formatowania i wypełnienie wszelkich braków za pomocą symboli zastępczych, takich jak NA, 0 czy 1. Następnie należy określić liczbę brakujących wartości w zestawie danych, w tym wszelkie wartości maski, takie jak „-9999” lub „brak”. Po zidentyfikowaniu brakujących wartości lub wartości NA, ważne jest oszacowanie proporcji brakujących danych. Kolumny danych z mniej niż jednym procentem brakujących wartości można zwykle pominąć. W przypadku większej ilości brakujących danych, każdą kolumnę należy dokładnie zbadać, aby ustalić najlepszy sposób postępowania.



Nazwa próbki	Rodzaj biomasy	Temperatura pirolizy [°C]				Dodatek odpadu				Procent dodatku [%]				Analiza techniczna i elementarna karbonizatu																	
		0	10%	400	50%	Brak	10%	M1	45%	M2	40%	4	35%	500	25%	Inne	5%	16	30%	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]	O [%]	H [%]	O [%]	M [%]	Va [%]	A [%]	HHV [kJ/kg]	HHV [MJ/kg]
	Stoma 30%	0	10%	400	50%	Brak	10%	M1	45%	M2	40%	4	35%	500	25%	Inne	5%	16	30%												
Karbonizat słoma 500°C	Stoma	500		Brak		0														1,28	65,2	3,31	0,16	13,87	2,82	9,98	4,38	24,23	16,02	24607,28	24,61
Karbonizat słoma 500°C	Stoma	500		Brak		0														1,29	66	3,51	0,21	14,8	3,10	11,53	3,68	23,69	15,83	25065,79	25,07
Karbonizat drzewo liściaste 500°C	Olcha	500		Brak		0														0,3	84,7	3,36	0,08	11,12	3,51	9,49	1,84	16,54	1,57	32524,60	32,52
Karbonizat z odpadów meblarskich 500°C	Odpad meblarski	500		Brak		0														4,87	72,3	3,42	0,12	11,97	3,03	8,87	3,49	24,65	7,78	26779,76	26,78
Pellet ze słomy	Stoma	0		Brak		0														0,62	43,8	6,32	0,1	45,39	5,48	38,69	7,54	70,5	4,78	17523,42	17,52
Pellet z drzew	Olcha	0		Brak		0														4,47	45,9	6,38	0,08	43,01	5,67	37,40	6,32	78,55	0,35	17835,28	17,84
Odpad meblarski	Odpad meblarski	0		Brak		0														0,26	47,7	6,53	0,04	47,33	5,83	41,79	6,24	73,87	2,02	19033,13	19,03
Karbonizat z słoma 400 °C + 4% M1	Stoma	400		Mieszanka 1		4														1,25	67,9	3,57	0,45	16,65	3,36	14,94	1,92	47,62	15,75	25544,77	25,54
Karbonizat z słoma 400 °C + 4% M2	Stoma	400		Mieszanka 2		2														1,68	66,2	3,67	0,35	16,89	3,45	15,14	1,97	22,67	16,86	25125,57	25,13
Karbonizat z słoma 450 °C + 2% M1	Stoma	450		Mieszanka 1		2														1,2	69,9	2,83	0,41	14,62	2,57	12,57	2,31	14,87	17,47	25764,36	25,76
Karbonizat z słoma 450 °C + 2% M2	Stoma	450		Mieszanka 2		2														1,55	67,7	3,04	0,36	14,51	2,83	12,81	1,91	14,68	18,79	25198,71	25,20
Karbonizat z słoma 450 °C + 16% M1	Stoma	450		Mieszanka 1		4														1,15	68,5	3,48	0,43	13,32	3,32	12,01	1,47	20,64	17,63	26176,29	26,18
Karbonizat z słoma 450 °C + 16% M2	Stoma	450		Mieszanka 2		2														1,4	67,9	3,26	0,34	13	3,11	11,81	1,34	18,43	19,33	25689,47	25,69

Rys. 1.4. Przykładowa tabela definicji danych dla analizy właściwości chemicznych karbonizatów (opracowanie własne)  
 Fig. 1.4. An example of a data definition table for the analysis of chemical properties of chars (original work by the author)

Kluczowym aspektem jest ocena wpływu brakujących wartości na metody modelowania oraz na rozkład danych jako całości. Jednym z podejść jest usunięcie całego wiersza zawierającego brakującą wartość, jednak taki zabieg może negatywnie wpłynąć na cały proces analizy danych.

Kolejny etap czyszczenia danych to usuwanie zbędnych wierszy i kolumn przez weryfikację ich duplikatów. Zduplikowane wiersze mogą być istotne w zależności od charakteru danych, metod gromadzenia czy oczekiwanego poziomu wariancji, dlatego ich usunięcie musi być poprzedzone dokładną analizą, aby upewnić się, że reprezentują one powtarzające się miary tej samej obserwacji. Wcześniejsze zdefiniowanie danych może pomóc w zidentyfikowaniu zduplikowanych kolumn. Zduplikowane kolumny często pojawiają się podczas integracji wielu źródeł danych w jednym zbiorze. Jeśli kolumny zawierają identyczne wiersze, nawet jeśli ich nazwy są różne, wówczas jedna z nich powinna zostać usunięta.

### **1.2.3. Analiza danych**

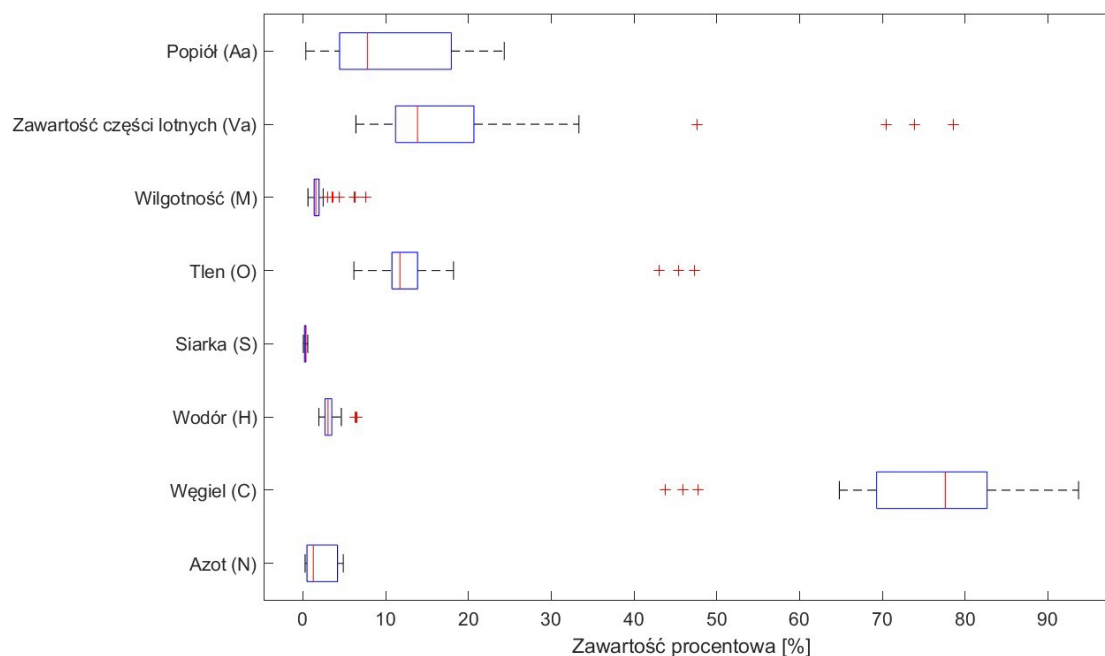
Na tym etapie kluczowa jest jasno zdefiniowana i ustrukturyzowana hipoteza lub opis problemu. Zestaw danych jest już przygotowany do eksploracji, a wstępne etapy czyszczenia danych zostały zakończone. Zakres wymaganej analizy danych może różnić się w zależności od znajomości danych, ich złożoności oraz natury rozwiązywanego problemu. Proces analizy składa się zazwyczaj z czterech podstawowych kroków, a są nimi:

- tworzenie tabel i wykresów profili danych,
- badanie korelacji danych,
- identyfikacja i rozwój funkcji.

#### ***Profile danych – wykresy i diagramy***

W analizie danych pierwszym krokiem jest sprawdzenie statystyk podsumowujących oraz rozkładu poszczególnych zmiennych. Do tego celu można wykorzystać analizę wartości średnich przy użyciu wykresów rozkładu, jednak wiarygodniejszą metodą jest odniesienie się do tabeli podsumowującej i porównanie jej wyników z histogramami, co umożliwi ich weryfikację. W przypadku zmiennych kategoryalnych konieczne jest przeanalizowanie częstotliwości występowania każdej unikalnej wartości, a następnie porównanie tych wartości między sobą. Kolejnym istotnym krokiem jest analiza pod kątem wartości odstających i anomalii. Znakomitym narzędziem do tego celu są wykresy pudełkowe (rys. 1.5), które pozwalają szybko zidentyfikować wartości odstające

lub nietypowe obserwacje. Ważne jest jednak, aby każdorazowo analizować te wartości w kontekście całych danych. Wartości odstające lub ekstremalne mogą w niektórych przypadkach dostarczać istotnych informacji, na przykład świadczyć o przebiegu określonej reakcji lub procesu.

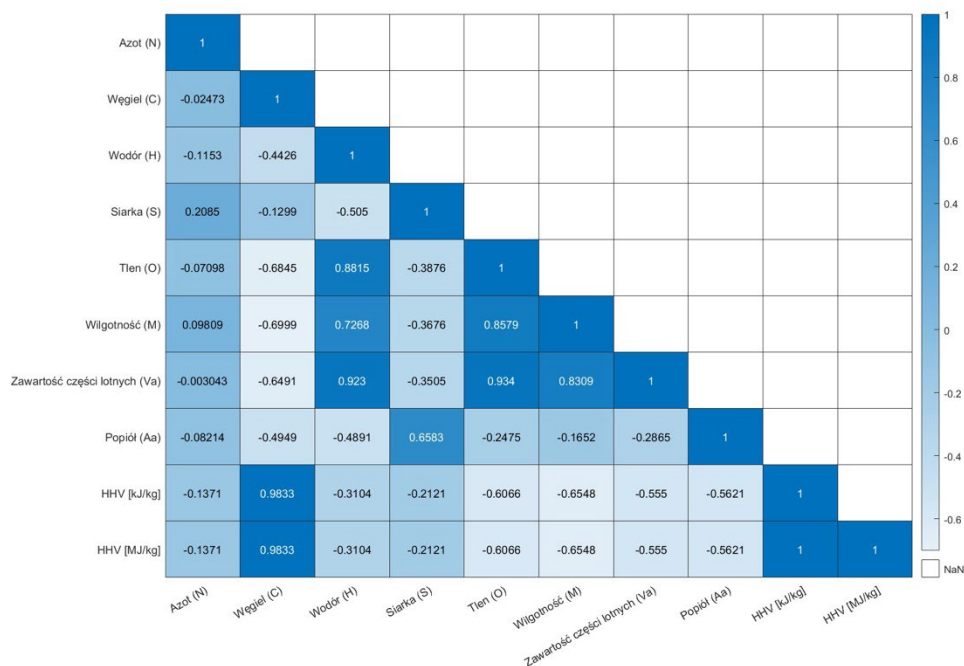


Rys. 1.5. Wykres pudełkowy właściwości badanych karbonizatów (opracowanie własne)  
Fig. 1.5. Box plot of the properties of the tested chars (original work by the author)

Po zapoznaniu się z zestawem danych, dotyczącym elementarnego składu karbonizatów, uzyskanych z trzech różnych materiałów biomasowych, widać, że wiele obserwacji przekracza zarówno dolną, jak i górną granicę wąsów na wykresach. Może to wynikać z różnego pochodzenia badanych próbek lub odmiennych warunków procesowych, w jakich zostały otrzymane. Przed ewentualnym usunięciem takich danych, należy upewnić się, że są one rzeczywistymi błędami zbierania danych, a nie wynikają z charakterystyki odstających próbek.

### ***Zależności między danymi***

Badanie korelacji zmiennych z wykorzystaniem macierzy kowariancji i innych narzędzi analitycznych jest kluczowe w ocenie możliwości wykorzystania metod modelowania na dalszych etapach analizy danych, co umożliwia uzyskanie głębszego wglądu w dane. Analizę korelacyjną danych wielowymiarowych najlepiej przeprowadzać za pomocą map cieplnych (rys. 1.6), które nie tylko pokazują poziom korelacji między różnymi zmiennymi, ale także umożliwiają szybką ocenę, czy wszystkie badane zmienne można traktować jako niezależne.

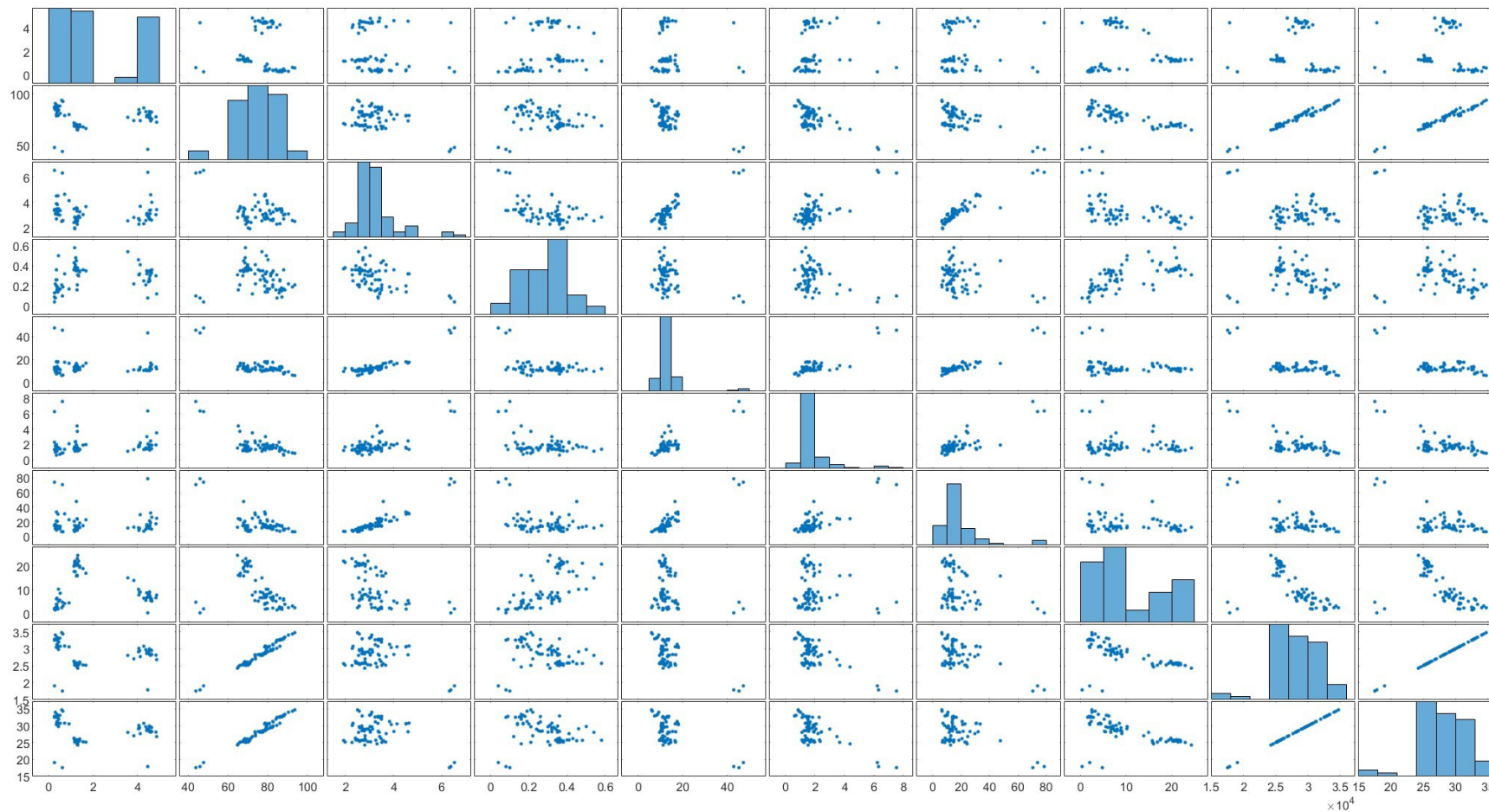


Rys. 1.6. Wizualizacja współczynników korelacji Pearsona; mapa cieplna zależności między zmiennymi (opracowanie własne)

Fig. 1.6. Visualisation of Pearson correlation coefficients, heat map of the relationship between variables (original work by the author)

Zakładanie, że wszystkie zmienne są niezależne może naruszać zasadę współliniowości, co ogranicza wybór metod modelowania do tych, które są mniej wrażliwe na wysokie korelacje, takich jak las losowy czy drzewa decyzyjne. Inną metodą porównywania rozkładów zmiennych jest wykorzystanie macierzy wykresów rozproszonych (rys. 1.7), które są narzędziem powszechnie stosowanym w analizie danych i statystyce. Pozwalają one wizualizować zależności między parami zmiennych, umożliwiając identyfikację wzorców lub tendencji w danych.





Rys. 1.7. Macierz wykresów rozrzutu ilustrująca zależności między parami badanych zmiennych (opracowanie własne)  
 Fig. 1.7. Scatter plot matrix illustrating relationships between pairs of study variables (original work by the author)

### ***Identyfikacja i opis cech***

Zmienne i cechy są często używane zamiennie, jednak istnieją subtelne różnice w kontekście ich zastosowania. W uczeniu maszynowym cechy odnajdywane są w danych jako predyktory, natomiast w statystyce parametrycznej termin „cechy” odnosi się do zmiennych, które mogą obejmować również zmienną odpowiedzi przewidywaną przez model. Aby określić cechy, które umożliwiają opracowanie wydajnych modeli, wykorzystuje się eksploracyjną analizę danych (EDA z ang.: Exploratory Data Analysis). Oprócz identyfikacji najkorzystniejszych cech do budowania modeli predykcyjnych lub klasyfikacyjnych istotne jest także opracowanie dodatkowych funkcji, które mogą wzbogacić początkowy zestaw danych i poprawić jakość modelu. Można to osiągnąć przez kombinację istotnych cech układu (zestawu danych) lub przez uwypuklenie określonych korelacji między zmiennymi. W tym celu stosuje się metody chemometryczne, takie jak analiza głównych składowych (PCA z ang.: Principal Component Analysis) czy analiza klastrowa (CA z ang.: Clustering Analysis), które zostaną omówione bardziej szczegółowo w rozdziale 1.3.

#### **1.2.4. Data preprocessing i zbiory szkoleniowe**

Wstępne przetwarzanie danych, czyli data preprocessing, zazwyczaj obejmuje standaryzację zbioru danych wykorzystywanego do budowy modelu. Proces ten jest szczególnie istotny, gdy dane pochodzą z różnych źródeł i zawierają zmienne o odmiennych skalach i jednostkach. Te różnice mogą również dotyczyć typu zmiennych, ponieważ zbiór danych może zawierać zarówno zmienne kategoryczne, jak i ciągłe. Kluczowa jest standaryzacja, ponieważ tylko niektóre algorytmy uczenia maszynowego mogą przetwarzać wielopoziomowe zmienne kategoryczne. W większości przypadków konieczne jest przekształcenie zmiennych kategorycznych w zmienne zastępcze (ang. dummy variables). Wtedy zmienna kategoryczna jest przekształcana w zestaw zmiennych logicznych, odpowiadających każdemu poziomowi kategorii (tab. 1.1). Taka konwersja jest niezbędna niezależnie od rodzaju modelu uczenia maszynowego, który ma zostać utworzony, aby standaryzować zbiór danych, wykorzystywany do budowy modelu. Ponadto umożliwia to łatwiejszą manipulację danymi, w przypadku gdy pierwsza metoda budowy modelu nie przyniesie zadowalających wyników.

Tabela 1.1

Przykład konwersji zmiennych kategoryzacyjnych (opracowanie własne)

Biomasa	Dodatek	Biomasa po konwersji	Dodatek po konwersji	Temp.	Stężenie procentowe dodatku
Słoma	Torf	1	1	450	2
Słoma	Mieszanka polimerów 1	1	2	500	2
Słoma	Bez dodatków	1	0	550	16
Słoma	Ligninoceluloza	1	4	500	16
Słoma	Bez dodatków	1	0	450	4
Drewno olchowe	Ligninoceluloza	2	4	500	16
Drewno olchowe	Węgiel brunatny	2	5	400	4
Drewno olchowe	Torf	2	1	500	2
Drewno olchowe	Mieszanka polimerów 2	2	3	450	2
Drewno olchowe	Torf	2	1	500	16
Drewno olchowe	Węgiel brunatny	2	5	500	2
Drewno olchowe	Mieszanka polimerów 2	2	3	400	4
Odpady meblowe	Bez dodatków	3	0	550	16
Odpady meblowe	Mieszanka polimerów 1	3	2	500	2
Odpady meblowe	Torf	3	1	450	4
Odpady meblowe	Bez dodatków	3	0	500	4
Odpady meblowe	Ligninoceluloza	3	4	600	4
Odpady meblowe	Mieszanka polimerów 2	3	3	400	4
Odpady meblowe	Węgiel brunatny	3	5	600	16

Na kolejnym etapie przeprowadza się normalizację zmiennych numerycznych, co jest szczególnie ważne w przypadku różnic w skali wartości w analizowanym zbiorze danych. Jedną z popularnych metod jest standaryzacja, która tak przekształca zmienne, aby miały średnią równą 0 i wariancję równą 1. Standaryzacja jest kluczowa, zwłaszcza gdy niektóre zmienne mają zdecydowanie wyższe wartości, co mogłoby zdominować funkcję celu i zniekształcić istotność innych cech w modelu. Ponadto standaryzacja lub normalizacja danych jest niezbędna podczas stosowania niektórych metod chemometrycznych, takich jak PCA i CA. Po zakończeniu tych etapów można

przystąpić do ostatniego kroku przed budową modelu, czyli podziału zbioru danych na zestawy treningowy i testowy. Podział danych w stosunku np. 70/30 lub 80/20 umożliwia trenowanie modelu, a w przypadku podziału na trzy zestawy – także jego walidację, co pozwala na ocenę wielkości błędów w zadaniach regresyjnych lub klasyfikacyjnych. Warto również zauważyć, że taki podział nie jest jedyną metodą walidacji modelu; do tego celu można również wykorzystać inną technikę, jak np. walidację krzyżową, która może być zastosowana w celu oceny modelu.

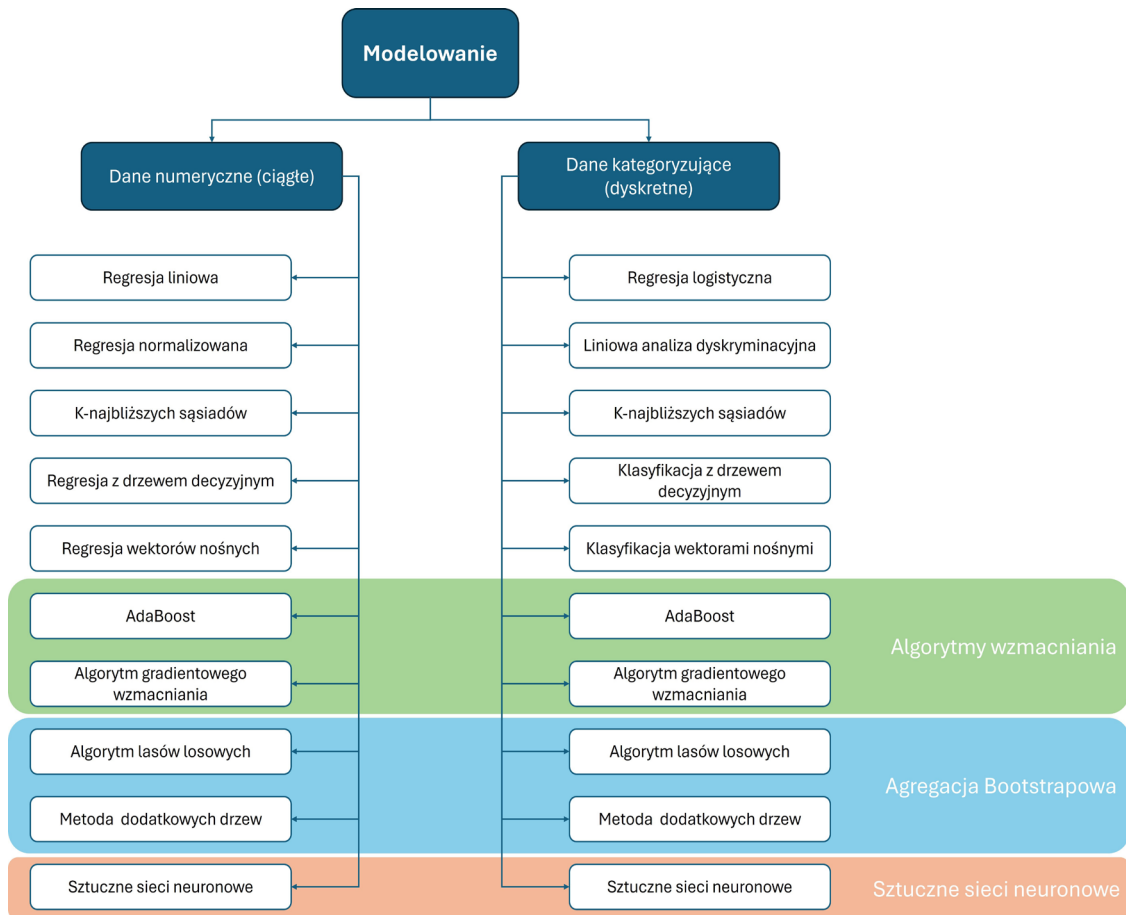
### 1.2.5. Modelowanie

Modelowanie jest kluczowym etapem badań prowadzonych z wykorzystaniem metod data science, szczególnie tych ukierunkowanych na generowanie prognoz, klasyfikację oraz zgłębianie wiedzy dotyczącej procesów i ich optymalizacji. Proces modelowania można podzielić na trzy główne etapy:

- trenowanie modelu przy użyciu danych treningowych,
- ocenę wydajności modelu; iterację przez kilka modeli i parametrów,
- wskazanie ostatecznego modelu.

Jak zostało wspomniane w poprzednim podpunkcie, istotnym elementem jest podział zbioru danych na zestawy treningowy i testowy. Równie ważnym elementem jest dokładne zrozumienie, jakie przewidywania mają zostać wykonane. Typ danych zmiennej odpowiedzi oraz zrozumienie jej charakterystyki pomagają w podjęciu decyzji o wyborze odpowiedniego modelu. Na poniższym rysunku przedstawiono system możliwego wyboru metody modelowania w zależności od celu oraz rodzaju dostępnych danych (rys. 1.8).

Jeśli analizowane dane, a tym samym zmienne zależne, są ciągłe i mają rozkład bliższy rozkładowi gaussowskiemu (np. temperatura, stężenie), wówczas należy zastosować model regresji. W przeciwnym przypadku odpowiedniejszy będzie model klasyfikacji nadzorowanej. Proces modelowania rozpoczyna się od najprostszych metod, co ułatwia zrozumienie badanego zjawiska. W miarę budowy dwóch lub trzech modeli do porównania, stopniowo wprowadza się coraz bardziej zaawansowane techniki modelowania. Na przykład proces modelowania można rozpocząć od metod drzew decyzyjnych (regresyjnych lub klasyfikacyjnych), a następnie przejść do bardziej zaawansowanych technik uczenia maszynowego, takich jak algorytm lasów losowych (Random Forest). Na tym etapie warto również rozważyć wdrażalność opracowywanego modelu oraz jego przystępność dla szerszego grona odbiorców.



Rys. 1.8. Schemat wyboru modeli regresji i klasyfikacji w zależności od typu danych (opracowanie własne)

Fig. 1.8. Scheme for selecting regression and classification models according to data type (original work by the author)

Aby ułatwić decyzję o wyborze odpowiednich metod budowy modeli, na rysunku 1.9 zebrano i usystematyzowano różne algorytmy modelowania w odniesieniu do kluczowych czynników, takich jak:

- prostota – modele i wyniki są zazwyczaj szybsze, bardziej skalowalne i łatwiejsze do zrozumienia, gdy są proste,
- czas uczenia – szybkość, wydajność, wykorzystanie pamięci i ogólny czas potrzebny na wytrenowanie modelu,
- obsługa nieliniowości w danych – czynniki, które należy wziąć pod uwagę podczas oceny szkolenia modelu obejmują szybkość, wydajność, wykorzystanie pamięci i ogólne zużycie czasu,
- odporność na nadmierne dopasowanie – zdolność modelu do radzenia sobie z nadmiernym dopasowaniem,
- duży zbiór danych – zdolność modelu do efektywnego przetwarzania znacznej liczby zmiennych szkoleniowych w zbiorze danych,

- liczba funkcji – zdolność modelu do efektywnego zarządzania dużą liczbą wymiarów w przestrzeni cech,
- interpretacja modelu – jaki jest poziom zrozumiałości modelu? Znaczenie interpretowalności modelu polega na jego zdolności do umożliwienia użytkownikowi wdrożenie określonych środków w celu rozwiązania głównego problemu,
- skalowanie cech – czy model musi mieć skalowane zmienne lub regularnie rozłożone zmienne?

Po przeprowadzeniu modelowania ocenia się jego dokładność, porównując wyniki z zestawem testowym. Jeśli dokładność jest niewystarczająca, to można przeprowadzić optymalizację hiperparametrów modelu. Na przykład w algorytmie lasów losowych można generować siatki wartości dla każdego testowanego hiperparametru, co może znacząco poprawić dokładność modelu, o ile dodatkowy wysiłek obliczeniowy jest uzasadniony. Niezwykle ważne jest również porównanie różnych modeli w celu wybrania najlepszego, dobrze działającego rozwiązania. Badanie porównawcze przeprowadza się na zbiorze danych testowych, który nie był zaangażowany w proces tworzenia modelu. Ma to krytyczne znaczenie, ponieważ istnieje ryzyko przeuczenia modelu (overfitting), co mogłoby sprawić, że model będzie dobrze działał na danych treningowych, ale nie sprawdzi się w rzeczywistych zastosowaniach.

	Regresja liniowa	Regresja logistyczna	Wektory nośne	Drzewa decyzyjne	Algorytm gradientowego wzmocnienia	Losowy las	Sztuczne sieci neuronowe	K-najbliższych sąsiadów	Liniowa analiza dyskryminacyjna
Prostota	✓	✓	✓	✓	✗	✗	✗	✓	✓
Czas uczenia	✓	✓	✗	✓	✗	✗	✗	✓	✓
Obsługa nieliniowości w danych	✗	✗	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Odporność na nadmierne dopasowanie	✗	✗	✓	✗	✗	✓	✗	✓	✗
Duży zbioru danych	✗	✗	✗	✓	✓	✓	✓	✗	✓
Liczba funkcji	✗	✗	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✓
Interpretacja modelu	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✗	✓	✓
Skalowanie cech	✗	✗	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗

Rys. 1.9. Porównanie modeli regresji i klasyfikacji pod względem kluczowych czynników wyboru (opracowanie własne)

Fig. 1.9. Comparison of regression and classification models in terms of key selection factors (original work by the author)

Istnieje wiele podejść do określania jakości działania modelu [6, 7]. Poniżej wymieniono i krótko opisano niektóre z nich:

- prosty test na zbiorze danych – zbiór danych, który został wcześniej podzielony na próbki uczącą i testową, jest poddawany analizie z wykorzystaniem opracowanego modelu. Próbka ucząca służy do opracowania algorytmu klasyfikacji, który jest następnie testowany na próbce testowej. Liczba poprawnie zidentyfikowanych obserwacji jest porównywana z całkowitą liczbą obserwacji w zestawie testowym.  $N$ -krotny podział na grupy uczące i testowe może poprawić jakość modelu, a wyniki takiej analizy są uśredniane,
- $k$ -krotna walidacja – to podejście do walidacji modeli; polega ono na podziale zbioru danych na  $k$  podzbiory. Jeden z nich jest wybierany jako zbiór testowy, a pozostałe są łączone w celu utworzenia zestawu uczącego. Operacja ta jest powtarzana  $k$  razy, a wyniki są uśredniane, co zapewnia wiarygodniejszą ocenę modelu,
- walidacja Leave-One-Out – jest to wariant  $k$ -krotnej walidacji, polegający na podzieleniu  $n$ -elementowego zbioru na  $m$  podgrup, przy czym każda obserwacja jest traktowana jako osobny podzbiór testowy. Strategia ta jest wykorzystywana szczególnie w przypadku zbiorów danych z niewielką liczbą obserwacji,
- stratyfikowana walidacja krzyżowa – jest to wersja walidacji krzyżowej, która zachowuje proporcje liczby obserwacji w każdej klasie w oryginalnym zbiorze danych podczas podziału. Jest stosowana, gdy liczba obserwacji w poszczególnych klasach jest znana i konieczne jest, aby ich stosunek nie uległ zmianie podczas walidacji,
- zbiór danych, który został wcześniej podzielony na próbkę uczącą i próbkę testową, jest poddawany analizie z wykorzystaniem opracowanego modelu w prostym teście. Próbka ucząca umożliwia opracowanie algorytmu klasyfikacji, który jest następnie testowany na próbce testowej. Liczba pozytywnie zidentyfikowanych obserwacji jest porównywana z całkowitą liczbą obserwacji w zestawie testowym.  $N$ -krotny podział na grupy uczące i testowe może być wykorzystany do poprawy jakości budowanego modelu, a wyniki takiej analizy są przedstawiane jako średnia,
- $k$ -krotna walidacja – to podejście do walidacji modeli, w której zbiór danych dzieli się na  $k$  podzbiorów, z których jeden jest wybierany jako zbiór testowy. Pozostałe zestawy są łączone w celu utworzenia zestawu uczącego. Operacja ta jest powtarzana  $k$  razy, a wyniki są uśredniane.

Ostatnim etapem jest wybór ostatecznego modelu, który można wykonać, wykorzystując wskaźniki oceny dokładności modelu. Zależą one od rodzaju zadania – regresji lub klasyfikacji nadzorowanej i można je przedstawić w postaci dwóch grup:

- dla modeli regresyjnych:
  - współczynnik determinacji  $R^2$ ,
  - średni błąd bezwzględny (Mean Absolute Error, MAE),
  - błąd średniokwadratowy (Mean Squared Error, MSE),
  - wartość statystyki F,
  - kryterium informacyjne Akaikiego (AIC),
  - bayesowskie kryterium informacyjne Schwarza (BIC),
- dla modeli klasyfikacyjnych:
  - dokładność (Accuracy, ACC),
  - wskaźnik błędu,
  - tabela pomyłek (Confusion Matrix),
  - precyzja,
  - czułość (Recall),
  - miara F1,
  - powierzchnia pod krzywą ROC (AUC-ROC),
  - straty logarytmiczne.

Podczas wyboru końcowego modelu należy również uwzględnić częstotliwość jego ponownego uruchamiania, kompromis między czasem przetwarzania a poprawą wydajności modelu, a także możliwość prostego wdrożenia opracowanego modelu jako narzędzia.

### 1.2.6. Narzędzia wykorzystywane w analizie danych i Data Science

Data science to rozwijająca się dziedzina, która jest już wdrażana w różnych sektorach. Wyrosła jako nowatorska dyscyplina, która łączy techniki statystyczne, uczenie maszynowe (często określane jako sztuczna inteligencja lub AI) oraz metody matematyczne, w celu rozwiązywania dotychczas nierozwiązywalnych problemów analitycznych i badawczych. Dzięki analizie danych i modelowaniu predykcyjnemu data science umożliwia odkrywanie istniejących trendów i wzorców w zbiorach danych. Jak wspomniano w rozdziale 1.1, data science jest szeroko omawianym tematem, a wskaźniki predykcyjne opracowywane z jej pomocą są wykorzystywane w wielu sektorach, w celu ulepszenia systemów i produktów [8]. Obecne badania i prace z wykorzystaniem metod data science z powodzeniem rozwiązują część wyzwań wskazywanych przez przemysł. Niemniej jednak istnieją jeszcze nieprzebadane obszary, które będą napędzać dalszy rozwój badań i technologii informatycznych,



sprzyjając eksploracji nowych metodologii i wynalazków [8]. Data science obejmuje różnorodne narzędzia i techniki. Techniki są zbiorem procedur wykorzystywanych do wykonywania określonych czynności, podczas gdy narzędzia są aparatem wykorzystującym te techniki i realizującym określone zadania. Naukowcy zajmujący się analizą danych stosują metodologie operacyjne, zwane metodami, do analizy danych przy użyciu różnych aplikacji, powszechnie określanych jako narzędzia. Kombinacja ta jest stosowana w całym procesie gromadzenia, przetwarzania, modyfikacji i kategoryzacji danych, a następnie ich analizy w celu uzyskania optymalnych wyników.

Inżynierowie data science stosują różnorodne techniki, obejmujące szerokie aspekty przetwarzania danych, takie jak pozyskiwanie, przetwarzanie, analiza statystyczna i wizualizacja danych, aby przedstawić wyniki w sposób najbardziej przejrzysty i zrozumiały dla docelowych odbiorców [9]. Ponadto, jak opisano wcześniej, opracowują modele predykcyjne lub klasyfikacyjne, które mogą być wykorzystywane i wdrażane w praktyce przemysłowej. Procesy te są realizowane dzięki zastosowaniu wielu narzędzi i technik, które zostaną omówione w tym rozdziale. Jakże zatem narzędzia matematyczne i statystyczne są niezbędne w dziedzinie data science? Analitycy danych i badacze koncentrują się głównie na ograniczonej liczbie metod analizy statystycznej, chemometrycznej lub uczenia maszynowego, które wymieniono w rozdziale 1.2.5 i przedstawiono na rysunku 1.8. Chociaż lista ta nie obejmuje wszystkich możliwych metod analizy danych, to równie istotnym jest wiedza z zakresu innych dziedzin, z których analizowane dane pochodzą jak np. statystyki, matematyki, inżynierii i chemii środowiska. Łącznie zapewnia to solidne zrozumienie zasad i metodologii leżących u podstaw teorii próbkowania i korelacji. W przypadku danych środowiskowych lub chemicznych jest to bardzo pomocne w formułowaniu wniosków, przeprowadzaniu analiz zebranych danych, poszukiwaniu wzorców i ich interpretacji [10].

Ważnym aspektem analizy danych jest wybór odpowiednich narzędzi, które umożliwiają optymalną pracę z danymi analitycznymi. Aby lepiej zrozumieć ten proces, narzędzia wymienione poniżej zostały podzielone na kategorie według ich zastosowań oraz zgodnie z wcześniej przedstawioną mapą postępowania podczas analizy danych, którą zilustrowano na rysunku 1.2. Gromadzenie danych to pierwszy etap, podczas którego dane mogą być zbierane za pomocą różnych metodologii, w tym bezpośredniej transmisji danych z czujników online lub pozyskiwania danych z urządzeń pomiarowych, takich jak spektrometry i spektrografy. Dodatkowo dane mogą być wprowadzane ręcznie do systemu laboratoryjnego, zawierając szczegółowe opisy analizowanych próbek. Poniżej przedstawiono kilka wybranych narzędzi, które mogą

być wykorzystywane w procesie pozyskiwania i przygotowania danych oraz ich późniejszej analizie.

### ***Narzędzia do zbierania danych***

- Semantria – chmurowe rozwiązanie, wykorzystujące analizę tekstu i behawioralną analizę użytkowników do wydobywania danych o zainteresowaniach dotyczących produktów, usług lub zagadnień. Narzędzie to, będące zaawansowaną aplikacją NLP (neurolingwistyczne oprogramowanie), precyzyjnie wykrywa postawy użytkowników za pomocą analizy języka.
- Monitor – oprogramowanie do gromadzenia danych z platform mediów społecznościowych, z naciskiem na badanie nastrojów względem firm i produktów. Jest również skuteczne w analizie nastrojów, co ma istotną wartość w działaniach marketingowych.

### ***Narzędzia do przechowywania danych***

Ogromne ilości danych są często zarządzane i przechowywane we współdzielonych systemach serwerowych, a narzędzia służące do przechowywania danych mogą jednocześnie ułatwiać interakcję z danymi. Systemy te zapewniają ramy do nawiązywania połączeń między serwerami, umożliwiając wygodny dostęp do danych. Przykładem takich programów są:

- Apache Hadoop – oprogramowanie zaprojektowane do wydajnego zarządzania i przetwarzania dużych ilości danych rozproszonych i przechowywanych między klastrami komputerów oraz umożliwiające przeprowadzanie skomplikowanych obliczeń,
- Apache Cassandra – system zarządzania bazą danych NoSQL, stworzony do obsługi dużych ilości danych. Wykorzystuje SQL i CSL (Cassandra Structure Language) do komunikacji z bazą danych, co umożliwia wydajne pobieranie danych z wielu serwerów,
- MongoDB – system bazodanowy do przechowywania i zarządzania dokumentami w ustrukturyzowany sposób. Kompatybilny z systemami Windows, Solaris i Linux, oferuje również rozwiązania, takie jak CouchDB, Apache Ignite i Oracle NoSQL Database.

### ***Narzędzia do wyodrębniania danych***

Narzędzia do ekstrakcji danych to zautomatyzowane i autonomiczne narzędzia, które pobierają informacje i dane z wielu źródeł, takich jak strony internetowe lub plików danych. Poniżej zaproponowano kilka z nich:

- OctoParse – generuje dane wyjściowe w formie ustrukturyzowanych arkuszy kalkulacyjnych, umożliwiając wyodrębnianie danych ze stron internetowych,
- Content Grabber – wszechstronne narzędzie do wyodrębniania danych ze stron internetowych, oferujące takie funkcje jak debugowanie i zarządzanie błędami, z możliwością pobierania danych z niemal wszystkich stron internetowych,
- Inne narzędzia – Mozenda, Pentaho i import.io to dodatkowe narzędzia do ekstrakcji danych.

### ***Narzędzia do czyszczenia danych***

Rozwiązania do czyszczenia danych dość często są zintegrowane z bazami danych i pozwalają na znaczną oszczędność czasu, dzięki wydajnemu wyszukiwaniu, sortowaniu i filtrowaniu danych niezbędnych do prowadzenia ich skutecznej analizy. Przetworzone dane stają się łatwiejsze w użyciu, a interpretacja danych na ich podstawie trafniejsza [11]:

- Data Cleanser – narzędzie kompatybilne z Hadoop, służące do czyszczenia danych, eliminujące duplikaty i konsolidujące dane w jeden rekord, z możliwością identyfikowania wzorców.
- OpenRefine – bezpłatne narzędzie do czyszczenia danych, umożliwiające ich przekształcanie, poszukiwanie trendów, klastrowanie oraz dopasowywanie danych do zbiorów zewnętrznych. Inne narzędzia to MapReduce, Rapidminer i Talend.

### ***Narzędzia do analizy danych***

Narzędzia do analizy danych nie ograniczają się wyłącznie do analizy danych, ale także pozwalają na przeprowadzenie istotnych i niezbędnych operacji na danych. Narzędzia te analizują dane i wykorzystują modelowanie danych, w celu wyodrębnienia cennych informacji, które ostatecznie pomagają w podejmowaniu decyzji dotyczących konkretnego problemu lub zadania. Narzędziami tymi są:

- R – język programowania umożliwiający obliczenia statystyczne, chemometryczne, stosowanie metod uczenia maszynowego oraz wizualizację danych. Jest kompatybilny z systemami Windows, Mac OS i Linux,
- Apache Spark – silnik analityczny oferujący możliwości analizy i przetwarzania danych w czasie rzeczywistym oraz przesyłania strumieniowego,
- Python – zaawansowany język programowania, szeroko stosowany w data science, chemometrii, Data Mining, uczeniu maszynowym, oferujący możliwość przechowywania wyników w formacie CSV,

- Matlab – podobnie jak Python jest to zaawansowany język programowania stosowany w data science, chemometrii, Data Mining i uczeniu maszynowym, z szeroką bazą dodatków i repozytoriów do specyficznych zastosowań.

### *Narzędzia do wizualizacji danych*

Metody wizualizacji danych są wykorzystywane do prezentowania danych i pokazywania ich w formie graficznej, co bardzo często ułatwia ich zrozumienie. Kilka narzędzi do wizualizacji danych skupia możliwości, o których wspomniano wcześniej, a dodatkowo ułatwia ekstrakcję istotnych informacji z analizowanego zbioru danych. Niektóre z powyższych – jak Python, R czy Matlab – mają rozbudowane i dedykowane biblioteki graficzne, umożliwiające wizualizację analizowanych danych. Oprócz wspomnianych narzędzi można na przykład zaproponować:

- Tableau – jedno z wiodących oprogramowań do wizualizacji danych, oferujące szeroką bazę użytkowników i dynamiczną wizualizację danych. Jest open-source i może być łączone z bazami danych,
- Orange – narzędzie open-source do wizualizacji danych, wspierające ekstrakcję, analizę danych i uczenie maszynowe, z interaktywnym interfejsem graficznym. Oferuje ona różne typy wykresów, takie jak wykresy punktowe, pudełkowe, mapy cieplne czy multidimensional scaling,
- inne narzędzia – DataWrapper, Qlik i Gephi to inne szeroko stosowane aplikacje do wizualizacji danych, oferujące przetwarzanie plików CSV jako danych wejściowych.

## **1.3. Najczęściej stosowane metody analizy chemometrycznej danych wielowymiarowych**

### **1.3.1. Analiza skupień**

Analiza skupień jest jedną z najczęściej stosowanych metod w analizie chemometrycznej, szeroko wykorzystywaną zarówno w analizie danych chemicznych, jak i środowiskowych. Metoda ta umożliwia grupowanie obiektów (np. próbek) na podstawie istotnych podobieństw (np. chemicznych), a także identyfikuje wartości odstające. Analiza skupień polega na kategoryzacji zestawu obiektów w grupy, zwane również klastrami, tak aby obiekty w jednej grupie były jak najbardziej podobne do siebie, a jednocześnie jak najbardziej różniły się od obiektów w innych grupach. Jest to szczególnie cenna technika w badaniach chemicznych i środowiskowych, gdzie celem

jest identyfikacja i porównanie wzorców lub wykrycie ewentualnych nieprawidłowości. Przykładem zastosowania tej metody może być grupowanie próbek wody o podobnym składzie chemicznym, pochodzących z różnych źródeł. Tego typu analiza może pomóc w identyfikacji źródeł zanieczyszczeń lub w rozróżnieniu typów zbiorników wodnych. Analiza skupień jest również użyteczna w badaniach środowiskowych do wykrywania anomalii w zbiorach danych, na przykład w danych pochodzących z monitoringu jakości powietrza. Inne zastosowania tej metody w analizie chemicznej i ochronie środowiska obejmują m.in.:

- identyfikację źródeł emisji zanieczyszczeń [12-17],
- identyfikację terenów o różnym poziomie zanieczyszczenia [18-20],
- identyfikację typów gleby [21-23],
- analizę zanieczyszczenia cieków wodnych [24-26],
- analizę właściwości fizykochemicznych frakcji zanieczyszczeń w środowisku [27-29],
- identyfikację rodzaju biomasy przy użyciu technik spektralnych [30, 31],
- analizę technologii wstępnej obróbki biomasy [32-34],
- analizę alternatywnych metod wykorzystania biomasy [35-37],
- analizę paliw stałych, takich jak węgiel [15, 38-40].

Celem analizy skupień jest pogrupowanie badanych obiektów lub zmiennych analizowanych w ramach tych obiektów w klastry, które identyfikują ich wzajemne podobieństwa i różnice. Ze względu na metodę grupowania, analizę skupień można podzielić na dwa główne typy [41]:

- hierarchiczna analiza skupień (HCA) – to metoda, która polega na sukcesywnym łączeniu obiektów lub zmiennych w klastry. Proces rozpoczyna się od traktowania każdego obiektu jako osobnego klastra, a następnie łączy te klastry w większe grupy, aż do uzyskania jednego klastra obejmującego wszystkie obiekty. HCA może być realizowana w sposób aglomeracyjny (łączący) lub dywizyjny (dzielący). Metody hierarchiczne są szczególnie użyteczne, gdy istnieje potrzeba wizualizacji struktury danych w postaci dendrogramu, co pozwala na intuicyjne zrozumienie relacji pomiędzy obiektami na różnych poziomach hierarchii,
- niehierarchiczna analiza skupień jest metodą, w której liczba klastrów jest z góry określona, a jej celem jest przypisanie obiektów do tych klastrów na podstawie minimalnej odległości od środka klastra. Algorytmy te iteracyjnie przypisują obiekty do klastrów, aż do momentu osiągnięcia stabilnych klastrów, które najlepiej reprezentują strukturę danych. Metody niehierarchiczne są efektywne, gdy jest znana

liczba klastrow i istnieje potrzeba szybkiego pogrupowania dużej liczby obiektów w jednorodne grupy. Są one szczególnie przydatne w analizie dużych zbiorów danych.

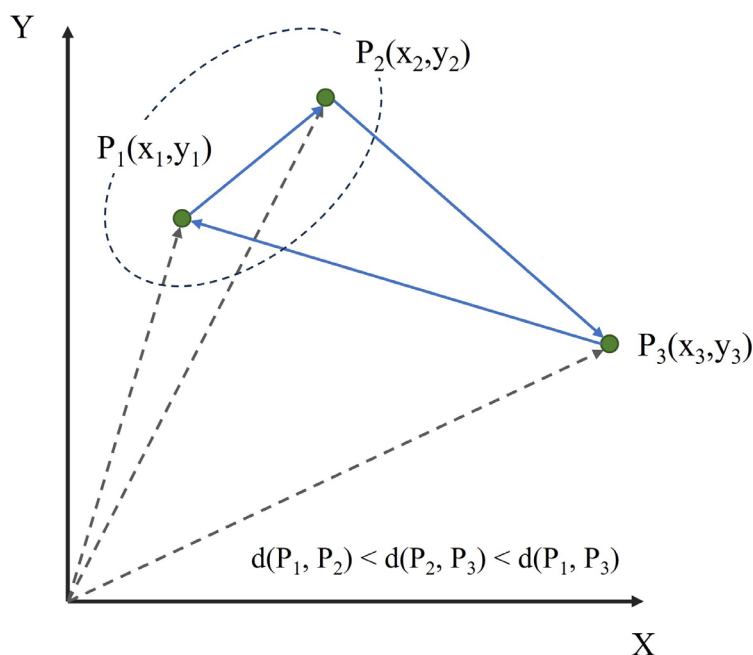
Omawiane w niniejszej pracy przypadki dotyczą głównie metod nienadzorowanej analizy danych, dlatego w dalszej części uwaga zostanie skupiona głównie na hierarchicznej analizie skupień. HCA jest metodą nienadzorowaną, w której klastry są tworzone na podstawie analizy danych. Na początkowym etapie obliczane są odległości między zmiennymi w wielowymiarowej przestrzeni fazowej, co umożliwia ocenę podobieństwa rozważanych obiektów lub zmiennych. Przyjmuje się, że podobne wartości dla obiektów lub zmiennych będą zlokalizowane blisko siebie. W chemometrii wykorzystuje się różne algorytmy do pomiaru odległości, takie jak odległość: kwadratowa, euklidesowa, miejska, Czebyszewa czy Mahalanobisa.

Aby przeprowadzić analizę skupień, konieczna jest transformacja zmiennych, która ma za zadanie umożliwić badanie zmiennych charakteryzujących się różnymi jednostkami lub różną skalą, co zostało omówione w poprzednich rozdziałach. Standaryzacja danych tworzy nowy zbiór danych o średniej równej 0 i odchyleniu standardowym równym 1, co jest kluczowe dla prawidłowego przeprowadzenia analizy skupień. Po standaryzacji dane mogą być poddane analizie skupień. Pierwszym krokiem jest określenie odległości między badanymi zmiennymi w  $n$ -wymiarowej przestrzeni danych. Odległość euklidesowa, wyrażona równaniem (1), jest jedną z metod obliczania odległości między dwoma obiektami  $x_i$  i  $y_i$ .

$$d(x, y) = \sqrt{\sum_{k=1}^n (x_k - y_k)^2} \quad (1)$$

gdzie:  $d(x,y)$  jest odległością euklidesową między dwoma obiektami  $x$  i  $y$ ,  $x_i$  to współrzędne obiektu  $x$ , a  $y_i$  współrzędne obiektu  $y$ ,  $n$  jest liczbą badanych obiektów lub zmiennych.

Im mniejsza wartość odległości euklidesowej między dwoma obiektami, tym bardziej podobne są te obiekty do siebie, co pokazano na rysunku 1.10. Jak wspomniano wcześniej, obserwacje są identyczne, jeśli ich odległość euklidesowa  $d(x_1, y_1)$  wynosi 0. Rysunek 1.10 przedstawia trzy obserwacje ( $P_1, P_2$  i  $P_3$ ) w odniesieniu do dwóch parametrów –  $X$  i  $Y$ .



Rys. 1.10. Przestrzeń euklidesowa – przykład obliczania odległości między punktami w układzie współrzędnych (opracowanie własne)

Fig. 1.10. Euclidean space – example of calculation of distances between points in a coordinate system (original work by the author)

Korzystając z równania (1), aby obliczyć odległość euklidesową, obserwacje można uporządkować rosnąco według wartości odległości:  $d(P_1, P_2) < d(P_2, P_3) < d(P_1, P_3)$ . Obserwacje  $P_1$  i  $P_2$  są najbliższe sobie, co wskazuje na ich największe podobieństwo, co zostało zilustrowane na rysunku 1.10 za pomocą przerywanej elipsy.

Odległość euklidesowa nie jest jedynym sposobem porównywania podobieństwa w analizie skupień. W literaturze można znaleźć ponad 20 różnych metod szacowania miar odległości [42-45]. Wybór odpowiedniej miary jest często dokonywany iteracyjnie, przez przeprowadzenie analizy skupień z wykorzystaniem różnych miar odległości i różnych metod łączenia klastrów. Kolejnym krokiem w analizie skupień jest ustalenie reguł łączenia, które definiują, kiedy dwa klastry są wystarczająco podobne, aby je połączyć. Poszczególne klastry mogą być grupowane przy użyciu różnych technik. Do najpopularniejszych należą:

- wiązanie pojedyncze będące odległością między dwoma obiektami, definiowaną jako minimalna odległość między obiektami znajdującymi się w różnych grupach. Grupy są zbiorami danych zawierającymi wyniki analiz tych samych zmiennych, ale pochodzących z różnych próbek (obserwacji). Przykładowo, grupa A może zawierać stężenie analizowanych pierwiastków w biopaliwach stałych (np. biomase), a grupa

B może zawierać stężenie tych samych pierwiastków w biomase pochodzącej z innego źródła, np. torfu. Można zatem zapisać, że:

$$d_{AB} = \min_{ij} \{d_{ij}(x_i \in A, x_j \in B)\} \quad (2)$$

gdzie:  $A$  jest zestawem danych pochodzących z testów materiałów typu A, np. biomasy, a  $B$  zestawem danych pochodzących z testów materiału typu B, np. torfu,

- wiązanie kompletne, które jest definiowane jako maksymalna odległość między dwoma obiektami znajdującymi się w różnych grupach, co można zapisać jako:

$$d_{AB} = \max_{ij} \{d_{ij}(x_i \in A, x_j \in B)\} \quad (3)$$

- kompleksowa metoda wiązania – jest definiowana jako średnia arytmetyczna odległości między dwoma obiektami znajdującymi się w różnych grupach. Zależność można przedstawić jako:

$$d_{AB} = \frac{1}{n_A n_B} \sum_{i=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{n_B} d_{ij}(x_i \in A, x_j \in B) \quad (4)$$

gdzie:  $n_A$  to liczebność grupy A, a  $n_B$  to liczebność grupy B,

- wiązanie metodą środka ciężkości (Gravity Center Clustering), która to metoda jest definiowana jako odległość między środkami ciężkości badanych grup. Zależność tę można przedstawić jako:

$$d_{AB} = d_{A^c B^c}(A^c \in A, B^c \in B) \quad (5)$$

$$A^c = \frac{1}{n_A} \sum_{i=1}^{n_A} x_i \vee B^c = \frac{1}{n_B} \sum_{i=1}^{n_B} x_i \quad (6)$$

gdzie:  $d_{A^c B^c}$  jest odległością środka ciężkości grupy A od środka ciężkości grupy B,  $A^c, B^c$  – środki ciężkości poszczególnych grup,

- metoda Warda, w której łączy się grupy na podstawie najniższej wartości sumy kwadratów odchyżeń (ESS) wszystkich obiektów w poszczególnych grupach. Drzewo (dendrogram) powiązań między poszczególnymi grupami jest konstruowane etapami, integrując grupy o najmniejszych wahaniach w stosunku do określonej zmiennej. Metodę można opisać matematycznie w następujący sposób:

$$ESS = \sum_{i=1}^{n_A} d_{A, A^c}^2(x_i \in A, A^c \in A) \quad (7)$$

$$A^c = \frac{1}{n_A} \sum_{i=1}^{n_A} x_i \quad (8)$$

gdzie  $d_{A, A^c}^2$  jest odległością  $x_i$  należący do nowo utworzonego obiektu  $A^c$  lub grupy od środka ciężkości tej grupy [46-48].



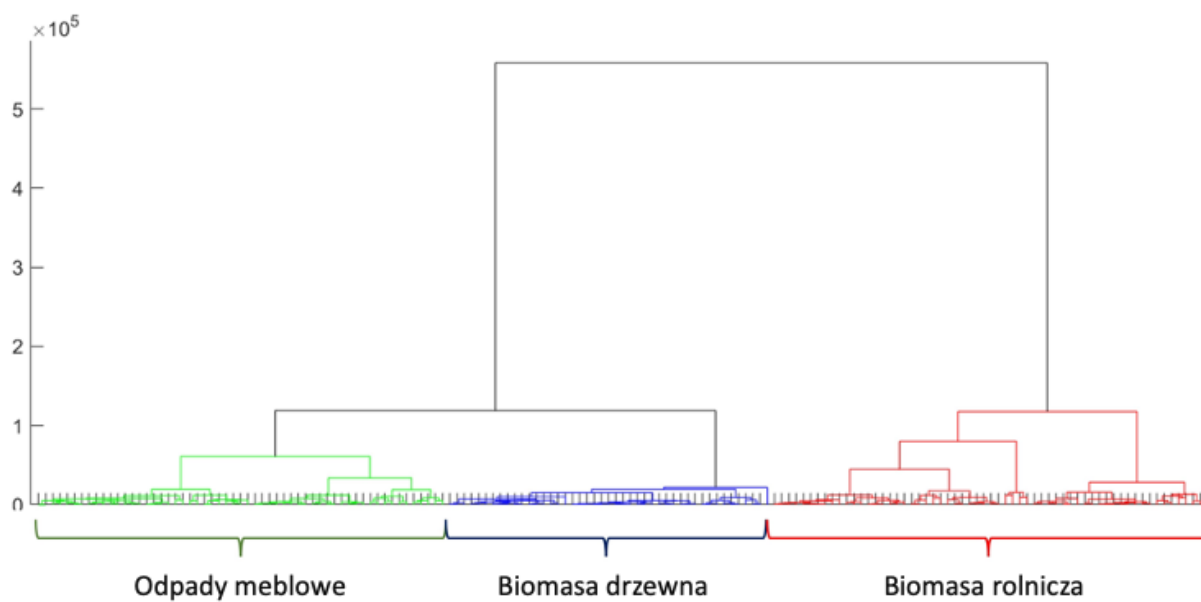
Końcowym wynikiem analizy skupień może być np. macierz odległości (tabela 1.2), która przedstawia wartości podobieństwa między badanymi zmiennymi lub próbkami. Podobieństwo jest określane przez wartości odległości między zmiennymi lub obserwacjami; wartość ta wynosi 0, gdy wartości między zmiennymi lub obserwacjami są identyczne (diagonalna macierz, tabela 1.2). Zgodnie z charakterystyką analizy skupień, dla zmiennych lub obserwacji, które są do siebie bardzo podobne, wartości odległości zbliżają się do 0. Przykład ten odnosi się do podobieństwa istniejącego między wybranymi próbkami biomasy, analizowanymi za pomocą fluorescencji rentgenowskiej (XRF), która została zastosowana do określenia składu chemicznego popiołów z tych próbek.

Podczas przeprowadzania hierarchicznej analizy skupień, jednym z bardziej typowych podejść jest przedstawienie wyników w postaci diagramu drzewa, znanego jako dendrogram, jak przedstawiono na rysunku 1.11.

Tabela 1.2

Przykład macierzy odległości pomiędzy ocenianymi zmiennymi – parametry fizykochemiczne paliw stałych (opracowanie własne)

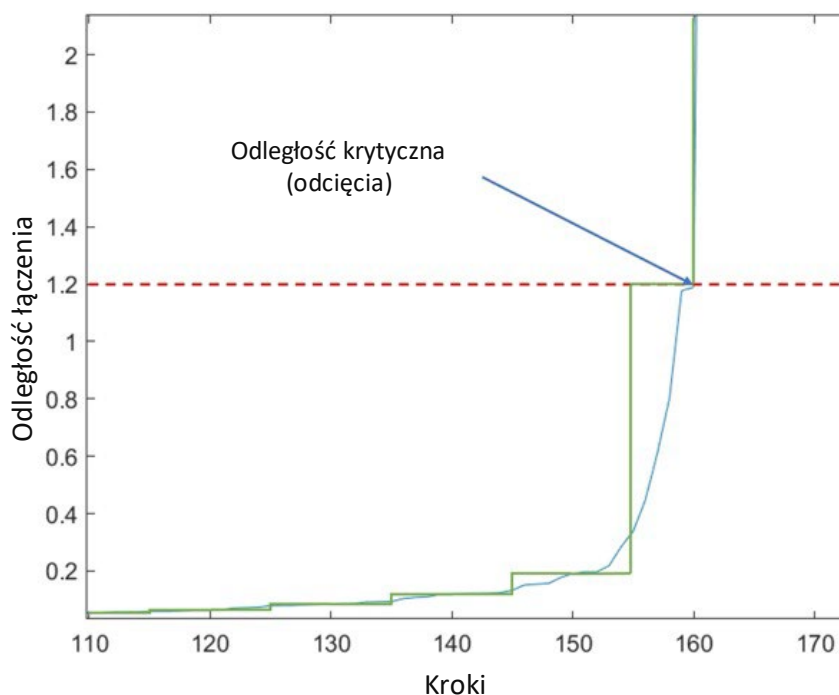
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	0,00	1,79	1,28	1,71	0,59	0,99	1,18	0,57	0,08	1,27	2,03	1,02	0,45	2,10
2	1,79	0,00	0,61	0,12	1,23	0,88	0,87	1,33	1,78	0,81	0,49	0,95	1,44	0,78
3	1,28	0,61	0,00	0,51	0,71	0,58	0,78	0,94	1,28	0,78	0,96	0,76	0,91	1,25
4	1,71	0,12	0,51	0,00	1,14	0,82	0,84	1,27	1,70	0,79	0,55	0,91	1,36	0,85
5	0,59	1,23	0,71	1,14	0,00	0,54	0,79	0,42	0,59	0,86	1,51	0,65	0,31	1,63
6	0,99	0,88	0,58	0,82	0,54	0,00	0,33	0,50	0,97	0,40	1,05	0,27	0,69	1,16
7	1,18	0,87	0,78	0,84	0,79	0,33	0,00	0,63	1,14	0,19	1,00	0,17	0,96	0,96
8	0,57	1,33	0,94	1,27	0,42	0,50	0,63	0,00	0,53	0,73	1,54	0,47	0,48	1,56
9	0,08	1,78	1,28	1,70	0,59	0,97	1,14	0,53	0,00	1,24	2,01	0,99	0,46	2,07
10	1,27	0,81	0,78	0,79	0,86	0,40	0,19	0,73	1,24	0,00	0,93	0,28	1,05	0,84
11	2,03	0,49	0,96	0,55	1,51	1,05	1,00	1,54	2,01	0,93	0,00	1,13	1,67	0,62
12	1,02	0,95	0,76	0,91	0,65	0,27	0,17	0,47	0,99	0,28	1,13	0,00	0,82	1,10
13	0,45	1,44	0,91	1,36	0,31	0,69	0,96	0,48	0,46	1,05	1,67	0,82	0,00	1,83
14	2,10	0,78	1,25	0,85	1,63	1,16	0,96	1,56	2,07	0,84	0,62	1,10	1,83	0,00



Rys. 1.11. Hierarchiczne grupowanie próbek biomasy – dendrogram na podstawie odległości euklidesowej i metody Warda (opracowanie własne)

Fig. 1.11. Hierarchical clustering of biomass samples – dendrogram based on Euclidean distance and Ward's method (original work by the author)

Znormalizowane wartości odległości euklidesowej dla rozważanych zmiennych są przedstawione na osi rzędnych powyższego dendrogramu. Jak pokazano, wykorzystując właściwości fizykochemiczne, np. materiałów pochodzenia biomasowego, możliwe jest podzielenie zmiennych lub w tym przypadku obserwacji na grupy, które są bezpośrednio wygenerowane przy użyciu dendrogramu na podstawie analizy skupień. Osiąga się to przez „przycięcie” dendrogramu na odpowiednich wysokościach osi rzędnych. Do przycinania dendrogramu można wykorzystać metodę analizy wykresu przebiegu grupowania (nazywanego również wykresem porządkowania) obiektów w dendrogramie. Rysunek 1.12 przedstawia przykład wykresu grupowania elementów.



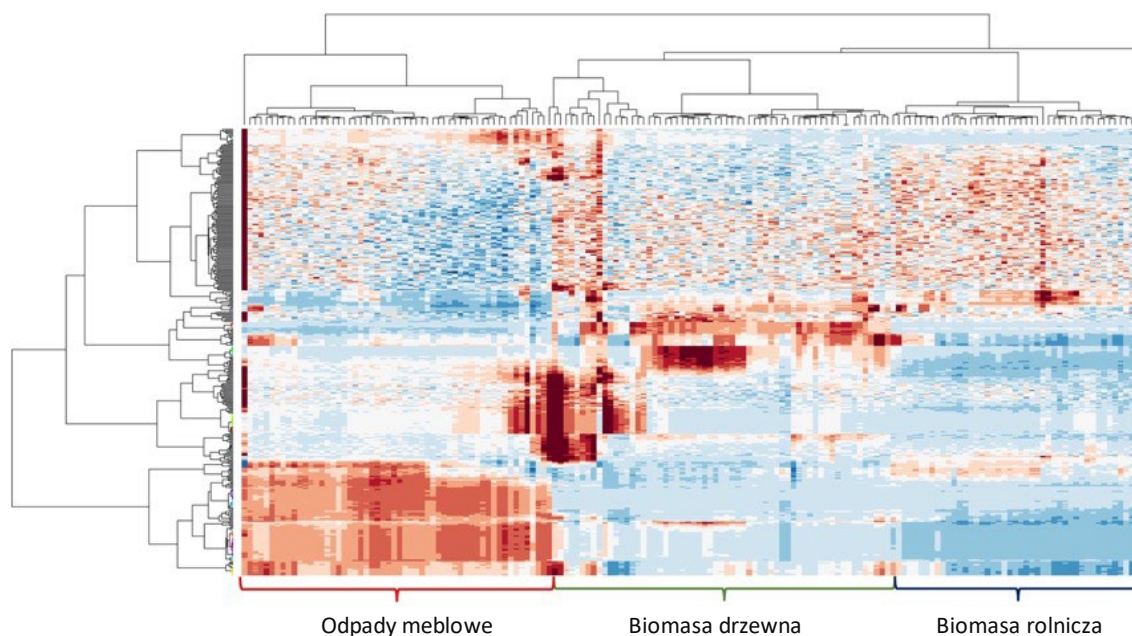
Rys. 1.12. Wykres grupowania 162 próbek biomasy na podstawie właściwości fizykochemicznych (opracowanie własne)

Fig. 1.12. Clustering chart of 162 biomass samples based on physico-chemical properties (original work by the author)

Wykres przebiegu porządkowania obiektów (rys. 1.12) przedstawia odległości między połączeniami (więzami) grup badanych obiektów na różnych etapach budowania dendrogramu. Gdy na wykresie widoczne jest wyraźne plateau, któremu towarzyszy dłuższa pionowa linia, to oznacza to przejście od konsolidacji bardzo podobnych obiektów do konsolidacji mniej podobnych. Odległość, o której mowa, powinna być traktowana jako odległość krytyczna, która ostatecznie określa miejsce „przycięcia” dendrogramu. Najlepszą wysokością przycięcia dendrogramu w sytuacji pokazanej na rysunku 1.11, dla której analizowano przebieg porządkowania elementów (rys. 1.12), jest wartość odległości wynosząca  $d = 1.2$ . W wyniku tego przycięcia tworzą się trzy, dobrze oddzielone grupy, natomiast dalsza segmentacja doprowadziłaby do podziału dendrogramu na mniejsze podgrupy, a nawet na pojedyncze obserwacje. Po krótkiej analizie można stwierdzić, że w omawianym przypadku do pierwszej grupy zostały zakwalifikowane próbki odpadów meblarskich, do drugiej próbki biomasy drzewnej, a do trzeciej próbki biomasy rolniczej. Jeśli podczas obliczeń zauważa się obecność znanych i logicznych powiązań, jak w przypadku grup 2. i 3., można być niemal pewnym, że cała analiza została przeprowadzona poprawnie. Należy pamiętać, że jest to badanie podobieństwa, a nie analiza korelacji. Obie analizy mogą często dostarczać podobnych informacji, jednak wartość korelacji liniowej między parami zmiennych nie jest obliczana przy użyciu wartości odległości  $d$ .

Analiza skupień jest cennym narzędziem do badania właściwości różnorodnych obiektów, takich jak np. biopaliwa stałe i może być skutecznie wykorzystywana do określenia ich zanieczyszczenia materiałami innymi niż pochodzenia naturalnego. Przeprowadzając niezależną analizę skupień dla każdej grupy materiałów w zbiorze danych, można zaobserwować różnice w badanych parametrach, w zależności od rodzaju materiału. Może to prowadzić do generowania nowych spostrzeżeń, które mogą być dalej weryfikowane w przyszłych badaniach.

Inną, bardziej kompleksową metodą wizualizacji danych wynikowych analizy skupień jest wykorzystanie map ciepła (heatmaps – rys. 1.13). Mają one jedną istotną przewagę w stosunku do standardowych dendrogramów – umożliwiają interpretację i wnioskowanie jednocześnie, zarówno na podstawie pogrupowanych obserwacji (próbek), jak i zmiennych opisujących te obserwacje. Jak zaprezentowano na wspomnianym rysunku, analizowany zbiór danych może zostać podzielony na trzy klasy, które odpowiadają pochodzeniu badanych próbek, w tym przypadku próbek biomasy rolniczej, biomasy drzewnej oraz odpadów meblarskich. W zależności od rozpatrywanej grupy widoczne są różnice w odległościach euklidesowych zarówno pomiędzy zmiennymi, jak i badanymi próbkami. Im barwa jest bliższa czerwieni, tym odległość euklidesowa, a tym samym podobieństwo pomiędzy zmiennymi lub próbkami jest większe. Im barwa bliższa niebieskiej i białej, tym podobieństwo jest mniejsze. Na podstawie tego grafu można łatwo stwierdzić, że próbki odpadów meblarskich są bardziej podobne do biomasy drzewnej niż do rolniczej, co dobrze odpowiada rzeczywistości.



Rys. 1.13. Heatmap dla próbek biomasy z wykorzystaniem odległości euklidesowej i metody wiązania Warda (opracowanie własne)

Fig. 1.13. Heatmap for biomass samples using Euclidean distance and Ward's bond method (original work by the author)

Dendrogramy ułatwiają zatem identyfikację liczby klastrów, w których analizowane zmienne lub obserwacje mają tendencję do agregacji. Natomiast metoda hierarchiczna może służyć jako niezależne podejście do analizy zbioru danych lub zapewnić wgląd w odpowiednią liczbę grup dla analizy niehierarchicznej.

### ***Weryfikacja poprawności wykonania analizy skupień***

Podczas badań rzeczywistych próbek środowiskowych, w których stosuje się nienadzorowane metody, takie jak HCA, można się zastanawiać, czy możliwa jest dokładna ocena wyników tej analizy oraz czy cała procedura przygotowania danych została przeprowadzona prawidłowo. Procedura weryfikacji dokładności przeprowadzonej analizy jest stosunkowo prosta. Aby to osiągnąć, można do analizowanego zbioru danych wprowadzić dodatkowy zbiór danych, który jest znany osobie przeprowadzającej analizę i zawiera ustaloną i dobrze zdefiniowaną korelację między zmiennymi a obiektami. Jest to szczególnie przydatne w przypadku zbioru danych, dla którego brakuje odpowiedniej wiedzy. Na przykład, można wprowadzić parę zmiennych, które wykazują zależność liniową, taką jak  $y = x$ . Jeśli podczas interpretacji wyników analizy skupień wprowadzony dodatkowy zbiór danych wykazuje spójne korelacje między zmiennymi, to zmienne te sąsiadują ze sobą, a odległości między nimi są w przybliżeniu zerowe lub równe zero (jak wskazuje równanie (1), gdy  $x = y$ , to można wywnioskować, że analiza została przeprowadzona poprawnie). W przypadku zbioru danych, np. dotyczącego materiałów pochodzenia biomasowego, można posłużyć się wiedzą o badanych materiałach, wiedząc, że istnieje korelacja między wartością ciepła spalania a procentową zawartością węgla i tlenu. Spójność wyników odległości dla tych trzech zmiennych oraz ich podobieństwo daje pewność, co do dokładności przeprowadzonej analizy.

### **1.3.2. Analiza czynnikowa**

Obecnie uzyskiwane podczas badań naukowych zbiory danych są zazwyczaj bardzo obszerne, co sprawia, że ich analiza może stanowić niemałe wyzwanie. Analiza czynnikowa (FA, od ang.: Factor Analysis) pozwala usprawnić i zrozumieć istotę tych danych przez redukcję ich wymiarowości, przy jednoczesnym zachowaniu kluczowych właściwości. Technika ta jest stosowana m.in. w uczeniu maszynowym i analizie danych, aby uprościć złożone zbiory danych i poprawić wydajność obliczeniową. Wymiarowość w analizie danych odnosi się do liczby zmiennych lub cech obecnych w danym zbiorze danych. W przypadku znacznej liczby zmiennych, dane stają się

skomplikowane i trudne do zrozumienia. Redukcja wymiarowości ma na celu zmniejszenie liczby zmiennych w zbiorze danych, przy jednoczesnym zachowaniu najważniejszych informacji, co usprawnia analizę i wizualizację danych. Analiza czynnikowa jest jedną z najbardziej popularnych metod redukcji wymiarowości. Umożliwia ona:

- odkrywanie podstawowych komponentów lub ukrytych zmiennych, które istnieją w danym zbiorze danych. Utajone zmienne mogą nie być widoczne „na pierwszy rzut oka”, ale mogą wyjaśnić wzorce i relacje między obserwowanymi zmiennymi,
- minimalizację złożoności danych przez redukcję zmiennych, usprawnienie zbioru danych i eliminację zbędnych informacji. Takie uproszczenie ułatwia interpretację i analizę danych,
- analizę wzorców i relacji między różnymi zmiennymi w danym zbiorze danych, co ułatwia badaczom zrozumienie zależności między poszczególnymi zmiennymi i ich wkładu w określone wyniki.

Analiza czynnikowa opiera się na założeniu, że obserwowane zmienne są zdeterminowane przez ograniczoną liczbę ukrytych czynników bazowych. Czynniki te, choć same nie są bezpośrednio mierzalne, mogą wyjaśniać relacje między obserwowanymi danymi. Analiza czynnikowa generuje nowy zestaw zmiennych złożonych, zwanych czynnikami, które są tworzone przez liniowe kombinacje oryginalnych zmiennych, co pozwala na identyfikację wspólnej wariancji między nimi. Czynniki te oferują bardziej zwarte przedstawienie danych, zachowując jednocześnie podstawowe informacje. Typowymi rodzajami analizy czynnikowej są:

- eksploracyjna analiza czynnikowa (EFA od ang.: Exploratory Factor Analysis) stosowana, gdy czynniki ukryte nie zostały jeszcze zidentyfikowane i wymagają eksploracji (odkrycia),
- konfirmacyjna analiza czynnikowa (CFA od ang.: Confirmatory Factor Analysis), która weryfikuje z góry określoną strukturę czynnikową przy użyciu ustalonych teorii lub założeń (wymagane potwierdzenie),
- wspólna analiza czynnikowa i analiza głównych składowych różnią się założeniami. Wspólna analiza czynnikowa zakłada, że na obserwowane zmienne wpływają zarówno czynniki wspólne, jak i unikalne, podczas gdy analiza głównych składowych (PCA) traktuje wszystkie elementy jako czynniki wspólne, pomijając czynniki unikalne.

Analizę czynnikową można przeprowadzać zarówno na macierzy korelacji, jak i macierzy kowariancji, w zależności od poziomów pomiaru i konkretnych kryteriów

analizy. Każdy wariant analizy czynnikowej ma swoje wyjątkowe zalety i jest odpowiedni dla różnych celów badawczych. Wybór odpowiedniego rodzaju analizy powinien być oparty na celach badawczych oraz charakterystyce danych.

Technika ta jest stosowana w wielu dyscyplinach, m.in. w:

- psychologii – do ujawniania podstawowych składników związanych z cechami osobowości, inteligencją, postawami i chorobami psychicznymi. Psychologowie wykorzystują tę technikę, aby lepiej zrozumieć powiązania między różnymi cechami i ułatwić interpretację ludzkiego zachowania [49, 50],
- naukach społecznych – do badania zmiennych wpływających na postawy społeczne, status społeczno-ekonomiczny, osiągnięcia edukacyjne i przekonania kulturowe. Dzięki temu badacze mogą identyfikować kluczowe elementy, wpływające na złożone konstrukty społeczne stworzone przez daną grupę społeczną [51, 52],
- badaniach rynkowych – do uzyskiwania wglądu w preferencje konsumentów, wzorce zakupów i postrzeganie produktów. Firmy wykorzystują te informacje do opracowywania ukierunkowanych strategii marketingowych i doskonalenia produktów oraz usług [53],
- finansach i ekonomii – do odkrywania podstawowych czynników wpływających na zwroty z akcji, wskaźniki ekonomiczne i modele wyceny aktywów. Analiza ta pomaga inwestorom i ekonomistom podejmować świadome decyzje, uwzględniając kluczowe kwestie, wpływające na rynek [54, 55],
- analizach środowiskowych i chemicznych – do określenia, które źródła zanieczyszczeń (np. emisje przemysłowe, transport, ogrzewanie domowe) najbardziej przyczyniają się do zanieczyszczenia powietrza w danym regionie; do identyfikacji głównych składników chemicznych odpowiedzialnych za zmienność jakości wody, co jest przydatne w monitorowaniu stanu wód powierzchniowych i gruntowych oraz do identyfikacji głównych czynników, takich jak obecność metali ciężkich czy substancji organicznych, wpływających na jakość gleby [56-58].

Analiza czynnikowa składa się z trzech podstawowych etapów. Na pierwszym etapie oblicza się macierz korelacji, która ilościowo określa liniowe powiązania między zmiennymi przez obliczenie współczynnika korelacji dla każdej pary zmiennych. Współczynnik korelacji, który może wahać się od -1 do 1, służy jako wskaźnik zarówno siły, jak i kierunku powiązania. Wysoki współczynnik korelacji oznacza bezpośrednie powiązanie, podczas gdy wartość ujemna wskazuje na zależność odwrotnie proporcjonalną. Analiza macierzy korelacji pozwala znaleźć zmienne, które są ze sobą silnie powiązane, co sugeruje, że mogą one mieć wspólne czynniki bazowe. Dzięki temu możliwe jest wczesne zrozumienie powiązań między zmiennymi w zbiorze danych.

Drugim etapem jest rotacja czynników w celu uzyskania struktury, która jest łatwiejsza do interpretacji. Rotacja nie zmienia podstawowych informacji, ale zapewnia jaśniejszą interpretację czynników. Istnieją dwie podstawowe kategorie rotacji: rotacja ortogonalna (np. Varimax, Quartimax), zakładająca, że czynniki są ze sobą nieskorelowane, oraz rotacja ukośna (np. Promax), która umożliwia badanie korelacji między czynnikami. Zrotowane czynniki pozwalają na przeprowadzenie ostatniego etapu, tj. interpretacji danych, która umożliwia lepsze zrozumienie podstawowych wymiarów danych, gdzie każdy komponent odzwierciedla odrębny wymiar lub koncepcję wyjaśniającą relacje między zmiennymi.

Gdzie jeszcze można wykorzystać analizę czynnikową? Jak wspomniano w rozdziale 1.2, wstępne przetwarzanie danych jest kluczowym krokiem w każdym projekcie analizy danych. Obejmuje ono czyszczenie i przekształcanie surowych danych w formę nadającą się do dalszej analizy. Analiza czynnikowa może odegrać znaczącą rolę w tym procesie, identyfikując i eliminując zbędne zmienne. Może również służyć do zastępowania brakujących wartości, przez oszacowanie brakujących danych na podstawie relacji między zmiennymi. Mimo że analiza czynnikowa jest potężnym narzędziem chemometrycznym i statystycznym, istnieją sytuacje, w których inne techniki redukcji wymiarowości mogą być odpowiedniejsze, takie jak analiza głównych składowych (PCA) czy analiza niezależnych składowych (ICA). PCA, skoncentrowana na uchwyceniu maksymalnej wariancji w danych, jest szczególnie przydatna, w przypadku kiedy zmienne obecne w badanym zbiorze danych są silnie skorelowane. Z kolei ICA, skupia się na znalezieniu niezależnych komponentów i jest bardziej pomocna w sytuacjach, gdy założenia liniowych zależności mogą nie być spełnione. Dlatego też rozważenie alternatyw dla analizy czynnikowej jest wskazane szczególnie wówczas, gdy istnieją dowody na nieliniowe relacje między zmiennymi lub gdy zmienne mogą być związane z wieloma czynnikami. W takich przypadkach PCA i ICA mogą zapewnić dokładniejsze odwzorowanie struktury danych.

Podsumowując, analiza czynnikowa jest wszechstronnym narzędziem, które upraszcza złożone dane, ujawnia ukryte relacje, pomaga w redukcji wymiarowości i usprawnia podejmowanie decyzji w uczeniu maszynowym. Włączenie tej techniki do zestawu narzędzi badawczych może znacząco poprawić zdolność do wydobywania cennych informacji z danych uzyskiwanych podczas badań naukowych.



### 1.3.3. Analiza głównych składowych (PCA)

Analiza głównych składowych (PCA) jest techniką chemometryczną, która, podobnie jak analiza skupień, znakomicie nadaje się do badania powiązań między różnymi zmiennymi w wielowymiarowej przestrzeni danych. Często praktykuje się łączenie tych dwóch metod, aby zmaksymalizować ilość informacji, jakie można uzyskać z danych, zebranych w ramach danego badania [6, 59, 60]. W przeciwieństwie do analizy skupień, PCA umożliwia odkrycie większej liczby relacji i interakcji zarówno pomiędzy różnymi obserwacjami, jak i zmiennymi, a także pomiędzy obiektami a zmiennymi, które są często zdeterminowane przez pochodzenie obserwacji lub próbki. PCA, będąca jedną z metod wielowymiarowej analizy danych eksperymentalnych, jest często wykorzystywana w analizie danych pochodzących z takich dziedzin, jak: ochrona środowiska, materiałoznawstwo, badania nad paliwami stałymi, biomasą i metodami ich przetwarzania. Warto podkreślić, że PCA może być również stosowana samodzielnie jako metoda wstępnego przygotowania danych i redukcji ich wymiarowości. W porównaniu z analizą skupień, PCA może być łatwo wdrożona do projektów badawczych, które wykorzystują techniki analityczne, takie jak termogravimetria i chromatografia połączona ze spektrometrem masy (TG/MS, GC/MS) [15, 61-64] oraz metody spektroskopii w podczerwieni, takie jak FT-NIR [37, 65-67] lub spektrometria rentgenowska XRF [68]. Połączenie tych technik z metodami analizy chemometrycznej może ułatwić zrozumienie wielowymiarowych wyników uzyskanych za pomocą spektrometrii mas, wysokosprawnej chromatografii: ciekowej i gazowej lub technik sprzężonych [17, 69-71].

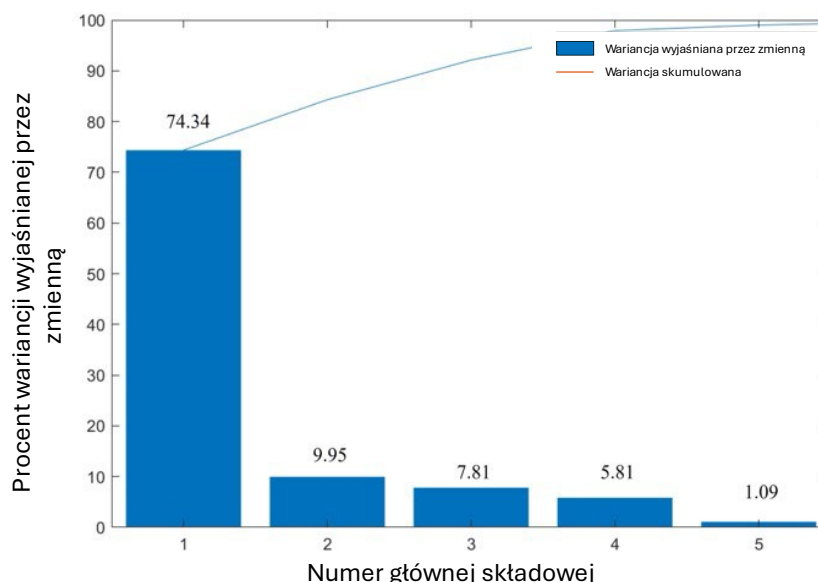
W chemii analitycznej, ochronie środowiska i innych dziedzinach nauki PCA jest jedną z najczęściej stosowanych metod chemometrycznych [15, 59, 72, 73]. Pozwala ona na zmniejszenie liczby zmiennych (wymiarowości) w danych bez ryzyka nadmiernej utraty informacji. Dane wykorzystywane jako wejściowe do PCA są przechowywane w postaci macierzy, która składa się z  $n$  zmiennych wzajemnie powiązanych oraz  $m$  obserwacji (obiektów testowych lub próbek). Analiza PCA ma na celu wyodrębnienie najbardziej istotnych informacji z danego zbioru danych i przedstawienie ich w postaci nowego, ortogonalnego zestawu zmiennych. Aby to osiągnąć, obliczane są nowe zmienne, znane jako składowe główne. Te nowe zmienne są liniową kombinacją zmiennych początkowych, a wynikowe równanie można przedstawić w następujący sposób:

$$PC_i = w_{i1}V_1 + w_{i2}V_2 + \dots + w_{im}V_m \quad (9)$$

gdzie:  $V_m$  oznacza zmienne, które były analizowane w trakcie badania, a  $w_{im}$  odnosi się do współczynników wartości czynnika (wartości własnych). We wzorze (9)  $V_m$  oznacza zmienne, które są analizowane w trakcie badania, a  $w_{im}$  oznacza tzw. wagi (współczynniki wartości czynnika, wartości własne), z którymi analizowane zmienne wchodzi do głównej składowej, która właśnie została utworzona. Analiza głównych składowych (PCA) jest przeprowadzana przy użyciu macierzy  $X$ , która przechowuje dane wejściowe. Macierz ta jest następnie przedstawiana jako iloczyn dwóch, nowych macierzy, tj.  $T[n \times h]$  i  $P[m \times h]$ , w których  $h$  reprezentuje nową, główną składową, maksymalizującą wariancję danych. Ogólnie rzecz biorąc, macierzowy model PCA można wyrazić za pomocą następującego równania:

$$X = T_{[n \times h]} P_{[m \times h]}^T + E_{[n \times m]} \quad (10)$$

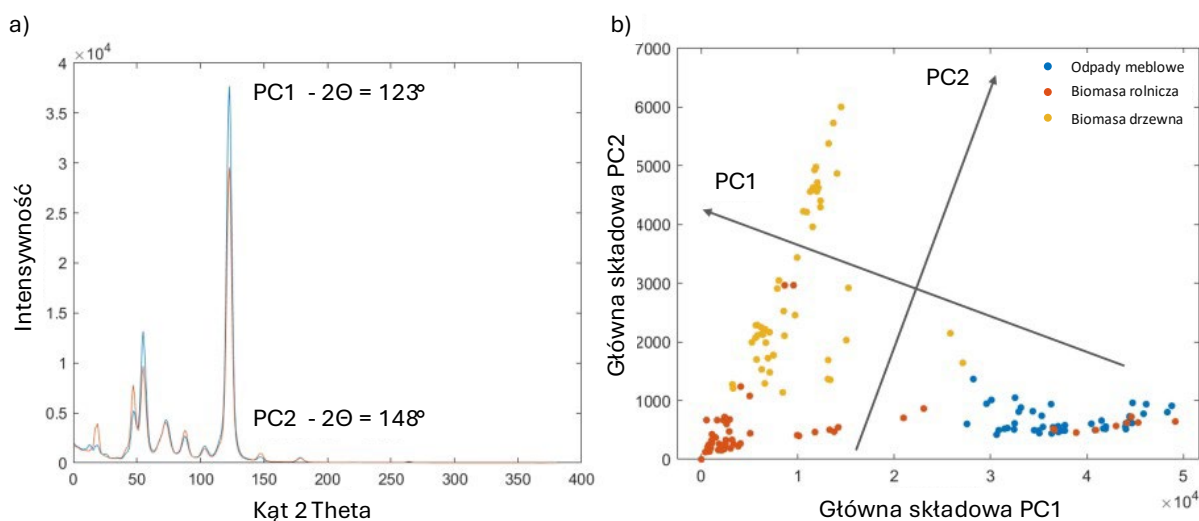
W równaniu (10)  $E_{[n \times m]}$  reprezentuje macierz reszt z modelu PCA, który charakteryzuje się  $h$  głównymi czynnikami (PC) [59, 70, 74]. Konstrukcja głównych składowych jest procesem iteracyjnym. Pierwsza główna składowa jest tworzona w sposób maksymalizujący redukcję wariancji danych. Kolejne główne składowe są generowane zgodnie z zasadą ortogonalności względem wcześniej wyznaczonych składowych i reprezentują tę część wariancji, która nie została wyjaśniona przez poprzednie składowe. W rezultacie liczba wariancji, którą można uwzględnić przy tworzeniu każdej kolejnej składowej w analizowanym zbiorze danych stopniowo maleje, jak przedstawiono na rysunku 1.14.



Rys. 1.14. Skumulowany procent wariancji danych dla pierwszych 5 komputerów PC, wyjaśniający 99% wariancji (opracowanie własne)

Fig. 1.14. Cumulative percentage of variance of the data for the first 5 PCs explaining 99% of the variance (original work by the author)

Na rysunku 1.14 zilustrowano dwa różne sposoby wyświetlania relacji między PC. Skumulowana (zsumowana) wartość wariancji zbioru danych, która jest charakteryzowana przez kolejne PC, jest wyświetlana wzdłuż lewej osi rzędnych skali rzędnych. Ułatwia to obliczenie liczby nowych składowych głównych, które są potrzebne do wyjaśnienia zakładanej wariancji zbioru danych, która w tym przypadku została założona na 99%. Wartość, jaką każda główna składowa wnosi do ogólnego wyjaśnienia wariancji analizowanego zestawu danych została zamieszczona nad słupkami odnoszącymi się do konkretnej, głównej składowej. Wizualizacja danych w przestrzeni zdefiniowanej przez nowe zmienne, określane jako główne składowe jest jednym z powodów, dla których wyniki analizy głównych składowych nie są zbyt trudne do interpretacji. Na rysunku 1.15a przedstawiono wykres spektrum rentgenowskiego XRF wybranych próbek materiałów biomasowych należących do trzech różnych grup (adekwatnych do przypadku analizy skupień), a na rysunku 1.15b przedstawiono, w jaki sposób obserwacje mogą być „rzutowane” na płaszczyznę zdefiniowaną przez nowo obliczone i zdefiniowane główne składowe. Orientacja próbek (obserwacji) jest określana w odniesieniu do tego nowego układu współrzędnych, który został opisywany pierwszymi trzema głównymi składowymi (rysunek 1.16 a-c).

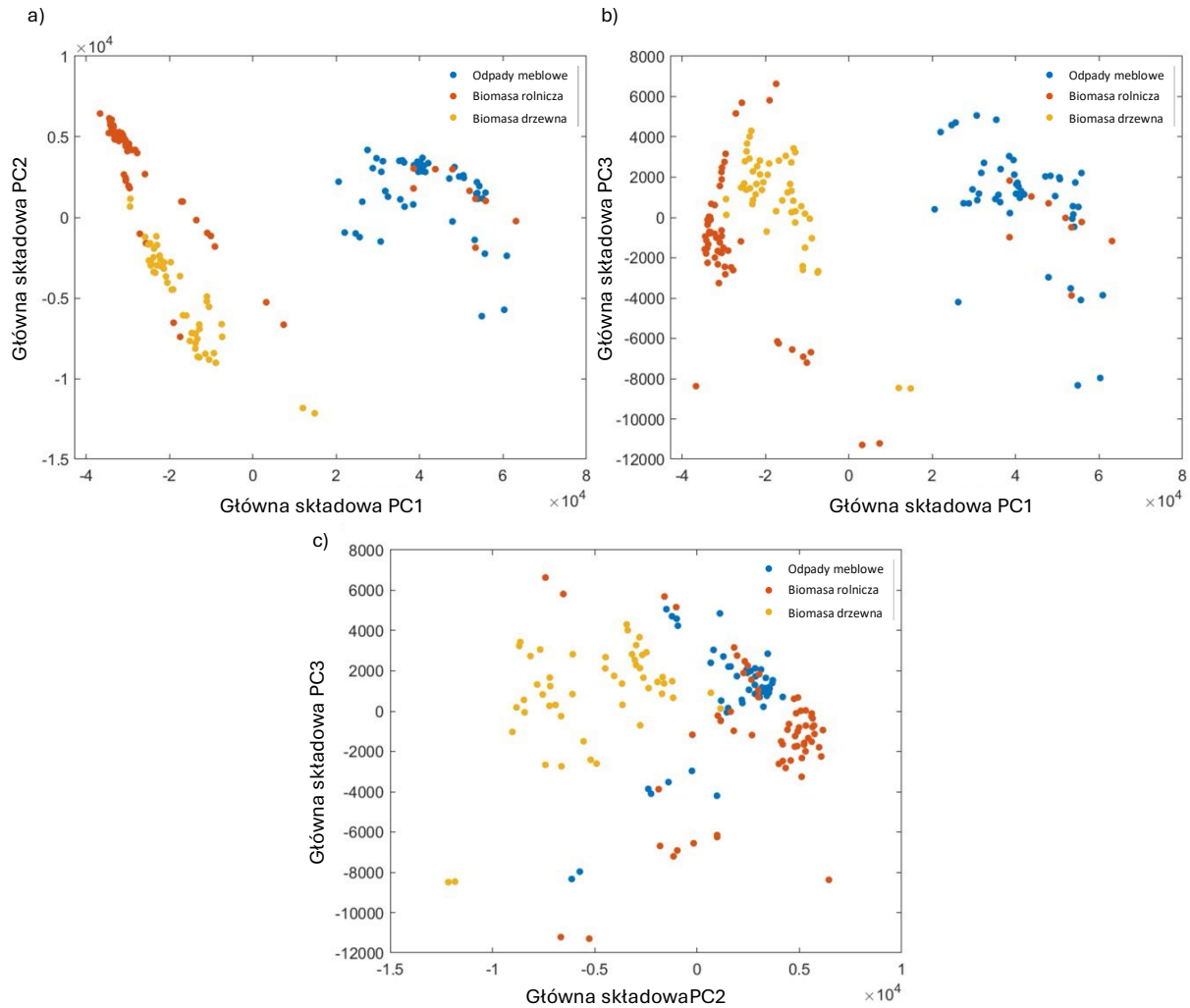


Rys. 1.15. Widmo XRF przedstawiające zależność intensywności od kąta 2 Theta (a) wraz z rzutem badanych próbek na płaszczyznę zdefiniowaną przez pierwszą i drugą główne składowe (b) (opracowanie własne)

Fig. 1.15. XRF spectrum representing the intensity dependence on the angle 2 Theta (a) together with the projection of the test samples on the plane defined by the first and second principal components (b) (original work by the author)

Jak można zauważyć, zbiór obserwacji został podzielony na trzy grupy, z czego dwie są do siebie bardziej podobne niż trzecia. Biorąc pod uwagę wcześniejsze informacje dotyczące pochodzenia analizowanych próbek, można domniemywać, że próbki należące

do grup 2. i 3. mogą stanowić próbki biomasy rolniczej oraz biomasy drzewnej. Z kolei do grupy 1. mogą należeć próbki odpadów meblarskich, które, choć mają pochodzenie biomasowe, są zanieczyszczone materiałami sztucznymi, takimi jak kleje, żywice i tworzywa sztuczne.



Rys. 1.16. Rzutowanie obiektów na płaszczyznę zdefiniowaną przez pierwsze trzy główne składowe:

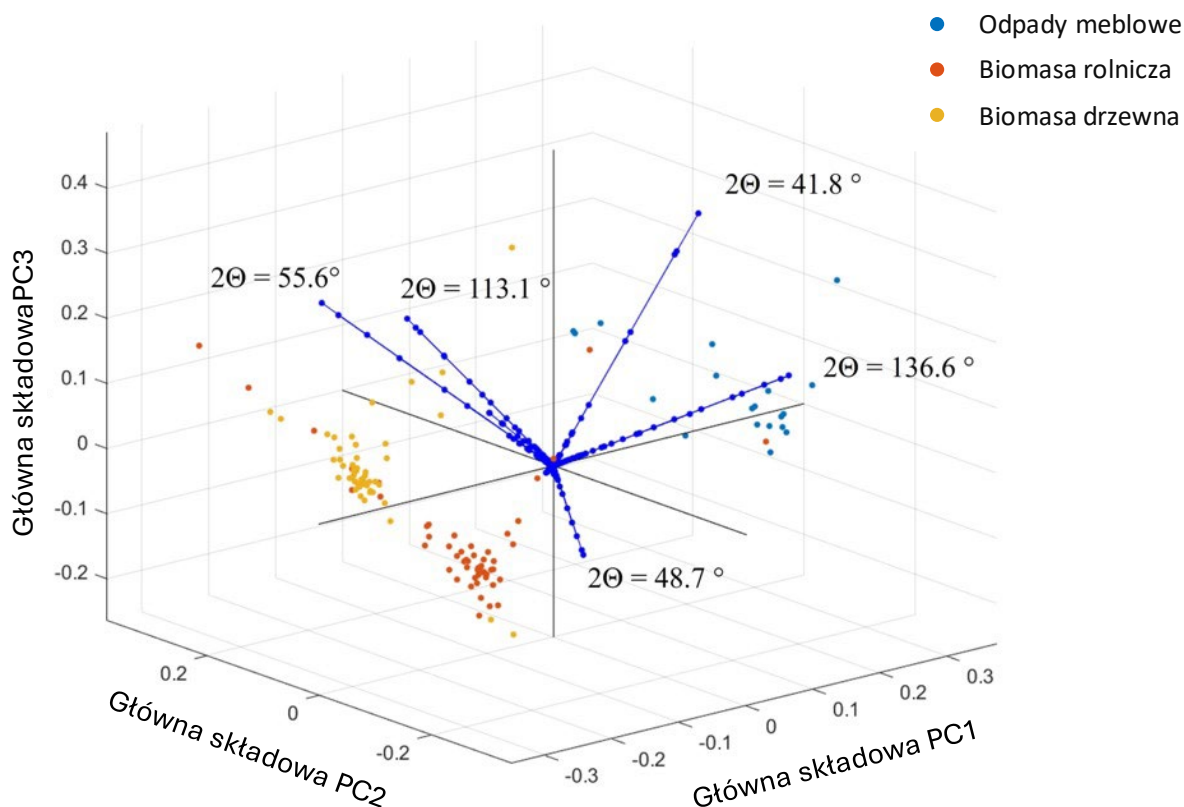
a) PC 1-PC 2, b) PC 2-PC 3, c) PC 1-PC 2 (opracowanie własne)

Fig. 1.16. Projection of objects onto the plane defined by the first three principal components:

a) PC 1-PC 2, b) PC 2-PC 3, c) PC 1-PC 2 (original work by the author)

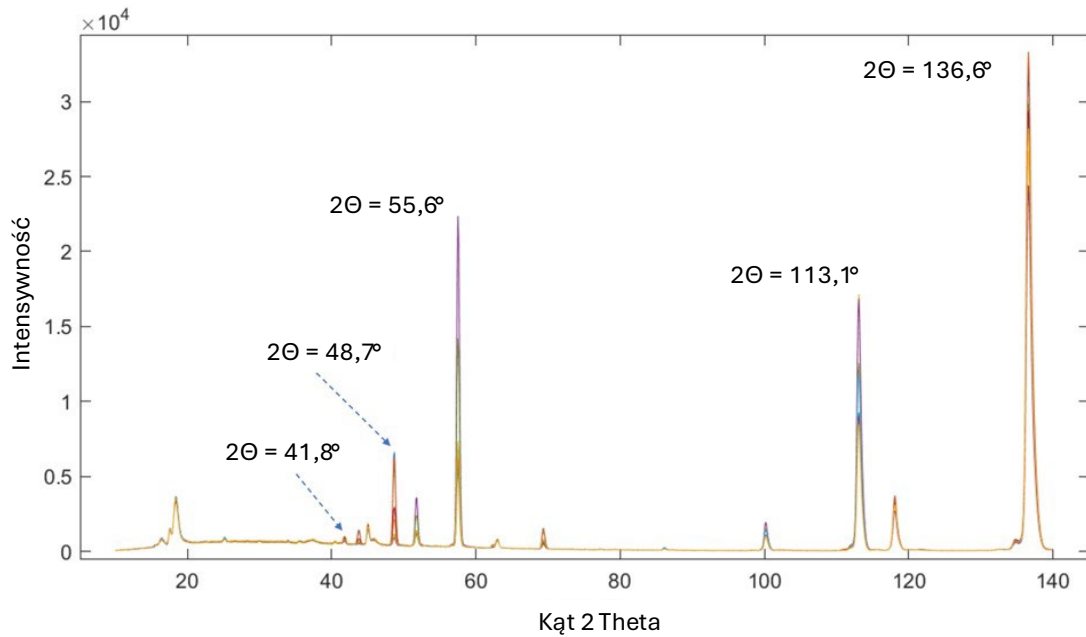
W wielu przypadkach zastosowanie analizy głównych składowych umożliwia nie tylko podział oraz opis próbek na podstawie ich cech i właściwości, które nie są widoczne podczas przeprowadzania zwykłej analizy danych, ale również identyfikację istotnych zmiennych. Jak pokazano na przykładzie (rys. 1.17 i 1.18), próbki należące do pierwszej grupy charakteryzują się wyższymi zawartościami cynku ( $2\Theta = 41,8$ ) w porównaniu z próbkami z pozostałych dwóch grup. Grupa 2. wyróżnia się wyższą zawartością niklu przy  $2\Theta = 48,7$ , natomiast grupa 3. charakteryzuje się wyższymi

wartościami żelaza  $2\Theta = 55,6$  oraz wapnia  $2\Theta = 113,1$ . W ten sposób, dzięki analizie głównych składowych, można nie tylko wskazać różnice między badanymi populacjami, ale również zidentyfikować zmienne, które są odpowiedzialne za zaobserwowany podział.



Rys. 1.17. Rzut badanych obiektów na trójwymiarową przestrzeń, zdefiniowaną przez pierwsze trzy główne składowe (PC1, PC2, PC3) wraz z wektorami reprezentującymi kąty  $2\Theta$ , powiązane z określonymi zmiennymi (opracowanie własne)

Fig. 1.17. Projection of the objects under study onto a three-dimensional space defined by the first three principal components (PC1, PC2, PC3) together with vectors representing the angles  $2\Theta$  associated with the specified variables (original work by the author)



Rys. 1.18. Zbiorcze widmo XRF przedstawiające intensywność sygnału w zależności od kątów  $2\Theta$ , wskazanych przez PCA jako zmienne grupujące badane próbki pochodzenia biomasowego (opracowanie własne)

Fig. 1.18. XRF spectrum representing the signal intensity as a function of the  $2\Theta$  angles indicated by the PCA as grouping variables of the biomass samples under study (original work by the author)

Podsumowując, można stwierdzić, że analiza składowych głównych (PCA) może być wykorzystywana do:

- wizualizacji wielowymiarowych zbiorów danych w dwóch lub trzech wymiarach,
- grupowania obserwacji w kategorie, w których próbki o podobnych cechach będą rozmieszczone blisko siebie na płaszczyźnie zdefiniowanej przez nowe zmienne,
- wskazania zależności występujących między próbkami a analizowanymi zmiennymi na podstawie połączonych wykresów projekcji obiektów i wektorów zmiennych, co pozwala na identyfikację próbek o niskim lub wysokim stężeniu poszczególnych pierwiastków,
- grupowania zmiennych na płaszczyźnie zdefiniowanej przez określone parametry, które odzwierciedlają wpływ różnych czynników, takich jak działalność człowieka czy procesy naturalne [14].

Obie, wcześniej omówione metody chemometryczne (PCA i analiza skupień) mogą pogłębić wiedzę na temat badanego zbioru danych, umożliwiając uzyskanie nowych informacji na temat badanych elementów oraz relacji między zmiennymi. Wszystko to przyczynia się do zwiększenia ilości informacji, które można uzyskać z badanych prób.

#### 1.3.4. Liniowa analiza dyskryminacyjna

Analiza dyskryminacyjna (DA z ang.: Discriminant Analysis) jest metodą chemometryczną i statystyczną, wykorzystywaną do klasyfikacji obserwacji do wcześniej zdefiniowanych grup na podstawie zestawu zmiennych. W przeciwieństwie do omówionej już wcześniej w rozdziale 1.3.3 analizy głównych składowych (PCA), która redukuje wymiarowość danych bez uwzględniania informacji o grupach, analiza dyskryminacyjna wykorzystuje informacje o przynależności do grup, w celu maksymalizacji różnic pomiędzy tymi grupami. Proces analizy dyskryminacyjnej opiera się na znalezieniu liniowych kombinacji zmiennych, które najlepiej odróżniają obserwacje należące do różnych grup. Wynikiem tej analizy jest zestaw funkcji dyskryminacyjnych, które są liniowymi kombinacjami oryginalnych zmiennych, a których celem jest maksymalizacja odległości pomiędzy grupami, przy jednoczesnej minimalizacji wariancji wewnątrz grup.

Aby możliwe było wykorzystanie tej metody, konieczne jest spełnienie kilku założeń. Pierwszym z nich jest normalność rozkładu zmiennych w ramach każdej grupy, co oznacza, że zmienne wyjaśniające (predyktory) powinny charakteryzować się rozkładami normalnymi w każdej z grup, które mają być rozróżniane. Jest to istotne, ponieważ wpływa na dokładność klasyfikacji i interpretacji wyników LDA. Drugim założeniem jest homogeniczność macierzy kowariancji, co oznacza, że LDA zakłada równość macierzy kowariancji w różnych grupach, czyli zmienne w każdej grupie mają podobne wzorce zależności między sobą. W praktyce oznacza to, że wariancje i kowariancje zmiennych są takie same we wszystkich grupach, co jest kluczowe dla prawidłowego funkcjonowania modelu. Kolejnym założeniem jest liniowość relacji między zmiennymi a grupami. LDA zakłada, że te relacje są liniowe, co umożliwia skuteczne tworzenie liniowych kombinacji zmiennych, które najlepiej rozróżniają grupy. Jeśli relacje te nie są liniowe, wówczas wyniki analizy mogą być mniej precyzyjne. Zmiana tego założenia na kwadratowe prowadzi do zastosowania kwadratowej analizy dyskryminacyjnej (QDA).

Ważnym aspektem jest również brak kolinearności między zmiennymi wyjaśniającymi. Zmienne predykcyjne nie powinny być silnie skorelowane ze sobą, ponieważ kolinearność może prowadzić do niestabilności modelu oraz negatywnie wpływać na interpretację wyników. Ostatecznie zakłada się również, że obserwacje są niezależne od siebie, co oznacza, że każda obserwacja powinna być niezależna od pozostałych. Jest to szczególnie istotne w przypadku danych czasowych lub przestrzennych, gdzie mogą występować zależności. Te założenia są fundamentalne dla

analizy dyskryminacyjnej i muszą być spełnione, aby uzyskane wyniki były rzetelne i użyteczne w praktyce.

Analiza dyskryminacyjna jest używana w wielu dziedzinach, takich jak biologia, gdzie może być stosowana do klasyfikacji gatunków na podstawie cech morfologicznych [75], w ekonomii do segmentacji klientów na podstawie ich zachowań zakupowych [76] czy w ochronie środowiska do kategoryzowania jakości powietrza, oceny stanu zdrowia różnych ekosystemów oraz klasyfikacji produktów chemicznych [77, 78]. Jednym z zastosowań analizy dyskryminacyjnej w jej liniowej formie (ang.: Linear Discriminant Analysis – LDA) jest redukcja wymiarowości danych, co czyni ją podobną do analizy głównych składowych. Jednakże, podczas gdy PCA tworzy nowe zmienne tak, aby zachować jak najwięcej wariancji danych, LDA tworzy nowe zmienne, aby maksymalizować rozdzielność między klasami, co czyni ją techniką nadzorowaną. Jak wspomniano wcześniej, podstawą teoretyczną analizy dyskryminacyjnej jest funkcja liniowa, która dla każdej obserwacji tworzy tzw. funkcję dyskryminacyjną. Funkcja ta jest liniową kombinacją zmiennych predykcyjnych  $X_1, X_2, \dots, X_n$ , i ma postać:

$$Z = w_1X_1 + w_2X_2 + \dots + w_nX_n + c \quad (11)$$

gdzie:  $w_1, w_2, \dots, w_n$  są wagami przypisanymi poszczególnym zmiennym, a  $c$  jest stałą. Celem jest znalezienie takich współczynników  $w_i$ , które maksymalizują różnice między grupami.

Funkcja dyskryminacyjna  $Z$  ma za zadanie maksymalizować odległość między środkami ciężkości (centroidami) grup, przy jednoczesnym minimalizowaniu rozrzutu wewnątrz grup. Kolejnym etapem analizy jest obliczenie i analiza macierzy kowariancji. Dla danych, w których istnieje  $g$  grup, każda grupa ma swoją macierz kowariancji, oznaczaną jako  $\Sigma_g$ . LDA zakłada, że macierze kowariancji dla wszystkich grup są równe, tzn.  $\Sigma_1 = \Sigma_2 = \dots = \Sigma_g = \Sigma$ . Ta homogeniczność jest kluczowym założeniem metody, które umożliwia uproszczenie obliczeń i prowadzi do estymacji wspólnej macierzy kowariancji. Na kolejnym etapie wyznaczane są funkcje dyskryminacyjne. LDA opiera się na rozkładach normalnych w wielowymiarowej przestrzeni. Jeżeli zakłada się, że zmienne  $X_1, X_2, \dots, X_n$  mają wielowymiarowy rozkład normalny, to można zapisać prawdopodobieństwo, że badana obserwacja  $x$  należy do grupy  $i$  jako:

$$P(G = i|X = x) = \frac{P(X = x|G = i)P(G = i)}{P(X = x)} \quad (12)$$

Zakładając, że  $\Sigma_i$  są jednakowe dla wszystkich grup i rozkłady  $X|G = i$  są wielowymiarowymi rozkładami normalnymi, można zdefiniować funkcję decyzyjną w postaci:



$$\delta_i(x) = x^T \Sigma^{-1} - \frac{1}{2} \mu_i^T \Sigma^{-1} \mu_i + \ln(\pi_i) \quad (13)$$

gdzie:  $\mu_i$  jest wektorem średnich dla grupy  $i$ ,  $\Sigma$  jest wspólną macierzą kowariancji,  $\pi_i$  jest prawdopodobieństwem *a priori* przynależności do grupy  $i$ ,  $x$  to wektor obserwacji. Obserwacja  $x$  zostaje przypisana do grupy, dla której wartość funkcji  $\delta_i(x)$  jest największa. Funkcje  $\delta_i(x)$  są liniowymi funkcjami zmiennych wyjaśniających, stąd nazwa – liniowa analiza dyskryminacyjna [79].

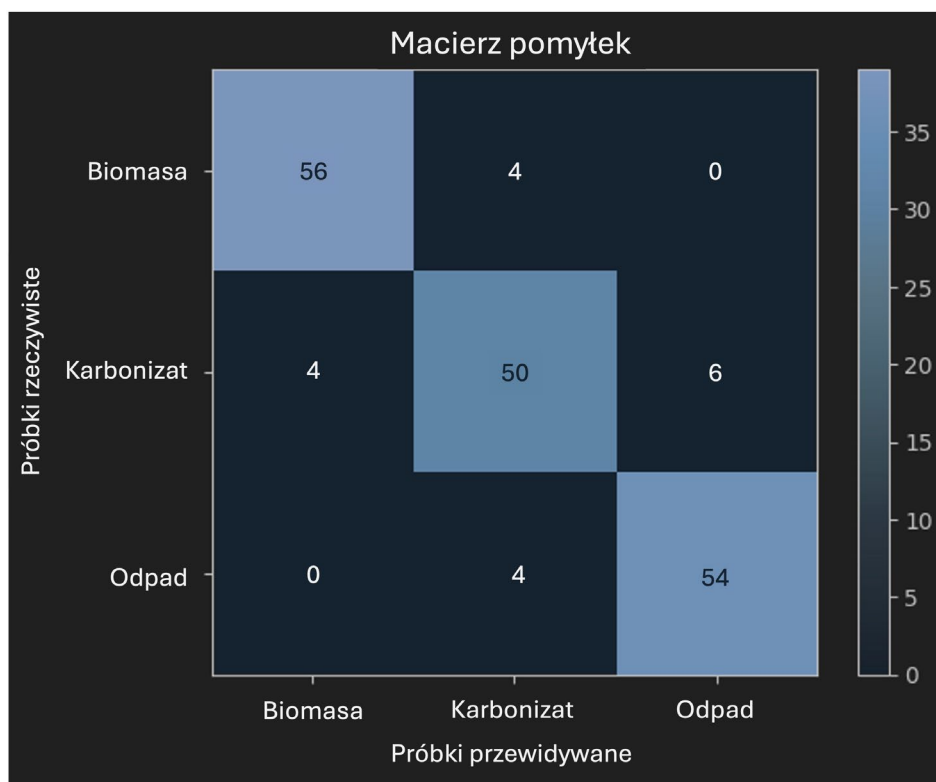
Po skonstruowaniu funkcji dyskryminacyjnych, model można ocenić za pomocą różnych miar statystycznych. Jedną z najczęściej stosowanych jest statystyka Wilks' lambda, która mierzy proporcję całkowitej wariancji w danych, której nie można przypisać różnicom między grupami. Niska wartość Wilks' lambda sugeruje, że model dobrze rozróżnia obiekty, które pochodzą z różnych grup. LDA, podobnie jak inne metody wykorzystywane w uczeniu maszynowym, w dużej mierze opiera się na wstępnym przetwarzaniu danych. Jakość i przydatność danych wejściowych mają znaczący wpływ na dokładność i odporność budowanych modeli klasyfikacyjnych. Odpowiednie przygotowanie danych wejściowych może pozytywnie wpłynąć na analizę LDA podczas wyodrębniania cech dyskryminacyjnych i tworzenia dokładnych prognoz. Dlatego przed wykorzystaniem LDA konieczne jest przeprowadzenie selekcji i ekstrakcji cech, aby znaleźć odpowiednie zmienne, które mają największy wkład w dany problem klasyfikacyjny. Selekcja cech redukuje wymiarowość, przy jednoczesnym zachowaniu krytycznych informacji, podczas gdy ekstrakcja cech przekształca oryginalne cechy w nowy zestaw, który lepiej przechwytyje dyskryminujące wzorce. Te strategie pomagają poprawić wydajność modelu, skupiając się na istotnych informacjach, zawartych w zbiorze danych. Kolejną, istotną czynnością w przygotowaniu danych do LDA jest usunięcie lub zastąpienie brakujących wartości, które mogą negatywnie wpływać na model klasyfikacyjny, wprowadzając stroniczość lub zmieniając istniejące wzorce w danych. Istnieją różne strategie imputacji, wykorzystywane do szacowania brakujących wartości na podstawie istniejących informacji lub wskaźników statystycznych. Jednak przed ich zastosowaniem muszą zostać dokładnie ocenione, ponieważ mogą znacząco wpłynąć na wyniki modelu. Podobnie jak w przypadku braków danych, dane odstające również muszą zostać wyeliminowane, aby nie zniekształcały wyników modelu.

Kolejnym etapem w przygotowywaniu danych do LDA jest normalizacja, która sprowadza wszystkie cechy do wspólnej skali, unikając stroniczości w stosunku do atrybutów o większych wartościach. Przed zastosowaniem LDA dane są zazwyczaj normalizowane przy użyciu takich technik jak skalowanie „min-max” lub normalizacja

„z-score”. Na tym etapie warto zaznaczyć, że nie istnieje uniwersalna strategia wstępnej obróbki danych dla LDA. Stosowane metodologie są określane przez charakter zbioru danych, jego specyfikę oraz cel klasyfikacji. Eksperymenty i dokładna ocena są niezbędne przy podejmowaniu decyzji, które procedury wstępnego przetwarzania dostarczą najlepszych wyników. Odpowiednio przygotowane dane stanowią podstawę do skutecznego zastosowania LDA i maksymalizacji jego potencjału w zakresie dokładnej klasyfikacji. Pozwala to wydobyć istotne informacje z dużych zbiorów danych i podejmować trafne decyzje, opierając się na wzorcach dyskryminacyjnych.

Po przeprowadzeniu tych działań oraz przygotowaniu macierzy danych uczących i testowych, zgodnie ze schematem (rys. 1.8) przedstawionym w rozdziale 1.2, możliwe jest przejście do oceny i interpretacji wyników LDA. Podczas oceny skuteczności modelu klasyfikacji dokładność jest często pierwszym wyznacznikiem, który przychodzi na myśl. Jednak w wielu okolicznościach sama dokładność nie zapewnia pełnego obrazu wydajności opracowanego modelu LDA [79]. Aby dokładniej zbadać skuteczność modelu, warto wykorzystać dodatkowe wskaźniki, takie jak: precyzja, czułość i miara F1-score. Precyzja określa, jak często opracowany model wskazuje poprawny wynik w przypadku przewidywania wartości pozytywnych. Jest to szczególnie istotne, gdy chce się uniknąć błędnej klasyfikacji obiektów jako pozytywnych, które w rzeczywistości są negatywne. Z kolei czułość oblicza odsetek dokładnie przewidywanych, pozytywnych przypadków wśród wszystkich rzeczywistych, pozytywnych przypadków w zbiorze danych. Miara F1-score łączy precyzję i czułość w jedną miarę, która równoważy te dwa wskaźniki.

Inną metodą oceny jest analiza tzw. macierzy pomyłek, która wizualnie przedstawia, jak dobrze opracowany model klasyfikuje różne klasy, wyświetlając prawdziwe wyniki pozytywne (poprawnie sklasyfikowane), prawdziwe wyniki negatywne (poprawnie odrzucone), fałszywe wyniki pozytywne (nieprawidłowo sklasyfikowane jako pozytywne) i fałszywe wyniki negatywne (nieprawidłowo odrzucone). Przykład takiej analizy przedstawiono na rysunku 1.19.



Rys. 1.19. Macierz pomyłek modelu klasyfikacyjnego dla trzech materiałów różniących się pochodzeniem (opracowanie własne)

Fig. 1.19. Confusion matrix of the classification model for three materials differing in origin (original work by the author)

W przypadku klasyfikacji binarnej wydajność modelu może być oceniana przy użyciu krzywych charakterystyki operacyjnej odbiornika (ROC z ang.: Receiver Operating Characteristic) oraz wartości pola pod tą krzywą (AUC z ang.: Area Under the Curve) [80]. Wartość AUC pokazuje, jak skutecznie model rozróżnia przypadki pozytywne i negatywne, prezentując współczynnik prawdziwie pozytywnych wyników w porównaniu ze współczynnikiem fałszywie pozytywnych wyników na różnych poziomach kategoryzacji. Im większa wartość AUC, tym dokładniejszy jest model w rozróżnianiu klas. Ocena modelu pod względem dokładności to jednak tylko część procesu. Aby w pełni wykorzystać potencjał liniowej analizy dyskryminacyjnej (LDA), należy zinterpretować wyniki w sposób umożliwiający ich praktyczne zastosowanie [81]. Interpretacja obejmuje określenie, które cechy lub zmienne w największym stopniu przyczyniają się do różnicowania klas. Analizując wagi przypisane do każdego atrybutu podczas trenowania modelu, można określić ich znaczenie w prawidłowej identyfikacji przypadków. Ponadto interpretacja obejmuje badanie wzorców lub powiązań zidentyfikowanych przez model LDA. Na przykład, jeśli pewne typy cech konsekwentnie pojawiają się jako czynniki dyskryminacyjne w różnych zbiorach danych lub domenach, można wyciągnąć szerokie uogólnienia na temat ich znaczenia

w zadaniach klasyfikacyjnych. Wydajność modeli LDA zależy również od ustawień i założeń przyjętych podczas ich implementacji, dlatego istotne jest zbadanie, w jaki sposób wpływają one na wydajność modelu. Przykładem może być różne podejście do selekcji cech, używane przed zastosowaniem LDA, co może wpływać na poprawność modelu lub inne wskaźniki jego oceny. Podobnie, wybór między nadzorowanym uczeniem się z oznaczonymi danymi a nienadzorowanym uczeniem się z danymi nieoznaczonymi może skutkować zmianami w ogólnej wydajności. Metodyczne badanie tych parametrów oraz ich wpływu na wskaźniki oceny umożliwia optymalizację modeli LDA dla konkretnych zadań klasyfikacyjnych [82].

Jak pokazano w tym podrozdziale, analiza dyskryminacyjna to potężne narzędzie chemometryczne i statystyczne, szeroko stosowane w klasyfikacji i rozpoznawaniu wzorców. Jedną z głównych zalet LDA jest jej prostota i łatwość w interpretowaniu, wynikające z liniowych kombinacji zmiennych, co sprawia, że wyniki są łatwe do zrozumienia i interpretacji. Jest to szczególnie ważne w kontekście podejmowania decyzji na podstawie wyników analizy. Dodatkowo LDA jest efektywna w przypadku wysokiej wymiarowości danych, pod warunkiem że spełnione są założenia dotyczące normalności rozkładu i homogeniczności macierzy kowariancji. W przypadku spełnienia tych założeń metoda ta może dostarczyć precyzyjnych i wiarygodnych wyników klasyfikacyjnych [81]. Jednak LDA ma również swoje ograniczenia. Założenie o homogeniczności macierzy kowariancji jest jednym z największych wyzwań tej metody. W praktyce, gdy macierze kowariancji różnią się między grupami, LDA może prowadzić do błędnych lub mylących wyników. Ponadto założenie o normalności rozkładu zmiennych może być trudne do spełnienia w przypadku rzeczywistych danych, co również może negatywnie wpływać na skuteczność analizy. Wreszcie, LDA może być mniej efektywna, gdy istnieje silna kolinearność między zmiennymi wyjaśniającymi, co może prowadzić do niestabilności modelu.

Podsumowując, analiza dyskryminacyjna jest cenioną metodą w klasyfikacji, zwłaszcza gdy dane spełniają określone założenia. Jej siła tkwi w prostocie i zdolności do efektywnej klasyfikacji w wielu zastosowaniach. Niemniej jednak, aby uzyskać wiarygodne wyniki, konieczne jest dokładne sprawdzenie, czy dane spełniają założenia metody. W przypadkach gdy te założenia są naruszone, odpowiedniejsze mogą być alternatywne metody, takie jak nieliniowa analiza dyskryminacyjna lub analiza głównych składowych [83].

#### 1.4. Wybrane metody uczenia maszynowego wykorzystywane w analizie danych wielowymiarowych

Współcześnie w coraz większej liczbie badań naukowych dąży się do takiego zaplanowania eksperymentów, aby oprócz opisu badanego zjawiska lub obiektów oraz relacji pomiędzy nimi umożliwić również budowę modeli predykcyjnych [84]. Modele te mogą dostarczać ilościowych opisów badanego zjawiska lub deterministycznych modeli, które pozwalają na wskazanie natury lub źródła badanego zjawiska (np. rozróżnienie między związkami antropogenicznymi a naturalnymi w badanym biomie). Do tego celu wykorzystuje się różnorodne metody uczenia maszynowego, takie jak:

- liniową analizę dyskryminacyjną (LDA),
- kwadratową analizę dyskryminacyjną (QDA),
- regresję cząstkową metodą najmniejszych kwadratów (PLS-DA),
- naiwny klasyfikator bayesowski,
- niezależne modelowanie analogi klas (SIMCA),
- drzewa klasyfikacyjne i regresyjne (C&RT).

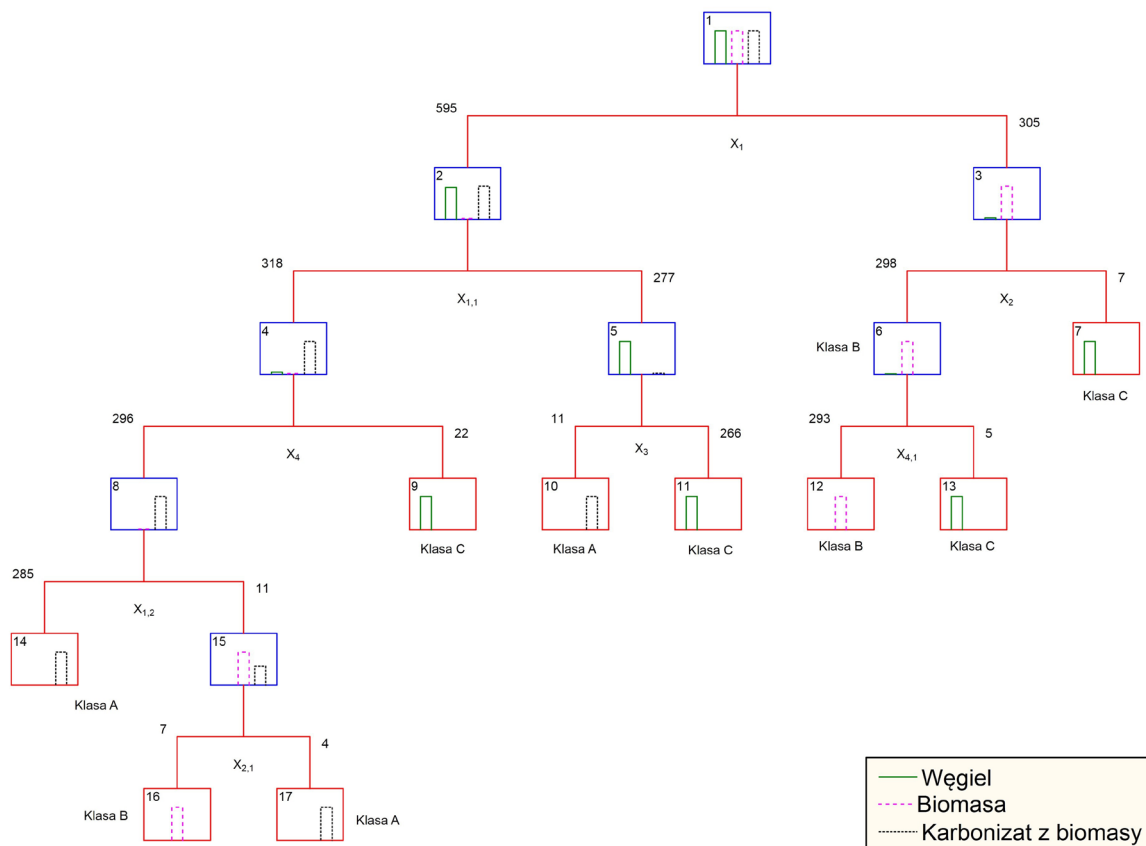
Liniowa oraz kwadratowa analizy dyskryminacyjne to jedne z najczęściej stosowanych metod. Polegają one na dopasowaniu funkcji liniowej lub kwadratowej do danych, w celu sklasyfikowania obserwacji do różnych grup. Z kolei PLS-DA wykorzystuje podejście częściowej regresji najmniejszych kwadratów do rozróżniania grup na podstawie liniowej kombinacji zmiennych predykcyjnych [85]. Klasyfikator SIMCA to algorytm, który wykorzystuje metodę głównych składowych do celów klasyfikacji i doboru wartości brzegowych dla klasyfikowanych próbek lub obiektów. Wymaga on każdorazowego wskazania liczby istotnych czynników głównych, na podstawie których prowadzona będzie klasyfikacja, co pozwala na ograniczenie wymiarowości danych i maksymalizację wariacji badanego zbioru. Drzewa klasyfikacji i regresji (C&RT) to szeroko stosowana metoda uczenia maszynowego, wykorzystywana zarówno do zadań klasyfikacji, jak i regresji. Jej zaletą jest możliwość zastosowania zarówno surowych danych, jak i tych, będących wynikiem analizy PCA. Ponadto jest łatwa w interpretacji i wizualizacji, co ułatwia przedstawienie jej działania szerszemu gronu odbiorców.

Wybór techniki klasyfikacji w badaniach zależy od różnych czynników, takich jak objętość i złożoność danych, liczba klas i ich podobieństwo, a także pożądana forma klasyfikatora, co może wpływać na jego praktyczną implementację. W tym rozdziale

skupiono się na wybranej grupie metod klasyfikacji, które są wykorzystywane nie tylko do celów analitycznych oraz badawczych, ale także do opracowywania praktycznych narzędzi, które można łatwo wdrożyć, na przykład w warunkach laboratoryjnych do rutynowych zastosowań [86, 87].

### 1.4.1. Drzewa klasyfikacyjne i regresyjne C&RT

Drzewa klasyfikacyjne i regresyjne, znane jako C&RT (Classification and Regression Trees), są metodą uczenia nadzorowanego, polegającą na rekurencyjnym podziale zbioru obserwacji  $X$  na  $n$  odrębnych podzbiorów. Proces ten pozwala na iteracyjne dzielenie zbioru danych na mniejsze podzbiory, aż do osiągnięcia ich jednorodności w odniesieniu do klasyfikowanej grupy lub klasy, określonej przez, zdefiniowane podczas iteracji, zmienne zależne. Najpopularniejszą formą graficznego przedstawienia wyniku tej metody jest diagram w kształcie drzewa, szczególnie drzewa decyzyjnego, którego przykład przedstawiono na rysunku 1.20. Składa się ono z węzła nadrzędnego, zwanego korzeniem, z którego rozciągają się dwie gałęzie prowadzące do węzłów znajdujących się na niższym poziomie, zwanych węzłami potomnymi [88].



Rys. 1.20. Przykład diagramu drzewa klasyfikacyjnego (opracowanie własne)  
Fig. 1.20. Example of a classification tree diagram (original work by the author)

Każdemu węzłowi w tym systemie przypisana jest określona klasa, a każda gałąź powiązana jest z regułą decyzyjną. Reguła ta odnosi się do wartości zmiennych w zbiorze wejściowym i określa, w którym kierunku algorytm powinien podążać. Węzły potomne, powstałe na skutek początkowego podziału, służą następnie jako węzły nadrzędne dla kolejnych cech lub parametrów. W większości algorytmów konieczne jest, aby warunki gałęzi wychodzących z pojedynczego węzła były komplementarne. Liście, które reprezentują klasy, są węzłami, które ze względu na swoją wewnętrzną homogeniczność nie podlegają dalszemu podziałowi [89].

Drzewa decyzyjne oferują kilka kluczowych zalet. Po pierwsze, umożliwiają skuteczne przedstawianie złożonych sytuacji, a po drugie, wykazują znaczną odporność na wartości odstające, co zapewnia ich niezawodność i stabilność. Ponadto drzewa decyzyjne są odporne na obecność wielu cech, które nie mają wpływu na zmienną wyjściową, co zwiększa ich praktyczność i użyteczność. Jak każda metoda, mają one jednak również swoje wady. Jedną z nich jest złożoność: algorytm budowy drzewa ocenia wartość pojedynczego atrybutu na każdym kroku, co może prowadzić do nadmiernego rozrostu drzewa, szczególnie przy dużej liczbie zmiennych. Po drugie, drzewa wygenerowane tą metodą są podatne na niestabilność, ponieważ nawet niewielkie modyfikacje w zbiorze uczącym mogą powodować znaczne zmiany w strukturze drzewa, co może wymagać przebudowy całego modelu.

Podsumowując, drzewa klasyfikacyjne mają zdolność do efektywnego tworzenia reguł klasyfikacji, które umożliwiają przypisanie obiektów do różnych badanych klas. Proces klasyfikacji nowego elementu przy użyciu modelu polega na rozpoczęciu od korzenia drzewa i przechodzeniu od jednego węzła do drugiego wzdłuż gałęzi. Kierunek ten jest określany przez reguły decyzyjne, które zależą od wartości cech obiektu. Ta metoda zazwyczaj nie wymaga kompleksowej wiedzy na temat wszystkich zmiennych zaangażowanych w model, co zwiększa jej praktyczną przydatność [88].

Jak wspomniano wcześniej, konstrukcja modelu drzewa C&RT obejmuje podział zbioru danych na dwa podzbiory (węzły potomne), wykorzystując wszystkie zmienne, zaczynając od węzła głównego, który reprezentuje kompletny zbiór danych. Aby wybrać odpowiednią zmienną dzielącą zbiór danych, musi ona spełniać dwa podstawowe kryteria – po pierwsze, miara różnorodności klas w węźle powinna wynosić zero, gdy wszystkie obserwacje w węźle należą do tej samej klasy; po drugie, miara różnorodności powinna osiągnąć najwyższą wartość, gdy każda klasa jest jednakowo reprezentowana, co wskazuje na równomierny rozkład obserwacji w różnych klasach. W kontekście hipotetycznego problemu dyskryminacji, mamy do czynienia ze zbiorem danych składającym się z  $g$  klas i próbki uczącej  $X(x_i, y_i)$ , gdzie

$i$  waha się od 1 do  $n$ . Skupiamy się na analizie węzła  $m$ , który jest odpowiedzialny za zdefiniowanie określonego regionu  $R_m$  w przestrzeni danych  $X$  [90]. W celu ilościowego określenia proporcji obserwacji z próbki uczącej  $n_m$ , które należą do klasy  $k$ , można sformułować równanie (14).

$$\hat{p}_{nk} = \frac{1}{n_m} \sum_{x_i \in R_m} I(y_i = k) = \frac{n_{mk}}{n_m} \quad (14)$$

gdzie:  $\hat{p}_{nk}$  reprezentuje ułamek obserwacji w próbce uczącej, które są umieszczone w węźle  $m$  i należą do klasy  $k$ ,  $n_m$  oznacza całkowitą liczbę obserwacji zlokalizowanych w węźle  $m$ , a  $n_{mk}$  reprezentuje liczbę obserwacji zawartych w węźle  $m$ , które są sklasyfikowane w klasie  $k$ .

Obserwacje w węźle  $m$ , jak wskazano we wzorze (14), są przypisywane do klasy  $k(m)$ , jeśli jest to klasa, która jest najbardziej rozpowszechniona w próbce szkoleniowej.

$$k(m) = \operatorname{argmax}_k \hat{p}_{mk} \quad (15)$$

Jeśli węzeł  $m$  jest sklasyfikowany jako liść, wskazując, że jest to ostateczne kryterium wyboru, wówczas  $k(m)$  jest ostatecznym wynikiem klasyfikacji dla obserwacji  $x$ . Alternatywnie, klasa  $k(m)$  oznacza klasę, która jest głównie reprezentowana w danym węźle. Miarami często stosowanymi do oceny różnorodności klas w kontekście węzła  $m$  i drzewa  $T$  są:

- ułamek błędnych klasyfikacji

$$Q_m(T) = 1 - \hat{p}_{mk(m)} \quad (16)$$

- wskaźnik (lub indeks) Giniego

$$Q_m(T) = \sum_{k=1}^g \hat{p}_{mk} (1 - \hat{p}_{mk}) \quad (17)$$

- entropia

$$Q_m(T) = - \sum_{k=1}^g \hat{p}_{mk} \log(\hat{p}_{mk}) \quad (18)$$

$Q_m(T)$  reprezentuje miarę różnorodności klas w węzłach drzewa  $T$ , można wówczas wyrazić, że skumulowana miara różnorodności klas w gałęziach potomnych  $m$  wynosi:

$$Q_{m_L, m_R}(T) = \hat{p}_L Q_{m_L}(T) + \hat{p}_R Q_{m_R}(T) \quad (19)$$

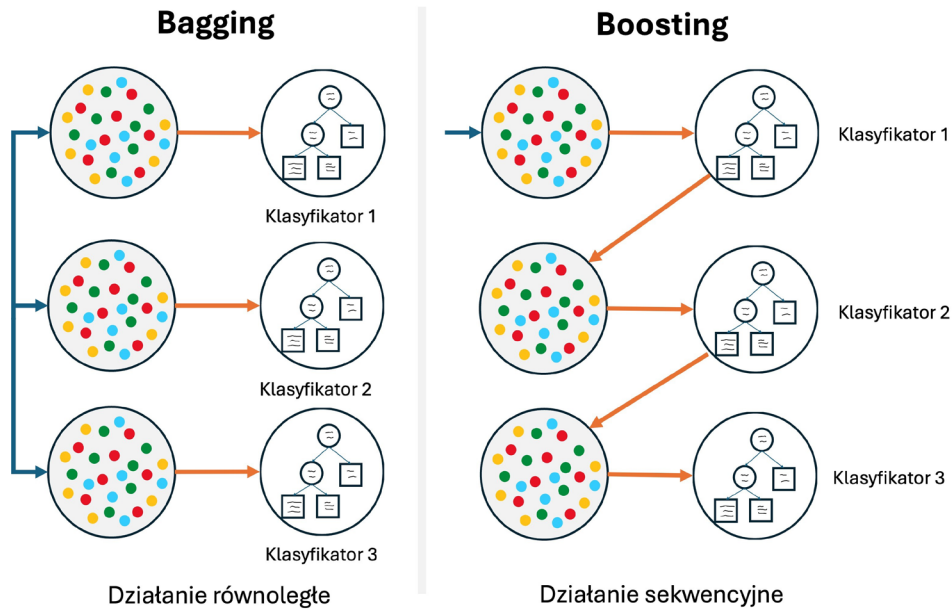
gdzie:  $Q_{m_L, m_R}(T)$  to ogólna miara różnorodności klas w węzłach potomnych drzewa,  $\hat{p}_L Q_{m_L}(T)$  – różnorodność klas dla węzła  $m$ ,  $\hat{p}_R Q_{m_R}(T)$  – wartość różnorodności klasowej  $R$  dla węzła  $m$ .



Warto podkreślić, że wskaźnik Giniego oraz miara różnorodności oparta na entropii są metrykami wykazującymi większą wrażliwość na zmiany w rozkładach klas w porównaniu ze wskaźnikiem opartym na odsetku błędnych klasyfikacji. Drzewa decyzyjne, oprócz zastosowania w budowie użytecznych algorytmów klasyfikacyjnych i regresyjnych, umożliwiają również wyjaśnienie relacji i powiązań pomiędzy obserwacjami a zmiennymi dyskryminującymi tę obserwacje. W związku z tym, techniki zastosowane w tym module mają wiele podobieństw do konwencjonalnych metod, takich jak analiza dyskryminacyjna, analiza skupień, statystyki nieparametryczne i estymacja nieliniowa [90, 91].

#### **1.4.2. Drzewa decyzyjne wzmacniane gradientowo**

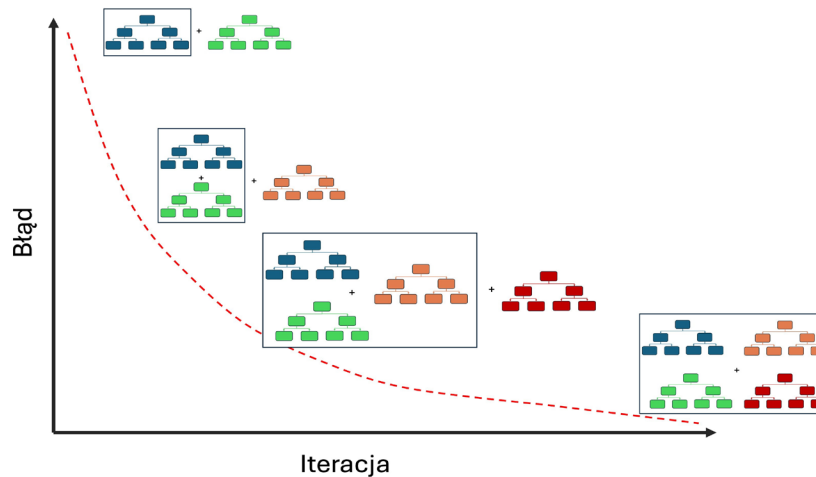
Aby uzyskać lepsze wyniki, systemy uczenia maszynowego muszą robić coś więcej niż tylko dopasowywać modele i tworzyć prognozy. Większość obecnie wykorzystywanych modeli opiera się na metodach zespołowych, których celem jest polepszenie wyników, a tym samym zwiększenie dokładności. Drzewa decyzyjne wzmacniane gradientowo (GBT z ang.: Gradient Boosting Trees) są jedną z tych metod. Drzewa wzmacniane gradientem to technika, która łączy proste modele drzew decyzyjnych, tworząc z nich bardziej złożone i dokładniejsze modele [90]. Co zatem wpływa na ich skuteczność? Drzewa decyzyjne wzmacniane gradientem są ściśle powiązane z technikami zespołowymi, ponieważ same są zaawansowaną formą metody zespołowej, a dokładniej techniki boosting. Techniki zespołowe (ensemble) polegają na łączeniu wielu modeli bazowych w celu uzyskania dokładniejszych i stabilniejszych prognoz. W przypadku GBT kluczowym elementem jest zastosowanie techniki boosting, która różni się od innych metod ensemble, takich jak bagging, tym, że modele bazowe (w tym przypadku drzewa decyzyjne) są trenowane sekwencyjnie. W GBT każdy nowy model jest trenowany na błędach popełnionych przez poprzednie modele, co pozwala na stopniowe poprawianie jakości prognoz. Gradient Boosting to proces, w którym modele są trenowane sekwencyjnie (rys. 1.21), aby poprawiać błędy poprzedników. Główna idea polega na tym, że każdy kolejny model uczy się przewidywać różnice między rzeczywistymi a przewidzianymi wartościami (czyli gradienty funkcji straty). W kontekście drzew decyzyjnych, każdy model bazowy jest prostym drzewem decyzyjnym, które stara się poprawić błędy swojego poprzednika, minimalizując wartość funkcji straty [90].



Rys. 1.21. Porównanie metod bagging i boosting w kontekście drzew decyzyjnych: równoległe vs. sekwencyjne podejście do tworzenia predyktorów (opracowanie własne)

Fig. 1.21. Comparison of bagging and boosting methods in the context of decision trees: parallel vs. sequential approaches to predictor generation (original work by the author)

Drzewa decyzyjne są idealnymi kandydatami do zastosowania w technice wzmacniania (boosting), ponieważ są stosunkowo prostymi modelami, które można łatwo iteracyjnie udoskonalać, co schematycznie przedstawiono na rysunku 1.22.



Rys. 1.22. Proces iteracyjnego redukcji błędów w drzewach decyzyjnych za pomocą wzmacniania gradientowego (opracowanie własne)

Fig. 1.22. Process of iterative error reduction in decision trees by gradient enhancement (original work by the author)

W GBT każde drzewo decyzyjne jest trenowane na resztach poprzednich modeli, co oznacza, że każde drzewo stara się przewidzieć te przypadki, które zostały źle sklasyfikowane przez poprzednie drzewa. Jednym z powodów, dla których drzewa

decyzyjne są tak skuteczne w GBT jest ich zdolność do modelowania skomplikowanych zależności nieliniowych w danych. Dzięki temu GBT potrafi radzić sobie z różnorodnymi zadaniami klasyfikacyjnymi – od prostych problemów po bardziej złożone przypadki, gdzie zależności między cechami są trudne do wykrycia [92]. Porównując drzewa decyzyjne wzmacniane gradientem z innymi metodami zespołowymi, takimi jak las losowy (Random Forest), należy zauważyć, że bagging, na którym opiera się Random Forest, polega na tworzeniu wielu nieskorelowanych drzew, co pomaga zmniejszyć wariancję modelu. Z kolei boosting zmniejsza wariancję w procesie budowania sekwencyjnych drzew, jednocześnie koncentrując się na zmniejszaniu odchylenia modelu od wartości oczekiwanej, a tym samym redukuje stronniczość modelu.

Jak wspomniano we wcześniejszych rozdziałach, uczenie i trenowanie modeli jest nieodłącznym etapem ich tworzenia. Podobnie jest w przypadku GBT, gdzie gradienty odgrywają kluczową rolę w procesie trenowania modelu. Gradient jest miarą zmiany wartości funkcji straty w odpowiedzi na zmiany parametrów modelu. W każdej iteracji boosting, gradienty funkcji straty są obliczane dla wszystkich próbek treningowych, a następnie wykorzystywane do zaktualizowania modelu w taki sposób, aby zmniejszyć wartość funkcji straty. W przypadku drzew decyzyjnych gradienty są wykorzystywane do wyboru najlepszych podziałów w drzewie, co pozwala na skoncentrowanie się na tych przypadkach, które sprawiały najwięcej problemów w poprzednich iteracjach.

Dzięki temu każde kolejne drzewo w modelu GBT jest precyzyjniejsze, co prowadzi do stopniowej poprawy ogólnej dokładności modelu. Proces trenowania modeli opartych na GBT składa się z pięciu głównych kroków, a są nimi:

- inicjalizacja, podczas której rozpoczyna się od stworzenia prostego modelu bazowego, często przewidującego wartość średnią lub modalną dla zadania klasyfikacji,
- obliczanie reszt modeli (residuals), czyli różnice między rzeczywistymi a przewidzianymi wartościami (residua),
- tworzenie kolejnych drzew. Każde kolejne drzewo decyzyjne jest trenowane na tych resztach, próbując przewidzieć te błędy, aby poprawić dokładność modelu,
- aktualizacja modelu przez przewidywanie wyników przez nowo stworzone drzewo, które są dodawane do poprzednich przewidywań, aby zaktualizować model,
- kontrola przeuczenia, w celu uniknięcia przeuczenia modelu, stosując techniki regularyzacji, takie jak zmniejszanie prędkości uczenia (learning rate) oraz przycinanie drzew (pruning).

Cały proces jest powtarzany, aż model osiągnie zadowalającą dokładność. Należy jednak pamiętać, że zbyt duża liczba iteracji może prowadzić do przeuczenia, co

skutkuje zbyt dopasowanym modelem, tracącym zdolność generalizacji. Drzewa wzmacniające gradient mają wiele zalet, które sprawiają, że są preferowane w wielu zastosowaniach. Jedną z głównych zalet GBT, w porównaniu z innymi technikami ensemble, takimi jak bagging, jest zdolność do redukcji zarówno błędów wariancji, jak i błędów systematycznych. Podczas gdy bagging głównie redukuje wariancję przez agregowanie wyników wielu niezależnych modeli, GBT działa na rzecz zmniejszenia błędów systematycznych, stopniowo poprawiając niedoszacowania modelu. Ponadto GBT jest bardziej elastyczny w radzeniu sobie z danymi, które są nierówno podzielone, ponieważ potrafi lepiej dopasować model do danych, dzięki iteracyjnemu procesowi trenowania. Poprzez zastosowanie różnych funkcji straty, takich jak funkcja logarytmiczna (log-loss) dla zadań klasyfikacyjnych, GBT może być dostosowany do różnych typów problemów, co czyni go uniwersalnym narzędziem w uczeniu maszynowym.

Mimo wielu zalet GBT nie jest pozbawiony wad. Jednym z głównych wyzwań związanych z GBT jest ryzyko przeuczenia, szczególnie gdy liczba iteracji (liczba drzew) jest zbyt duża. Aby temu zapobiec, często stosuje się techniki regularyzacji, takie jak przycinanie drzew (pruning) oraz zmniejszanie prędkości uczenia (learning rate), co pozwala na bardziej zrównoważone trenowanie modelu. Innym wyzwaniem jest złożoność obliczeniowa GBT. Trening modelu GBT, zwłaszcza na dużych zbiorach danych, może być czasochłonny i wymagać dużej mocy obliczeniowej. To sprawia, że GBT jest mniej efektywny w zastosowaniach, gdzie kluczowy jest czas trenowania [93].

Podsumowując, drzewa wzmacniające gradient to potężne narzędzie w arsenale metod klasyfikacyjnych, łączące w sobie prostotę drzew decyzyjnych z mocą metod optymalizacji gradientowej. Ich zastosowanie jest szerokie – od wykrywania oszustw po systemy rekomendacyjne. Mimo pewnych wad, takich jak złożoność i czasochłonność, pozostają one jednym z najskuteczniejszych algorytmów w uczeniu maszynowym.

### **1.4.3. Warunki decyzyjne dla określenia przynależności do grupy i pomiaru błędów klasyfikacji**

Analizy wykonywane podczas badań umożliwiają przypisanie badanej próbki cech fizycznych i chemicznych, które tworzą macierz danych, oznaczoną jako  $X_i$ . Cechy te odpowiadają wartościom analizowanych zmiennych  $[x_{i1} \dots x_{in}]$ , które opisują badane próbki lub obiekty w  $n$ -wymiarowej przestrzeni danych. Algorytm klasyfikacyjny przypisuje obserwację  $X_i$  do odpowiedniej klasy  $C_j$ . Klasa ta jest częścią zbioru klas obecnych w zbiorze danych  $[C_1 \dots C_m]$ . Aby możliwe było określenie jakości

uzyskiwanych wyników na podstawie zbudowanego modelu, w tym modeli opartych na drzewach decyzyjnych, stosuje się różne wskaźniki dokładności [83].

Jednym z tych wskaźników jest wartość prawdopodobieństwa *a posteriori*  $P(C_j|X_i), j = 1 \dots m$ , która określa prawdopodobieństwo, że badana próbka  $X_i$  należy do klasy  $C_j$ . W optymalnym scenariuszu prawdopodobieństwo przynależności badanej próbki do jednej z istniejących grup w zbiorze danych  $C_1$  miałyby wartość 1, a dla pozostałych grup wynosiłyby 0. W rzeczywistości takie sytuacje są rzadkie, głównie z powodu nadmiernego dopasowania algorytmu klasyfikacji. Prawdopodobieństwo *a posteriori* dla danego zestawu danych, które wyklucza nadmiernie wyuczone algorytmy klasyfikacji, wykazuje wartości niezerowe, co wynika z różnorodności i zmienności przypadków w ramach zdefiniowanych klas. Obiekt jest następnie przypisywany przez klasyfikator do klasy, która wykazuje najwyższe prawdopodobieństwo *a posteriori*. Obliczenie prawdopodobieństwa, że badany obiekt należy do właściwej klasy odbywa się przy użyciu funkcji dyskryminacyjnej, oznaczonej jako  $f_l(x)$ , gdzie  $l$  reprezentuje indeks klasy w zakresie od 1 do  $d$ . Utworzony klasyfikator przypisze próbkę  $x_i$  do klasy  $C_j$ , jeśli warunek  $f_j(x) > f_k(x)$  jest spełniony, gdzie  $j$  i  $k$  są liczbami całkowitymi z zakresu od 1 do  $d$ , a  $j$  nie jest równe  $k$ . Obszar decyzyjny dla klasy  $C_j$  odnosi się do określonego obszaru w przestrzeni danych, w którym każda pozycja określa, czy obiekt  $X_i$  należy do klasy  $C_j$ . Koncepcja granic decyzyjnych, jak opisano w literaturze [6, 7], odnosi się do hiperprzestrzeni, które służą do oddzielania różnych obszarów wyboru.

Innym, często stosowanym wskaźnikiem jest współczynnik błędów i dokładności. Jest on zwykle definiowany jako stosunek poprawnie skategoryzowanych elementów do całkowitej liczby obiektów w określonej kategorii, wyrażony w procentach. Matematycznie można to przedstawić za pomocą następującego równania:

$$T = \frac{N_{T_k}}{N_k} \cdot 100\% \quad (20)$$

Niech  $T$  reprezentuje dokładność klasyfikacji modelu.  $N$  to całkowita liczba elementów należących do grupy  $k$ , a  $N_{T_k}$  reprezentuje liczbę obiektów, które zostały pomyślnie zaklasyfikowane do grupy  $k$ .

Alternatywną miarą, którą można zastosować, jest poziom błędów, który określa procent błędnie sklasyfikowanych danych w stosunku do całkowitej liczby obiektów w zbiorze danych. Poziom błędów można przedstawić matematycznie za pomocą następującego równania:

$$F = \frac{N_{F_k}}{N_k} \cdot 100\% \quad (21)$$

gdzie:  $F$  to współczynnik błędnej klasyfikacji modelu,  $N$  to całkowita liczba obiektów w grupie (klasie)  $k$ , a  $N_{F_k}$  to liczba elementów błędnie zaklasyfikowanych do grupy (klasy)  $k$ .

Oprócz powyższych miar poprawności klasyfikacji, stosowane są również wskaźniki dokładności wykorzystywane do tworzenia macierzy pomyłek (Confusion Matrix) [84]:

- czułość, znana również jako wskaźnik prawdziwie pozytywny (True Positive Rate, TPR), odnosi się do odsetka obiektów poprawnie zidentyfikowanych jako należące do klasy A (TP) w stosunku do całkowitej liczby obiektów, które rzeczywiście należą do tej klasy (TP + FN).

$$SENS = \frac{TP}{TP + FN} \quad (22)$$

gdzie: TP oznacza obserwacje prawdziwie pozytywne (prawidłowo wykryte), a FN – obserwacje fałszywie negatywne (błędnie odrzucone),

- specyficzność odnosi się do proporcji poprawnie sklasyfikowanych elementów, które nie należą do klasy A (prawdziwe negatywy, TN), w stosunku do całkowitej liczby obiektów, które nie należą do tej klasy (TN + FP).

$$SPEC = \frac{TN}{TN + FP} = 1 - \frac{FP}{FN + TN} \quad (23)$$

Zmienne TN i FP reprezentują odpowiednio prawdziwe negatywy i fałszywe pozytywne. Prawdziwe negatywy odnoszą się do przypadków poprawnie odrzuconych, podczas gdy fałszywe pozytywne to przypadki błędnie zidentyfikowane jako przynależne do klasy A,

- dokładność odnosi się do odsetka obiektów, które zostały poprawnie zidentyfikowane, zarówno tych należących do klasy A (TP), jak i tych, które do niej nie należą (TN), w stosunku do całkowitej liczby sklasyfikowanych obiektów,

$$ACC = \frac{TP + TN}{TP + TN + FP + FN} \quad (24)$$

- pozytywna wartość predykcyjna (PPV) jest obliczana przez podzielenie liczby wyników prawdziwie pozytywnych (TP) w klasie A przez sumę wyników prawdziwie pozytywnych i fałszywie pozytywnych (TP + FP) w tej klasie,

$$PPV = \frac{TP}{TP + FP} \quad (25)$$

- negatywna wartość predykcyjna (NPV) jest obliczana przez podzielenie liczby prawdziwych negatywów (TN) przez sumę prawdziwych negatywów (TN) i fałszywych negatywów (FN), co reprezentuje proporcję poprawnie skategoryzowanych obiektów, które nie należą do klasy A, w stosunku do obiektów błędnie sklasyfikowanych jako klasa A,

$$NPV = \frac{TN}{TN + FN} \quad (26)$$

Oprócz dokładnej klasyfikacji obserwacji na podstawie skonstruowanego modelu dla komercyjnego wykorzystania algorytmu, np. w laboratoriach pomiarowych, kluczowe jest określenie prawdopodobieństwa, że klasyfikator poprawnie przypisze daną obserwację  $X_i$  do klasy  $C_j$ . Aby obliczyć to prawdopodobieństwo, konieczne jest zastosowanie twierdzenia Bayesa, które ustanawia związek między prawdopodobieństwami warunkowymi. Twierdzenie to można wyrazić matematycznie za pomocą odpowiedniego równania.

$$P(C_j|C_i) = \frac{p(X_i|C_i)P(C_i)}{p(X_i)} \quad (27)$$

gdzie:  $P(C_j|C_i)$  to wartość prawdopodobieństwa *a posteriori* wystąpienia klasy  $m$  względem obserwacji  $X_i$ ,  $P(C_i)$  – prawdopodobieństwo przynależności do klasy,  $p(X_i|C_i)$  – prawdopodobieństwo wystąpienia obserwacji  $X_i$  w każdej klasie, zwane również prawdopodobieństwem *a priori*,  $p(X_i)$  – gęstość rozkładu wartości obserwacji  $X_i$ .

Dzięki zastosowaniu twierdzenia Bayesa możliwe jest obliczenie prawdopodobieństwa poprawnej klasyfikacji analizowanych obserwacji przy użyciu określonego modelu klasyfikacyjnego. Pozwala to na ocenę niepewności związanej z wydajnością klasyfikatora dla każdej indywidualnej klasy materiałów testowych (obserwacji) [81, 83].

## 1.5. Wykorzystanie planowanie eksperymentów i analizy wariancji w badaniach naukowych

We wcześniejszych rozdziałach przedstawiono już wiele technik i metod analizy danych badawczych, ale równie ważne, jak nie ważniejsze (w niektórych przypadkach) jest odpowiednie zaplanowanie samych badań naukowych [94]. Może się ono bowiem okazać niezbędne do dostarczenia odpowiednich dowodów do udzielenia odpowiedzi na rozpatrywany problem badawczy tak dokładnie, jasno i jednoznacznie, jak to tylko

możliwe. Planowanie eksperymentów (z ang. design of experiment DOE) definiuje się jako systematyczną, zaplanowaną i kontrolowaną metodę identyfikacji różnych czynników (oraz ich związku między sobą), które podczas procesu wpływają na jakość otrzymywanego produktu, wydajność procesu, efektywność i energooszczędność procesu itp. Połączenie lub powiązanie między czynnikami a produktem można ustanowić za pomocą różnych metod matematycznych w ramach DOE [95]. Jednym z istotnych celów DOE jest maksymalizacja informacji, przy jednoczesnym ograniczaniu liczby przeprowadzanych eksperymentów. Podejście to jest szczególnie przydatne w sytuacjach, gdy konieczne jest porównanie różnych metod analitycznych lub różnych technologii, poszukiwanie czynników mających największy wpływ na wynik, modelowanie badanego procesu czy optymalizację parametrów takiego procesu. DOE może zostać wykorzystane w czterech głównych obszarach, takich jak: analiza porównawcza, screening i charakteryzacja, modelowanie, optymalizacja [96].

### *Analiza porównawcza*

W analizie porównawczej najczęściej skupia się na badaniu jednego lub kilku czynników, które mogą mieć wpływ na wynik eksperymentu. W takim przypadku głównym celem jest ocena istotności wybranego czynnika lub porównanie różnych metod badawczych. W tego typu analizie można zidentyfikować różnice pomiędzy badanymi grupami oraz określić, które z czynników mają istotny wpływ na wynik badanego układu lub procesu. Typowym przykładem projektu stosowanego w analizie porównawczej jest randomizowany plan blokowy, który pozwala na wyeliminowanie wpływu zmienności zewnętrznej, co pozwala skupić się na istotnym czynniku i jego efektach [96]. Przykładowy randomizowany plan blokowy przedstawiono w tabeli 1.3.

Tabela 1.3

Przykładowy randomizowany plan blokowy dla badań jakości powietrza  
(opracowanie własne)

Blok	Lokalizacja pomiaru	Dzień tygodnia	Czas pomiaru	Pomiar PM2.5 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Pomiar NO <sub>2</sub> (ppb)
1	Centrum Miasta	Poniedziałek	Rano		
1	Osiedle Mieszkaniowe	Poniedziałek	Południe		
1	Przedmieścia	Poniedziałek	Wieczór		
2	Centrum Miasta	Środa	Rano		
2	Osiedle Mieszkaniowe	Środa	Południe	Wyniki	Wynik
2	Przedmieścia	Środa	Wieczór		
3	Centrum Miasta	Piątek	Rano		
3	Osiedle Mieszkaniowe	Piątek	Południe		
3	Przedmieścia	Piątek	Wieczór		



Zastosowanie bloków pozwala uwzględnić różnice w jakości powietrza, związane z dniem tygodnia, lokalizacja pomiaru uwzględniać zaś będzie różnice w jakości powietrza związane z lokalizacją pomiaru, a czas pomiaru uwzględniać będzie różne pory dnia, które mogą wpływać na wyniki jakości powietrza (np. godziny szczytu). W tym planie, w ramach każdego bloku (dnia tygodnia), lokalizacje i czasy pomiarów są losowane, aby zminimalizować wpływ losowych czynników na wyniki.

### **Screening i charakteryzacja**

W przypadku screeningu i charakteryzacji badanych zjawisk lub procesów kładzie się nacisk na szybkie zdefiniowanie najważniejszych czynników spośród wielu potencjalnych zmiennych, które mogą mieć wpływ na wynik eksperymentu. Głównym celem jest selekcja kluczowych czynników, które mają największy wpływ na odpowiedź, tj. na zmienną zależną, przy jednoczesnym odrzuceniu tych mniej istotnych. Do tego typu celów wykorzystuje się projekty pełne lub ułamkowe Placketta-Burmana, które charakteryzują się możliwością badania wielu czynników, przy dość niewielkiej liczbie eksperymentów. Plany te, jak wspomniano powyżej, skupiają się na głównych efektach, nie koncentrując się na interakcjach pomiędzy badanymi czynnikami. Przykład planu eksperymentu typu Placketta-Burmana [97], który można wykorzystać do badania jakości powietrza przedstawiono w tabeli 1.4.

Tabela 1.4

Przykładowy plan ułamkowy Placketta-Burmana dla badań jakości powietrza  
(opracowanie własne)

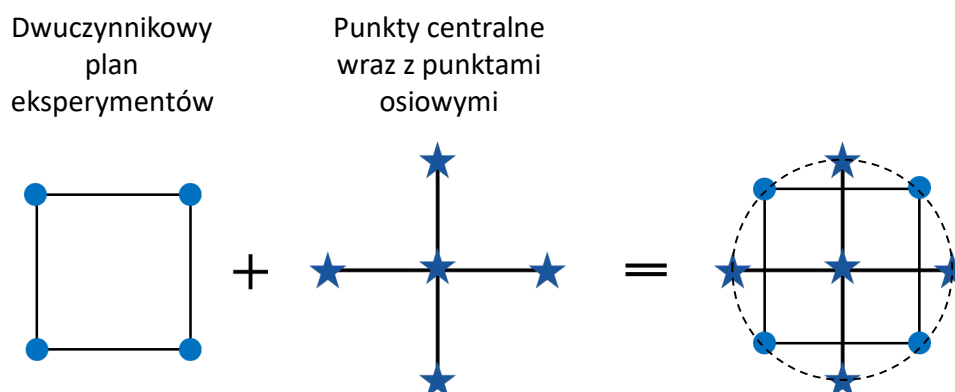
Nr eksp.	Czynnik							
	A (PM10)	B (PM2.5)	C (NO <sub>2</sub> )	D (SO <sub>2</sub> )	E (O <sub>3</sub> )	F (Temp.)	G (Wilg.)	H (Pręd. wiatru)
1	+	-	+	-	+	-	+	-
2	-	+	-	+	-	+	-	+
3	+	+	-	-	+	+	-	-
4	-	-	+	+	-	-	+	+
5	+	-	-	+	+	-	-	+
6	-	+	+	-	+	+	+	-
7	+	+	+	+	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	+	+	+

W planie analizowanych jest osiem czynników: A – określające stężenie pyłu zawieszonego PM10, B – określające stężenie pyłu zawieszonego PM2.5, C – dotyczące stężenia tlenków azotu, D – dotyczące stężenia dwutlenku siarki, E – określające stężenie ozonu, F – określające temperaturę otoczenia, G – wilgotność powietrza,

H – prędkość wiatru. Poziomy tych czynników występują na dwóch poziomach – wysokim (+) oraz niskim (-). Powyższy plan obejmuje osiem eksperymentów, gdzie każdy z czynników jest analizowany na dwóch poziomach, a ich kombinacje są tak dobrane, aby możliwie najszybciej określić istotne efekty główne. Wykorzystanie tego typu planu pozwala zwiększyć efektywność prowadzonych badań, szczególnie wówczas, gdy badane zjawisko może zależeć od znacznej liczby czynników, a głównym zadaniem jest szybka selekcja, najważniejszych z nich minimalizując liczbę wymaganych eksperymentów.

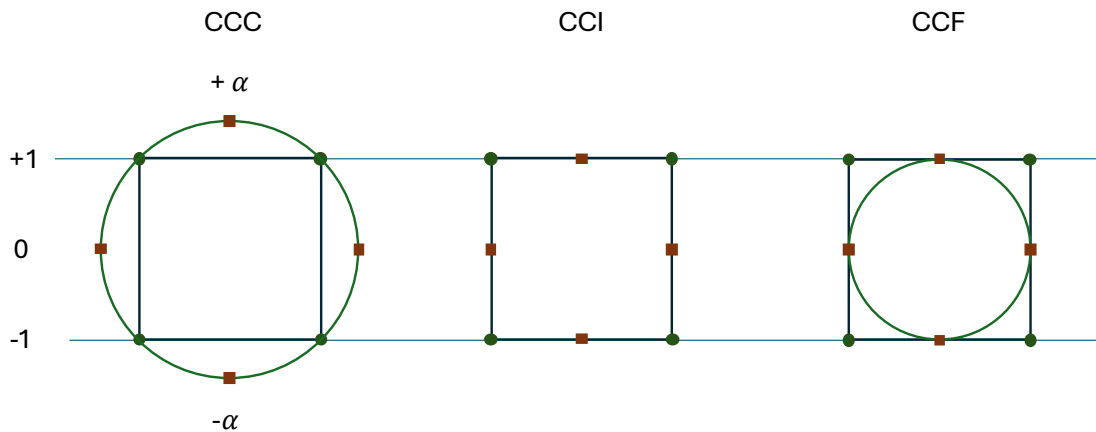
### **Modelowanie**

W przypadku zadań dotyczących modelowania wykorzystanie DOE pozwala na stworzeniu, na podstawie badanego procesu, modelu lub modeli matematycznych, które będą w stanie przewidzieć wynik na podstawie określonych wartości czynników. Proces ten wymaga zebrania danych, które posłużą do dopasowania modelu i oszacowania parametrów [94]. Głównym celem tego podejścia jest uzyskanie funkcji o wysokiej mocy predykcyjnej oraz wysokiej precyzji, co pozwala na lepsze zrozumienie złożonych relacji w badanym procesie. Do modelowania często wykorzystuje się metodologię powierzchni odpowiedzi (Response Surface Methodology, RSM), która umożliwia badanie zarówno efektów liniowych, jak i nieliniowych oraz interakcji pomiędzy czynnikami. Dzięki temu możliwe jest dokładne opisanie relacji wejście-wyjście dla procesu oraz przewidywanie jego zachowania. Jedną z metod wchodzącą w skład grupy metod RSM jest metoda centralno-kompozycyjna Boxa-Wilsona [94]. Układ ten zawiera pełny lub ułamkowy plan czynnikowy, który jest powiększony o grupę „punktów gwiazdowych”, które umożliwiają oszacowanie krzywizny (rys. 1.23).



Rys. 1.23. Sposób konstrukcji planu centralno-kompozycyjnego (CCD) (opracowanie własne)  
 Fig. 1.23. Central Composite Designs (CCD) plan construction method (original work by the author)

W zależności od zakresu parametrów badanego zjawiska lub procesu może być konieczna modyfikacja takiego planu, który ze względu na obecność rotowanych punktów gwiazdnych może wychodzić poza możliwe do zmierzenia granice badanych parametrów. W takim przypadku możliwe jest wybranie jednego z trzech alternatyw planu CCD, a mianowicie planu obwodowego (CCC), wpisanego (CCI) lub wyśrodkowanego (CCF). Różnice pomiędzy nimi przedstawiono na rysunku 1.24.



Rys. 1.24. Porównanie trzech typów konstrukcji planu centralno-kompozycyjnego (pracowanie własne)  
Fig. 1.24. Comparison of three types of central composite designs (original work by the author)

Opcja CCC to oryginalna forma planu centralno-kompozycyjnego, w której punkty osiowe znajdują się w pewnej odległości od środka, bazując na właściwościach pożądanym dla projektu i liczbie czynników w projekcie. Punkty osiowe ustanawiają nowe wartości skrajne dla niskich i wysokich ustawień dla wszystkich czynników. Projekty te mają symetrię: kołową, sferyczną lub hipersferyczną i wymagają pięciu poziomów ( $-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$ ) dla każdego czynnika. W przypadku CCI granicami określonymi dla planu są rzeczywiste limity badanego planu eksperymentów. W tym przypadku plan również zakłada pięć poziomów dla każdego czynnika. Ostatnią opcją jest układ wyśrodkowany CCF, w którym punkty osiowe znajdują się w środku każdej ściany przestrzeni czynnikowej, więc  $= \pm 1$ . Ta odmiana wymaga tylko trzech poziomów dla każdego czynnika ( $-1, 0, +1$ ). Przykład planu eksperymentu typu CCF, który można wykorzystać do procesów termochemicznych przedstawiono w tabeli 1.5.

Tabela 1.5

Przykładowy plan planu centralno-kompozycyjny typu CCF dla badania procesów termochemicznych (opracowanie własne)

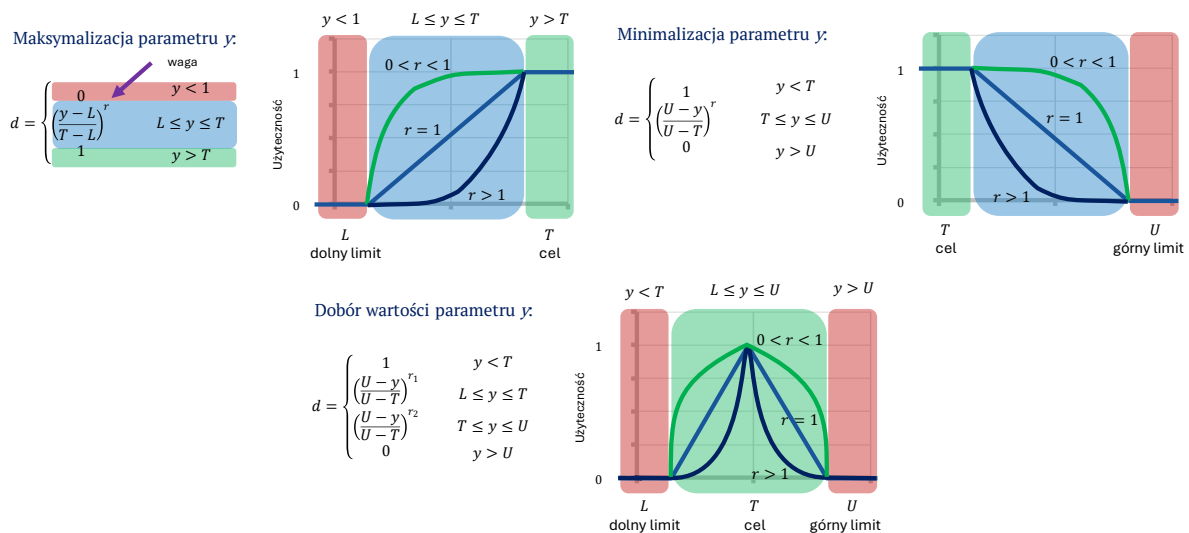
Nr eksper.	Czynnik A (Temperatura [°C])	Czynnik B (Czas przetrzymania [min])	Czynnik C (Szybkość ogrzewania [°C/min])
1	-1 (350)	-1 (20)	-1 (10)
2	+1 (500)	-1 (20)	-1 (10)
3	-1 (350)	+1 (80)	-1 (10)
4	+1 (500)	+1 (80)	-1 (10)
5	-1 (350)	-1 (20)	+1 (50)
6	+1 (500)	-1 (20)	+1 (50)
7	-1 (350)	+1 (80)	+1 (50)
8	+1 (500)	+1 (80)	+1 (50)
9	0 (425)	0 (50)	0 (30)
10	0 (425)	0 (50)	-1 (10)
11	0 (425)	0 (50)	+1 (50)
12	-1 (350)	0 (50)	0 (30)
13	+1 (500)	0 (50)	0 (30)
14	0 (425)	-1 (20)	0 (30)
15	0 (425)	+1 (80)	0 (30)

Czynnikami (zmiennymi niezależnymi) w powyższym planie eksperymentów jest: A – temperatura, B – czas przetrzymania oraz C – szybkość ogrzewania. W takim planie punkty wierzchołkowe (1-8) obejmują wszystkie możliwe kombinacje minimalnych i maksymalnych poziomów czynników, punkty centralne (9), który powtarza się, aby ocenić stabilność wyników oraz punkty osiowe (10-15), pozwalające na badanie efektów kwadratowych. Plan typu CCF umożliwia dokładne oszacowanie nieliniowych efektów i interakcji pomiędzy czynnikami. Punkty osiowe w planie CCF znajdują się na poziomie 0 każdego czynnika, co różni ten typ od innych projektów centralno-kompozycyjnych, takich jak typ CCC, w którym punkty osiowe znajdują się na zewnątrz przestrzeni projektowej. CCF jest efektywniejszy, gdy istotne są jedynie lokalne zmiany czynników w ramach założonego zakresu.

### ***Optymalizacja***

Od modelu matematycznego opracowanego dzięki wykorzystaniu metod RSM jest tylko krok do optymalizacji badanego procesu, która to polega na znalezieniu takich wartości zmiennych wejściowych, które maksymalizują lub minimalizują określoną odpowiedź, prowadząc do najlepszego wyniku procesu jako całości. W kontekście DOE

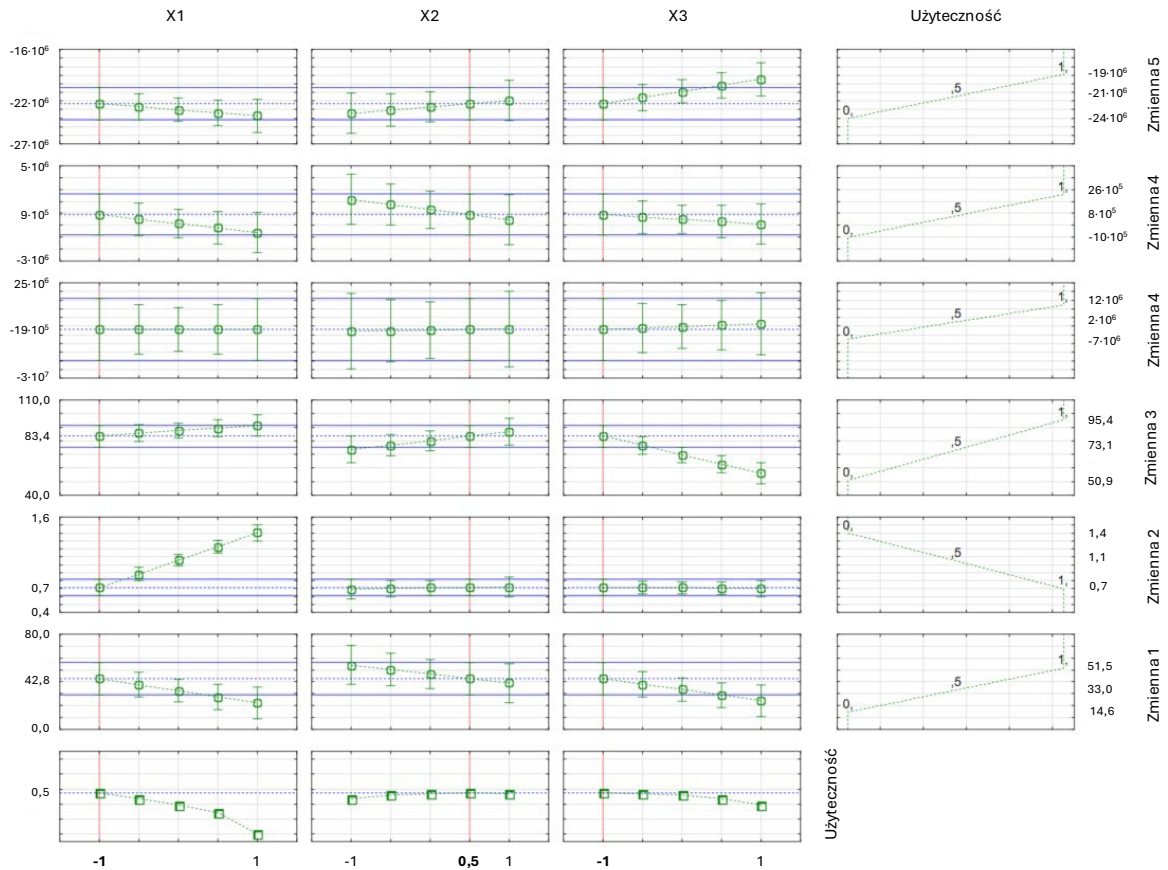
optymalizacja oznacza poszukiwanie tzw. słodkich punktów procesu, czyli wartości czynników, które dają optymalny efekt końcowy. Do takich badań często stosuje się takie techniki, jak pełne plany czynnikowe czy plany centralne złożone (CCD), które pozwalają na badanie efektów głównych, interakcji pomiędzy nimi oraz zależności kwadratowych. Dzięki temu możliwe jest określenie optymalnych warunków pracy procesu oraz zwiększenie jego wydajności i stabilności [97]. W przypadku optymalizacji więcej niż jednego parametru konieczne jest wykorzystanie indywidualnej funkcji użyteczności  $d_i$ , która pozwala na przekształcenie różnych odpowiedzi procesu do jednej miary, która określa, jak dobrze dany zestaw parametrów spełnia zdefiniowane cele. Funkcja użyteczności pozwala na jednoczesne optymalizowanie wielu odpowiedzi, uwzględniając różne ich kryteria (maksymalizacja, minimalizacja lub dążenie do wartości docelowej), które przedstawiono graficznie na rysunku 1.25.



Rys. 1.25. Funkcje użyteczności dla maksymalizacji, minimalizacji oraz dążenia do wartości docelowej parametru  $y$  w metodologii DOE (opracowanie własne)

Fig. 1.25. Desirability functions for maximizing, minimizing, and targeting the value of parameter  $y$  in DOE methodology (original work by the author)

Na podstawie indywidualnych funkcji użyteczności  $d_i$  obliczana jest użyteczność ogólna  $D$ , stanowiąca średnią geometryczną indywidualnych funkcji użyteczności. Użyteczność ogólna będzie miała wartość 0, jeśli którakolwiek z indywidualnych odpowiedzi jest nieakceptowalna (czyli  $d_i = 0$ ). Oznacza to, że zestaw parametrów nie jest odpowiedni, jeśli choć jeden z celów nie zostanie spełniony. Podczas procesu optymalizacji na podstawie funkcji użyteczności przeprowadza się maksymalizację użyteczności ogólnej  $D$  [98]. Wynik takiej optymalizacji może zostać przedstawiony graficznie, jak to zaprezentowano na rysunku 1.26.



Rys. 1.26. Funkcje użyteczności dla maksymalizacji, minimalizacji oraz dążenia do wartości docelowej parametru  $y$  w metodologii DOE (opracowanie własne)

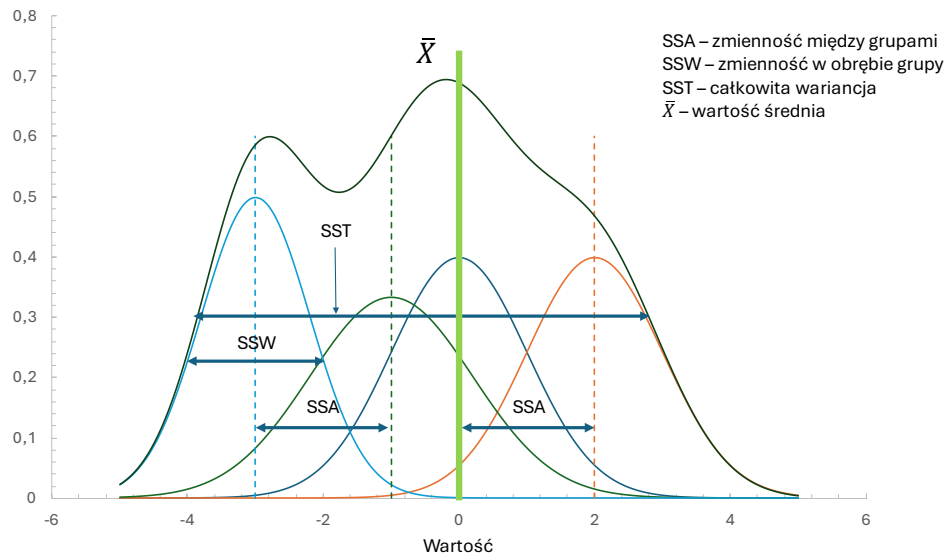
Fig. 1.26. Desirability functions for maximizing, minimizing, and targeting the value of parameter  $y$  in DOE methodology (original work by the author)

Jak zaprezentowano na rysunku 1.26 zmienne 1, 3-5 optymalizowane były wykorzystując funkcje maksymalizacji użyteczności, a zmienna 2 – wykorzystując funkcje minimalizacji użyteczności. Obliczona użyteczność ogólna dla wszystkich pięciu zmiennych wyniosła około 50% dla parametrów procesowych X1, X2, X3 wynoszących odpowiednio -1, 0,5 oraz -1. Graficzne przedstawienie wyników optymalizacji pomaga również we wskazaniu, które parametry mają pozytywny, a które negatywny wpływ na badany proces, co jest dość istotną informacją.

### ***Analiza wariancji (ANOVA)***

Analiza wariancji to statystyczna metoda stosowana do oceny istotności wpływu różnych czynników, jak np. zmienne niezależne na wyniki prowadzonych (w ramach badań eksperymentów). Głównym celem ANOVA jest porównywanie średnich wyników różnych grup, aby sprawdzić, czy różnice między nimi są istotne statystycznie, co oznacza, że nie są one przypadkowe, a wynikają z wpływu badanych czynników. Metoda ta jest szczególnie przydatna w analizie DOE, gdzie głównym celem jest ocena

wpływu różnych parametrów (czynników) na odpowiedź badanego systemu, jakim może być np. proces technologiczny. Jak wspomniano wcześniej, podczas tej analizy porównuje się wariancję wynikającą ze zróżnicowania między grupami (tzn. różnymi poziomami czynników) z wariancją wynikającą ze zróżnicowania wewnątrz grup (tzn. naturalną zmiennością odpowiedzi). Jeśli wariancja między grupami (SSA) jest większa niż wariancja wewnątrz grup (SSW), to można stwierdzić, że różnice między grupami są statystycznie istotne, a badany czynnik ma wpływ na wynik [99].



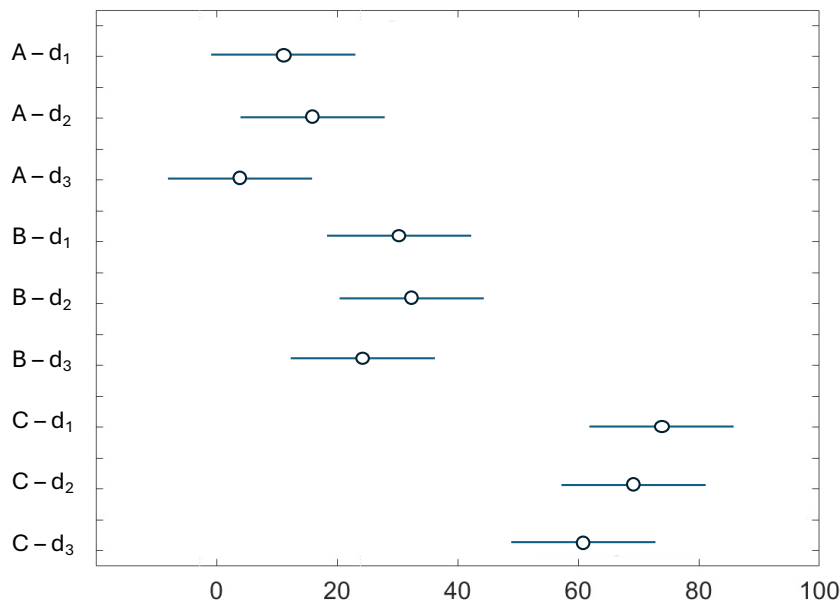
Rys. 1.27. Składowe analizy wariancji: zmienność między grupami (SSA), wewnątrz grup (SSW) oraz całkowita wariancja (SST) (opracowanie własne)

Fig. 1.27. Components of variance analysis: between-group variance (SSA), within-group variance (SSW), and total variance (SST) (original work by the author)

Można rozpatrzyć następujący przykład. Przeprowadzono badanie mające na celu określenie wpływu różnych metod oczyszczania spalin z przemysłowej instalacji zgazowania biomasy na stężenie zanieczyszczeń pyłowych (PM10) w powietrzu, w niewielkiej odległości od instalacji. Badaniu poddano trzy metody oczyszczania powietrza, w tym filtrację mechaniczną, systemy elektrostatyczne oraz filtry węglowe. Badania stężenie PM10 przeprowadzono w czterech różnych odległościach od instalacji, po zastosowaniu każdej z metod. Niniejsze badanie ma na celu odpowiedzieć na pytanie: czy istnieje różnica między skutecznością różnych metod oczyszczania powietrza? Aby odpowiedzieć na tak zadane pytanie, przeprowadza się analizę ANOVA, gdzie czynnikiem jest metoda oczyszczania powietrza (A, B, C), poziomami czynnika są trzy odległości od źródła emisji ( $d_1, d_2, d_3$ ), a odpowiedzią jest średnie stężenie PM10, zmierzone po zastosowaniu danej metody. Pierwszym etapem analizy jest sformułowanie hipotez: hipotezy zerowej ( $H_0$ ) mówiącej, że średnie stężenie PM10 dla wszystkich metod jest takie samo, a tym samym nie ma istotnych różnic między

skutecznością metod A, B i C, hipotezy alternatywnej ( $H_1$ ) mówiącej, że przynajmniej jedna z metod różni się pod względem skuteczności redukcji stężenia PM10.

Następnie obliczana jest wariancja między grupami (metodami). Oblicza się jak różnią się średnie stężenia PM10 między różnymi metodami oczyszczania, a następnie obliczana jest wariancja wewnątrz grup (w różnej odległości od źródła emisji), tj. oblicza się, jak różnią się wyniki wewnątrz tej samej grupy (np. różnice stężeń dla tej samej metody w różnej odległości od źródła emisji). Następnie obliczana jest statystyka F, która porównuje obie wariancje, celem określenia, czy wariancja między grupami jest istotnie większa niż wariancja wewnątrz grup? Jeśli tak, oznacza to, że metoda oczyszczania powietrza wpływa na zmniejszenie stężenia PM10. Jeśli wartość statystyki F jest większa od wartości krytycznej, którą można odczytać z tablic statystyki F, wówczas odrzuca się hipotezę zerową i stwierdza, że istnieją istotne różnice między skutecznością badanych metod oczyszczania spalin z badanej instalacji. Jeśli analiza ANOVA wskaże, że istnieją istotne różnice między metodami oczyszczania powietrza, to można przeprowadzić dodatkowe testy, np. testy post-hoc (rys. 1.28 – przykład poglądowy), aby określić, która z metod jest najefektywniejsza. Jeśli jednak okaże się, że różnice nie są istotne, wówczas można stwierdzić, że wszystkie metody są równie skuteczne lub równie nieskuteczne w redukcji stężenia PM10.



Rys. 1.28. Względne wartości różnic (wraz z 95% przedziałami ufności) pomiędzy pomiarami (opracowanie własne)

Fig. 1.28. Relative values of differences (with 95% confidence intervals) between measurements (original work by the author)



Podsumowując, zastosowanie analizy wariancji pomaga określić, które czynniki (w zaprezentowanym przypadku metoda oczyszczania powietrza) są najskuteczniejsze, a ponadto zidentyfikować interakcje między czynnikami, gdyby były one obecne w analizie, jak np. warunki pogodowe (np. wilgotność, temperatura). ANOVA ponadto pozwala zrozumieć, czy różnice w wynikach są rzeczywiście wynikiem zastosowanej metody czy może wynikają z różnic np. środowiskowych między lokalizacjami. Analiza wariancji to potężne narzędzie, które pozwala na obiektywną ocenę skuteczności różnych metod i parametrów. Jest to kluczowe w badaniach związanych między innymi z ochroną środowiska, ponieważ na tej podstawie możliwe jest podejmowanie świadomych decyzji, opartych na rzetelnych wynikach.

## **2. WYZWANIA W OCHRONIE ŚRODOWISKA I KONTROLI BIOPALIW STAŁYCH**

### **2.1. Monitoring środowiska**

Intensyfikacja działalności człowieka, w tym szybka industrializacja, globalizacja i wzrost populacji, prowadzi do zwiększenia produkcji odpadów i zanieczyszczeń, co zakłóca naturalną równowagę i negatywnie wpływa na ekosystemy. Zachowanie równowagi w ekosystemach jest wyzwaniem, w którym monitorowanie stanu środowiska odgrywa kluczową rolę, zarówno w ochronie środowiska, jak i zdrowia ludzkiego. Monitoring środowiska to system czujników, który umożliwia gromadzenie i analizę fizycznych oraz chemicznych właściwości różnych ekosystemów. Obejmuje on także gromadzenie danych pomiarowych, uzyskanych przez obserwację stanu środowiska. Proces monitorowania opiera się na trzech podstawowych zasadach: identyfikacji i ciągłej obserwacji badanych analitów [101], określeniu źródeł zanieczyszczeń [102] oraz rozpowszechnianiu informacji dotyczących tych analitów [103]. Monitoring środowiska jest prowadzony w sposób ciągły, jednak częstotliwość badań zależy od badanego parametru, dostępnych metod analitycznych oraz lokalizacji stacji monitoringu. Ręczna analiza danych gromadzonych w ramach monitoringu byłaby niezwykle czasochłonna i pracochłonna bez odpowiednich narzędzi, które zapewniają właściwą analizę danych, przyczyniając się tym samym do skuteczniejszego monitorowania bezpieczeństwa środowiskowego. Aby jednak zapewnić skuteczne monitorowanie stanu środowiska, konieczna jest odpowiednia analiza danych zebranych podczas oceny zanieczyszczenia. Dodatkowo, ze względu na zróżnicowaną charakterystykę zastosowanych metod analitycznych, dane mogą charakteryzować się kumulatywnymi, nieliniowymi, regularnymi lub wielowymiarowymi wzorcami. Jak podkreślają badacze [20, 104, 105], algorytmy chemometryczne i uczenia maszynowego są odpowiednie do oceny i przetwarzania takich danych.

Metody chemometryczne stały się potężnymi narzędziami do badania zbiorów danych chemicznych, stanowiąc istotne uzupełnienie konwencjonalnych metodologii,

a co istotne – znakomicie nadają się do analizy danych wielowymiarowych, uzyskiwanych podczas badań analitycznych [106]. Chemometria wykazuje większy potencjał w dziedzinie ochrony środowiska w porównaniu z konwencjonalnymi podejściami, dzięki zdolności do analizowania zarówno danych ilościowych, jak i jakościowych oraz zmiennych środowiskowych otrzymanych za pomocą różnych metod i technik analitycznych [107]. Jednoczesna analiza danych środowiskowych, obejmujących zarówno aspekty fizyczne, jak i chemiczne, stanowi wyzwanie ze względu na ich złożoną i zróżnicowaną charakterystykę, co zwiększa ryzyko błędnej interpretacji. Chemometria wykorzystuje techniki wielowymiarowe do jednoczesnej analizy wszystkich badanych zmiennych, co odróżnia ją od konwencjonalnej analizy statystycznej, która zazwyczaj koncentruje się na analizie jednej zmiennej lub czynnika naraz. Wykorzystanie technik wielowymiarowych w analizie chemometrycznej dostarcza kluczowych informacji, które w inny sposób byłyby nieosiągalne [108].

Jak podkreślają badacze [109], analiza chemometryczna i metody uczenia maszynowego znacząco przyczyniły się do budowy modeli zagrożeń wykorzystywanych w zarządzaniu ryzykiem podczas klęsk żywiołowych, takich jak systemy wczesnego ostrzegania przed powodzią i plany reagowania kryzysowego, oparte na oczekiwanych poziomach ryzyka. Metody nauki o danych, w tym chemometria i uczenie maszynowe, są wysoce skutecznymi i wszechstronnymi narzędziami do podejmowania decyzji środowiskowych i rozwiązywania problemów wynikających z działalności człowieka [110, 111]. Zarówno zjawiska antropogeniczne, jak i naturalne podlegają znacznym zmianom, w zależności od otaczających warunków [112]. W kontekście analizy środowiska i różnorodności gatunkowej, intensywne badania prowadzą do generowania obszernych i złożonych zbiorów danych. Te zaś mogą być skutecznie analizowane tylko przy użyciu metod wielowymiarowych, które wymagają zastosowania technik chemometrycznych [113]. Ponadto połączenie chemometrii i metod uczenia maszynowego z technologiami czujników środowiskowych może prowadzić do stworzenia bardziej zaawansowanych metod monitorowania zanieczyszczeń środowiska. Naukowcy coraz częściej wykorzystują chemometryczne techniki analityczne w połączeniu z algorytmami uczenia maszynowego, takimi jak sztuczne sieci neuronowe, aby uzyskać precyzyjne i niezawodne zrozumienie cech oraz wzorców zanieczyszczeń w różnych komponentach środowiska [114, 115].

## 2.2. Przeciwdziałanie emisji CO<sub>2</sub>

Jednym z aspektów ochrony środowiska jest monitorowanie jego stanu, w którym to metody data science, chemometryczne oraz uczenia maszynowego znajdują szerokie zastosowanie. Niemniej jednak, jeszcze istotniejszym działaniem jest przeciwdziałanie emisji zanieczyszczeń. Jedną z takich metod było wykorzystanie biomasy jako paliwa w energetyce zawodowej, zarówno przez budowanie nowych bloków energetycznych, wykorzystujących wyłącznie biomasę, jak i przystosowywanie istniejących bloków węglowych do współspalania biomasy lub toryfikatu czy karbonizatu z biomasy z węglem. Wykorzystanie biomasy było jednym z pierwszych kroków w kierunku zmniejszenia ilości emitowanego CO<sub>2</sub> oraz NO<sub>x</sub> i SO<sub>x</sub> do atmosfery, co, jak podkreślają naukowcy, zmniejsza wpływ paliw kopalnych [116-118]. Niestety, bezpośrednie wykorzystanie biomasy w procesie jej współspalania nie jest rozwiązaniem pozbawionym wyzwań, głównie ze względu na odmienny skład chemiczny popiołu oraz mniejszą przemiałowość w porównaniu z węglem. W badaniach prowadzonych przez naukowców [119] stwierdzono, że w rzeczywistych warunkach pracy kotłów energetycznych biomasa drzewna może być skutecznie spalana bez poważnych problemów związanych z popiołem, jednakże przy współspalaniu powyżej 15% biomasy może wzrosnąć współczynnik zużłowania popiołu. Dobór odpowiednich stosunków masowych był przedmiotem badań grupy badaczy [120], którzy, wykorzystując metody chemometryczne i planowanie eksperymentów, precyzyjnie określili zmiany charakterystycznych temperatur przemian fazowych. Wskazali oni na istotne statystycznie wpływy składników chemicznych popiołów z biomasy, w mieszkankach paliwowych z węglem na temperatury topliwości popiołu oraz zagrożenie zużłowaniem. Na tej podstawie możliwe stało się określenie optymalnego stosunku biomasy do węgla w mieszance paliwowej, maksymalizując ilość biomasy przy jednoczesnym minimalizowaniu ryzyka zużłowania do limitu przyjętego w stosowanym procesie lub niskich i średnich wartości współczynników zużłowania popiołu.

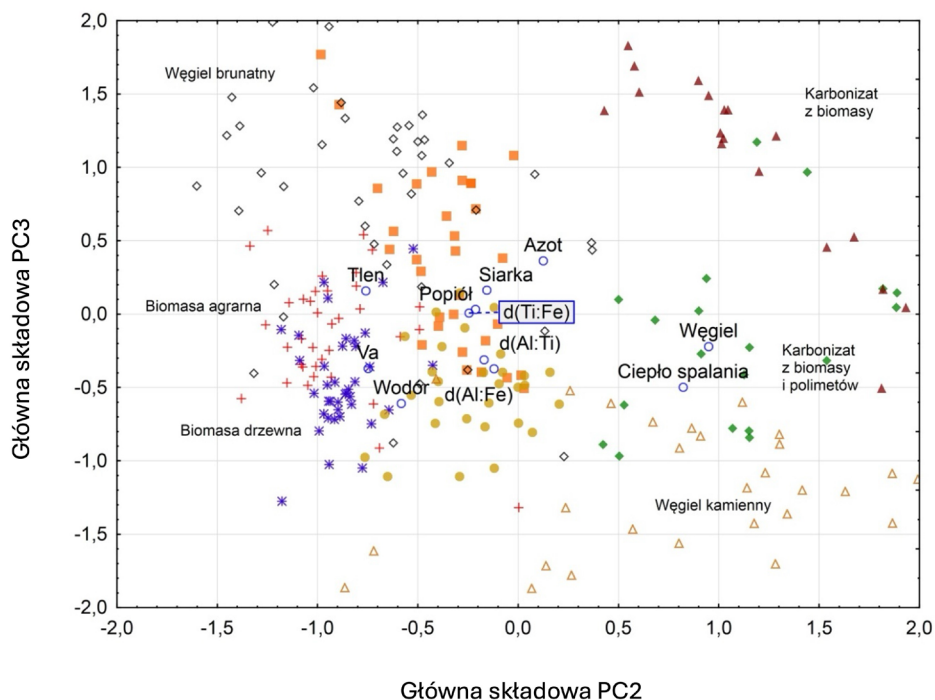
Maksymalizacja unikniętej emisji CO<sub>2</sub> w sektorze energetycznym przez zwiększenie ilości biomasy nie jest jedynym wyzwaniem dla tego sektora. Innym jest stosowanie paliwa pochodzenia biomasowego, zgodnego z przepisami. Wraz z wejściem w życie Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych (RED2) [121] oraz jej nowelizacją (RED3) [122] konieczne stało się opracowanie procedur, metodologii oraz instrukcji wykonywania obliczeń i zbierania wymaganych danych, w celu

umożliwienia weryfikacji pochodzenia biomasy, biopłynów i biopaliw do ich energetycznego wykorzystania. Obowiązek certyfikacji dotyczy wszystkich podmiotów wchodzących w skład łańcucha dostaw, począwszy od miejsca pozyskania biomasy, przez firmy handlowe, aż po dostawców energii elektrycznej lub ciepłej. Obecnie realizuje się to przez rozwiązania systemowe, dokumentację dotyczącą zrównoważonego rozwoju, prowadzenie bilansu masy przepływu biomasy, obliczenia emisji gazów cieplarnianych, certyfikację systemu kryteriów zrównoważonego rozwoju oraz utrzymanie tego systemu, co jest potwierdzane przez audyty. Certyfikacja łańcucha dostaw jest jedną z metod certyfikacji pochodzenia biomasy, jednakże już wcześniej podejmowane były działania zmierzające do określenia pochodzenia biomasy, do czego często stosowano metody analizy wielowymiarowej, chemometrycznej i uczenia maszynowego.

Wykorzystując różne metody chemometryczne, Huilun Chen i współpracownicy [123] przeprowadzili analizę skupień w celu oceny ilości i jakości ligniny, hemicelulozy oraz celulozy obecnych w biomase leśnej. W tym celu zastosowali metodę spektroskopii w podczerwieni fourierowskiej (FT-IR). Autorzy przeanalizowali dwanaście próbek drewna twardego i miękkiego z regionów Estonii, Anglii i Norwegii. Aby potwierdzić uzyskane wyniki i interpretację analiz chemometrycznych, wykorzystali także wyniki analizy ekstrakcyjnej, pozwalającej określić ilość analizowanych polisacharydów w próbce. W swojej pracy autorzy zastosowali metodę Warda pozwalającą na klasteryzację danych do poszczególnych grup oraz odległość euklidesową do pomiaru odległości pomiędzy obserwacjami. C.J. Gomez i in. [62] również wykorzystywali analizę skupień w analizie biomasy. W swojej pracy zastosowali analizę skupień i analizę głównych składowych do badania wpływu wstępnego przygotowania biomasy na proces termicznej konwersji. Postawili oni hipotezę, że jony nieorganiczne zawarte w biomase mają znaczący wpływ na kinetykę procesów termicznej konwersji materiałów pochodzących z biomasy. Guangcan Tao i współpracownicy wykorzystali metody chemometryczne do analizy wielowymiarowych zbiorów danych uzyskanych za pomocą różnych technik analitycznych [124-126]. Posłużyli się wynikami analiz elementarnych (C, H, N, O, S i zawartość popiołu) oraz analiz tlenkowych, aby zróżnicować właściwości energetyczne biomasy między gatunkami. Autorzy zidentyfikowali zmienne, które pomogły im opisać badane materiały pod względem ich przydatności energetycznej (podobne badania przeprowadzili Huilun Chen i wsp. [123] oraz Kung-Yuh Chiang i wsp. [127]), a następnie wykorzystali te zmienne do klasyfikacji nowych materiałów. Autorzy podzielili badane materiały biomasowe według ich zdolności do energetycznego wykorzystania, przeprowadzając analizę

głównych składowych. Po dalszym dopracowaniu, analiza głównych składowych zastosowana przez Guangcan Tao i in. [124, 125] pozwoliłaby na wybór odpowiedniej biomasy do celów energetycznych. W rezultacie możliwe byłoby zrównoważenie gospodarki biopaliwami i biomasą.

Przeciwdziałanie emisji CO<sub>2</sub> można również osiągnąć przez budowę oraz implementację odpowiednich narzędzi, takich jak klasyfikator pochodzenia biomasy stałej wykorzystywanej na cele energetyczne. Metody analityczne, takie jak termogravimetria i chromatografia sprzężona z analizatorem mas TG/MS [62, 126, 128], GC/MS [129] oraz metody spektroskopii w podczerwieni FT-NIR [130], również są często stosowane w badaniach sprzężonych z analizami chemometrycznymi. W badaniach współautorskich [34] zweryfikowano powyższe podejście i wykorzystano metody chemometryczne w celu określenia możliwości wykorzystania wyników rutynowych badań paliw stałych do dyskryminacji pochodzenia różnych rodzajów paliw stałych, w tym biomasy rolnej, drzewnej, nieprzetworzonego i przetworzonego drewna, karbonizatów z biomasy, torfu i węgla kamiennego. Badania oparto na siedemnastu zmiennych, określających właściwości fizykochemiczne ponad 100 próbek paliw stałych, wykorzystując opisane w rozdziale 1.3 metody chemometryczne, tj. HCA i PCA, co pozwoliło badaczom nie tylko potwierdzić hipotezę, że wykorzystując podstawowe właściwości fizykochemiczne, takie jak właściwości energetyczne oraz skład chemiczny popiołu, możliwa jest dyskryminacja paliwa stałego pod względem jego rodzaju, ale także umożliwiło, dzięki dwóm głównym składowym PC2 i PC3, dzięki którym można było przeprowadzić tę dyskryminację (rys. 2.1). Jak wskazali autorzy, druga główna składowa, najlepiej opisywana przez zawartość węgla i ciepła spalania, w pierwszej kolejności wskazuje na próbki węgla kamiennego, następnie (wraz z PC3) dyskryminuje próbki torfu i karbonizatów z biomasy oraz odpadów polimerowych. Dyskryminacja ta opiera się w głównej mierze na różnicach w składzie chemicznym popiołu oraz zawartości samego popiołu w próbce. Jako ostatnie dyskryminowane są próbki biomasy drzewnej i rolnej. Badania te stanowiły podwaliny do opracowania opatentowanej metody weryfikacji pochodzenia biomasy stałej na cele energetyczne [131]. Wykorzystując (obok metod chemometrycznych) metody uczenia maszynowego, tj. metodę drzew klasyfikacyjno-regresyjnych, stworzono klasyfikator, pozwalający na dyskryminację dwóch typów biomasy na podstawie rutynowo wykonywanych analiz fizykochemicznych.



Rys. 2.1. Rzut badanych materiałów na płaszczyźnie zdefiniowanej przez drugą i trzecią główne składowe (opracowanie własne)

Fig. 2.1. Projection of the test materials on the plane defined by the second and third principal components (original work by the author)

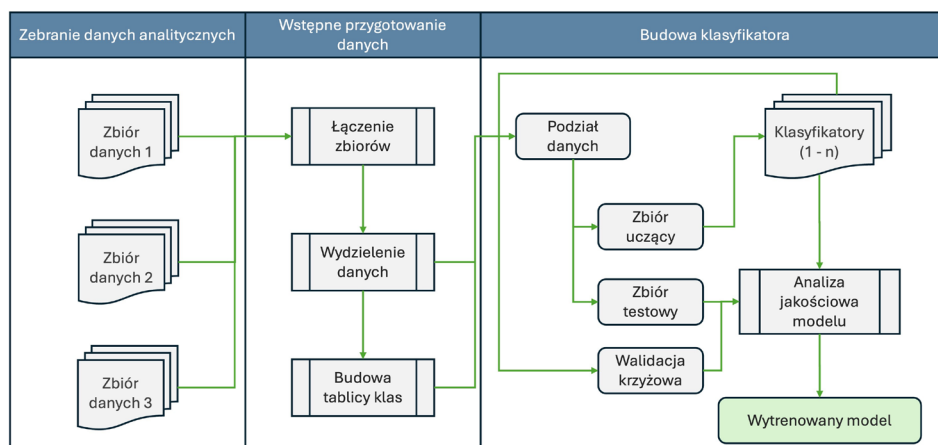
Zgodnie z zasadami budowy i opracowywania modeli, opisanymi w rozdziale 1.2, przeprowadzono analizę, której celem było potwierdzenie pochodzenia biomasy przeznaczonej na cele energetyczne, dostarczanej do wytwórcy energii. Było to podyktowane zapisami ustawy z dnia 20 lutego 2015 r. o odnawialnych źródłach energii (Dz.U. 2015 poz. 478), w której ustawodawca w §3 wskazał, że w przypadku, gdy po przeprowadzonej weryfikacji, o której mowa w §2 ust. 1 ustawy, pojawiają się wątpliwości, co do kwalifikowalności paliwa jako biomasy, biopłynów, drewna innego niż pełnowartościowe oraz substratów do produkcji biogazu rolniczego, wytwórca jest zobowiązany zwrócić się do laboratorium badawczego, wzorcującego lub innego niezależnego podmiotu mającego doświadczenie w zakresie badania biomasy, biopłynów, drewna innego niż pełnowartościowe oraz substratów do produkcji biogazu rolniczego, o potwierdzenie zgodności wykorzystywanych przez siebie paliw z wymaganiami dotyczącymi kwalifikowalności tych surowców. Dla zobrazowania sytuacji, w której istnieją wątpliwości odnośnie do kwalifikowalności paliwa jako biomasy, biopłynów czy drewna innego niż pełnowartościowe dostarczanego do wytwórcy energii, można posłużyć się zdjęciem biomasy dostarczonej do wytwórcy energii, opisaną przez dostawcę jako biomasa rolna.



Rys. 2.2. Biomasa opisana przez dostawcę jako „biomasa rolnicza” (opracowanie własne)  
Fig. 2.2. Biomass described by the supplier as “agricultural biomass” (original work by the author)

Po zidentyfikowaniu problemu przystąpiono do kolejnego etapu, jakim było zarządzanie danymi. W tym celu zebrano dane dotyczące wybranych właściwości fizykochemicznych próbek biomasy, należących do dwóch typów – biomasy drzewnej (drewno pełnowartościowe) oraz biomasy, przeznaczonej na cele energetyczne. Wybranymi zmiennymi niezależnymi opisującymi badane próbki były: zawartość popiołu, wartość ciepła spalania, zawartość procentowa węgla, wodoru, tlenu, azotu i siarki oraz zawartość tlenków metali w popiele, takich jak: tlenek glinu (III), tlenek wapnia, tlenek żelaza (III), tlenek potasu, tlenek magnezu, tlenek sodu, tlenek fosforu, tlenek krzemu oraz tlenek tytanu. W wyniku wstępnego przygotowania danych, obejmującego proces ich czyszczenia, wybrano reprezentatywny zbiór 100 obserwacji dla każdej z wymienionych wcześniej grup. Tak przygotowany zbiór danych został następnie poddany ustalonymu schematowi postępowania (rys. 2.3), w ramach którego podzielono go na zbiór testowy i zbiór uczący, na którym przeprowadzono budowę klasyfikatora z wykorzystaniem metody drzew decyzyjnych (C&RT).

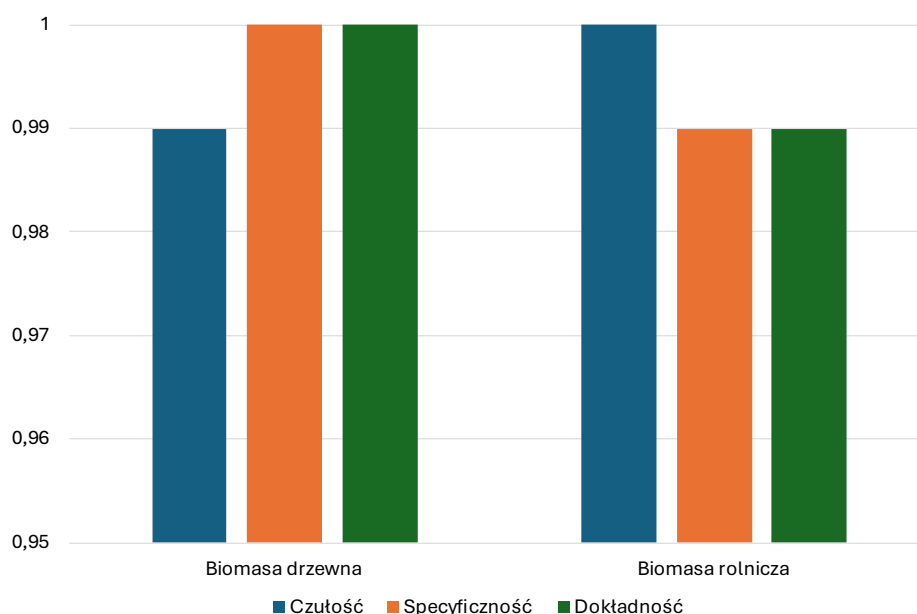




Rys. 2.3. Schemat przetwarzania danych analitycznych na potrzeby budowy modelu klasyfikacyjnego (opracowanie własne)

Fig. 2.3. Scheme for processing analytical data for the construction of a classification model (original work by the author)

W celu wyboru najlepszego modelu przygotowano 200 algorytmów, które po sprawdzeniu na zbiorze uczącym oraz po przeprowadzeniu 10-krotnej walidacji krzyżowej zostały poddane ocenie jakościowej. Do tej oceny wykorzystano takie wskaźniki jak czułość, specyficzność i dokładność. Opracowany i wdrożony do komercyjnego wykorzystania klasyfikator charakteryzował się dokładnością, czułością i specyficznością na poziomie co najmniej 99% (rys. 2.4), co stanowiło bardzo satysfakcjonujący wynik.



Rys. 2.4. Porównanie czułości, specyficzności i dokładności modelu klasyfikacji pochodzenia biomasy stałej (drzewnej i rolniczej) z wykorzystaniem metody drzew decyzyjnych (opracowanie własne)

Fig. 2.4. Comparison of the sensitivity, specificity and accuracy of a solid biomass (woody and agro) origin classification model using the decision tree method (original work by the author)

### 2.3. Przeciwdziałanie niskiej emisji przez przeciwdziałanie spalania stałych odpadów komunalnych w indywidualnych urządzeniach grzewczych

Unikanie emisji CO<sub>2</sub> oraz NO<sub>x</sub> i SO<sub>x</sub> przez spalanie i współspalanie biomasy w celu wytworzenia energii elektrycznej i ciepła jest jedną z możliwych dróg, które mogą przyczynić się do sprostania niektórym wyzwaniom w ochronie środowiska. Ważnym aspektem jest również przeciwdziałanie emisji lokalnej, niezorganizowanej, która tworzy tzw. niską emisję, a w konsekwencji „smog”. Niskiej jakości paliwo oraz pozaklasowe kotły centralnego ogrzewania (C.O.) to jedne z głównych czynników powodujących niską emisję, której intensywność narasta wraz z nadejściem sezonu grzewczego. Niestety, nie jest to jedyny czynnik. Kolejnym problemem jest nielegalne spalanie odpadów w kotłach C.O., które nasila się od kilku lat, zwłaszcza w gospodarstwach dotkniętych ubóstwem energetycznym.

Dlaczego walka z niską emisją jest tak istotna? Spalanie odpadów w przydomowych kotłach małej mocy (kotłach C.O.) powoduje znaczną emisję zanieczyszczeń do powietrza. Ze względu na lokalny i okazjonalny charakter problemu, zjawisko spalania odpadów w kotłach jest trudne do zlokalizowania i identyfikacji. Jak podkreślają naukowcy [132], niepełne spalanie, które często zachodzi w pozaklasowych kotłach C.O., prowadzi do powstawania sadzy i drobnocząsteczkowego pyłu (PM), tlenku węgla oraz lotnych związków organicznych (LZO), takich jak benzen, toluen i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), w tym benzo(a)piren. WWA stanowią poważne zagrożenie dla środowiska oraz dla człowieka, mogą prowadzić do uszkodzeń genetycznych, mutacji i rozwoju raka. Głównym czynnikiem rakotwórczym w tej kategorii jest benzo(a)piren (B(a)P). B(a)P wchodzi w interakcje z DNA lub RNA w komórkach, co prowadzi do nieprawidłowości genetycznych i rozwoju raka, zwłaszcza raka piersi. Uwalnianie polichlorowanych bifenyli (PCB) z tworzyw sztucznych, gumy, odpadów elektronicznych i farb również stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia [133, 134]. PCB są związane z rozwojem raka prostaty. Spalanie śmieci prowadzi ponadto do emisji dioksyn, które przypominają PCB. Dioksyny są toksyczne i mają właściwości mutagenne. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) klasyfikuje 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksynę (TCDD) jako czynnik rakotwórczy grupy 1. Jak donoszą naukowcy [135], stwierdzono, że dioksyny są związane z zaburzeniami układu odpornościowego i bezpłodnością.

Spalanie stałych odpadów komunalnych w nieodpowiednich obiektach jest zabronione w większości krajów. Każde państwo członkowskie Unii Europejskiej ma własne, odrębne ustawodawstwo i regulacje prawne dotyczące zakazu spalania

odpadów w domowych kotłach, kominkach, piecach i bojlerach, a poziom nadzoru nad przestrzeganiem tych przepisów jest zróżnicowany. Prawo UE stanowi podstawowe ramy prawne dla ochrony przed zanieczyszczeniem powietrza. Kluczowym rozporządzeniem Unii Europejskiej w tej kwestii jest Dyrektywa CAFE [136], która ustanawia normy jakości powietrza, obejmujące ograniczenia dla PM10, PM2,5, dwutlenku azotu i dwutlenku siarki. Ponadto rozporządzenie to wymaga przyjęcia i realizacji strategii ochrony powietrza (APP) oraz planów działań krótkoterminowych (STAP). Jak zostało wspomniane wcześniej, w większości krajów obowiązuje zakaz spalania odpadów w instalacjach do tego nieprzystosowanych, np. w kotłach C.O. Na przykład, w Wielkiej Brytanii kwestię tę reguluje ustawa o czystym powietrzu z 1993 r. [137], w Irlandii obowiązuje ustawa dotycząca gospodarki odpadami oraz ustawa o zanieczyszczeniu powietrza z 1987 r. z późniejszymi zmianami [138], w Niemczech funkcjonuje ustawa o kontroli emisji [139], a w Republice Słowackiej obowiązuje ustawa nr 194/2018 Z.z [140].

W Polsce kluczowym aktem prawnym w tym zakresie jest ustawa o odpadach (Dz.U. z 2019 r. poz. 701 ze zm.) [141], która wprowadza wyraźny zakaz spalania odpadów w piecach domowych, a jego nieprzestrzeganie skutkuje karą pozbawienia wolności lub grzywną. Innym istotnym aktem prawnym jest ustawa o Prawie ochrony środowiska (Dz. U. z 2019 r. poz. 1396, z późn. zm., art. 379) [142], która umożliwia kontrolę jakości spalanej paliwa przez funkcjonariuszy pełniących najwyższe funkcje kierownicze w administracji.

Niemniej jednak, tylko w kilku krajach europejskich, oprócz powszechnie akceptowanych norm UE dotyczących ochrony powietrza i kontroli emisji, stosowane są także metody monitorowania poszczególnych jednostek grzewczych. Kontrole te mają na celu zapewnienie zgodności z przepisami prawa dotyczącymi spalania paliw stałych w domowych kotłach małej mocy. Szwajcarskie ustawodawstwo [143] zaproponowało jedno z takich podejść, mające na celu udowodnienie spalania materiałów, głównie drewna, nieprzeznaczonych do celów energetycznych. Metodologia ta polega na pobieraniu próbki popiołu (popiołu paleniskowego) podczas audytów przeprowadzanych przez upoważnione osoby, a następnie na przeprowadzeniu analiz fizycznych i chemicznych próbek popiołu w laboratorium. Audyty te są przeprowadzane z różnych powodów, w tym w odpowiedzi na złożone skargi.

Naukowcy z Uniwersytetu Technicznego w Ostrawie w Czechach (VŠB) pod kierownictwem Jiříego Horáka [144] zaproponowali metodę oceny popiołu w celu identyfikacji spalania odpadów w małych obiektach energetycznego spalania – metodę „SEMAFOR”. W tej metodzie również pobierana jest próbka popiołu podczas kontroli,

a wyniki jej analiz porównywane są z poziomami referencyjnymi dla danego rodzaju paliwa. W swoich badaniach zespół za kluczowe uznał stężenia chloru (Cl) 1690-2015 mg/kg, antymonu (Sb) 5-10 mg/kg, cyny (Sn) 5-10 mg/kg, tytanu (Ti) 1835 mg/kg, ołowiu (Pb) 35-75 mg/kg, cynku (Zn) 145-3070 mg/kg i miedzi (Cu) 130-390 mg/kg. Wszystkie stężenia metali podawane są w mg/kg suchej próbki, z błędami pomiarowymi od 10 do 40% dodanymi do danych. Proponowane podejście ma trzy potencjalne stopnie: (i) zielony – brak dowodów na spalanie zanieczyszczonego paliwa; (ii) pomarańczowy – nie można ani potwierdzić, ani wykluczyć spalania zanieczyszczonego paliwa; oraz (iii) czerwony – potwierdzenie spalania zanieczyszczonego paliwa. Wykorzystując tę metodę władze lokalne mogą lepiej przeciwdziałać zanieczyszczeniu środowiska oraz niskiej emisji, która nasila się w okresie zimowym, szczególnie w tych regionach, w których w dalszym ciągu wykorzystuje się paliwa stałe.

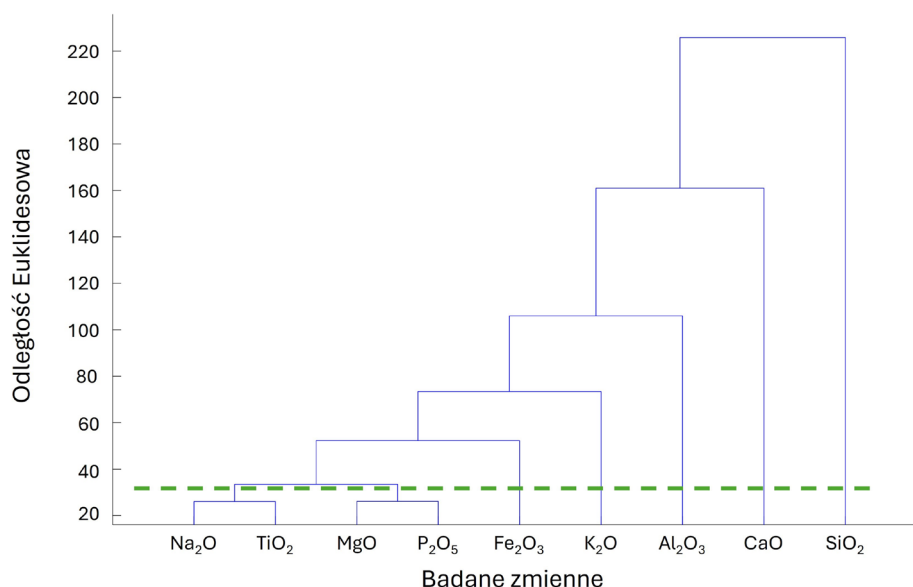
### **2.3.1. Wykrywanie spalania odpadów w indywidualnych urządzeniach grzewczych z wykorzystaniem ICP-OES**

Również w Polsce opracowano podobną metodę wykrywania nielegalnego spalania stałych odpadów komunalnych w indywidualnych urządzeniach grzewczych, takich jak kotły C.O. na paliwo stałe. W przeciwieństwie do opisanych wcześniej metod, w tej skupiono się na wykorzystaniu wyników analizy składu chemicznego popiołu (popiołu paleniskowego) pobranego z domowego kotła podczas audytów przeprowadzanych przez upoważnione do tego osoby. Próbki w postaci odpadu paleniskowego mają wiele zalet, np. ich pobór jest relatywnie prosty i nie wymaga specjalistycznej wiedzy, są łatwe w transporcie, a ich zamknięcie w metalowych, plombowanych pojemnikach zapobiega kontaminacji próbki. Jak wspomniano wcześniej, w badaniach współautorskich [145] do opracowania krajowego rozwiązania wykorzystano zawartość dziewięciu tlenków: dwutlenku krzemu ( $\text{SiO}_2$ ), tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), tlenku żelaza ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), tlenku wapnia ( $\text{CaO}$ ), tlenku magnezu ( $\text{MgO}$ ), pięciotlenku difosforu ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), dwutlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ), tlenku sodu ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) i tlenku potasu ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Zamiast stosowania sztywnych, arbitralnie ustalonych granic, użyto metody uczenia maszynowego do opracowania wdrażalnego narzędzia decyzyjnego.

Podobnie jak w przypadku wcześniej omawianych metod, budowa algorytmu była prowadzona zgodnie z ustalonym schematem metodologicznym. Po zdefiniowaniu problemu przystąpiono do gromadzenia danych, w skład których wchodziły zarówno dane historyczne, jak i literaturowe wyniki badań popiołów uzyskiwanych z różnego rodzaju paliw stałych oraz odpadów. Ostatecznie zebrana baza danych zawierała ponad

800 rekordów różnych próbek materiałów należących do trzech grup: (i) biomasa, (ii) węgiel kamienny, (iii) odpady bytowo-gospodarcze. W celu zwiększenia dokładności budowanego klasyfikatora oraz przeciwdziałania ewentualnemu przeuczeniu, przygotowano również serię 35 próbek walidacyjnych, stanowiących odpady paleniskowe uzyskane w wyniku spalania mieszanek paliw stałych i odpadów o znanych ilościach. Przygotowanie tych próbek przeprowadzono w trzech różnych urządzeniach grzewczych (kotłach do 25 kW). Uzyskane próbki poddano analizie składu chemicznego metodą spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) po wcześniejszym spopieleniu próbek w temperaturze 600°C. Kolejnym etapem była analiza zebranych danych. Autorzy wykorzystali dwie metody chemometryczne, tj. HCA oraz PCA, które umożliwiły zobrazowanie, w jakim stopniu trzy badane grupy próbek przenikają się właściwościami oraz które ze zmiennych mogą wskazywać na przynależność nowej badanej próbki do jednej z trzech rozpatrywanych klas. Analiza skupień wykazała istnienie trzech grup (rys. 2.5), na które można podzielić badane zmienne:

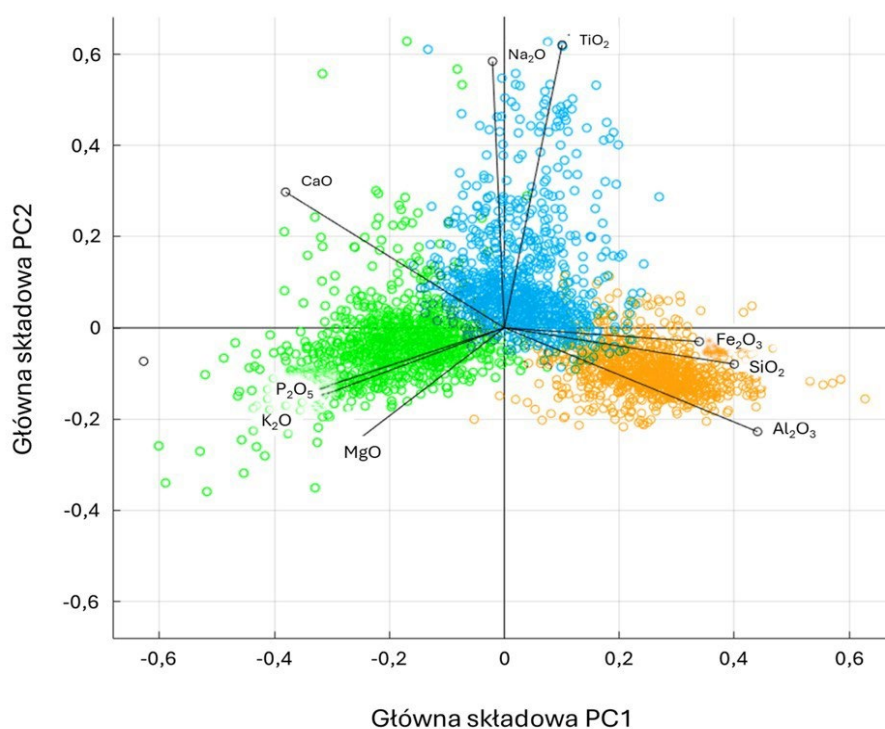
- grupa 1. opisująca zawartość  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  w badanych próbkach,
- grupa 2. opisująca zawartość  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  w badanych próbkach,
- grupa 3. opisująca zawartość pozostałych badanych tlenków, tj.:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ .



Rys. 2.5. Dendrogram przedstawiający klasteryzację zmiennych użytych do konstrukcji klasyfikatora (opracowanie własne)

Fig. 2.5. Dendrogram presenting the clustering of the variables used to construct the classifier (original work by the author)

Przeprowadzona analiza głównych składowych, podobnie jak analiza skupień, pozwoliła na podział analizowanego zbioru danych na trzy grupy, ściśle związane z pochodzeniem badanych materiałów. Określono, że próbki biomasy były najsilniej opisywane przez zawartość  $MgO$ ,  $P_2O_5$  oraz  $CaO$  i  $K_2O$ . Jak przedstawiono na rysunku 2.6, ich zawartość jest odwrotnie proporcjonalna do wartości pierwszej głównej składowej, której dodatnie wartości opisują drugą grupę próbek, będących próbkami węgla kamiennego. Tym samym, próbki węgla kamiennego są opisywane przez zawartość  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  oraz  $SiO_2$ , które są wprost proporcjonalne do wartości pierwszej głównej składowej. Ostatnią grupę próbek stanowią odpady bytowo-gospodarcze, najsilniej opisywane przez zawartość  $TiO_2$  i  $Na_2O$ . Ponadto zauważono, że próbki należące do tej grupy można podzielić na dwie mniejsze podgrupy, różniące się zawartością  $TiO_2$  i  $Na_2O$ , co sugeruje różne ilości wykorzystanych napełniaczy w tych odpadach.

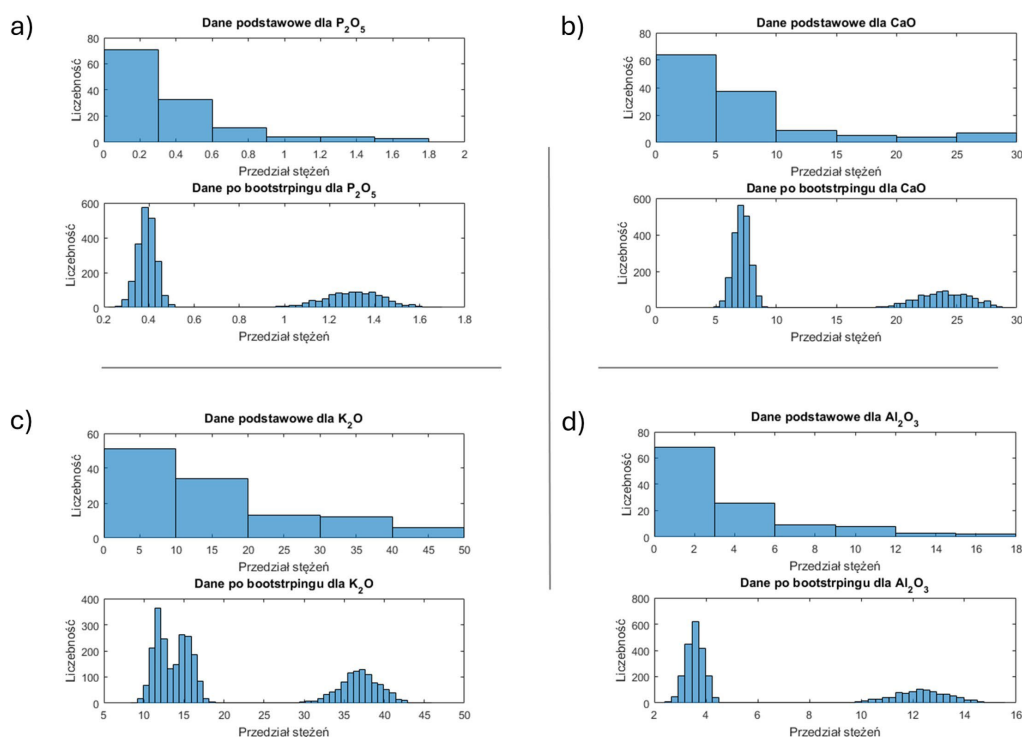


Rys. 2.6. Rzutowanie badanych obiektów na płaszczyznę zdefiniowaną przez pierwsze dwie główne składowe PC1 oraz PC2 (zielony – biomasa, pomarańczowy – węgiel kamienny, niebieski odpad byt.-gosp.) [5]

Fig. 2.6. Projection of the surveyed objects onto the plane defined by the first two principal components PC1 and PC2 (green – biomass, orange – stone wool, blue civic waste) [5]

Po interpretacji danych przystąpiono do wstępnego przygotowania przez bootstrapping, który pozwala zmniejszyć błąd klasyfikacji, poprawić stabilność modelu oraz pomóc w wyborze optymalnych cech do klasyfikacji. Bootstrapping danych jest

metodą statystyczną, służącą do szacowania rozkładu pewnej statystyki na podstawie danych z próby. Polega ona na wielokrotnym losowaniu ze zwracaniem podzbiorów danych z oryginalnej próby i obliczaniu wartości statystyki dla każdego z tych podzbiorów. Pozwala to uzyskać nowy, liczniejszy zbiór danych o zachowanym rozkładzie (rys. 2.7). W prowadzonych badaniach zastosowano modyfikację tej metody, polegającą na losowaniu ze zwracaniem podzbiorów danych z oryginalnej próby powiększonej lub pomniejszonej o niepewność rozszerzoną metody analitycznej. Działanie to miało na celu wprowadzenie granic ufności dla opracowywanego klasyfikatora oraz przygotowanie większego zestawu danych, na których algorytm mógł być budowany i testowany. Wadą takiego podejścia może być ryzyko nadmiernego dopasowania modelu (overfitting), jednak zostało ono zminimalizowane przez zastosowanie zbioru walidacyjnego.

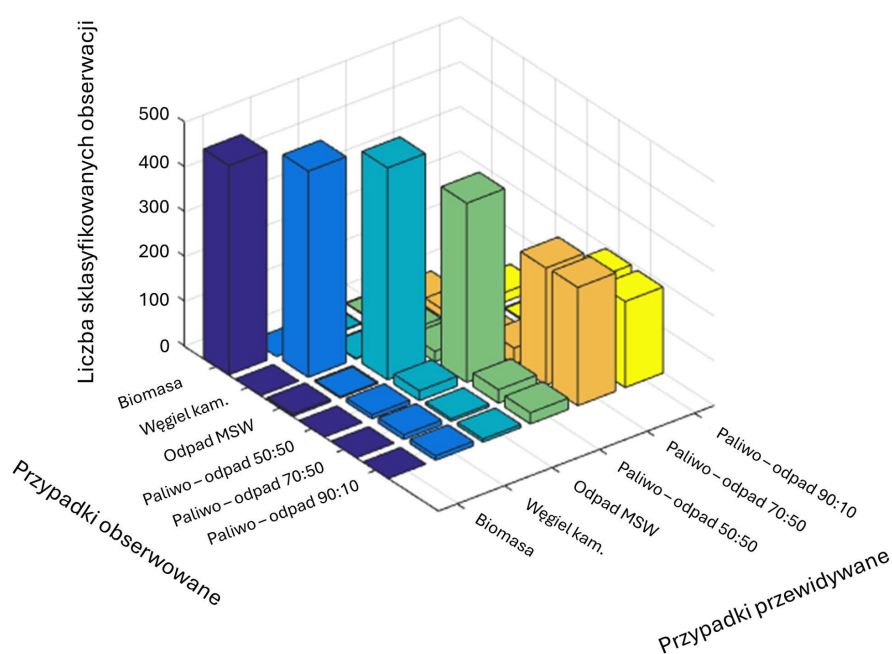


Rys. 2.7. Przykład rozkładu wybranych zmiennych przed i po procesie bootstrappingu dla próbek (a-b) węgla kamiennych oraz (c-d) próbek biomasy, zakres stężeń podany w [%] (opracowanie własne)

Fig. 2.7. Example of the distribution of selected variables before and after the bootstrapping process for (a-b) hard coal samples and (c-d) biomass samples; concentration range given in [%] (original work by the author)

Ostatnim krokiem, po wstępnym przygotowaniu danych, było przeprowadzenie modelowania i budowa klasyfikatora. W tym przypadku wykorzystano modyfikację metody drzew klasyfikacyjno-regresyjnych (CART), opierającą się na regułach logiki klasycznej, a dokładniej algorytm lasu losowego. Metoda ta została wybrana ze względu

na jej zdolność do obsługi nieliniowości w danych, efektywne przetwarzanie dużych zbiorów danych oraz zarządzanie wielowymiarową przestrzenią cech. Ponadto modele oparte na lasach losowych są łatwe do wdrożenia w praktycznych zastosowaniach. Zebraną i przygotowaną macierz danych wejściowych podzielono losowo w stosunku 0,5:0,5, jednocześnie zachowując liczebność każdej z badanych klas. W ten sposób uzyskano zbiór uczący i zbiór testowy. Zbiór uczący posłużył do budowy 10 zestawów modeli klasyfikacyjnych, z których każdy składał się z 200 odrębnie działających drzew decyzyjnych (zbiorów reguł logicznych). Dodatkowo w prezentowanych badaniach współautorskich [145] postanowiono odpowiedzieć na pytanie, dla jakiej minimalnej ilości odpadów współspalanych z paliwami stałymi w urządzeniach grzewczych opracowywany klasyfikator będzie działał z zadowalającą dokładnością? W tym celu wykorzystano addytywność tlenków wchodzących w skład chemiczny popiołów i przygotowano nowy zbiór danych symulujących wartości składu chemicznego odpadów paleniskowych uzyskanych podczas spalania mieszanek paliwa stałego i odpadów w stosunkach masowych 50:50, 70:30 i 90:10. Do testów z wykorzystaniem tego zestawu danych użyto wszystkich dziesięciu zbudowanych zestawów klasyfikatorów. Następnie obliczono dokładność klasyfikacji dla każdej z nowo utworzonych klas (rys. 2.8).



Rys. 2.8. Efektywność klasyfikacji odpadów paleniskowych ze spalania mieszanek paliw stałych i odpadów (opracowanie własne)

Fig. 2.8. Classification efficiency of combustion waste from combustion of solid fuel and waste mixtures (original work by the author)



Na tej podstawie określono, że minimalna ilość odpadów bytowo-komunalnych (MSW) współspalanych z paliwami stałymi, takimi jak biomasa lub węgiel (oraz ich mieszanek), którą opracowane algorytmy są w stanie (z maksymalnym prawdopodobieństwem) poprawnie zakwalifikować jako pochodzącą ze współspalania paliwa i odpadów, wynosi 10% masowo w stosunku do paliwa. Powyżej tej wartości klasyfikatory nadal mają możliwość poprawnego zakwalifikowania badanego materiału, jednak z mniejszym prawdopodobieństwem. W kolejnym etapie każdy z 10 zestawów klasyfikatorów został poddany walidacji z zastosowaniem zbioru testowego, w wyniku czego uzyskano macierz błędów, określającą dokładność klasyfikacji testowanych algorytmów. Dodatkowo przeprowadzono 10-krotną walidację, która potwierdziła dokładność badanych klasyfikatorów. Na tej podstawie wybrano jeden algorytm klasyfikacyjny, charakteryzujący się maksymalną poprawnością klasyfikacyjną (procentowa ilość odpadów paleniskowych, które zostały poprawnie zakwalifikowane). Został on następnie poddany sprawdzeniu na zbiorze walidacyjnym, którego wyniki zaprezentowano w tabeli 2.1.

Tabela 2.1

Wynik klasyfikacji oraz cząstkowe prawdopodobieństwa  $P$ , obliczone z wykorzystaniem opracowanego algorytmu klasyfikacyjnego [5]

Skrócony opis	P(Biomasa)	P(Węgiel)	P(Odpad)	Wynik klasyfikacji
WK/PS	0	0	1	1
WK/TETRPAK	0	0,66	0,35	1
WK/FOLIA	0	0	1	1
WK/TETRPAK	0,02	0,37	0,62	1
WK/PET	0	0,5	0,5	1
WK/PET	0	0,39	0,61	1
KOK/D_LAK	0	0,09	0,91	1
WK/SBR	0,76	0,02	0,23	***
D/P_KOL	0,99	0	0,01	0
WK/P_KOL	0,05	0,64	0,31	***
SŁO/PS	0,01	0	1	1
SŁO/TETRPAK	0,49	0,03	0,49	1
D/PET	0,06	0,02	0,93	1
WK/SBR	0,16	0,24	0,61	1
D/FOLIA	0,08	0,03	0,9	1
SŁO/P_MEB	0,02	0	0,98	1
WK/D_LAK	0	0,07	0,93	1
WK	0,05	0,65	0,31	***
WK/PET	0,01	0,25	0,75	1
WK/TKAN	0	0,08	0,93	1
WK/TEKN	0	0,08	0,93	1
WK/TETRPAK	0,04	0,61	0,36	1
WK/PAMP	0,04	0,57	0,39	1

WK/P_MEB	0	0,13	0,87	1
KOK/P_KOL	0	0,2	0,81	1
KOK/OLEJ	0,01	0,15	0,85	1
WK/OLEJ	0,03	0,4	0,58	1
KOK/TETRPAK	0,01	0,17	0,83	1
D/TETRPAK	0,12	0,39	0,5	1
KOK/TETRPAK	0	0	1	1
KOK/SBR	0	0,09	0,92	1

Gdzie:

- paliwo:
  - WK – węgiel kamienny,
  - D – drewno,
  - SŁO – słoma,
  - KOK – koks,
- odpad:
  - PS – polistyren,
  - TETRPAK – wielowarstwowe opakowania,
  - FOLIA – folia z polietylenu o niskiej gęstości LDPE,
  - PET – opakowania z politereftalanu etylenu,
  - D\_LAK – odpadowe drewno lakierowane,
  - SBR – granulaty z opon zawierający kauczuk styrenowo-butadienowy,
  - TKAN – tkaniny,
  - PAMP – pieluchy jednorazowego użytku,
  - P\_MEB – odpad meblarski,
  - OLEJ – przetworzony olej samochodowy.

Przygotowany algorytm pozwalał na zakwalifikowanie badanej próbki do jednej z trzech klas oznaczonych jako:

- 0 – niskie prawdopodobieństwo klasyfikacji próbki jako odpad – można wykluczyć spalanie odpadów w palenisku indywidualnym,
- \*\*\* – średnie prawdopodobieństwo klasyfikacji próbki jako odpad – nie można zidentyfikować procesu spalania odpadów w palenisku indywidualnym,
- 1 – wysokie prawdopodobieństwo klasyfikacji próbki jako odpad – zidentyfikowano spalanie odpadów w palenisku indywidualnym.

W wyniku przeprowadzonych badań współautorskich wykazano, że opracowany algorytm charakteryzuje się dokładnością na poziomie 97%, przy założeniu minimalnego dodatku odpadów współspalanych z paliwem stałym na poziomie 10% masy. Tak wysoki wynik pozwolił na wdrożenie opracowanej metody nie tylko w jednym laboratorium, ale została częścią „Metodyki wykrywania nielegalnego spalania i współ-

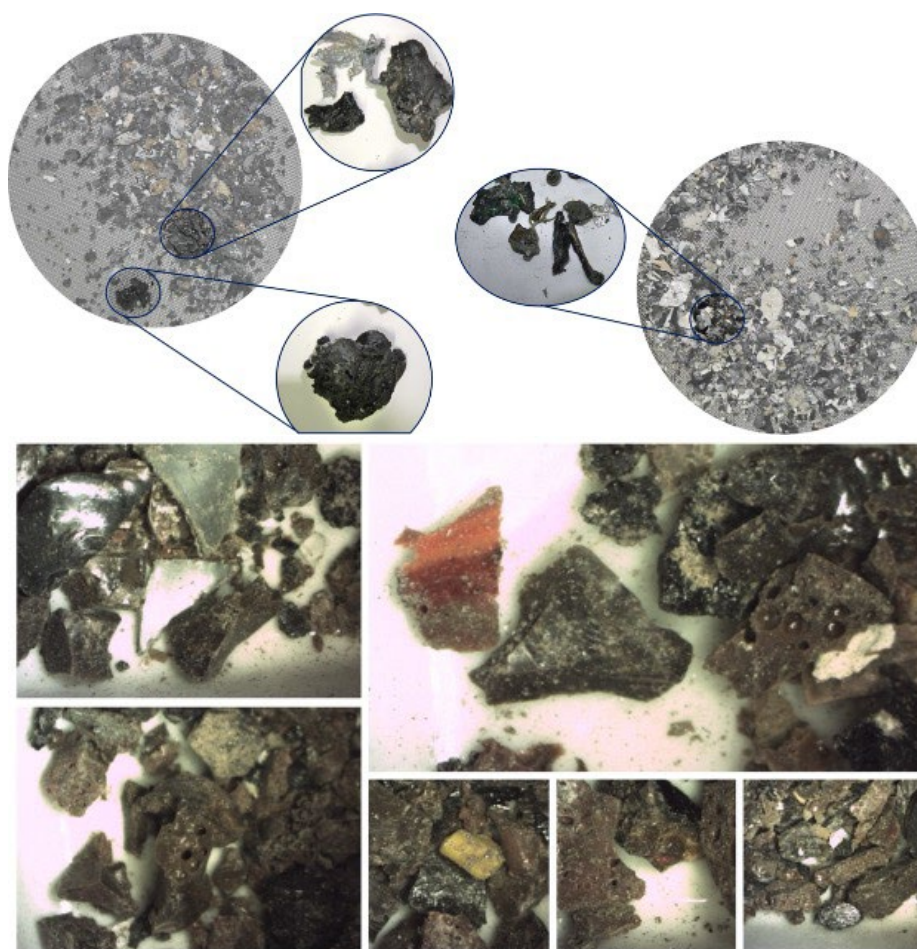
spalania odpadów w indywidualnych urządzeniach grzewczych” i przyjęta przez Zarząd Województwa Śląskiego uchwałą nr 2541/228/V/2017 z dnia 28 listopada 2017 r. Stanowi ona narzędzie umożliwiające jego zastosowanie przez jednostki samorządu terytorialnego. Metodyka ta została również skutecznie wykorzystana we wdrażaniu programu ochrony powietrza dla województwa małopolskiego – Małopolska w zdrowej atmosferze prowadzonego w ramach LIFE14 IPE/PL/021 LIFE IP MALOPOLSKA.

### **2.3.2. Wykrywanie spalania odpadów w indywidualnych urządzeniach grzewczych z wykorzystaniem Py-GC-FID/MS**

Przedstawione podejście nie jest jedynym możliwym do zaproponowania. Próbkę popiołu można również badać, wykorzystując do tego celu metodę pirolizy połączonej z chromatografią gazową z detekcją płomieniowo-jonizacyjną i spektrometrią mas (Py-GC-FID/MS), która jest techniką analityczną oferującą wiele możliwości. Jedną z jej niewątpliwych zalet jest zdolność do analizy próbek stałych [146] po ich wstępnym przygotowaniu przez rozdrobnienie i homogenizację, bez konieczności przeprowadzania dodatkowych operacji, takich jak spopielenie, mineralizacja czy stopienie. Ponadto, jak pokazano w przeprowadzonych badaniach współautorskich [4], metoda ta nadaje się również do analizy próbek odpadów paleniskowych.

Metoda ta wykorzystuje pirolizę, polegającą na podgrzaniu badanej próbki w warunkach beztlenowych do temperatury 600-900°C, w wyniku czego poszczególne związki organiczne, obecne w badanej matrycy, są transportowane do kolumny chromatograficznej, w celu ich rozdzielania. Oddzielone związki chemiczne są następnie analizowane przy użyciu detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID) i spektrometru masowego (MS). Warto podkreślić, że spalanie tworzyw sztucznych w indywidualnych urządzeniach grzewczych w większości przypadków nie przebiega całkowicie, co skutkuje tym, że niewielkie ilości niespalonych, a jedynie stopionych cząstek tworzyw sztucznych mogą trafić wraz z popiołem do popielnika. Sam popiół ze spalania paliw stałych dodatkowo tworzy warstwę ochronną, zabezpieczającą takie cząstki przed dalszym spalaniem w popielniku. Taka sytuacja została zilustrowana na rysunku 2.9. Procedura analityczna jest nieskomplikowana, szybka i obejmuje trzy główne etapy: przygotowanie próbki popiołu przez jego utarcie, najlepiej w młynku agatowym, przeprowadzenie pirolizy analitycznej oraz interpretację wyników. Po odpowiednim przygotowaniu i zhomogenizowaniu próbki popiołu przez mielenie i przesiewanie (do frakcji 0,02 mm), około 5 mg próbki analitycznej umieszcza się w rurce kwarcowej, która następnie trafia do modułu pirolitycznego aparatu Py-GC-FID/MS. Ważne jest, aby pirolizę analityczną przeprowadzać w temperaturze

nie mniejszej niż 700°C, przy szybkości nagrzewania wynoszącej do 5°C/s. W miarę możliwości warto zastosować tzw. criotrap, czyli pułapkę kriogeniczną, która pozwala na kondensację wydzielających się podczas pirolizy związków lotnych w temperaturze -150°C, co umożliwia zagęszczenie próbki przed jej rozdzieleniem chromatograficznym. Po fazach pirolizy i kondensacji criotrap jest podgrzewany do temperatury 250-300°C, aby przeprowadzić desorpcję i ilościowe przeniesienie wydzielonych składników na kolumnę chromatograficzną. Tam następuje rozdział mieszaniny na pojedyncze składniki, które następnie są analizowane przy użyciu detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID) lub/i masowego (MS). Ostatnim krokiem jest interpretacja uzyskanych danych.

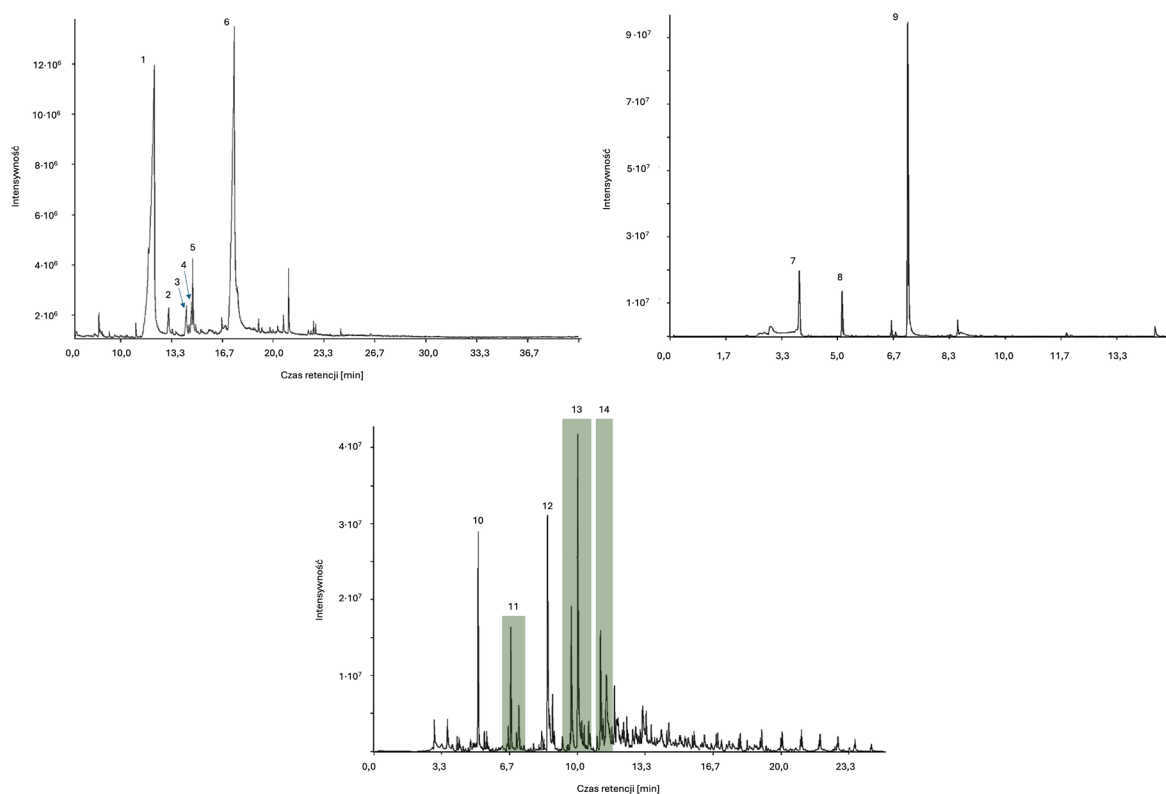


Rys. 2.9. Pozostałości niespalonych tworzyw sztucznych wykryte w popiołach z domowych urządzeń grzewczych (opracowanie własne)

Fig. 2.9. Unburned plastic residues detected in ash from domestic heating appliances (original work by the author)

Przeprowadzone badania oparto na analizie próbek odpadów paleniskowych, które przygotowano przez spalenie odpadowego polistyrenu (PS), polietylenu niskiej gęstości (LDPE) oraz politereftalanu etylenu (PET) z węglem w kotle małej mocy,

nieprzekraczającej 25 kW. Wszystkie próbki uzyskano podczas współspalania, przy stosunku masowym 90% paliwa stałego i 10% odpadów. Tak przygotowane próbki wzorcowe zostały poddane analizie, zgodnie z wcześniej opisaną procedurą. Przeprowadzona analiza chromatograficzna wykazała obecność resztkowych produktów rozkładu termicznego niespalonego odpadu polimerowego w popiele, co przedstawiono na rysunku 2.10.



Rys. 2.10. Chromatogramy wskazujące obecność resztkowych produktów rozkładu termicznego tworzyw sztucznych w próbkach popiołów pobranych z indywidualnych urządzeń grzewczych (opracowanie własne na podstawie [4])

Fig. 2.10. Chromatograms indicating the presence of residual thermal decomposition products of plastics in ash samples taken from individual heating appliances (original work by the author based on [4])

Piroliza analityczna sprzężona z rozdzielaniem chromatograficznym i detekcją FID/MS, w przeciwieństwie do wcześniej omawianej metody wykorzystującej technikę ICP-OES, dostarczyła nie tylko informacji na temat spalania odpadów z tworzyw sztucznych, ale również danych dotyczących rodzaju spalonego materiału. Analiza wykazała wyraźną obecność kwasu benzooesowego, kwasu metylobenzooesowego, kwasu etylobenzooesowego, kwasu winylobenzooesowego oraz ftalanu monowinyłu, co świadczyło o obecności niespalonych pozostałości PET w próbce odpadu paleniskowego, przygotowanego z 10% dodatkiem PET w strumieniu spalanego węgla kamiennego. W przypadku próbki uzyskanej podczas współspalania PS, analiza wykazała obecność

benzenu, toluenu oraz styrenu. Natomiast w próbce otrzymanej w wyniku jednoczesnego spalania węgla i mieszaniny odpadów z gospodarstw domowych, składającej się głównie z polietylenu o niskiej gęstości (LDPE), najbardziej widoczne były związki z grupy n-alkanów i alkenów, co potwierdza obecność niespalonych pozostałości poliolefin [17]. Pozostałe sygnały, przypisane pochodnym benzenu i fenolu, wynikają z termicznego rozkładu m.in. żywic fenolowych. Pełny spis oznaczonych związków wraz z ich czasami retencji został zamieszczony w tabeli 2.2 i może być skutecznie wykorzystywany w przeciwdziałaniu niskiej emisji.

Tabela 2.2

Markery obecności odpadów z tworzyw sztucznych w wybranych próbkach odpadów paleniskowych otrzymanych ze współspalania odpadu oraz węgla kamiennego w kotle małej mocy [4]

Odpad	Nr sygnału	Czas retencji [min]	Związek
PET	1	12,2	Kwas benzoesowy
	2	13,14	Kwas metylo-benzoesowy
	3	14,32	Kwas etylo-benzoesowy
	4	14,68	Kwas winylo-benzoesowy
	5	14,71	Benzoesan chloroetylu
	6	17,46	Ftalan monowinyłu
PS	7	3,86	Benzen
	8	5,14	Toluen
	9	7,1	Styren
	10	5,13	Toluen
LDPE	11	6,3-7,6	Etylobenzen i dimetylobenzen
	12	8,54	Fenol
	13	9,3-10,5	Metylofenole
	14	10,8-11,6	Dimetylofenole

Przeciwdziałanie to jest możliwe głównie przez kontrolę przestrzegania obowiązujących rozporządzeń oraz aktów prawnych, przeprowadzając analizę odpadów paleniskowych pobranych podczas kontroli indywidualnych urządzeń grzewczych. Jednakże są to tylko niektóre z wybranych możliwości, ponieważ prace nad wykorzystaniem metod chemometrycznych oraz data science, np. do analizy jakości powietrza lub analizy danych z czujników zamontowanych na dronach, wciąż trwają. Połączenie zarówno metod analitycznych, jak i analizy danych stanowi bardzo obiecujący kierunek rozwoju dotychczasowych i tworzeniu nowych metod kontroli, których jednym z celów jest dążenie do czystszej środowiska, w którym wszyscy żyjemy.

## 2.4. Analiza czystości peletów z biomasy na obecność materiałów odpadowych

Wyczerpywanie się złóż paliw kopalnych (ropy naftowej, gazu ziemnego i węgla), zwiększona emisja dwutlenku węgla oraz problemy związane z pozyskiwaniem energii przyczyniły się do wzrostu globalnego zainteresowania alternatywnymi, odnawialnymi oraz zrównoważonymi technologiami wytwarzania energii. Problemy te kładą nacisk na rozwój wydajniejszy technologii wytwarzania energii, opartych na źródłach odnawialnych, takich jak biomasa, wiatr, pływy morskie, energia geotermalna i słoneczna. Biomasa jest jednym z odnawialnych nośników energii, którą można wykorzystać do produkcji biopaliw lub ich substytutów, uzyskując produkty ciekłe (bioolej), stałe (biomasa toryfikowana i karbonizat) oraz gazowe. Ze względu na swoje możliwości adaptacyjne, biomasa jest możliwą odpowiedzią na zmniejszenie zależności od paliw kopalnych i obniżenie emisji gazów cieplarnianych [147]. Przewiduje się, że do 2050 r. biomasa zaspokoi od 15 do 50% światowego zapotrzebowania na energię pierwotną. Co więcej, biomasa jako jedno z największych na świecie odnawialnych źródeł energii może być pozyskiwana z różnych źródeł i wykorzystywana do zastępowania tradycyjnych paliw kopalnych, ze względu na jej dostępność, korzyści ekonomiczne i środowiskowe. Obecnie biomasa jest uważana za czwarte, co do wielkości źródło energii po węglu, ropie naftowej i gazie ziemnym, odpowiadając za około 14% światowego zapotrzebowania na energię [148, 149]. W rezultacie oczekuje się, że globalny popyt na biomasę w nadchodzących dziesięcioleciach będzie nadal rósł, co widać w skali europejskiej, gdzie obserwuje się stały wzrost zainteresowania biomasowymi źródłami energii i ciepła oraz działania polegające na wymianie indywidualnych systemów grzewczych w domach na kotły zasilane paliwami z biomasy. Ponadto odnotowano ponad 15% wzrost produkcji pelletu drzewnego w latach 2018-2022, w takich krajach jak Niemcy, Szwecja, Litwa, Czechy, Francja i Polska [7-12].

Biomasa i paliwa pochodzące z różnych technologii konwersji biomasy są użytecznymi, alternatywnymi surowcami do wytwarzania energii i ciepła, a także do syntezy cennych związków chemicznych. Biomasa jest stosowana w elektrowniach, jednak jej wykorzystanie do produkcji energii elektrycznej i ciepła ma swoje ograniczenia technologiczne. W porównaniu z węglem kamiennym, biomasa stwarza problemy podczas przygotowania jej do procesu spalania w istniejących układach spalania. Surowa biomasa charakteryzuje się szerokim zakresem wilgotności i musi zostać poddana wstępnemu suszeniu, w celu uzyskania jednolitej zawartości wilgoci,

szczególnie przed jej rozdrobnieniem. Wilgotność biomasy nie jest jedynym utrudnieniem w jej wykorzystywaniu w istniejących systemach produkcji energii, wyzwaniem jest również jej rozdrabnianie. Rozwiązaniem jest proces termicznej konwersji – toryfikacja, który umożliwia wstępne termiczne przetworzenie biomasy, przez co staje się ona znacznie bardziej krucha i podatna na mielenie, a ponadto charakteryzuje się znacznie niższą zawartością części lotnych. Termiczne przetworzenie biomasy przez toryfikację lub pirolizę pozwala uzyskiwać tzw. biopaliwa stałego drugiej generacji (biowęgiel).

Niezależnie od tego, czy do generowania energii wykorzystywana jest czysta biomasa, np. w postaci peletu (zarówno w instalacjach małej, jak i dużej mocy) czy też biopaliwa drugiej generacji, paliwo musi spełniać odpowiednie kryteria. Jednym z nich jest określenie, czy zostało wyprodukowane wyłącznie z czystej biomasy i nie zawiera niedozwolonych substancji (np. ropopochodnych) oraz dodatków w ilościach przekraczających te obecne naturalnie. Badania mające na celu kontrolę biopaliw stałych pod kątem obecności materiałów niedozwolonych można przeprowadzić z wykorzystaniem odpowiednich narzędzi analizy danych, sprzężonych z metodami analitycznymi, takimi jak analiza termogravimetryczna (TGA) lub analiza z wykorzystaniem pirolizy analitycznej (Py-GC-MS). Jak wspomniano wcześniej, biomasa jest jednym z najważniejszych odnawialnych paliw stałych, a jej energetyczne wykorzystanie uważane jest obecnie za rozwiązanie zrównoważone i przyjazne dla środowiska [150]. W porównaniu z tradycyjnymi paliwami, takimi jak węgiel, gaz ziemny i ropa naftowa, paliwo z biomasy uważane jest za neutralne pod względem emisji CO<sub>2</sub> [151-153]. Od lat Unia Europejska kładzie nacisk na zwiększone wykorzystanie OZE, których udział ma wzrosnąć z 13% w 2012 r. do 32% do 2035 r. [154]. Wykorzystanie biomasy i odnawialnych paliw stałych, zwłaszcza w systemach spalania przystosowanych do tego celu, ma znacznie mniejszy negatywny wpływ na środowisko niż węgiel. Niestety, od kilku lat, prawdopodobnie ze względu na stale rosnącą ilość wytwarzanych odpadów z tworzyw sztucznych i przemysłu meblarskiego, obserwuje się coraz częstsze przypadki zanieczyszczenia peletów z biomasy wspomnianymi odpadami. Stwarza to nie tylko problem środowiskowy, ale także negatywnie wpływa na systemy spalania biomasy. Systemy te są dedykowane wykorzystaniu czystej biomasy i nie są projektowane z myślą o redukcji szkodliwych związków organicznych emitowanych podczas termicznej obróbki zanieczyszczonego paliwa, co powoduje również zwiększone zużycie, a nawet uszkodzenia elementów takich systemów. Ponadto przepisy prawne różnych krajów (w tym krajów UE, USA, Kanady i Wielkiej Brytanii) [155] wyraźnie wskazują, że wszelkie metody



unieszkodliwiania odpadów w instalacjach do tego nieprzystosowanych są surowo zabronione [4, 156], a takim działaniem można określić spalanie zanieczyszczonego paliwa w kotłach małej mocy (indywidualnych urządzeniach grzewczych).

Istniejące systemy certyfikacji oraz wymogi normatywne i badania jakości biopaliw stałych, w tym peletów i brykietów, mogą być stosowane dobrowolnie. Kładą one głównie nacisk na właściwości fizykochemiczne paliwa z biomasy, nie uwzględniając obecności odpadów z tworzyw sztucznych [157, 158]. Biorąc pod uwagę zagrożenia dla zdrowia związane z emisją toksycznych chemikaliów do atmosfery podczas spalania odpadów w niekontrolowanych warunkach, należy zadać następujące pytanie: w jaki sposób można kontrolować czystość biopaliw stałych dostępnych na rynku, które nie są objęte odpowiednim systemem normatywnym? Jedną z metod, która perspektywicznie pozwala na określenie czystości biopaliw stałych, a tym samym na wykrycie ewentualnej obecności odpadów, w tym odpadów tworzyw sztucznych i odpadów meblowych, jest wspomniana wcześniej piroliza analityczna (Py-GC-MS). W literaturze można znaleźć wiele informacji potwierdzających, że technika Py-GC-MS może być wykorzystywana do identyfikacji materiałów polimerowych, a tym samym tworzyw sztucznych [159-162]. Odpady z tworzyw sztucznych są powszechnym zanieczyszczeniem środowiska i budzą coraz większe obawy, dlatego tak istotne jest ich minimalizowanie [163-166].

Aby możliwe było określenie, jakie odpady – między innymi w postaci tworzyw sztucznych lub odpadów meblarskich – są obecne w badanych próbkach biopaliw stałych za pomocą metody Py-GC-MS, konieczne jest zidentyfikowanie charakterystycznych związków organicznych, które wydzielają się podczas pirolizy tych odpadów. W tym celu przeprowadzono badania pirolizy analitycznej różnych tworzyw sztucznych, takich jak PP, PE, LDPE, ABS, PET (zarówno przezroczysty, jak i kolorowy), PMMA, PA6, PS, PVC, PC i POM, i wyselekcjonowano te związki organiczne, które można uznać za markery dla poszczególnych polimerów. Wyniki te zestawiono w tabeli 2.3. Związki te są dość charakterystyczne i różne od tych powstających w wyniku pirolizy biomasy, tj.: kwasu octowego, furfuralu, p-krezolu, 2-metoksy-p-krezolu, p-tertbutylofenolu, eugenolu i acetylo Eugenolu, co potwierdzają również doniesienia literaturowe [163, 167, 168].

Tabela 2.3

Markery polimerów zidentyfikowane za pomocą Py-GC-MS (opracowanie własne)

Polimer	Marker	Referencja
PP polipropylen	2-metylo-1-penten; 2,4-dimetylo-1-hepten; p-tert-butylfenol	[28, 38]
PE polietylen LDPE polietylen niskiej gęstości	1-okten; 1,7-oktadien; 1-oktan; 1-nonen; 1,8-nonadien; 1-nonan; 1-deken; 1,9-dekadien, 1-dekan; 1-undeken; 1,10-undekadien; 1-undekan; 1-dodeken; 1,11-dodekadien; 1-dodekan; 1-trideken; 1,12-tridekadien; 1-tridekan; 1-tetradeken; 1,13-tetradekadien; 1-terdadekan; 1-pentadeken; 1,14-pentadekadien; 1-pentadekan; 1-heksadeken; 1,15-heksadekadien; 1-heksadekan; 1-heptadeken; 1,16-heptadekadien; 1-heptadekan; 1-oktadeken; 1,17-oktadekadien; 1-oktadekan	[28, 29, 38]
ABS akrylonitryl- butadien-styren	2-propenenitryl; styren; benzenobutanenitryl	[30, 35, 38, 40]
PET politereftalan etylenu	benzen; acetofenon; kwas benzoesowy; bifenyl; kwas ftalowy; benzoesan benzylu; styren	[28, 38]
PMMA polimetakrylan metylu	akrylan metylu; metakrylan metylu; styren	[38]
PA6 poliamid	cyklopentanon; kaprolaktam	[28,38]
PS polistyren	styren; toluen; $\alpha$ -metylostyren; bibenzyl; dimer styrenu	[28, 38]
PVC polichlorek winylu	chlorobenzen; toluen; naftalen; ksylen; styren	[28, 29, 35, 38]
PC poliwęglan	4-etylofenol; 4-winylofenol; 4-(1-metyloetylo)-fenol; p-tert-butylfenol; węglan difenylu; bisfenol A	[35, 38]
POM polioksymetylen	toluen; dimetoksymetan; 3,5-dimetylocykloheksanon; styren; $\alpha$ -metylostyren; 4-etylo-1,3-dioksolan; metoksy-1,3,5-trioksan; hydroksy-metoksy-1,3,5-trioksan; dimetoksy-1,3,5-trioksan; [metoksy]3-1,3,5-trioksan; glikol trietylenowy; [metoksy]4-1,3,5-trioksan; [metoksy]4,hydroksy-1,3,5-trioksan; 2-fenylacetofenon; 2-metylobifenyl	[35]

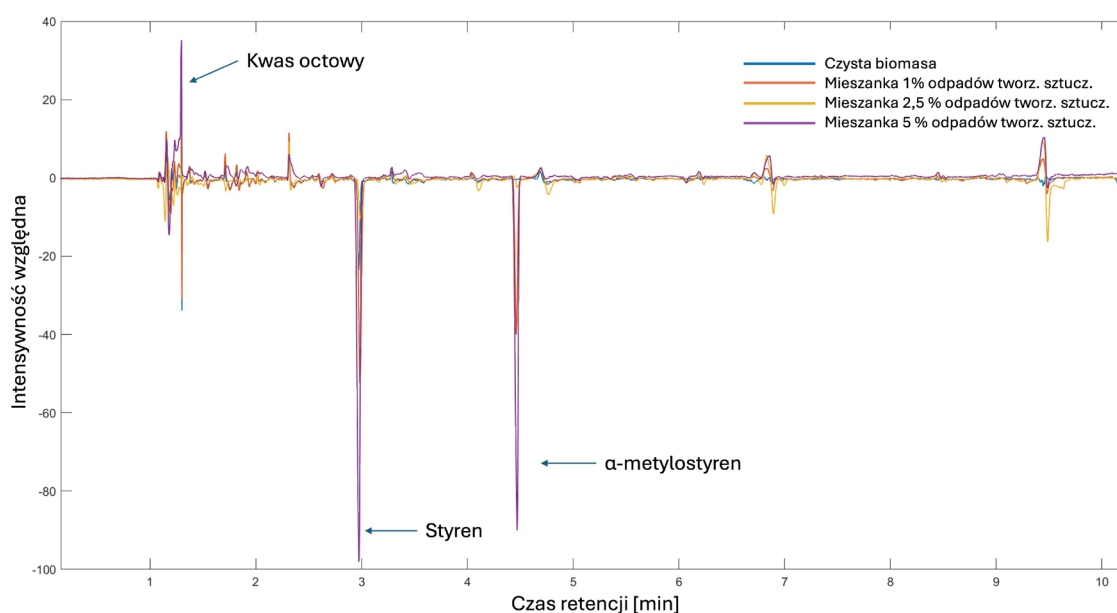
Czy na podstawie powyższych informacji możliwe jest określenie, czy badana próbka nieznanego biopaliwa stałego jest zanieczyszczona tworzywami sztucznymi? Czy możliwe jest wskazanie rodzaju tworzywa sztucznego stanowiącego zanieczyszczenie i opracowanie modelu klasyfikacyjnego? Tak, jak najbardziej. Należy jednak pamiętać o jednym kluczowym zjawisku występującym podczas pirolizy różnych materiałów – o interakcjach zachodzących pomiędzy związkami chemicznymi uwalnianymi w warunkach pirolizy, co zostało pokazane w badaniach współautorskich [169-171]. Aby przedstawić te interakcje, możliwości wykrycia zanieczyszczeń tworzywami sztucznymi w stałych paliwach biomasowych oraz proces budowy klasyfikatora pozwalającego na szybką analizę takich paliw, przeprowadzono następujące badania:

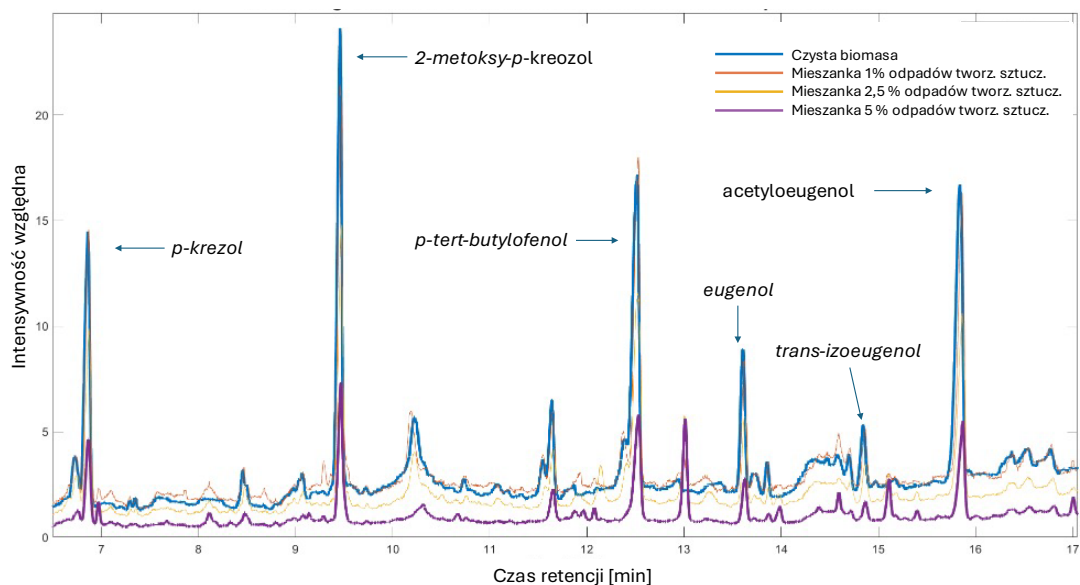
- analizę pirolityczną czystych próbek biomasy różnego pochodzenia,
- analizę pirolityczną czystych tworzyw sztucznych różnego rodzaju,
- analizę pirolityczną mieszanek biomasy z badanymi polimerami w różnych, rosnących stosunkach masowych polimerów,
- analizę pirolityczną paliw stałych mających certyfikację EN plus,
- analizę pirolityczną paliw stałych niemających certyfikacji.

W celu identyfikacji głównych markerów, mogących świadczyć o polimerowym pochodzeniu analizowanych sygnałów chromatograficznych, wybrano segregowane odpady polimerowe oraz czyste polimery wykorzystywane podczas formowania wtryskowego. Materiały te miały jak najlepiej odzwierciedlać rzeczywistą matrycę odpadów tworzyw sztucznych obecnych w obiegu, które mogłyby być źródłem zanieczyszczenia stałych paliw biomasowych. Do badań wybrano polipropylen, polietylen, polietylen niskiej gęstości, kopolimer akrylonitryl-butadien-styren, poli(tereftalan etylenu) – zarówno przezroczysty, jak i kolorowy – polimetakrylan metylu, poliamid, polistyren, poliwęglan oraz polioksymetylen. Materiały te posłużyły do przygotowania próbki referencyjnej (PW), składającej się z równych udziałów masowych wszystkich powyższych polimerów. Tak przygotowaną próbkę referencyjną mieszano z próbką wzorcową biomasy liściastej, niezawierającą żadnych dodatków, tworząc zestaw próbek modelowych o znanym składzie, które zawierały od 0,1 do 10,0% wag. mieszaniny polimerów w biomasę. Czystymi próbkami biomasy wykorzystanymi do prezentowanych badań były drzewa i krzewy liściaste, tj. topola, olcha, brzoza, jarzębina, dąb, gałęzie porzeczeki czerwonej i czarnej, mirabelki, czeremchy oraz słoma kukurydziana. Biomasowe paliwa stałe w postaci pelletu z biomasy, mające certyfikat EN plus oraz niemające takiego certyfikatu, zostały pozyskane z rynku lokalnego.

Wszystkie próbki poddawane badaniom pirolizy analitycznej, w tym polimery i ich mieszaniny, próbki biomasy, próbki modelowe i próbki handlowe, zostały przygotowane zgodnie z normą ISO 14780:2017 przez zmielenie w młynku Retsch SM 100 do wielkości cząstek poniżej 1 mm. Badania pirolizy analitycznej przeprowadzono przy użyciu mikropyrolizera Frontier Lab, sprzężonego z chromatografem gazowym i spektrometrem masowym GCMS-QP2010 SE. Próbki badane (około 0,5 mg) umieszczano w otwartej kuwecie metalowej i w systemie mikropyrolizera. Temperaturę pirolizy (na podstawie wcześniejszych badań) ustawiono na 600°C. Zastosowano kolumnę kapilarną ZB-5 o wymiarach 30 m x 0,32 mm x 0,1  $\mu$ m, której faza stacjonarna składała się z 5% difenyli i 95% dimetylopolisiloksanu. Dane uzyskane w wyniku tej dane zostały następnie wyeksportowane do indywidualnych macierzy danych, które na kolejnych etapach były poddawane analizie z wykorzystaniem oprogramowania Python.

Przeprowadzone badania pozwoliły w pierwszej kolejności określić, jak zmienia się skład chemiczny frakcji lotnej otrzymanej w procesie pirolizy pod wpływem dodatku tworzyw sztucznych. Dodatek tworzyw sztucznych do biomasy powoduje reakcje wtórne pomiędzy rodnikami uwalnianymi w wyniku degradacji termicznej polimeru a grupami funkcyjnymi, głównie hydroksylowymi, obecnymi w strukturze biomasy. Powoduje to m.in. zmniejszenie ilości kwasu octowego uwalnianego podczas pirolizy biomasy (rys. 2.11), a zmiana ta jest proporcjonalna do ilości tworzywa sztucznego w mieszaninie. Podobny efekt obserwuje się dla pochodnych fenolowych powstających naturalnie pod wpływem pirolizy biomasy, takich jak p-krezol, 2-metoksy-p-krezol, p-tert-butylofenol, eugenol, trans-izoeugenol i acetyloegenol (rys. 2.11).

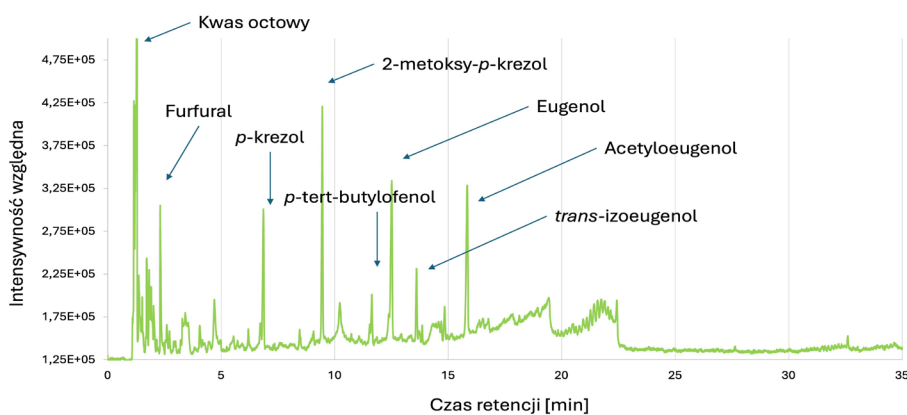




Rys. 2.11. Chromatogramy porównawcze sygnałów uzyskanych podczas pirolizy czystej biomasy i jej mieszanin z odpadami tworzyw sztucznych (600°C) (opracowanie własne)

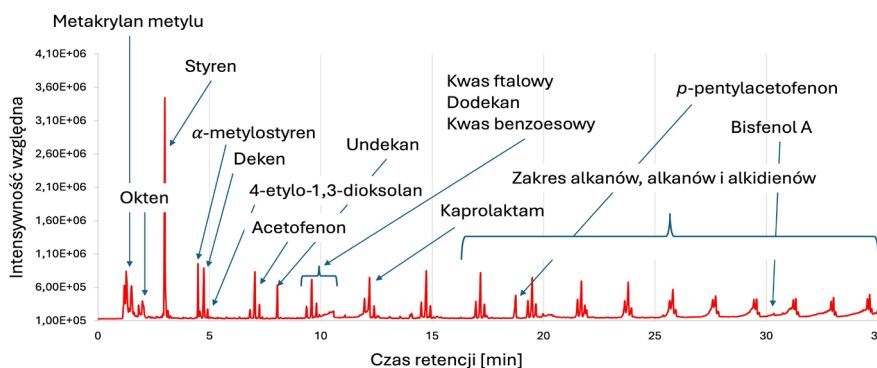
Fig. 2.11. Comparative chromatograms of signals obtained during pyrolysis of pure biomass and its mixtures with plastic waste (600°C) (original work by the author)

Jak już wspomniano powyżej, głównymi markerami zidentyfikowanymi dla biomasy były kwas octowy (1,30 min), furfural (2,32 min), *p*-krezol (6,87 min), 2-metoksy-*p*-krezol (9,46 min), *p*-tert-butylofenol (12,51 min), eugenol (13,60 min), *trans*-izoeugenol (14,78 min) i acetyloegenol (15,84 min) (rys. 2.12). W przypadku mieszanek polimerów był to m.in. metakrylan metylu (1,50 min), 1-okten (1,99 min), styren (3,00 min),  $\alpha$ -metylostyren (4,49 min), 1-deken (4,70 min), 4-etylo-1,3-dioksolan (4,74 min), acetofenol (4,75 min), acetofenon (6,20 min), 1-undeken (7,04 min), kwas ftalowy (8,04 min), 1-dodeken (9,59 min), kwas benzoesowy (10,40 min), kaprolaktam (12,93 min), *p*-pentylacetofenon (18,75 min) i bisfenol A (30,58 min) (rys. 2.13).



Rys. 2.12. Główne składniki produktów pirolizy czystej biomasy w temperaturze 600°C (opracowanie własne)

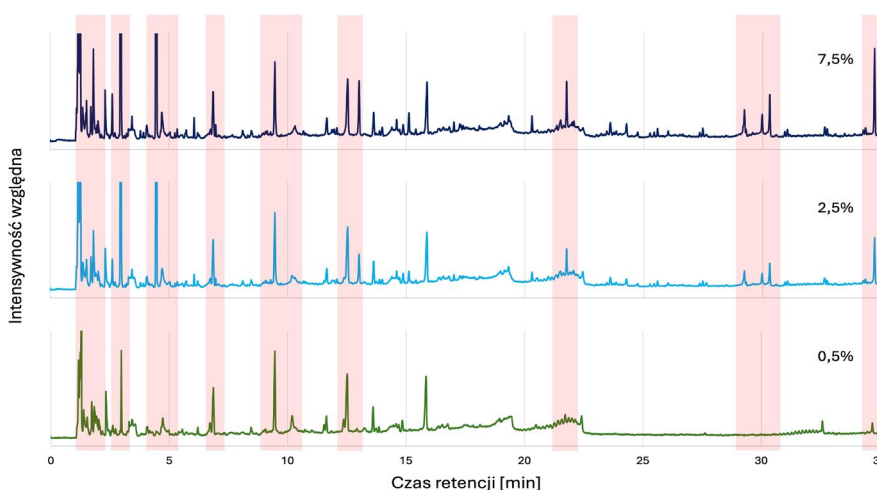
Fig. 2.12. Main components of pure biomass pyrolysis products at 600°C (original work by the author)



Rys. 2.13. Główne składniki produktów pirolizy badanej mieszaniny polimerów w temperaturze 600°C (opracowanie własne)

Fig. 2.13. Main components of the pyrolysis products of the polymer blend under test at 600°C (original work by the author)

Wymienione wyżej związki, takie jak benzen, toluen, styren, acetofenon, 1-metylnaftalen i 2-metylnaftalen, rzadko są wybierane jako jednoznaczne i charakterystyczne markery pochodzenia polimerowego, ponieważ mogą być wytwarzane zarówno z materiałów naturalnych, jak i sztucznych, oczywiście w odpowiednich warunkach. W przeprowadzonych badaniach wykorzystano biomasę wolną od takich związków, dlatego m.in. styren został wskazany jako główny marker pochodzenia polimerowego. Chociaż toluen został zidentyfikowany jako główny produkt pirolizy polimerów w wielu badaniach [172], nie był on dominującym czynnikiem w prezentowanym przypadku (rys. 2.14).



Rys. 2.14. Główne składniki produktów pirolizy badanej biomasy wraz z dodatkiem mieszanki polimerów w rosnących stężeniach 0,5, 2,5 i 7,5%; proces prowadzony w temperaturze 600°C (opracowanie własne)

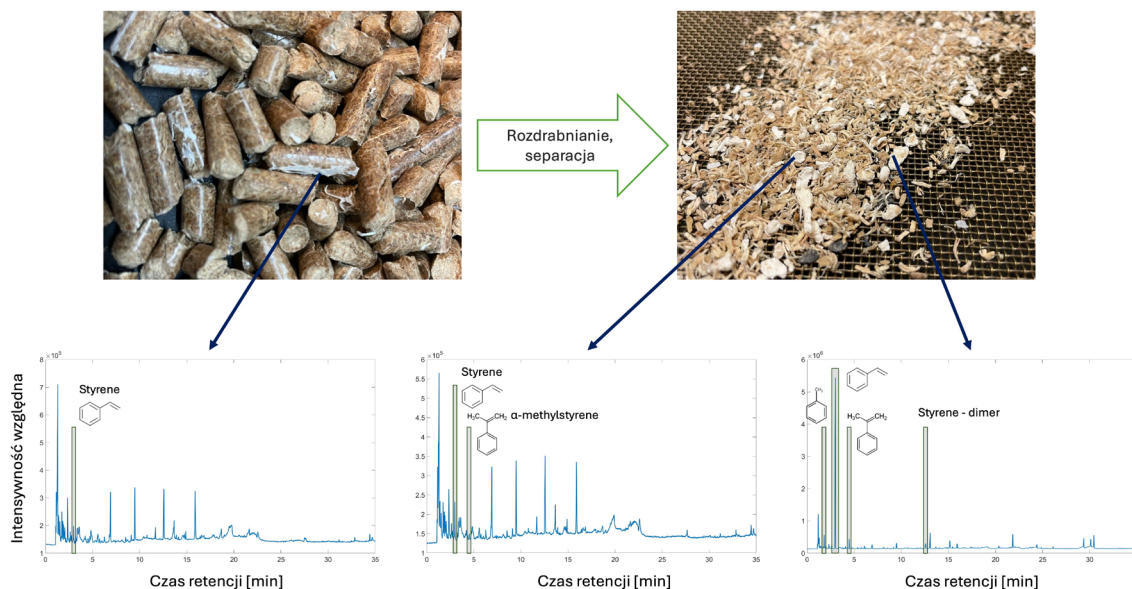
Fig. 2.14. Main components of the pyrolysis products of the tested biomass with the addition of a polymer blend at increasing concentrations of 0.5, 2.5 and 7.5%; process carried out at 600°C (original work by the author)

Oprócz styrenu, drugim pod względem stężenia związkami organicznymi wskazanym jako marker pochodzenia polimerowego jest  $\alpha$ -metylostyren. Ich obecność w próbce biomasy potwierdzono już na poziomie zaledwie 0,1%. Zwiększenie udziału mieszanki polimerowej w biomacie potwierdziło obecność innych markerów. Istotnymi związkami wskazującymi na zanieczyszczenie paliwa z biomasy odpadami tworzyw sztucznych były również homologi alkanów, alkadienów i alkenów, pochodzące m.in. z termicznego rozkładu PE, LDPE, ABS i PVC obecnych w próbkach modelowych. Związki takie jak dekan i undekan zaobserwowano przy dodatku mieszaniny polimerowej w ilości 0,1%, okten przy 0,5%, a pozostałe n-alkeny zaobserwowano przy 1,0%. W przypadku alkadienów, 1,12-tridekadien jako pierwszy został potwierdzony w próbce modelowej na poziomie 1,0%. W prowadzonych badaniach bardzo interesującym związkiem okazał się p-tert-butylofenol. Marker ten jest często identyfikowany jako produkt charakterystyczny dla biomasy, ale, jak pokazały przeprowadzone badania, jest również markerem dla PP i PC, obecnym w różnych proporcjach w badanych próbkach. Kolejnymi związkami stanowiącymi markery polimerowe (w przypadku PMMA) są metakrylan metylu, 4-etylo-1,3-dioksolan (POM), kwas ftalowy (PET), kaprolaktam (PA6) i bisfenol A (PC). Innymi markerami obecności polimerów mogą ponadto być styren,  $\alpha$ -metylostyren, acetofenon, kwas benzoowy i p-pentyloacetofenon.

Jak zaprezentowano powyżej, technika pirolizy analitycznej jest odpowiednią metodą pozwalającą na identyfikację związków będących markerami materiałów polimerowych, które mogą świadczyć o zanieczyszczeniu stałych paliw z biomasy odpadami tworzyw sztucznych. Nawet przy niskich wartościach dodatku tworzyw sztucznych do biomasy rzędu 0,1% możliwe jest wykrycie i oznaczenie takich markerów jak styren i  $\alpha$ -metylostyren, metakrylan metylu, 1-decen, 1-undecen i 2-metoksy-4-propylofenol. Przy dodatku tworzyw sztucznych do biomasy rzędu 1,0% możliwe jest ponadto oznaczenie takich markerów jak acetofenon, kwas ftalowy i kaprolaktam, które wskazują na obecność odpowiednio PP, PET i PA6. Jak zatem sprawdza się opracowana metodologia w przypadku próbek rzeczywistych? Czy można ją zastosować w rutynowej analizie biopaliw stałych? Aby odpowiedzieć na to pytanie, pozyskano i przebadano kilka próbek pelletu z biomasy dostępnych na lokalnym rynku, przeznaczonych jako paliwo do indywidualnych urządzeń grzewczych. Część próbek wybrano ze względu na widoczne wtrącenia, które poddawały pod wątpliwość czystość paliwa i mogły świadczyć o jego zanieczyszczeniu tworzywami sztucznymi.

Analizy przeprowadzone zgodnie z wcześniej opisaną metodologią potwierdziły obecność polistyrenu, na co wskazuje obecność toluenu, styrenu,  $\alpha$ -metylostyrenu oraz dimerów styrenu (rys. 2.15). Badanie to stanowiło tym samym swoisty test walidacyjny,

potwierdzający słusność prezentowanego podejścia analitycznego, oraz wykazało możliwość wykorzystania techniki Py-GC-MS do potwierdzenia obecności tworzyw sztucznych, a tym samym do kontroli biopaliw stałych.

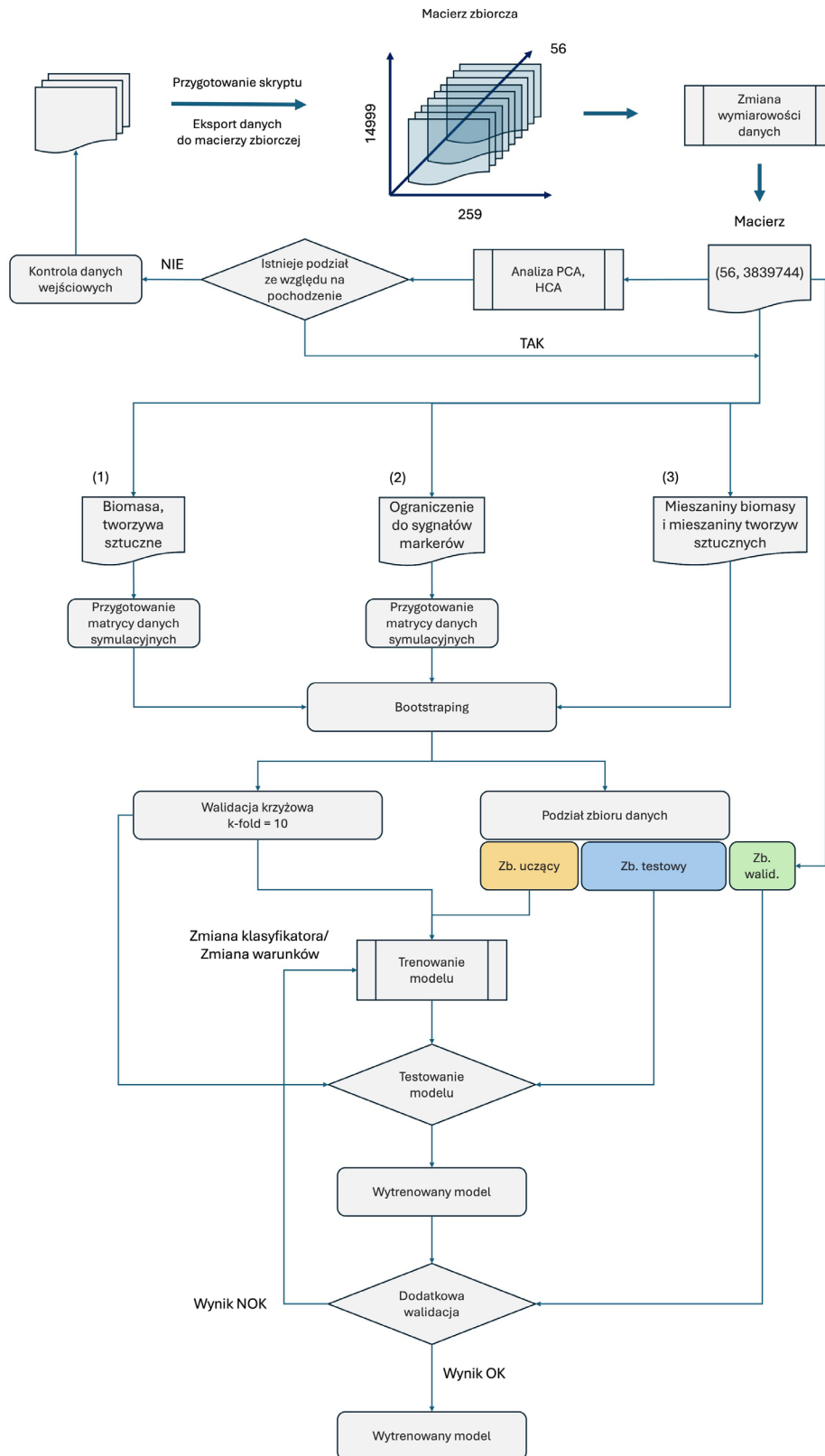


Rys. 2.15. Analiza pirolityczna próbki biopaliwa w postaci pelletu z biomasy, dostępnego na lokalnym rynku; chromatogramy wskazujące na obecność zanieczyszczeń polimerowych (opracowanie własne)

Fig. 2.15. Pyrolysis analysis of a sample of biomass pellet biofuel available on the local market; chromatograms indicating the presence of polymeric impurities (original work by the author)

Czy zatem możliwe jest przygotowanie metody klasyfikacji próbek biopaliw stałych analizowanych metodą pirolizy analitycznej, która pozwoliłaby na automatyczne określenie, czy badana próbka jest wolna od zanieczyszczeń pochodzenia sztucznego (niewystępujących naturalnie w biomasie) czy też jest zanieczyszczona odpadami? W tym celu wszystkie dane pochodzące z pirolizy analitycznej zostały poddane analizie metodami chemometrycznymi. Schemat postępowania w niniejszym przypadku przedstawiono na rysunku 2.16.





Rys. 2.16. Proces budowy i walidacji modelu klasyfikacyjnego do identyfikacji zanieczyszczeń polimerowych w biopaliwach stałych na podstawie danych z analizy Py-GC-MS (opracowanie własne)

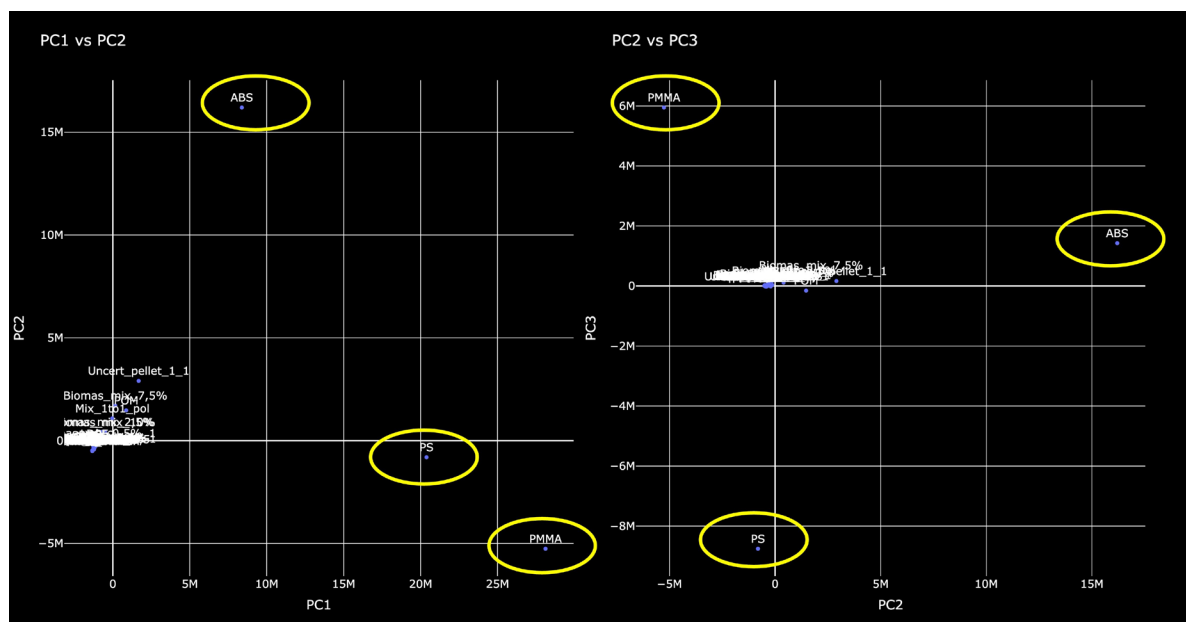
Fig. 2.16. Development and validation process of a classification model for identifying polymeric impurities in solid biofuels from Py-GC-MS analysis data (original work by the author)

W pierwszej kolejności przygotowano skrypt umożliwiający zebranie wszystkich danych do jednej macierzy zbiorczej, w tym przypadku macierzy 3D. Dlaczego macierzy 3D? Ponieważ zbiór danych oprócz dwóch wymiarów pochodzących z analizy Py-GC-MS, tj.  $m/z$  (oś X) i czasu retencji (oś Y) zawiera trzeci wymiar, stanowiący poszczególne wyniki badanych próbek. Następnie przeprowadzono transformację danych do macierzy o wymiarze  $n \times m$ . Analizę danych przeprowadzono kilkutorowo:

- sprawdzenie podziału próbek – przeprowadzono analizę chemometryczną, aby sprawdzić, czy po imporcie wszystkich danych analitycznych możliwy jest podział badanych próbek ze względu na rodzaj próbki oraz stopień jej zanieczyszczenia odpadami z tworzyw sztucznych. Jeśli taki podział był możliwy, to kontynuowano analizę, w przeciwnym razie weryfikowano zaimportowane dane,
- analiza interakcji składników – sprawdzono występowanie lub brak interakcji między składnikami biomasy a odpadami z tworzyw sztucznych, wydzielając dane pochodzące wyłącznie z analizy czystej biomasy oraz czystych polimerów. Te dane wykorzystano do przygotowania macierzy symulacyjnych Py-GC-MS biomasy wraz z rosnącym stężeniem procentowym tworzyw sztucznych (0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0%). Przeprowadzono analizę PCA, która umożliwiła zmniejszenie wymiarowości danych, na podstawie których opracowano klasyfikator. Klasyfikator ten poddano następnie dodatkowej walidacji na zbiorze walidacyjnym zawierającym wyłącznie rzeczywiste dane Py-GC-MS mieszanin biomasy z odpadami z tworzyw sztucznych,
- ograniczenie zakresu sygnałów – ograniczono zakres sygnałów do tych wskazujących na obecność zanieczyszczeń w postaci tworzyw sztucznych, a następnie przeprowadzono pozostałe analizy, zgodnie z drugim krokiem,
- budowa klasyfikatora – opracowano klasyfikator bazujący wyłącznie na danych rzeczywistych pochodzących z analizy Py-GC-MS biomasy oraz mieszanin biomasy z mieszaniną tworzyw sztucznych. Po wstępnym przygotowaniu danych i zastosowaniu bootstrappingu do stworzenia równolicznych zbiorów danych, ograniczono analizę do sygnałów wskazujących na obecność zanieczyszczeń w postaci tworzyw sztucznych. Podobnie jak w poprzednich przypadkach, opracowany klasyfikator poddano dodatkowej walidacji na zbiorze walidacyjnym, zawierającym wyłącznie rzeczywiste dane Py-GC-MS mieszanin biomasy z odpadami z tworzyw sztucznych, które nie były wykorzystywane do jego budowy.

Zgodnie z punktem pierwszym powyżej przedstawionego podejścia, przeprowadzono analizę chemometryczną, wykorzystując analizę głównych składowych, oraz hierarchiczną analizę skupień. Analiza głównych składowych wykazała, że istnieje możliwość podziału danych uzyskanych podczas pirolizy analitycznej próbek czystej

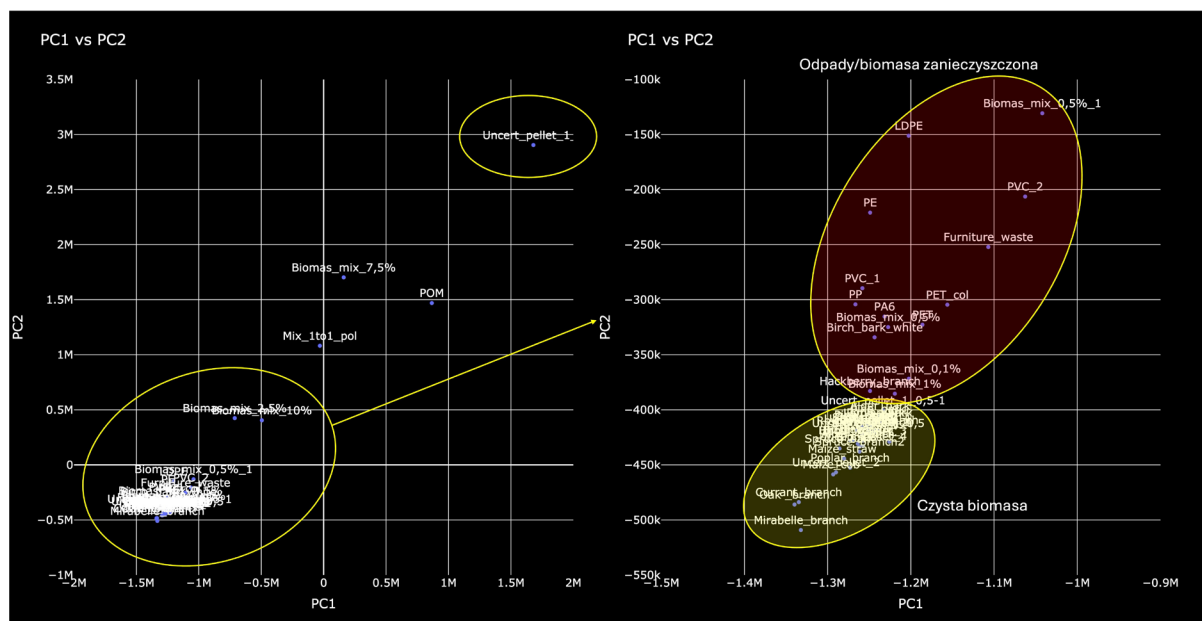
biomasy od zanieczyszczonej mieszanką tworzyw sztucznych biomasy oraz od tworzyw sztucznych wykorzystanych do badania. Wyniki w postaci wykresów dla pierwszych trzech głównych składowych zamieszczono na rysunku 2.17. Dodatkowo analiza Patero wskazała, że pierwsze 12 głównych składowych wyjaśnia ponad 90% wariacji analizowanego zbioru danych.



Rys. 2.17. Projekcja próbek biopaliw i zanieczyszczeń polimerowych (ABS, PS, PMMA) na przestrzeń zdefiniowaną przez trzy główne składowe na podstawie analizy pirolizy analitycznej (Py-GC-MS) (opracowanie własne)

Fig. 2.17. Projection of biofuel samples and polymer contaminants (ABS, PS, PMMA) onto the space defined by the three principal components based on analytical pyrolysis analysis (Py-GC-MS) (original work by the author)

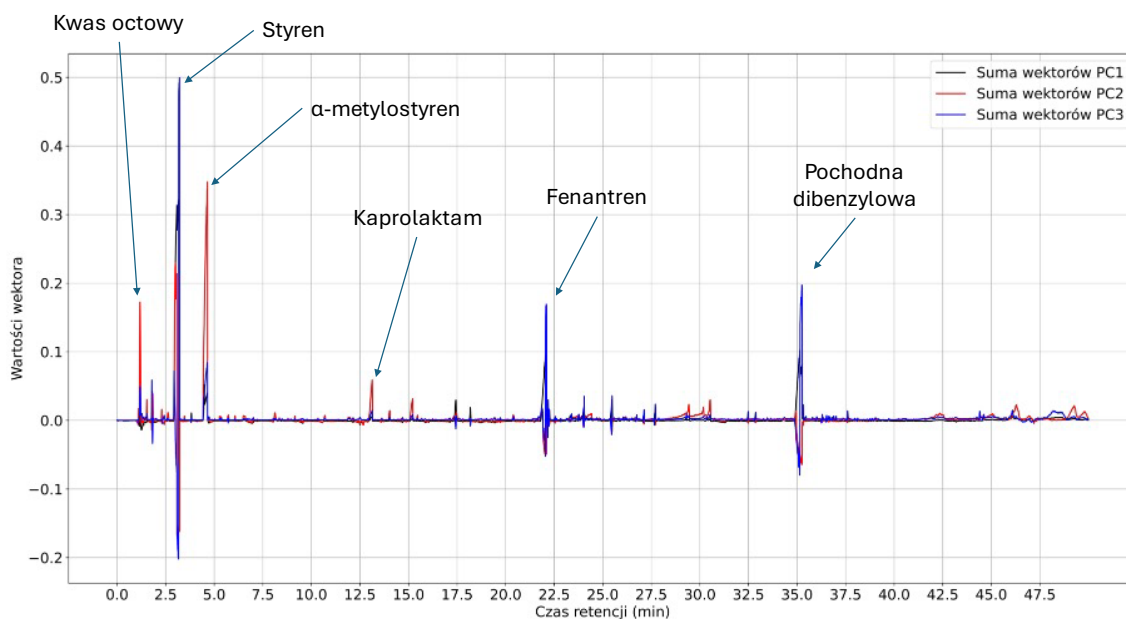
Jak można zauważyć na rysunku 2.17, pierwsza główna składowa (PC1) w głównej mierze wyjaśnia obecność PMMA oraz PS, natomiast druga główna składowa (PC2) wyjaśnia obecność ABS, jak również PMMA (zależność odwrotnie proporcjonalna). Trzecia główna składowa (PC3) wyjaśnia obecność PMMA, a odwrotnie proporcjonalnie do PS. Analiza komponentów PC1 i PC2 wskazuje na próbki zanieczyszczone mieszanką tworzyw sztucznych, wykorzystaną do badań oraz identyfikuje jeden z zanieczyszczonych peletów (Biomass\_mix już od stężenia 0,5%), który został pozyskany na rynku (Uncert\_pellet\_1\_1).



Rys. 2.18. Projektacja próbek biopaliw i zanieczyszczeń polimerowych na powierzchni zdefiniowanej przez pierwsze dwie główne składowe, uzyskana metodą pirolizy analitycznej (Py-GC-MS) (opracowanie własne)

Fig. 2.18. Projection of biofuel samples and polymer contaminants onto the surface defined by the first two principal components, obtained by analytical pyrolysis (Py-GC-MS) (original work by the author)

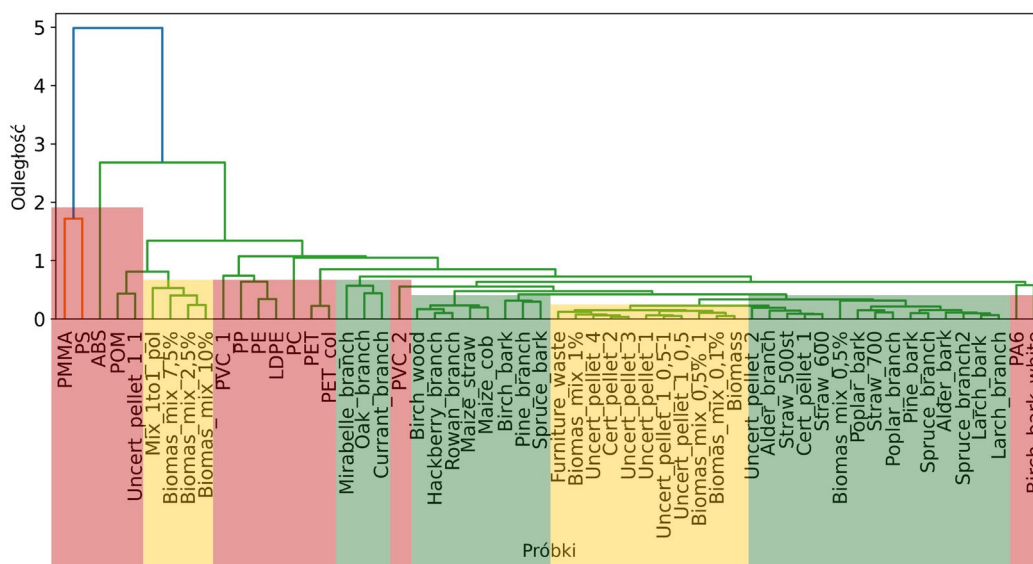
Analiza głównych składowych pozwoliła również wskazać, które zmienne (związki chemiczne) umożliwiają tak precyzyjne różnicowanie badanych próbek ze względu na ich pochodzenie. Pierwsza główna składowa jest opisywana głównie przez obecność w próbce styrenu,  $\alpha$ -metylostyrenu, pochodnej fenantrenu (22,5 min) oraz dibenzylu (35,0 min). Druga główna składowa jest opisywana przez obecność  $\alpha$ -metylostyrenu, kwasu octowego oraz negatywne wartości wektora w stosunku do styrenu, pochodnej dibenzylu oraz fenantrenu w próbce. Trzecia główna składowa jest opisywana podobnie jak w przypadku PC1, wyłącznie przez sygnały świadczące o obecności styrenu,  $\alpha$ -metylostyrenu, pochodnej dibenzylu oraz fenantrenu w próbce (rys. 2.19).



Rys. 2.19. Wektory pierwszych trzech głównych składowych w odniesieniu do zidentyfikowanych związków chemicznych uzyskanych podczas analizy PCA sygnałów chromatograficznych z pirolizy analitycznej próbek biopaliw stałych (opracowanie własne)

Fig. 2.19. Vectors of the first three principal components with respect to the identified chemical compounds obtained during PCA analysis of chromatographic signals obtained by analytical pyrolysis of solid biofuel samples (original work by the author)

Przeprowadzona analiza skupień (HCA) również potwierdziła obserwacje poczynione na podstawie analizy głównych składowych (PCA), pozwalając na wyselekcjonowanie skupień o homogenicznej strukturze pod względem pochodzenia lub zanieczyszczenia. Analiza ta umożliwiła oddzielenie i klasyfikację próbek tworzyw sztucznych, próbek biomasy oraz próbek biomasy zanieczyszczonej tworzywami sztucznymi. Pewnym nietypowym przypadkiem może wydawać się połączenie POM z niecertyfikowanym peletem z biomasy (Uncert\_pellet\_1\_1) oraz PA6 z próbką kory z brzozy (Birch\_bark\_white). W pierwszym przypadku takie połączenie wynikało z obecności tworzywa sztucznego, natomiast w drugim mogło być spowodowane zanieczyszczeniem, gdyż próbka ta została pobrana z pasa przydrożnego ruchliwej ulicy.



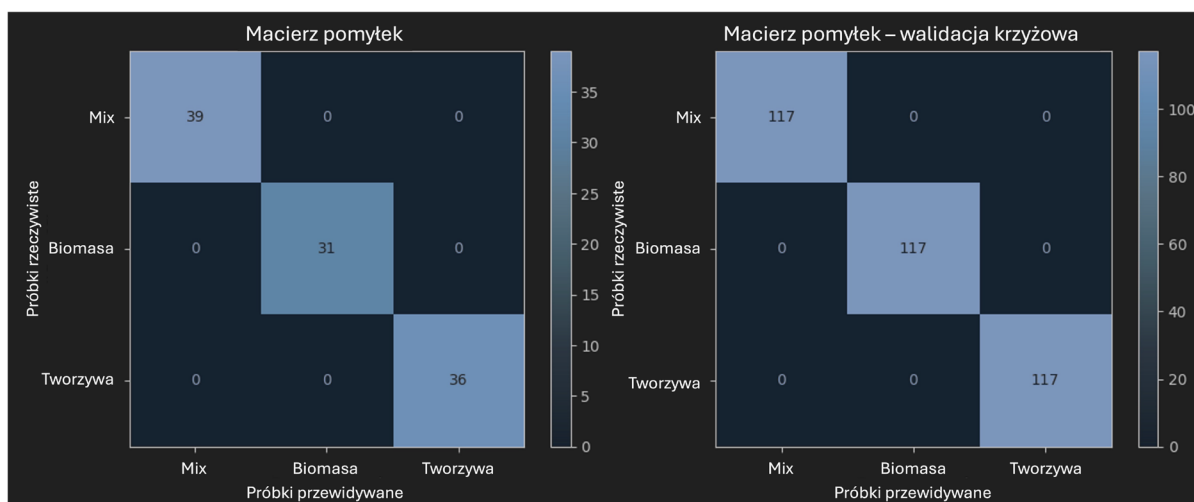
Rys. 2.20. Dendrogram analizy skupień (HCA) dla próbek biopaliw i zanieczyszczeń polimerowych, ukazujący homogeniczność grup pod względem pochodzenia i zanieczyszczenia (opracowanie własne)

Fig. 2.20. Cluster analysis (HCA) dendrogram for biofuel and polymer contaminant samples, showing homogeneity of groups in terms of origin and contaminant (original work by the author)

Na podstawie przeprowadzonych analiz chemometrycznych oraz wyciągniętych wniosków możliwe było przejście do kolejnego etapu, czyli sprawdzenia interakcji pomiędzy składnikami biomasy oraz odpadów z tworzyw sztucznych, wykorzystując zasadę addytywności. W tym celu przygotowano macierz symulacyjną, będącą wynikiem przemnożenia wartości sygnałów Py-GC-MS czystej biomasy przez współczynnik  $1 - p$  oraz dodania wartości sygnałów Py-GC-MS badanych tworzyw sztucznych przemnożonych przez współczynnik  $p$ , który wynosił odpowiednio 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 i 20,0%. Tak przygotowane dane poddano bootstrappingowi, a następnie analizie PCA oraz HCA, aby potwierdzić, że po tym procesie w dalszym ciągu możliwy jest podział próbek ze względu na ich pochodzenie. Proces bootstrappingu, czyli losowania ze zwracaniem (z dodaniem niepewności, która w tym przypadku wynosiła  $\pm 2,5\%$ ), był konieczny ze względu na otrzymanie niezbalansowanego (tj. nierównolicznego) zbioru danych, który na kolejnym etapie miał zostać wykorzystany do budowy klasyfikatora. Do budowy klasyfikatora wybrano metodę wzmacnianych drzew losowych, ponieważ ograniczają one efekt przeuczenia (tzw. overfittingu). Dzięki losowemu wybieraniu próbek danych i cech, wzmacniane drzewa losowe są mniej podatne na przeuczenie niż pojedyncze drzewa decyzyjne. Każde drzewo może być słabym klasyfikatorem, ale ich zbiór tworzy model o wysokiej skuteczności. Ponadto las losowy jest stabilniejszy w obliczu zmian w danych wejściowych, ponieważ drobne zmiany w danych nie wpływają znacząco na końcową

predykcję. Klasyfikatory przygotowane tą metodą zwykle osiągają wysoką dokładność klasyfikacji, a co najważniejsze – są one efektywne nawet w przypadku dużej liczby cech w porównaniu z liczbą obserwacji.

Wykorzystując powyższe podejście, przeprowadzono uczenie modelu, w wyniku czego uzyskano, jak by się wydawało, satysfakcjonujące wyniki. Opracowany model charakteryzował się precyzją oraz dokładnością na poziomie 100%, co jednak mogło świadczyć o przeuczeniu modelu. Model poddano dodatkowej walidacji, która potwierdziła, że przeuczenie faktycznie miało miejsce, co uniemożliwia wykorzystanie modelu do predykcji klasy nowych próbek. Aby upewnić się co do wyników, przeprowadzono również uczenie modelu z wykorzystaniem walidacji krzyżowej dla  $k = 10$ , jednak przyniosło to podobny rezultat, co pokazano na rysunku 2.21.

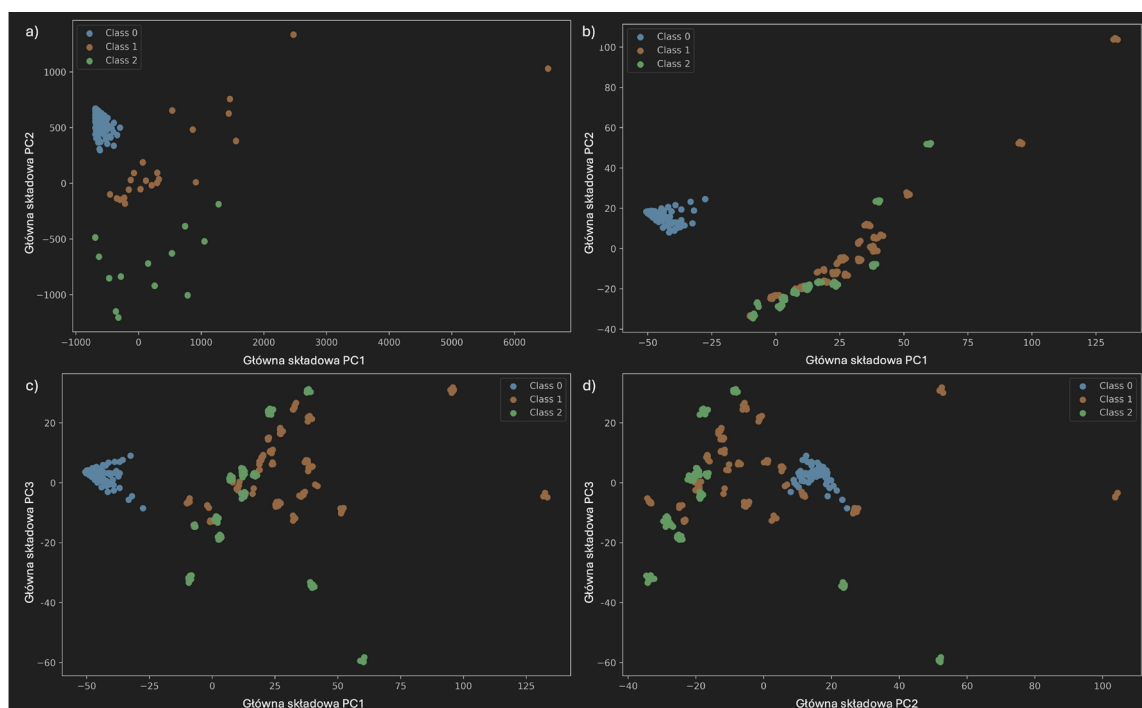


Rys. 2.21. Macierz błędów (pomyłek) dla zestawu danych testowych oraz po walidacji krzyżowej modelu (opracowanie własne)

Fig. 2.21. The confusion matrix for the test data set and after cross-validation of the model (original work by the author)

Czy zatem można stwierdzić, że w tym przypadku addytywność nie ma zastosowania, a podczas prowadzenia procesu pirolizy dochodzi do interakcji składników wydzielających się z biomasy i polimerów? Jest to możliwe, jednak, aby potwierdzić tę hipotezę, w przeprowadzonych badaniach, jeszcze przed wykorzystaniem wyłącznie markerów wskazujących na obecność polimerów, porównano różnice między sygnałami stworzonych próbek a średnią sygnałów pochodzących wyłącznie z próbek biomasowych. Takie dane poddano ponownej analizie PCA oraz wykorzystano do budowy modeli predykcyjnych, które następnie poddano walidacji. Nawet po odjęciu średniej sygnałów próbek pochodzenia biomasowego opracowane modele nie nadawały się do praktycznego zastosowania. W związku z tym, przystąpiono do kolejnego, trzeciego kroku analizy, zakładającego ograniczenie zakresu sygnałów do tych, które

wskazują na obecność zanieczyszczenia w postaci tworzyw sztucznych. Uzyskane na podstawie analizy PCA, zawężone do odpowiednich zakresów, sygnały sugerowały, że wykorzystanie wyłącznie danych zawierających informacje o zanieczyszczeniu pozwoliłoby na stworzenie modelu, który skutecznie identyfikowałby zanieczyszczone próbki. Jak pokazano na rysunku 2.22, w przypadku danych zawężonych (b-d), analiza PCA umożliwia znacznie łatwiejsze wskazanie próbek zanieczyszczonych tworzywami sztucznymi. Niestety, również w tym przypadku zbudowany model (klasyfikator) nie mógłby być używany do predykcji nowych próbek, ponieważ, podobnie jak w przypadku modelu uwzględniającego odjęcie średniej sygnałów próbek biomasowych, charakteryzował się poprawnością klasyfikacji na poziomie zaledwie 50%, co przedstawiono w tabeli 2.3.



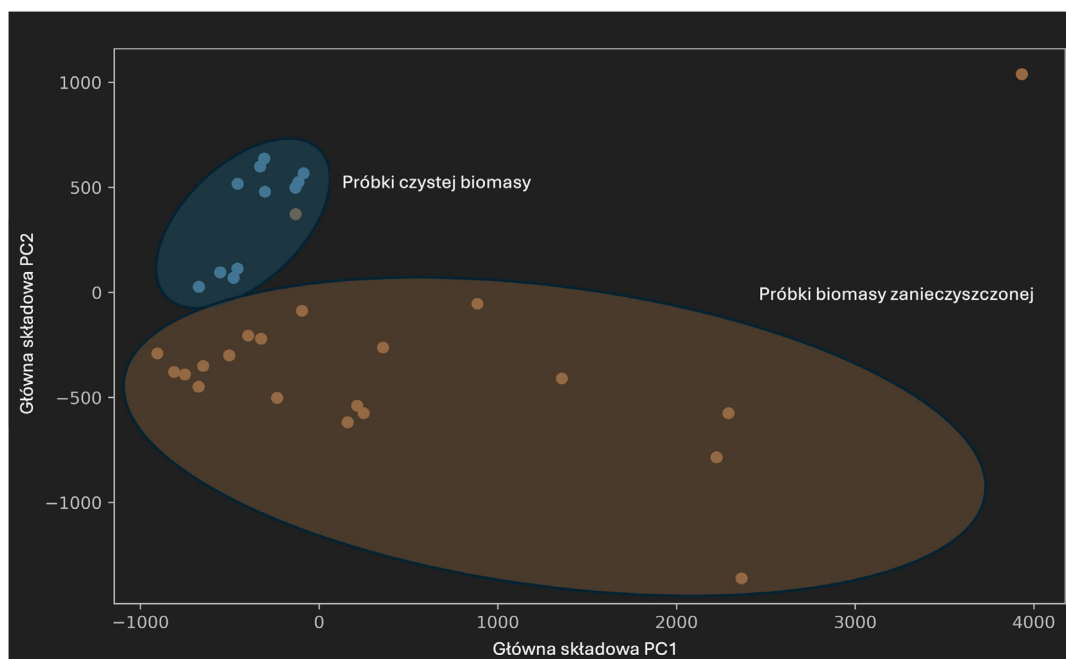
Rys. 2.22. Rzutowanie badanych obiektów na płaszczyznę zdefiniowaną przez pierwsze trzy główne składowe PC1, PC2 i PC3 (próbki czystej biomasy (Class 0), próbki biomasy zanieczyszczonej tworzywami sztucznymi (Class 1), próbki tworzyw sztucznych (Class 2)) (opracowanie własne)

Fig. 2.22. Projection of test objects onto the plane defined by the first three principal components PC1, PC2 and PC3 (pure biomass samples (Class 0), plastic-contaminated biomass samples (Class 1), plastic samples (Class 2)) (original work by the author)

Na tej podstawie można stwierdzić z dużym prawdopodobieństwem, że istnieją interakcje pomiędzy składnikami wydzielającymi się podczas jednoczesnej pirolizy (kopirolizy) biomasy oraz odpadowych tworzyw sztucznych, które wpływają na powstawanie wielu nowych składników, nierejestrowanych podczas pirolizy pojedynczych składników. W związku z tym, opracowanie modelu pozwalającego na klasyfikację



mieszanin biomasy i tworzyw sztucznych, wykorzystującego wyłącznie dane teoretyczne, obliczone na podstawie rzeczywistych sygnałów pochodzących z analizy Py-GC-MS pojedynczych składników, jest niezwykle trudne. Dlatego też analizy przeszły do kolejnego etapu, którego celem była budowa modelu bazującego wyłącznie na rzeczywistych danych pochodzących z analizy Py-GC-MS biomasy oraz mieszanin biomasy z tworzywami sztucznymi. Podobnie jak poprzednio, także w tym przypadku, w celu przygotowania równolicznych zbiorów danych, zastosowano metodę bootstrappingu. Otrzymane zbiory danych ograniczono do sygnałów wskazujących na obecność zanieczyszczeń w postaci tworzyw sztucznych. Budowany model poddano dodatkowej walidacji na zbiorze walidacyjnym, który zawierał wyłącznie rzeczywiste dane Py-GC-MS mieszanin biomasa-odpady tworzyw sztucznych, które nie były wykorzystywane do jego budowy. Jak można zauważyć na załączonym poniżej rysunku (rys. 2.23), analiza głównych składowych przeprowadzona na danych standaryzowanych dość dobrze umożliwia podział próbek na dwie grupy, w zależności od ich ewentualnego zanieczyszczenia.



Rys. 2.23. Wyniki analizy głównych składowych (PCA) dla rzeczywistych danych Py-GC-MS próbek biomasy oraz biomasy zanieczyszczonej tworzywami sztucznymi (opracowanie własne)

Fig. 2.23. Principal component analysis (PCA) results for real Py-GC-MS data of biomass and plastic-contaminated biomass samples (original work by the author)

Standaryzację przeprowadzono obliczając dla każdej cechy (kolumny)  $x_j$  w danych: średnią arytmetyczną cechy  $x_j$ :

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \mu_j)^2} \quad (28)$$

przeprowadzając standaryzację cechy  $x_j$ :

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \mu_j}{\sigma_j} \quad (29)$$

gdzie  $z_{ij}$  to znormalizowana wartość cechy  $x_j$  dla próbki  $i$ .

Zastosowany algorytm `scaler.fit(combined_data)` oblicza średnią  $\mu_j$  i odchylenie standardowe  $\sigma_j$  dla każdej cechy (kolumny) w danych `combined_data`. Następnie `scaler.transform(combined_data)` przekształca dane `combined_data` do postaci znormalizowanej, gdzie każda wartość  $x_{ij}$  jest przekształcana zgodnie ze wzorem 29. Oba powyższe kroki łączą się, w wyniku czego każda kolumna danych po przekształceniu ma średnią  $\mu_j = 0$  i odchylenie standardowe  $\sigma_j = 1$ . Przeprowadzona analiza Pareto wykazała, że 50 głównych składowych wyjaśnia co najmniej 90% wariacji wykorzystywanych danych. Dlatego też do budowy modeli klasyfikacyjnych wykorzystano nie 50, a 100 głównych składowych, co wyjaśniało już 98% wariacji. Tak przygotowane dane zostały następnie podzielone na zbiory uczący i testowy oraz wykorzystane do budowy modelu klasyfikacyjnego.

Aby zmaksymalizować dokładność opracowywanego modelu, przygotowano zestaw hiperparametrów, które wykorzystano do dostrojenia modelu:

- liczba drzew w modelu: [100, 200, 300] – większa liczba drzew może poprawić dokładność, ale zwiększy czas treningu,
- mniejsza szybkość uczenia: [0,01, 0,1, 0,2] – w połączeniu z większą liczbą estymatorów często daje lepsze wyniki,
- maksymalna głębokość drzewa: [3, 4, 5] – zbyt duża wartość może prowadzić do przeuczenia, a zbyt mała do niedouczenia,
- frakcja próbek używanych do trenowania każdego drzewa: [0,8, 1] – wartość mniejsza niż 1.0 może pomóc w redukcji wariacji,
- liczba cech uwzględnianych przy rozgałęzianiu: [pierwiastek kwadratowy z liczby cech, logarytm z liczby cech].

Wstępna analiza dostrojenia wykazała, że optymalnymi wartościami są: liczba drzew 100, szybkość uczenia 0,01, głębokość 3, frakcja próbek 1 oraz wykorzystanie pierwiastka kwadratowego z liczby cech. Na tej podstawie zbudowano model, który charakteryzował się precyzją na poziomie 97% dla czystej biomasy i 100% dla biomasy

zanieczyszczonej. Współczynnik F1 oraz całkowita dokładność modelu wynoszą 98%, co świadczy o bardzo wysokiej wydajności modelu w równoważeniu precyzji i czułości. F1-score jest miarą harmonicznego średniej między precyzją a czułością, co oznacza, że model dobrze radzi sobie zarówno z minimalizacją fałszywych pozytywnych, jak i fałszywych negatywnych. Model ten został następnie wykorzystany do klasyfikacji nowych próbek walidacyjnych, z których część nie była wykorzystywana do opracowania modelu (zaznaczone na zielono). W wyniku tej klasyfikacji określono skorygowany współczynnik dokładności na poziomie 95% (tabela 2.4). Uzyskany wynik jest bardzo satysfakcjonujący i pokazuje, w jaki sposób możliwe jest wykorzystanie metod analitycznych, chemometrycznych i uczenia maszynowego do tworzenia użytecznych narzędzi, które mogą być wykorzystywane do kontroli, m.in. biopaliw stałych.

Jak przedstawiono powyżej, wykorzystanie zaawansowanych metod analizy danych, takich jak chemometria i uczenie maszynowe, obecnie odgrywa kluczową rolę w precyzyjnym monitorowaniu i analizie zanieczyszczeń. Sprzężenie technik analitycznych z metodami analizy danych pozwala na zwiększenie precyzji i skuteczniejsze działanie na rzecz ochrony środowiska. Przykładem tego jest opisane dążenie do ograniczenia emisji CO<sub>2</sub> przez zwiększenie roli biomasy coraz chętniej wykorzystywanej jako alternatywne źródło energii. Zastosowanie chemometrii i algorytmów uczenia maszynowego umożliwiło stworzenie modeli, które wspierają zarządzanie ryzykiem i maksymalizują efektywne wykorzystanie odpowiednich rodzajów biomasy niezanieczyszczonych odpadami. Takie działania są kluczowe dla zapewnienia zgodności z obowiązującymi normami.

Tabela 2.4

Zgodność modelu opracowanego na podstawie rzeczywistych danych Py-GC-MS z PCA bez zawężania z dostrojeniem (opracowanie własne)

Nazwa próbki	Rzeczywista klasa	Przewidywana klasa	Zgodność z klasą rzeczywistą
Biomass_mix_2,5%	Biom. zaniecz.	Biom. zaniecz.	1
Biomass_mix_1%	Biom. zaniecz.	Biom. zaniecz.	1
Uncert_pellet_1_0,5-1	Biom. zaniecz.	Biom. zaniecz.	1
Biomass_mix_0,5%_1	Biom. zaniecz.	Biom. zaniecz.	1
Cert_pellet_1	Biomasa czysta	Biomasa czysta	1
Biomass_mix_0,1%	Biom. zaniecz.	Biomasa czysta	0
Biomass_mix_10%	Biom. zaniecz.	Biom. zaniecz.	1
Biomass_mix_0,5%	Biom. zaniecz.	Biom. zaniecz.	1
Uncert_pellet_1	Biom. zaniecz.	Biom. zaniecz.	1

Uncert_pellet_1_0,5	Biom. zaniecz.	Biom. zaniecz.	1
Uncert_pellet_2	Biom. zaniecz.	Biom. zaniecz.	1
Furniture_waste	Biom. zaniecz.	Biom. zaniecz.	1
Biomass	Biomasa czysta	Biomasa czysta	1
Cert_pellet_2	Biomasa czysta	Biomasa czysta	1
Uncert_pellet_3	Biomasa czysta	Biomasa czysta	1
Uncert_pellet_1_1	Biom. zaniecz.	Biom. zaniecz.	1
Uncert_pellet_4	Biom. zaniecz.	Biom. zaniecz.	1
Biomass_mix_7,5%	Biom. zaniecz.	Biom. zaniecz.	1
Larch_bark	Biomasa czysta	Biomasa czysta	1
Maize_cob	Biomasa czysta	Biomasa czysta	1
Birch_bark_white	Biomasa czysta	Biomasa czysta	1
Skorygowany współczynnik dokładności			95%

Połączenie technik analitycznych z metodami chemometrycznymi i uczeniem maszynowym staje się nieocenione w procesie certyfikacji i kontroli jakości biopaliw stałych. Jak wykazano, połączenie tych technik nie tylko przynosi korzyści dla sektora energetyki zawodowej, ale także przeciwdziała spalaniu odpadów komunalnych w indywidualnych urządzeniach grzewczych na poziomie lokalnym. Analiza popiołów w celu identyfikacji nielegalnego spalania odpadów oraz wykorzystanie algorytmów klasyfikacji w celu rozróżnienia źródeł biomasy i odpadów okazały się wyjątkowo skuteczne, co pozwoliło na ich wdrożenie zarówno w praktyce badawczej, jak i komercyjnej. Integracja zaawansowanych technik analitycznych z metodami uczenia maszynowego przyczynia się do skuteczniejszego rozwiązywania problemów związanych z ochroną środowiska. Opracowane narzędzia i modele nie tylko wspierają zrównoważone wykorzystanie zasobów naturalnych, ale także stanowią solidną podstawę przyszłych działań, mających na celu osiągnięcie globalnych celów ekologicznych i zrównoważonego rozwoju.

## 2.5. Alternatywne biopaliwa stałe

Przez wiele lat biomasa była głównie wykorzystywana do spalania i współspalania z tradycyjnymi paliwami stałymi. Energetyczne wykorzystanie surowej biomasy może jednak wpływać negatywnie na systemy spalania, powodując takie problemy, jak korozja chlorkowa kotła oraz osadzanie się żużla i popiołu. Aby uniknąć tych problemów, można produkować alternatywne biopaliwa stałe drugiej generacji (BF2G)

za pomocą procesów konwersji termicznej, takich jak toryfikacja i piroliza. Metody te są dobrze znane i coraz częściej stosowane, ponieważ pozwalają na zwiększenie gęstości energetycznej końcowego produktu, takiego jak toryfikowana biomasa lub biowęgiel. Biopaliwo wytwarzane tą metodą, powszechnie określane jako biopaliwo drugiej generacji, cechuje się wyższą stabilnością biologiczną i jednorodniejszym składem chemicznym (z mniejszą zawartością wilgoci i tlenu) niż surowa biomasa. Niestety, przepisy oparte na rozszerzonej definicji biomasy, która może być wykorzystywana do produkcji energii odnawialnej, ograniczają szersze zastosowanie BF2G w energetyce komercyjnej i ciepłownictwie jako źródła energii odnawialnej w niektórych krajach, takich jak Polska. Zgodnie z definicją zawartą w § 2 ust. 1 rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008 roku, biomasa to „stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej oraz leśnej”. W efekcie, paliwo/odpady mogą być zaklasyfikowane jako biomasa do celów energetycznych tylko wtedy, gdy spełniają wszystkie poniższe kryteria:

- są to substancje stałe lub ciekłe pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego,
- są biodegradowalne w tym sensie, że nie zawierają substancji nieulegających biodegradacji w takim stopniu, że odbiegają one od znanych naturalnych właściwości danego rodzaju biomasy, tj. nie zawierają nieulegających biodegradacji „dodatków”, które nie występują naturalnie (np. farb, lakierów, impregnatów) lub ich zawartość nie przekracza znanych naturalnych ilości tych zanieczyszczeń, np. metali ciężkich,
- nie kwalifikują się jako biopaliwo w rozumieniu ustawy z dnia 25 sierpnia 2006 r. o biokomponentach i biopaliwach ciekłych (Dz. U. Nr 169, poz. 1199 z późn. zm.).

Na podstawie tej definicji można stwierdzić, że BF2G, takie jak toryfikowana biomasa lub biowęgiel, powstałe w wyniku termicznego przekształcania biomasy, spełniają dwa z trzech wymagań. Takie paliwo jest substancją stałą pochodzenia roślinnego i nie kwalifikuje się jako biopaliwo zgodnie z wymogami niektórych krajów, w tym Polski. Niestety, biopaliwo stałe drugiej generacji nie spełnia warunku biodegradowalności. Chociaż można przeprowadzić analizę stopnia biodegradacji takiego paliwa, to nie jest możliwe udzielenie odpowiedzi, czy badane paliwo „nie zawiera nieulegających biodegradacji 'dodatków' niewystępujących naturalnie (np. farb, lakierów, impregnatów) lub w ilości przekraczającej znane naturalne ilości tych zanieczyszczeń”.

Obecnie badania stopnia biodegradacji paliw i odpadów pochodzących z biomasy, tj. oznaczanie zawartości biomasy, można przeprowadzić przy użyciu znormalizowanych

procedur podanych w normie ISO 21644:2021 – Stałe paliwa z odzysku – Procedury oznaczania zawartości biomasy [173]. Metody określone w tej normie to ręczne sortowanie, selektywne rozpuszczanie i izotop węgla  $^{14}\text{C}$ . Pierwszym krokiem jest ręczne oddzielenie frakcji o cechach biomasy, frakcji bez cech biomasy oraz materii obojętnej (mineralnej) od nieuformowanego stałego paliwa odzyskanego i obliczenie ich ułamka masowego w stosunku do całej próbki. Czynność ta odbywa się podczas sortowania ręcznego. Drugie podejście, selektywne rozpuszczanie, obejmuje degradację biomasy w obecności stężonego kwasu siarkowego (VI). Degradacja zachodzi stopniowo, uwalniając coraz prostsze cząsteczki, a produktem końcowym jest D-glukoza. Szybkość reakcji zależy od pH środowiska reakcji, a maksymalna szybkość występuje przy niskim pH i podwyższonej temperaturze do  $100^{\circ}\text{C}$ . Pozostały składnik biomasy jest następnie utleniany nadtlenkiem diwodoru, w celu wytworzenia dwutlenku węgla i wody. Zmiany masy badanej próbki są rejestrowane na wszystkich etapach testu, a ostateczny wynik jest obliczany na ich podstawie. Połączenie kwasu siarkowego (VI) i nadtlenku diwodoru w tej procedurze naśladuje warunki występujące podczas spontanicznej biodegradacji z udziałem mikroorganizmów. Ostatnią metodą wskazywaną przez normę jest analiza ilości izotopu węgla  $^{14}\text{C}$ , która jest także stosowana do określania wieku przedmiotów zawierających węgiel organiczny. Stosowane są takie metody, jak proporcjonalne liczniki scyntylicyjne (PSM), liczniki promieniowania beta (BI) oraz akceleratorowa spektrometria mas (AMS). Absorpcja neutronu przez jądro  $^{14}\text{N}$  atomu azotu, emitowanego w wyniku oddziaływania promieniowania kosmicznego z jądrami atomów obecnymi w atmosferze, powoduje powstanie tego izotopu. Radioaktywny izotop  $^{14}\text{C}$  jest przekształcany w dwutlenek węgla przez rośliny, a następnie wchodzi do łańcucha pokarmowego.

Stosunek  $^{14}\text{C}$  do  $^{12}\text{C}$  w organizmach żywych jest równy temu, jaki występuje w atmosferze. W miarę upływu czasu, zgodnie z okresem półtrwania, wynoszącym 5730 lat, ilość  $^{14}\text{C}$  w ciele martwego organizmu stopniowo maleje, ponieważ izotop ten ulega rozpadowi, co skutkuje emisją promieniowania. W wyniku tego, stosunek  $^{14}\text{C}$  do  $^{12}\text{C}$  staje się coraz niższy, mimo że całkowita ilość  $^{12}\text{C}$  pozostaje niezmienna [174]. Ogólnie przyjmuje się, że związek między ilością  $^{14}\text{C}$  a zawartością frakcji biomasy jest liniowy [16]. Jednak z powodu testów bomb jądrowych poziom izotopów w atmosferze nie był stabilny, co spowodowało wahania zawartości  $^{14}\text{C}$  w materiale biologicznym, zależnie od długości fazy wzrostu [175-177]. Mając to na uwadze, zawartość frakcji biodegradowalnej w badanym materiale, określana za pomocą tej metody, jest proporcją  $^{14}\text{C}$  węgla w materiale i stanowi wynik analizy przeprowadzonej na próbce biomasowej. Zgodnie z normą ISO 21644:2021, zawartość frakcji biodegradowalnej w próbkach

biomasy wykorzystywanej do celów energetycznych powinna wynosić średnio 97%. Czy zatem wykorzystanie metody izotopowej zamiast metody selektywnego rozpuszczania może ułatwić wprowadzenie biopaliw stałych drugiej generacji na rynek krajowy? Aby odpowiedzieć na to pytanie, przeprowadzono badania autorskie [178], których celem było określenie możliwości zastosowania istniejących metod badawczych, wykorzystywanych do określania ilości frakcji biomasowej w odpadach, do potwierdzania biomasowego pochodzenia biopaliw stałych drugiej generacji.

Przygotowano zestaw próbek czystych karbonizatów z biomasy, otrzymanych w różnych temperaturach pirolizy (od 500 do 700°C) wyłącznie z czystej biomasy, oraz próbek karbonizatów uzyskanych podczas pirolizy biomasy z odpadami tworzyw sztucznych jako modelowych zanieczyszczeń, a także karbonizatów otrzymanych wyłącznie z pirolizy tworzyw sztucznych. Łącznie przygotowano 14 próbek, które poddano analizie metodą izotopową. Nie były one poddawane analizie metodą selektywnego rozpuszczania, ponieważ biomasa pod wpływem temperatury przechodzi proces częściowej degradacji i homogenizacji pod względem elementarnym, co powoduje swoiste uporządkowanie jej struktury. Ze względu na zwiększone uporządkowanie strukturalne, wzrasta wytrzymałość chemiczna takiego materiału. Oznacza to, że do przeprowadzenia rozkładu tego materiału metodami chemicznymi z podobnym skutkiem jak w przypadku biomasy, należałoby zmienić warunki procesu rozpuszczania (np. temperaturę i czas) lub zastosować silniejsze utleniacze.

Przykładem mogą być próbki toryfikowanej łuski palmowej, które przed procesem toryfikacji charakteryzowały się porównywalnymi wynikami zawartości biomasy na poziomie: 95,7% i 98,5% (w stanie suchym, bezpopiołowym), oznaczonej odpowiednio metodą selektywnego rozpuszczania i metodą izotopową. Toryfikacja tej samej próbki w temperaturze poniżej 300°C spowodowała, że charakteryzowała się ona zawartością frakcji biomasy na poziomie 76,3%, oznaczoną metodą selektywnego rozpuszczania i zawartością frakcji biomasy na poziomie 100%, oznaczoną metodą izotopową. W wyniku przeprowadzonej analizy izotopowej przygotowanych próbek karbonizatów stwierdzono, że metoda ta pozwala tylko w niektórych przypadkach poprawnie określić, że badana próbka nie została przygotowana wyłącznie z czystej biomasy, co zaprezentowano w tabeli 2.4. W związku z tym, przystąpiono do przygotowania narzędzia analitycznego w postaci klasyfikatora, który mógłby z większą dokładnością określać, czy badane biopaliwo stałe drugiej generacji podczas procesu termicznej konwersji zostało zanieczyszczone odpadowymi tworzywami sztucznymi lub niskiej jakości paliwami stałymi. W tym celu wytypowano 17 parametrów jakościowych konwencjonalnych paliw stałych, biopaliw stałych oraz odpadów, które stały się

zmiennymi niezależnymi, wykorzystywanymi w opracowywanym modelu klasyfikacyjnym. Do zmiennych tych należały: zawartość popiołu, zawartość substancji lotnych, wartość opałowa, procentowa zawartość pierwiastków, takich jak węgiel (C), wodór (H), tlen (O), azot (N) i siarka (S), a także zawartość makropierwiastków: aluminium (Al), wapń (Ca), żelazo (Fe), potas (K), magnez (Mg), sód (Na), fosfor (P), krzem (Si) oraz tytan (Ti). Następnie zbudowano bazę danych, składającą się z około 900 obserwacji pochodzących z ośmiu typów materiałów (w tym próbek paliw kopalnych, biomasy i karbonizatów). Zebrane dane zostały poddane analizie skupień, w celu zidentyfikowania początkowych relacji między zmiennymi, a następnie poddano je analizie głównych składowych, aby zredukować liczbę zmiennych i zmniejszyć wymiarowość danych bez utraty istotnych informacji.

Ponadto wykorzystanie metod chemometrycznych umożliwiło uzyskanie dodatkowych, istotnych informacji, które pomogły w lepszym zrozumieniu i klasyfikacji badanych materiałów. Wykorzystanie hierarchicznej analizy skupień pozwoliło na identyfikację wstępnych relacji między badanymi zmiennymi. Wyniki analizy skupień wykazały, że pewne zmienne można grupować ze względu na ich bliskość (podobieństwo), bazując na wartościach odległości euklidesowej. Przykładowo, pary zmiennych Ti i Fe oraz Ti i Al wykazywały najniższe wartości odległości euklidesowej w próbkach biomasy i karbonizatów z biomasy, co wskazuje na ich wysokie podobieństwo pod względem składu chemicznego.

Tabela 2.5

Klasyfikacja biowęgla oparta na metodzie  $^{14}\text{C}$  metoda [178]

Nr	Temperatura pirolizy [°C]	Rodzaj oraz ilość dodatku polimeru [%]	Wynik na podstawie metody $^{14}\text{C}$
1	500	0	Biomasa
2	700	0	Biomasa
3	458	0	Biomasa
4	741	30 PP	Biomasa
5	600	30 PP	Biomasa
6	600	30 PP	Biomasa
7	600	30 SBR	Nie biomasa
8	600	10 SBR	Biomasa
9	600	100 SBR	Nie biomasa
10	600	100 PET	Nie biomasa
11	600	30 PET	Nie biomasa
12	600	10 PET	Biomasa
13	600	10 ABS	Biomasa
14	600	30 ABS	Biomasa

SBR – kauczuk styrenowo-butadienowy  
 PET – poli(tereftalan etylenu)  
 ABS – kopolimer akrylonitrylu, butadienu i styrenu  
 PP – polipropylen

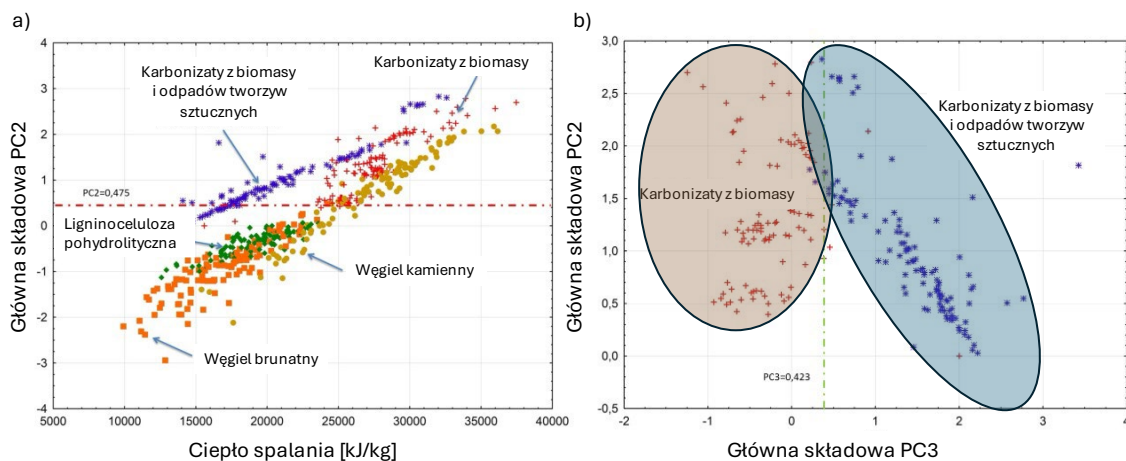


Hierarchiczna analiza skupień (HCA) podzieliła również zestaw danych na trzy główne grupy, w zależności od pochodzenia i właściwości materiałów:

- biopaliwa – zawierające biomasę pochodzenia rolnego, drewno oraz czyste karbonizaty z biomasy,
- lignina – po hydrolicznym przetwarzaniu, wykazująca inne właściwości niż typowe biopaliwa,
- paliwa kopalne – takie jak węgiel brunatny i kamienny, które wykazywały największe różnice w odległości euklidesowej w porównaniu z innymi grupami.

Analiza głównych składowych nie tylko pozwoliła na redukcję liczby zmiennych z 17 do 6, co uprościło model bez utraty kluczowych informacji, ale także umożliwiła identyfikację najważniejszych zmiennych, które miały największy wpływ na dyskryminację badanych próbek:

- PC1 była związana z typem materiału, szczególnie z zawartością tlenu, wodoru oraz substancji lotnych,
- PC2 była powiązana głównie z zawartością węgla, co pozwoliło na oddzielenie materiałów o różnych wartościach opałowych,
- PC3 była związana z zawartością azotu, siarki i tlenu, co pomogło w dalszej klasyfikacji materiałów, zwłaszcza tych o podobnych właściwościach energetycznych (rys. 2.24).



Rys. 2.24. Zależność pomiędzy ciepłem spalania a drugą główną składową (PC2) dla różnych badanych próbek (a), z wyróżnieniem karbonizatów z biomasy oraz karbonizatów z biomasy zanieczyszczonej tworzywami sztucznymi na płaszczyźnie PC2-PC3 (b)

Fig. 2.24. Relationship between the heat of combustion and the second principal component (PC2) for the different samples tested (a), distinguishing biochar and plastic-contaminated biochar on the PC2-PC3 plane (b)

Dzięki zastosowaniu analizy PCA możliwe było precyzyjniejsze grupowanie próbek na podstawie ich właściwości chemicznych, co przyczyniło się do zwiększenia

dokładności klasyfikacji modelu. Wyniki analizy PCA zostały wykorzystane do budowy modelu klasyfikacyjnego. Uzyskany zbiór danych został podzielony na zestawy treningowy i testowy w proporcji 30:70, co było niezbędne do prawidłowego przeprowadzenia obliczeń oraz budowy i walidacji klasyfikatora. Na podstawie wyników analizy chemometrycznej opracowano klasyfikator, wykorzystując metodę drzew klasyfikacyjno-regresyjnych. Ostatnim krokiem podczas budowy klasyfikatora była kontrola jego dokładności przez analizę poprawności klasyfikacji dla różnych grup materiałów.

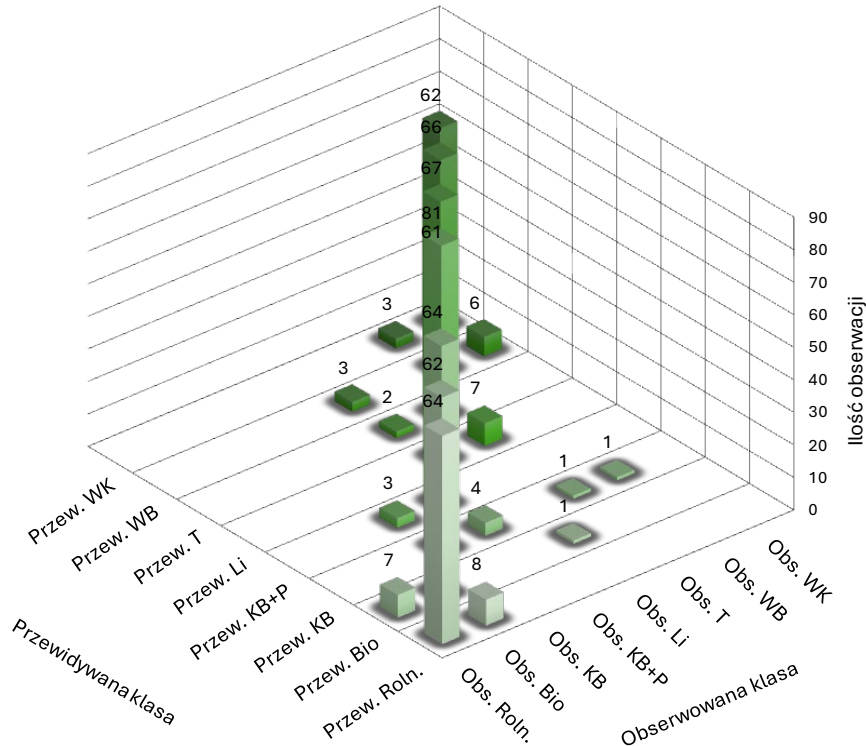
W wyniku przeprowadzonych badań opracowano klasyfikator oparty na sześciu zmiennych wtórnych, uzyskanych z analizy PCA. Klasyfikator ten został dodatkowo poddany analizie wpływu niepewności pomiarowej w celu określenia, jak rozszerzona niepewność analizy może wpływać na dokładność klasyfikacji. Nie stwierdzono statystycznie istotnego wpływu niepewności analizy na dokładność klasyfikacji opracowanego modelu klasyfikacyjnego. Opracowany model klasyfikatora charakteryzował się wysoką dokładnością klasyfikacji, osiągając średnią dokładność na poziomie około 92%. Szczegółowa analiza wykazała, że dokładność klasyfikacji wynosiła 91% dla czystego karbonizatu z biomasy oraz 96% dla zanieczyszczonego karbonizatu. Analizując dane porównawcze (tabela 2.6), można zauważyć, że opracowany model zdecydowanie przewyższał dokładnością metodę analizy izotopowej.

Tabela 2.6

Wyniki klasyfikacji przy użyciu klasyfikatora BFC-PowerGen [178]

Lp.	Warunki pirolizy		Wynik dla BFC (Biomasa Tak/Nie)	Wynik dla <sup>14</sup> C
	Temp. [°C]	Polim. [%]		
1	500	0	Tak	Tak
2	700	0	Tak	Tak
3	600	0	Tak	Tak
4	458	30PP	Nie	Tak
5	741	30PP	Nie	Tak
6	600	30PP	Nie	Tak
7	600	30SBR	Nie	Nie
8	600	10SBR	Nie	Tak
9	600	100SBR	Nie	Nie
10	600	100PET	Nie	Nie
11	600	30PET	Nie	Nie
12	600	10PET	Tak	Tak
13	600	10ABS	Tak	Tak
14	600	30ABS	Nie	Tak

Wskazuje to, że w przypadku paliw drugiej generacji metoda izotopowa powinna zostać dostosowana, tak jak została dostosowana do analizy zawartości frakcji biomasy w przypadku MSW. Ponadto w przypadku innych typów materiałów, takich jak biomasa rolnicza, drewno, lignina oraz paliwa kopalne, dokładność klasyfikacji również oscylowała wokół 90% lub była wyższa. Świadczy to o wysokiej skuteczności klasyfikatora w rozróżnianiu różnych typów paliw stałych (rys. 2.25).



Rys. 2.25. Wizualizacja macierzy pomyłek dla opracowanego modelu klasyfikacyjnego z podziałem na przewidywane i obserwowane klasy (opracowanie własne na podstawie [178])

Fig. 2.25. Visualisation of the confusion matrix for the developed classification model, divided into predicted and observed classes (original work by the author based on [178])

Choć biopaliwa drugiej generacji, takie jak toryfikowana biomasa czy karbonizaty z biomasy, mają liczne zalety, w tym wyższą stabilność biologiczną i jednorodny skład chemiczny, ich szersze zastosowanie w energetyce zawodowej zostało ograniczone wprowadzeniem w definicji biomasy wysokiego stopnia biodegradowalności, które to wręcz wyeliminowało toryfikaty i karbonizaty z biomasy. Przedstawione powyżej narzędzie klasyfikacyjne oparte na analizie chemometrycznej oraz metodach uczenia maszynowego umożliwiło, na podstawie siedemnastu kluczowych parametrów jakościowych, skuteczne wskazanie paliwa drugiej generacji, które wyprodukowano wyłącznie z czystej biomasy. Istotne jest to, że klasyfikator jest efektywniejsze niż tradycyjne metody, takie jak analiza izotopowa lub metoda selektywnego rozpuszczania, co czyni go istotnym narzędziem w rozwoju zrównoważonego wykorzystania biomasy.

### 3. WYZWANIA W RECYKLINGU

Recykling odpadów, zwłaszcza tych pochodzących z tworzyw sztucznych, ma znaczący potencjał i może z powodzeniem stanowić pierwszy krok w kierunku bardziej ekologicznej i zrównoważonej gospodarki. Kluczowym wyzwaniem w osiągnięciu tego celu jest przekształcenie gospodarki liniowej, w której odpady pokonsumenckie negatywnie wpływają na środowisko oraz gospodarkę, w gospodarkę o obiegu zamkniętym. W takim modelu odpady są wykorzystywane jako substraty do produkcji nowych produktów przez ich ponowne wytwarzanie i przetwarzanie. Tradycyjne metody zarządzania odpadami i recyklingu stają się przestarzałe, a branża recyklingu jest zachęcana do współpracy w celu zmniejszenia kosztów i energochłonności w zarządzaniu odpadami, pozyskiwania surowców wtórnych, dorównujących jakością surowcom pierwotnym oraz wdrażania finansowo opłacalnych systemów recyklingu, które mogą zminimalizować obciążenie społeczeństwa odpadami poużytkowymi. Inicjatywy ONZ, takie jak Protokół z Kioto<sup>1</sup> i Deklaracja z Rio<sup>2</sup>, sprawiły, że kwestie recyklingu i ochrony środowiska znalazły się na pierwszym planie polityki międzynarodowej. Jest to krok we właściwym kierunku, jednak bardziej znaczący postęp może zostać osiągnięty przez badania i rozwój technologiczny. Zrównoważone gospodarowanie zasobami oraz wykorzystywanie zasobów odnawialnych i wtórnych przyczyni się do czystszej środowiska, co z kolei pozytywnie wpłynie na zdrowie publiczne, efektywniejsze wykorzystanie energii, a ostatecznie na wzrost standardu życia.

---

<sup>1</sup> Protokół z Kioto do Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu (1997).

<sup>2</sup> Deklaracja z Rio de Janeiro w sprawie środowiska i rozwoju (1992).

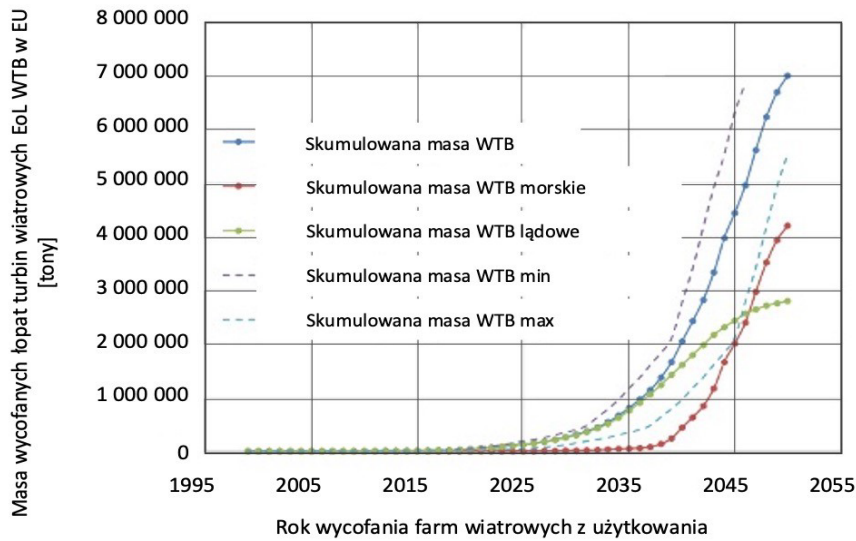
### **3.1. Przetwarzanie odpadów z tworzyw sztucznych uznawanych za nienadające się do recyklingu**

Współczesne życie bez tworzyw sztucznych i bardziej złożonych kompozytów na ich bazie może wydawać się nierealne. Materiał ten ma wiele zalet, w tym lekkość, wytrzymałość, łatwość formowania oraz możliwość łączenia z innymi materiałami. To, co często stanowi zaletę, może jednak szybko stać się wadą, szczególnie w przypadku polimerów i tworzyw sztucznych oraz odpadów powstających w wyniku ich stosowania. Polimery, zwłaszcza syntetyczne, nie ulegają biodegradacji ze względu na swoją odporność chemiczną, a dodawanie dużych ilości wypełniaczy lub łączenie polimerów z innymi materiałami w celu utworzenia kompozytów często uniemożliwia ich ponowne użycie. Powstałe w rezultacie odpady są trudne do ponownego wykorzystania i recyklingu, co sprawia, że jedyną dalszą opcją ich przetworzenia jest unieszkodliwienie przez spalanie z odzyskiem energii. Niestety, ze względu na tzw. okno przetwarzania [179, 180], polimery termoplastyczne nie mogą być poddawane recyklingowi w nieskończoność, ponieważ ulegają częściowej degradacji podczas wielokrotnego upłynniania i formowania. Takie odpady stają się nienadającymi się do recyklingu, które mogą być potencjalnie przetwarzane termicznie, ale tylko wtedy, gdy spełniają odpowiednie wymagania, takie jak wystarczająco wysoka wartość opałowa (do odzysku energii) lub są sortowane według rodzaju i należą głównie do grupy poliolefin (PP, LDPE, HDPE, PP itp.) [181]. Oznacza to, że znaczna ilość odpadów polimerowych, takich jak mieszany i zanieczyszczony politereftalan etylenu (PET) czy materiały kompozytowe zawierające różne rodzaje żywic i włókien, jest trudna do recyklingu i odzysku, co powoduje, że trafiają one na składowiska, stanowiąc zagrożenie dla środowiska i zanieczyszczając wrażliwe ekosystemy.

Ciągły wzrost globalnego zużycia tworzyw sztucznych jest napędzany przez wiele czynników, w tym fakt, że tworzywa sztuczne są tanie, lekkie i trwałe, a współczesne społeczeństwo i przemysł w dużym stopniu na nich polegają. Tworzywa sztuczne i kompozyty są wykorzystywane w wielu branżach, w tym w opiece zdrowotnej, wytwarzaniu energii odnawialnej, opakowaniach, budownictwie, tekstyliach, towarach konsumpcyjnych, transporcie, elektryce i elektronice, maszynach przemysłowych i wielu innych. Wszystko to prowadzi do rocznej produkcji ponad 400 milionów ton metrycznych tworzyw sztucznych, a utylizacja tych odpadów stanowi główny problem dla społeczności na całym świecie, szczególnie w Europie i na półkuli zachodniej. Według Organizacji Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD) tylko 9% odpadów z tworzyw sztucznych jest poddawanych recyklingowi na całym świecie, a pozostałe

22% jest niewłaściwie zagospodarowywane. Jakość odpadów zmienia się podczas produkcji różnych polimerów, co jeszcze bardziej utrudnia recykling. Żywice wzmocnione włóknami kompozytowymi są wykorzystywane w elektronice, lotnictwie, motoryzacji i produkcji łopatek turbin wiatrowych, a ich skład różni się w zależności od zastosowania. Dobrym tego przykładem są łopaty turbin wiatrowych, które pierwotnie były wykonane głównie z kompozytów żywic epoksydowych wzmocnionych włóknem szklanym, a obecnie są produkowane z włókna węglowego. Co więcej, łopaty turbin wiatrowych używane w ekstremalnych warunkach pogodowych na morzu ulegają degradacji znacznie szybciej, uwalniając mikrodrobiny plastiku do ekosystemu morskiego [182]. Ciągła modyfikacja materiałów polimerowych i produkcja odporniejszych na warunki atmosferyczne materiałów kompozytowych skutkuje wzrostem ilości odpadów nienadających się do recyklingu (obecnie stosowanymi metodami), które mogą być jedynie kierowane do spalarni odpadów, cementowni lub składowane, co pozbawia nas możliwości efektywnego, ekonomicznego i ekologicznego wykorzystania potencjału takich odpadów. W tym świetle opracowanie wydajnego planu i zrównoważonego podejścia do redukcji odpadów z tworzyw sztucznych z ważnymi kryteriami odzysku materiałów może być jednym z najważniejszych wyzwań trzeciej dekady XXI wieku.

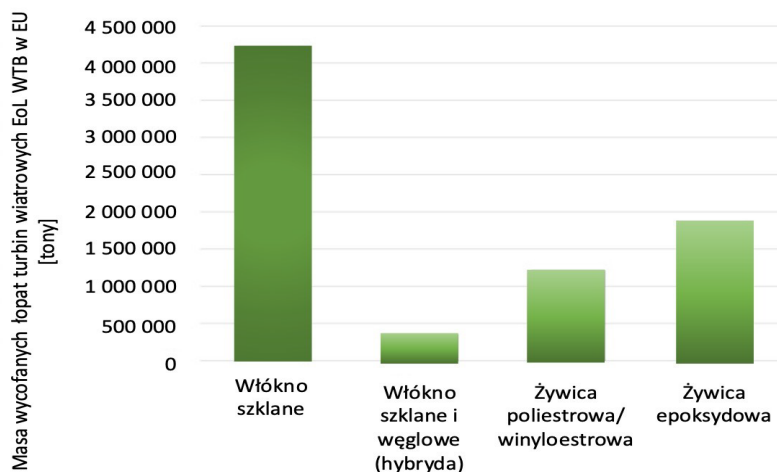
Energia wiatrowa odgrywa istotną rolę w kształtowaniu obecnego i przyszłego europejskiego miksu energetycznego, w którym energia ze źródeł odnawialnych stanowi znaczący udział. Mimo bardzo krótkiego czasu zwrotu energii z turbin wiatrowych (4-11 miesięcy [183, 184]), obecna sytuacja wycofanych z użytkowania tzw. EoL (ang.: End-of-Life) łopatek turbin wiatrowych nadal stanowi istotne wyzwanie na drodze do pełnej ekologiczności i zrównoważenia energii wiatrowej. Chociaż turbiny wiatrowe są zaprojektowane z myślą o długiej żywotności (od 20 do 35 lat po wydłużeniu okresu eksploatacji), w najbliższej przyszłości ogromna liczba instalacji (rysunek 3.1) będzie musiała zostać wycofana z eksploatacji, co wymusza opracowanie wydajnych i opłacalnych procedur recyklingu. Obecnie 80-90% konstrukcji turbiny ma solidne i ugruntowane ścieżki recyklingu, ponieważ składa się głównie ze stali. Pozostałe 10-20% stanowią łopaty, które w większości są wykonane z kompozytów z włókna szklanego lub węglowego (w zależności od lat produkcji), a obecnie nie istnieją opracowane ścieżki ich recyklingu i waloryzacji z zachowaniem wysokiej wartości materiału, co powoduje, że są one głównie składowane, spalane lub współprzetwarzane w cementowniach.



Rys. 3.1. Prognoza skumulowanej masy łopat turbin wiatrowych (WTB) wycofanych z eksploatacji w Europie w latach 1995-2055, z podziałem na turbiny morskie i lądowe (opracowanie własne na podstawie [185])

Fig. 3.1. Forecast of cumulative mass of wind turbine blades (WTB) decommissioned in Europe between 1995 and 2055, split between offshore and onshore turbines (original work by the author based on [185])

Ostrza łopat turbin wiatrowych, oprócz włókien, składają się również z żywicy, które na poziomie mikroskopowym łączą się, tworząc trwały materiał kompozytowy. Charakteryzuje się on lekkością i wytrzymałością, co jednocześnie stanowi wyzwanie dla wydajnego odzyskiwania materiału i jego ponownego użycia. W Europie, w obecnie zainstalowanych turbinach wiatrowych, znajduje się, zgodnie z obliczeniami [185], około 4 200 000 ton włókna szklanego, impregnowanego 3 000 000 tonami żywicy epoksydowej lub poliestrowej (rys. 3.2).



Rys. 3.2. Prognoza skumulowanej masy wycofanych z użytkowania łopat turbin wiatrowych (EoL WTB) do 2050 r. w Europie (opracowanie własne na podstawie [186])

Fig. 3.2. Forecast of the cumulative mass of end-of-life wind turbine blades (EoL WTB) by 2050 in Europe (original work by the author based on [186])

Zgodnie z szacunkami WindEnergy, do 2023 r. z eksploatacji wycofano około 2 GW energii wiatrowej, co odpowiada 14 000 łopatom turbin wiatrowych, generując od 40 000 do 60 000 ton odpadów kompozytowych. Oczekuje się, że do 2045 r. ilość ta drastycznie wzrośnie [187, 188]. Jak wspomniano wcześniej, obecnie wycofane z eksploatacji łopaty turbin wiatrowych są składowane, spalane (współspalanie) lub współprzetwarzane w piecach cementowych. Są to rozwiązania dość kosztowne (średnio 150 €/tonę), a same procesy umożliwiają odzysk jedynie niewielkiej części całkowitej wartości materiałów kompozytowych, co prowadzi do znaczącego wpływu na środowisko. Składowanie tego typu odpadów zostało zakazane w kilku krajach europejskich, a w 2020 r. WindEurope wezwała do ogólnoeuropejskiego zakazu składowania odpadów wycofanych z użytkowania łopat turbin wiatrowych. Odpady te czasami są ponownie wykorzystywane jako elementy małej architektury, ale takie zastosowanie jest marginalne.

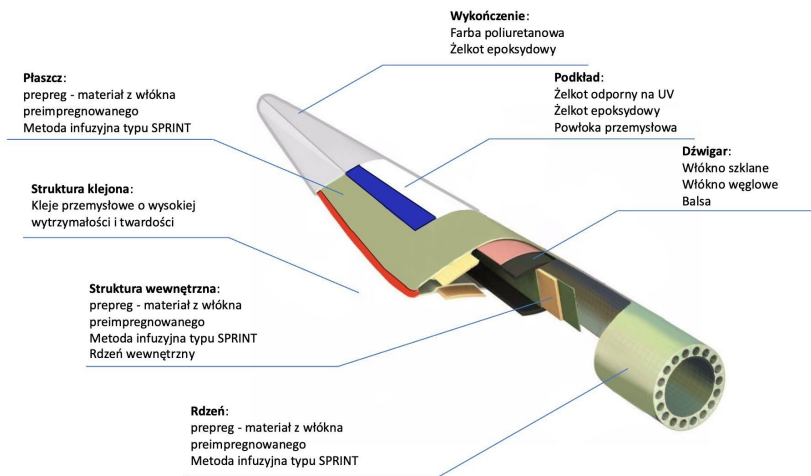
Obecnie używane metody recyklingu, np. recykling materiałowy, są dość mało efektywne ze względu na uzyskiwanie niskiej jakości materiału, który może być wykorzystywany w ograniczonych ilościach i zastosowaniach, np. jako dodatek do betonów. Pojawiające się alternatywne technologie recyklingu, w szczególności recykling chemiczny (m.in. solwoliza i piroliza) oraz ponowne przetwarzanie i obróbka przetworzonego włókna i frakcji polimerowej, są jeszcze we wczesnych fazach rozwoju. W obecnym stanie ich potencjał ekonomiczny dla włókien zarówno szklanych, jak i węglowych jest niski, jednakże prowadzone badania w tym zakresie mogą w najbliższych latach znacząco zmienić tę sytuację. Musi również zaistnieć rynek na produkty z recyklingu chemicznego, takie jak włókno, frakcja organiczna czy substytuty i składniki żywic. W związku z powyższym, istnieje potrzeba innowacyjnych rozwiązań w zakresie recyklingu odpadów wielomateriałowych i kompozytowych, umożliwiających poprawę cyrkularności tej gałęzi przemysłu. Aby to osiągnąć w rozsądnym koszcie, konieczne jest opracowanie łańcuchów wartości dla firm zajmujących się recyklingiem oraz firm, które będą mogły wykorzystywać w swojej działalności materiały pochodzące z recyklingu. Sektor kompozytów z włókien szklanych w Europie bardzo często składa się głównie z małych i średnich przedsiębiorstw (MŚP) produkujących ograniczone ilości produktów kompozytowych termoutwardzalnych. Z punktu widzenia recyklingu generuje to wiele punktowych źródeł odpadów kompozytowych, co wpływa na niestabilny przepływ odpadu, a tym samym sprawia, że odzyskanie materiałów o wysokiej wartości w efektywny sposób jest bardzo trudne. Połączenie odpadów pożytkowych, odpadów generowanych przez MŚP z przepływem odpadów pochodzących z łopat turbin wiatrowych może ułatwić opracowanie ekonomicznie wykonalnych i akceptowalnych dla środowiska rozwiązań.



## 3.2. Obecnie wykorzystywane metody recyklingu odpadowych materiałów kompozytowych na przykładzie łopatek turbin wiatrowych

### 3.2.1. Skład łopatek turbin wiatrowych

Łopaty turbin wiatrowych, w zależności od okresu produkcji, zazwyczaj składają się z włókien szklanych (borokrzemianowych, w przypadku starszych łopatek) lub z włókien węglowych (w przypadku nowszych łopatek) wzmacniających matrycę polimerową (rys. 3.3).



Rys. 3.3. Typowa budowa łopaty turbiny wiatrowej (opracowanie własne)  
Fig. 3.3. Typical wind turbine blade design (original work by the author)

Włókna węglowe w porównaniu z włóknami szklanymi wykazują lepsze właściwości mechaniczne. Jako matrycę stosuje się przede wszystkim termoutwardzalne żywice epoksydowe, poliestrowe oraz winyloestrowe. Włókna szklane, ze względu na niski koszt oraz ich kompatybilność, były łączone z nienasyconymi żywicami ortoftalowymi, izoftalowymi oraz dicyklopentadienowymi (DCPD) i epoksydowymi winyloestrowymi. Jednakże wraz z rozwojem dużych i bardzo dużych turbin wiatrowych, żywice epoksydowe utwardzane aminowo (na bazie eteru diglicydylowego bisfenolu A, DGEBA), które charakteryzują się doskonałymi właściwościami mechanicznymi i lepszą odpornością na zmęczenie, w dużej mierze zastąpiły inne żywice, mimo że są droższe i wymagają dłuższego czasu przetwarzania. Na rysunku 3.2 przedstawiono ich udział w odpadach łopatek turbin wiatrowych.

Biorąc pod uwagę możliwości recyklingu przez topienie, tworzywa termoplastyczne stanowią ciekawą alternatywę dla polimerów termoutwardzalnych. Jednakże ich

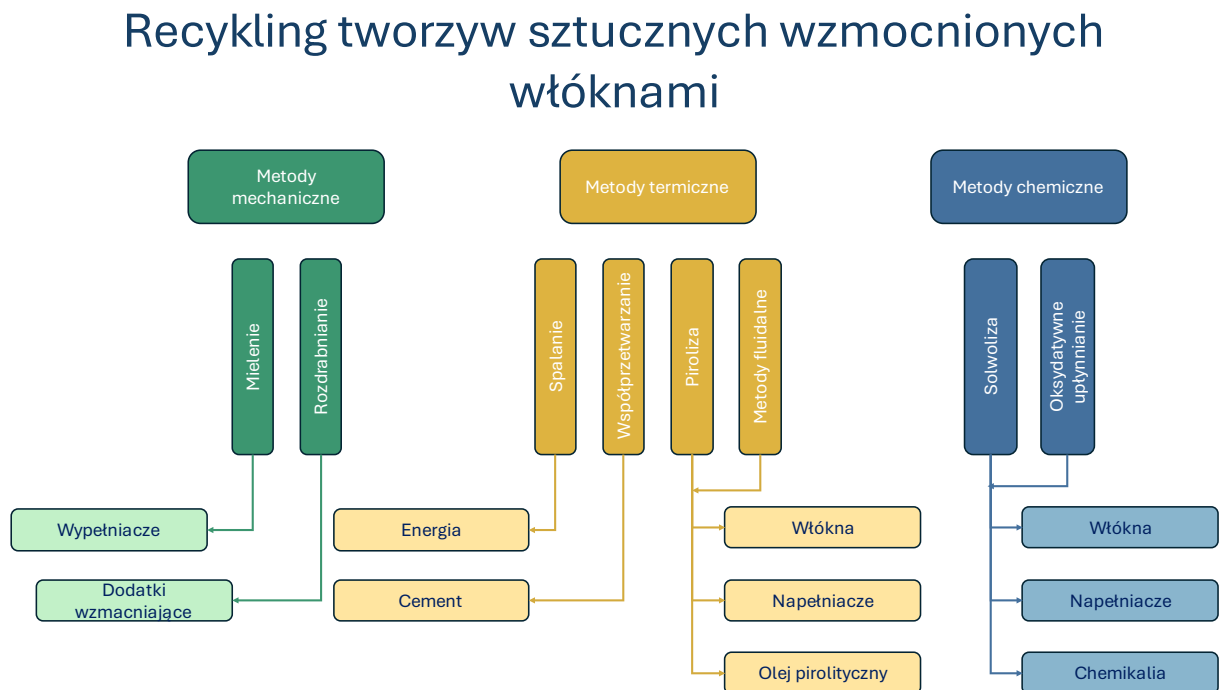
wysoka lepkość istotnie utrudnia impregnację włókien, co wymaga stosowania wysokich temperatur i ciśnień podczas przetwarzania, co z kolei utrudnia wytwarzanie dużych i grubościennych części. Z tego powodu ich zastosowanie w produkcji elementów kompozytowych zawierających włókna jest ograniczone.

### 3.2.2. Przegląd metod recyklingu termoutwardzalnych materiałów kompozytowych

Metody recyklingu termoutwardzalnych materiałów kompozytowych można podzielić na trzy główne grupy:

- recykling mechaniczny,
- odzysk termiczny,
- recykling chemiczny.

Ten podział (rys. 3.4) nie uwzględnia ani ponownego użycia, ponownego wykorzystania, ani renowacji całych elementów lub ich części, takich jak łopaty turbin wiatrowych, które mogą być stosowane jako elementy małej architektury. Poniżej podsumowano cechy technologiczne oraz obecny stan techniki recyklingu kompozytów.



Rys. 3.4. Przegląd możliwych metod recyklingu kompozytów termoutwardzalnych (opracowanie własne)

Fig. 3.4. Overview of possible recycling methods for thermoset composites (original work by the author)

### ***Recykling mechaniczny***

Technologie recyklingu mechanicznego, głównie przez mielenie odpadów, są już obecnie wykorzystywane do recyklingu łopat turbin wiatrowych. Jednakże, nawet najnowocześniejsze metody napotykać istotne trudności w separacji włókien i matrycy, co utrudnia uzyskanie jakościowych i homogenicznych frakcji [189]. Otrzymane dłuższych włókien w wyniku tego procesu jest praktycznie niemożliwe. Recyklat może być ponownie wykorzystany w mieszankach do formowania luzem, arkuszach lub masach do formowania tłocznego, zastępując czyste włókna lub wypełniacz. Przy zastępowaniu pierwotnego włókna wzmacniającego w mieszankach formujących, włączenie tego materiału do nowych produktów jest ograniczone do maksymalnie 10%. Większy dodatek szczególnie niekorzystnie wpływa na wytrzymałość, głównie z powodu słabej przyczepności między recyklatem a matrycą [190, 191].

Oprócz metody mechanicznej, polegającej na fizycznym rozdrabnianiu, możliwe jest także zastosowanie rozdrabniania wysokonapięciowego (ang.: High Voltage Fragmentation, HVF). Jest to technika elektromechaniczna, która wykorzystuje impulsowe wyładowania elektryczne do rozbicia odpadów na mniejsze fragmenty. Technika ta pozwala uzyskać frakcje charakteryzujące się lepszymi właściwościami w porównaniu ze standardowym recyklingiem mechanicznym, z większym udziałem dłuższych i czystszych włókien [192]. Ponieważ jednak nie można całkowicie oddzielić włókna od matrycy, więc potencjał zastosowania uzyskiwanych frakcji recyklatów jest ograniczony, a stosowanie proszków pochodzących z recyklingu mechanicznego jest komercyjnie nieopłacalne [193].

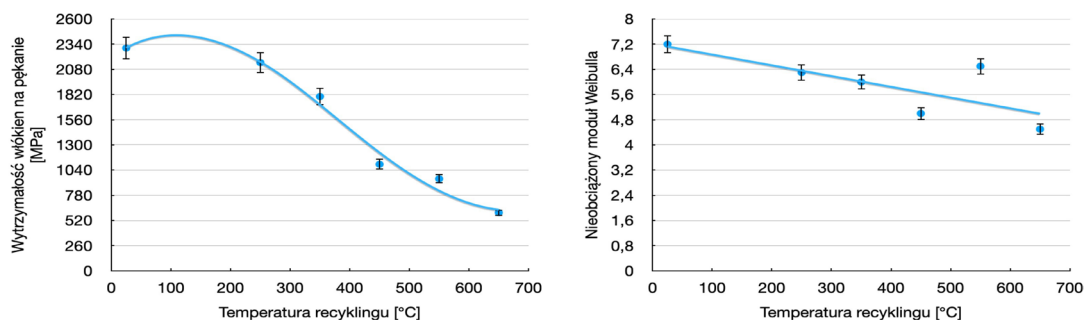
### ***Odzysk termiczny***

Odzysk termiczny to kolejny przykład podejścia do unieszkodliwiania i ponownego wykorzystania części wartościowych składników zawartych w odpadach wielomateriałowych i kompozytowych. Do metod odzysku termicznego zaliczają się m.in. spalanie i współprzetwarzanie. W przypadku współprzetwarzania, które jest już realizowane na skalę przemysłową, odpady są podawane do pieca cementowego, gdzie związki organiczne ulegają spalaniu i służą jako paliwo, natomiast składniki nieorganiczne trafiają do klinkieru cementowego. Metoda ta jest odpowiednia dla odpadów kompozytowych zawierających krzemionkę, np. w postaci szkła, jednak większość energii zawartej w materiale kompozytowym jest tracona.

Inną metodą odzysku termicznego jest piroliza, prowadzona w atmosferze inertej, w warunkach podwyższonej temperatury, w przedziale około od 450 do 700°C. W tych warunkach matryca polimerowa ulega degradacji, co powoduje całkowite oddzielenie

włókna od matrycy, umożliwiając odzyskanie stosunkowo czystego włókna, podczas gdy matryca żywiczna rozkłada się, tworząc frakcję lotną, która może być częściowo skondensowana do postaci oleju. Uzyskane włókna są jednak często zanieczyszczone zwęglaniem i muszą zostać poddane obróbce końcowej. Warstwę węgla (karbonizatu) można usunąć przez dodanie tlenu na ostatnim etapie procesu, co prowadzi do jego utlenienia. Proces ten można prowadzić zarówno w warunkach stacjonarnych, jak i metodą fluidalną, w której odpad podawany jest do fluidyzującego złoża piasku kwarcowego, fluidyzowanego przez strumień powietrza, co tworzy środowisko utleniające. Powstałe włókna są czystsze, ale wykazują większy spadek wytrzymałości w porównaniu z procesami pirolizy. Procesy te są odpowiednie również dla włókien węglowych, które wykazują wyższą odporność na temperaturę, szczególnie w warunkach inertnych, zachowując swoje właściwości [194]. Biorąc pod uwagę wysoki koszt pierwotnego włókna węglowego, w porównaniu ze zużyciem energii w procesie pirolizy, rozwiązanie to jest już wykorzystywane komercyjnie [195, 196].

Po odzyskaniu włókien konieczna jest ich dodatkowa obróbka, aby przekształcić je w użyteczną preformę włóknistą. Frakcja gazowa z procesu pirolizy składa się głównie z  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}$ , podczas gdy olej pirolityczny jest znacznie bardziej złożoną mieszaniną, której skład zależy od rodzaju matrycy żywicznej budującej kompozyt. Olej ten w dużej mierze zawiera monofunkcjonalne związki fenolowe, które niestety nie mogą być bezpośrednio ponownie wykorzystane w syntezie żywic termoutwardzalnych [197]. W przeciwieństwie do włókien węglowych, potencjał wykorzystania metod pirolitycznych w przypadku włókien szklanych jest znacznie niższy. Badania wykazują, że chociaż sztywność włókien szklanych jest zachowana, ich wytrzymałość obniża się nawet o 50-90% (rys. 3.5) [198], w zależności od warunków przetwarzania, co znacznie ogranicza przydatność tych włókien [199]. Spadek wytrzymałości przypisuje się powstawaniu defektów powierzchniowych, które są bezpośrednio związane z temperaturą pirolizy, a nie z jakąkolwiek zmianą objętościową włókna szklanego [200]. Warunki panujące podczas termicznej konwersji prowadzonej w złożach fluidyzacyjnych powodują jeszcze większe ścieranie i uszkodzenia włókien [201], co wymusza konieczność obróbki uzyskanych włókien przez zastosowanie silnych zasad w podwyższonej temperaturze, co częściowo przywraca ich pierwotną wytrzymałość [201]. Aby odzyskać włókna o wysokiej wytrzymałości, konieczne jest termiczne oddzielenie włókna od matrycy w temperaturze poniżej  $400^\circ\text{C}$ . Jednakże, w tak niskiej temperaturze matryca kompozytu może nie ulegać całkowitej degradacji. Jednym z rozwiązań tego problemu jest połączenie procesów termicznych z metodami solwolizy, zastosowanie pirolizy katalitycznej lub pirolizy wspomagananej mikrofalowo.



Rys. 3.5. Wpływ temperatury pirolizy na wytrzymałość (po lewej) i moduł Weibulla (po prawej) włókna szklanego uzyskiwanego po pirolizie (opracowanie własne na podstawie [200])  
 Fig. 3.5. Effect of pyrolysis temperature on the strength (left) and Weibull modulus (right) of glass fibre obtained after pyrolysis (original work by the author based on [200])

Hybrydowy proces solwolizo-pirolizy polega na wstępnej obróbce rozpuszczalnikami niskocząsteczkowymi, które umożliwiają skuteczniejszy rozkład matrycy w niższej temperaturze, a następnie na pirolizie, która oddziela wstępnie rozłożoną matrycę od włókien. Proces ten pozwala na uzyskanie włókien o lepszych właściwościach z odpadów kompozytowych [202]. Choć metoda ta jest obiecująca w przypadku odzysku włókien węglowych, a niższa temperatura pirolizy może sprzyjać odzyskiwaniu włókien szklanych, ale jest mało prawdopodobne, aby proces hybrydowy był ekonomicznie uzasadniony dla włókien szklanych. Sytuacja mogłaby się zmienić, gdyby wartość substancji zawartych w kondensowalnej frakcji ciekłej uzyskiwanej w procesie pirolizy była wystarczająco wysoka, aby generować wartość dodaną. Wykorzystanie mikrofal jako metody wspomagającej proces pirolizy było szeroko badane w kontekście termicznej konwersji biomasy oraz odpadów pochodzenia organicznego [203]. Po raz pierwszy metoda ta została zaproponowana i wykorzystana do recyklingu kompozytów przez Lestera i współpracowników [204], którzy uzyskali stosunkowo czyste włókna węglowe z jedynie 25% spadkiem wytrzymałości. Pewne ograniczone straty właściwości mechanicznych zaobserwowano również w innych badaniach [205], które wykorzystywały wspomaganą mikrofalowo pirolizę do rozkładu kompozytów z włókien szklanych. Jednak włókna otrzymane w tych procesach miały znacznie mniejszą wytrzymałość w porównaniu z referencyjnymi włóknami pierwotnymi (1250 MPa). Ponadto badacze zauważyli znaczną utratę przyczepności włókien do żywicy przy ich ponownym użyciu w kompozycie, co przypisali obecności pozostałości karbonizatu na powierzchni włókien [206]. Większość badań koncentruje się obecnie na włóknach węglowych [207-209], ze względu na ich znacznie wyższą wartość rynkową w porównaniu z włóknami szklanymi.

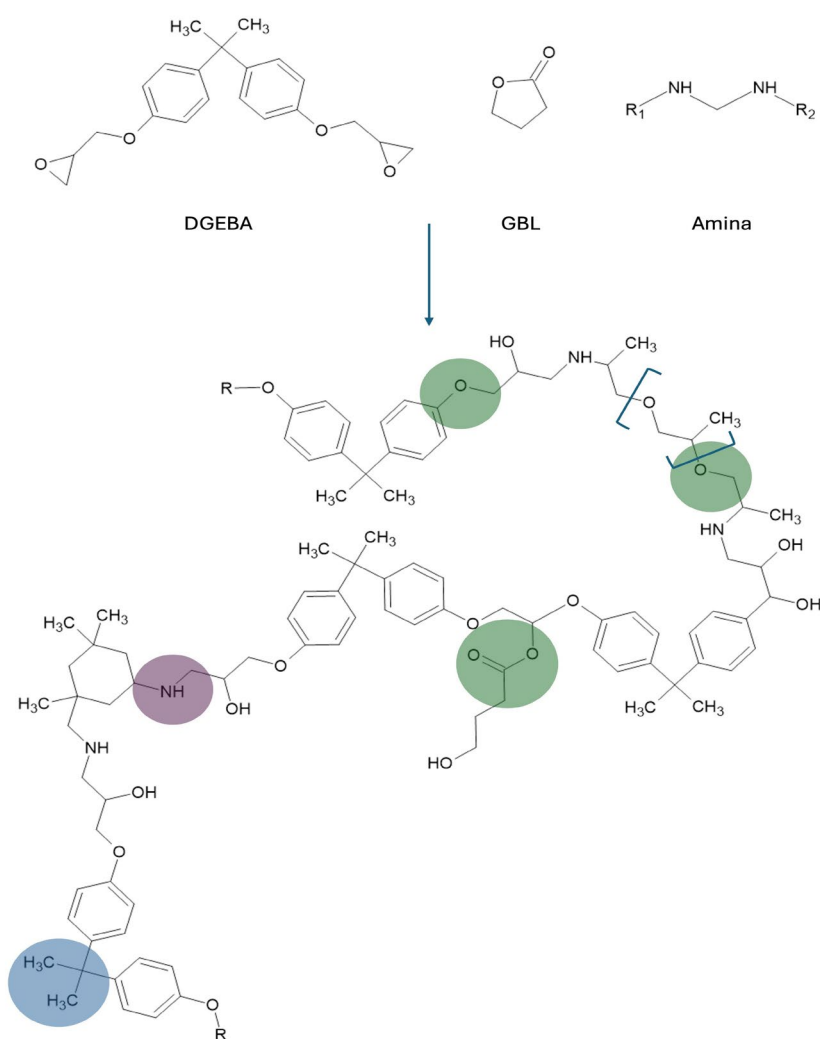
Ostatnią z omówionych metod termochemicznych jest piroliza katalityczna, w której jako katalizatory najczęściej wykorzystuje się tlenki metali, zeolity i minerały, takie jak

tlenki żelaza, niklu czy miedzi, ze względu na ich niski koszt i doskonały efekt katalityczny [210-213]. Wykorzystanie tlenków kobaltu, miedzi i cezu w pirolizie katalitycznej kompozytów wzmacnianych włóknem szklanym pozwoliło Penderowi i Yangowi [214] na zmniejszenie zużycia energii, dzięki obniżeniu temperatury pirolizy poniżej 400°C oraz skróceniu czasu procesu do około 20 minut. W wyniku tych działań uzyskano włókna szklane o jedynie 20% spadku wytrzymałości w porównaniu z komercyjnymi włóknami szklanymi. W późniejszych badaniach [215] ci sami autorzy zastosowali katalityczne złoża fluidalne, uzyskując czyste włókna szklane w temperaturze 400°C, jednak zachowały one jedynie 25% wytrzymałości włókien pierwotnych. Degradacja ta była przypisana uszkodzeniom wywołanym procesem złoża fluidalnego. Oczywiście, monofunkcyjne tlenki metali nie są jedynymi katalizatorami wykorzystywanymi w tych procesach; również katalizatory dwufunkcyjne, takie jak Fe-Ni/SiC z Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO i NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, łączą dobre właściwości dielektryczne i katalityczne, umożliwiając lepszą wydajność, przy jednoczesnym obniżeniu zużycia energii [216].

### ***Recykling chemiczny***

Trzecią opcją recyklingu termoutwardzalnych materiałów kompozytowych jest recykling chemiczny, który może być przeprowadzony np. przez solwolizę. Solwoliza to proces, w którym wykorzystuje się wysokowrzące i niskocząsteczkowe rozpuszczalniki oraz katalizator, umożliwiający selektywną degradację wiązań w matrycy żywicy. W optymalnych warunkach proces ten prowadzi do depolimeryzacji matrycy. W wyniku solwolizy materiałów kompozytowych, przy odpowiednio dobranych warunkach, możliwe jest uzyskanie włókien, które można łatwo oddzielić. W zależności od zastosowanego rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników, proces solwolizy prowadzony jest w temperaturze poniżej 300-330°C i może być realizowany zarówno pod ciśnieniem normalnym, jak i podwyższonym. Podobnie jak w przypadku metod termicznych, główny nacisk kładziony jest na odzyskiwanie czystych i wysokiej jakości włókien, często na bazie węgla (C), podczas gdy oddzielona frakcja żywicy jest zazwyczaj traktowana jako odpady wtórne, które rzadko poddaje się analizie lub ponownemu wykorzystaniu. W recyklingu kompozytów przez solwolizę stosowano różne podejścia. Początkowo badania koncentrowały się na wysokotemperaturowej (>260°C) i nieukierunkowanej depolimeryzacji sieci żywicy, stosując dwa główne podejścia: solwolizę w płynach pod- i nadkrytycznych oraz z użyciem silnych kwasów. W nowszych badaniach analizowano również solwolizę w niższych temperaturach (<260°C) przez depolimeryzację konkretnych wiązań, co ma zdecydowanie większy potencjał w odniesieniu do późniejszej waloryzacji frakcji żywicy.

W przypadku kompozytów z żywicy epoksydowej utwardzonych aminami, badania koncentrowały się na wykorzystaniu mechanizmów reakcji rodnikowych oraz jonowych, umożliwiających zerwanie wiązań C-N lub przez uwodornienie w celu przerwania wiązań C-O sąsiadujących z pierścieniami aromatycznymi mostka bis(arylo)metylenowego. Przykład hipotetycznej sieci epoksydowej wraz z miejscami, w których może zachodzić degradacja matrycy żywicy epoksydowej na skutek pirolizy i solwolizy, przedstawiono na rysunku 3.6. Na rysunku zaznaczono wiązania chemiczne wrażliwe na te procesy, tj. alifatyczną aminę (R-C-N-R, fioletowy), wiązania eterowe alifatyczne (R-C-O-R i aromatyczne Ar-O-R, zielony) oraz mostek węglowy bisfenolu A (niebieski).



Rys 3.6. Hipotetyczna sieć epoksydowa materiałów kompozytowych, otrzymana w wyniku syntezy 2,2-bis(4-hydroksyfenyl)propan, 4,4-izopropylidenodifenol (DGEBA, Bisfenol A), butyrolakton (GBL), utwardzacz aminowy (w tym przypadku izoforonodiaminę (IPDA) (opracowanie własne)

Fig. 3.6. Hypothetical epoxy network of composite materials obtained by synthesis of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 4,4-isopropylidenediphenol (DGEBA, Bisphenol A), butyrolactone (GBL), amine hardener (in this case isophoronediamine (IPDA) (original work by the author)

W przypadku żywic poliestrowych zachodzi również transestryfikacja wiązań estrowych. W solwolizie wysokotemperaturowej ( $>260^{\circ}\text{C}$ ) zastosowanie rozpuszczalników w warunkach bliskich nadkrytycznym lub w warunkach nadkrytycznych było najczęściej rozważane w kontekście recyklingu odpadów kompozytowych wzmacnianych włóknami szklanym i węglowym. W warunkach nadkrytycznych, tj. gdy rozpuszczalnik jest podgrzewany powyżej temperatury krytycznej ( $T_c$ ) i znajduje się pod ciśnieniem powyżej ciśnienia krytycznego ( $P_c$ ), rozpuszczalnik uzyskuje właściwości pośrednie między gazami a cieczami; wykazuje gęstość podobną do cieczy i dyfuzyjność podobną do gazu. Co więcej, jego właściwości chemiczne, takie jak reaktywność i właściwości utleniające, różnią się od tych w warunkach normalnych. Właściwości fizykochemiczne zmieniają się stopniowo wokół punktu krytycznego, co umożliwia ich dostosowanie przez modyfikację warunków procesowych.

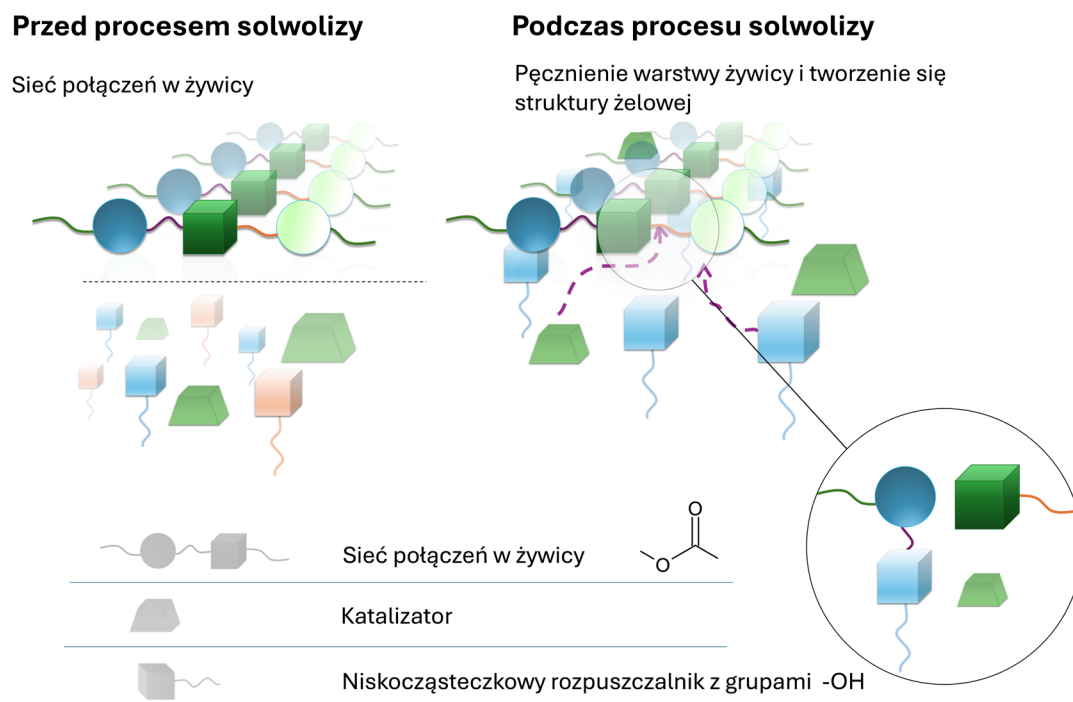
W solwolizie żywicy, stanowiącej matrycę materiałów kompozytowych, istotna jest wysoka dyfuzyjność rozpuszczalnika, ponieważ pozwala ona na łatwiejsze przenikanie do wnętrza gęstej sieci usieciowanej żywicy. Solwoliza w wodzie bliskiej warunkom nadkrytycznym ( $T_c=374^{\circ}\text{C}$ ) była szeroko badana jako perspektywiczna i bezpieczna dla środowiska metoda recyklingu różnych kompozytów opartych na różnych rodzajach żywic. Należy zauważyć, że w stanie nadkrytycznym woda staje się dobrym rozpuszczalnikiem dla związków niepolarnych, a ponadto obecność rodników  $\text{OH}\cdot$  tworzy warunki utleniające. Badania nad recyklingiem żywic epoksydowych utwardzanych aminami wykazały usunięcie matrycy w ponad 90% w czasie 60-105 minut, wykorzystując wodę w stanie podkrytycznym ( $260\text{-}330^{\circ}\text{C}$ ) [217, 218]. Efekt ten przypisano losowym rozszczepieniom wiązań C-C, C-N i C-O w sieci epoksydowej, co skutkowało otrzymaniem bogatej mieszaniny rozpuszczalnych produktów o niższej masie cząsteczkowej. Niestety, uniemożliwiło to wskazanie jednoznacznych ścieżek waloryzacji tej mieszaniny [219]. Stwierdzono również, że solwoliza w wodzie w warunkach podkrytycznych znacznie pogarsza właściwości mechaniczne włókien szklanych, co jest widoczne już po 30 minutach w temperaturze  $300^{\circ}\text{C}$ . Wytrzymałość na rozciąganie zmniejsza się o połowę, podczas gdy w przypadku pirolizy podobne straty właściwości obserwuje się dopiero w temperaturach powyżej  $350^{\circ}\text{C}$  [220]. Takie zmiany właściwości mogą wynikać z reakcji między tlenkiem alkalicznym włókna szklanego a wodą [221], co sugeruje, że metoda ta może nie być odpowiednia dla recyklingu włókien szklanych.

Aby obniżyć temperaturę roboczą, zbadano również rozpuszczalniki o niższej temperaturze nadkrytycznej ( $<300^{\circ}\text{C}$ ) niż woda. Obejmowały one głównie alkohole o niskiej masie cząsteczkowej (metanol, etanol, butanol) oraz aceton. Stwierdzono,



że alkohole są szczególnie odpowiednie do recyklingu epoksydów utwardzonych bezwodnikiem; proces ten selektywnie rozszczepia wiązania estrowe żywicy przez transestryfikację, prowadząc do całkowitego rozkładu matrycy w temperaturze 285°C w ciągu 80 minut [222]. W przypadku matryc zbudowanych z żywic epoksydowych utwardzanych aminami do przeprowadzenia procesu depolimeryzacji może być konieczna wyższa temperatura (powyżej 320°C). W badaniach naukowych [223] zauważono różnice między różnymi alkoholami. Stwierdzono, że metanol jest najbardziej wydajny w początkowej fazie reakcji ze względu na wyższą dyfuzyjność. Niemniej jednak na późniejszym etapie reakcji butanol okazał się skuteczniejszy, pozwalając na osiągnięcie wysokiego stopnia degradacji matrycy. Dodatek takich katalizatorów, jak NaOH, KOH oraz CsOH umożliwia obniżenie temperatury procesu w warunkach pod- i nadkrytycznych do 250-300°C, zachowując stopień degradacji na poziomie ponad 90% [224]. Niemniej jednak losowe rozszczepienie wiązań C-C, C-N i C-O prowadzi do powstania bardzo złożonej mieszaniny monomerów, których recykling lub ponowne wykorzystanie jest mocno ograniczone [217, 224].

Oprócz alkoholi zastosowano również nadkrytyczny aceton, który w porównaniu z alkoholami wykazywał lepszą wydajność recyklingu epoksydów utwardzonych aminami bez obecności katalizatorów. W badaniach Sokoli i współpracowników [221] materiały kompozytowe wzmacniane włóknem szklanym na bazie żywicy epoksydowej zostały rozłożone w temperaturach rzędu 260-280°C, w czasie 30 minut, a otrzymane po procesie włókna szklane wykazywały podobną wytrzymałość na rozciąganie do materiałów pierwotnych. Jednakże autorzy zaobserwowali także uboczne reakcje, takie jak karbonizacja. Kompozyty to materiały wielowarstwowe lub wieloskładnikowe, połączone wysoko usieciowaną żywicą, co zapewnia odpowiednie właściwości mechaniczne tych kompozytów. Powoduje to, że procesy prowadzące do ich rozkładu w niskich temperaturach, często niższych od temperatury przejścia szklatego zastosowanej w kompozycie żywicy, napotykają na ograniczenia w przenikaniu stosowanych w procesie rozpuszczalników do wnętrza matrycy. Dlatego coraz więcej uwagi poświęca się opracowaniu strategii, które pozwolą na uzyskanie bardziej przyjaznego dla środowiska procesu oraz maksymalne utrzymanie wytrzymałości włókien, nie tylko przez obniżenie temperatury solwolizy, ale także przez dodanie kilku operacji jednostkowych, takich jak wstępne namaczanie odpadu, co pozwala na wstępne pęcznienie materiału kompozytowego przed reakcją główną (rys. 3.7).



Rys. 3.7. Schemat procesu solwolizy: oddziaływanie grup hydroksylowych rozpuszczalnika z wiązaniami estrowymi w sieci żywicy, prowadzące do pęcznienia matrycy i powstawania struktury żelowej (opracowanie własne na podstawie [257])

Fig. 3.7. Solvolysis process diagram: interaction of the hydroxyl groups of the solvent with the ester bonds in the resin network, leading to swelling of the matrix and formation of the gel structure (original work by the author based on [257])

Korzystny wpływ na wydajność depolimeryzacji zaobserwowano przez wstępne namoczenie materiału składającego się z żywicy BPA utwardzonej alifatyczną aminą, np. w kwasie octowym [225, 226]. W badaniach tych wstępne spęcznienie materiału otrzymano już w temperaturze 120°C, w czasie 30 minut, a jego rozkład z wykorzystaniem warunków oksydacyjnych z nadtlenkiem wodoru pozwolił na uzyskanie stopnia degradacji w wysokości 95,6% w porównaniu z 52,1% bez obróbki wstępnej. Podobne badania z wykorzystaniem warunków oksydacyjnych przeprowadzono w odniesieniu do żywic epoksydowych utwardzanych aminami, koncentrując się głównie na zerwaniu wiązań C-N obecnych w matrycy żywicy. W badaniach tych najczęściej stosowano nadtlenek wodoru (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), azotan cerowo--amonowy (CAN), nadmanganian potasu (KMnO<sub>4</sub>) oraz gazowy tlen. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jest silnym utleniaczem i został przetestowany przez kilka grup, również w połączeniu z wodnymi roztworami silnych kwasów [227] bądź z rozpuszczalnikami, takimi jak aceton [226], dimetyloformamid (DMF) [225] lub kwas octowy [227, 228]. W takich warunkach obserwuje się skuteczną degradację, przekraczającą 95% w temperaturze 80°C, w czasie 30 minut dla mieszaniny 1:2 aceton/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [226]. Zaobserwowano jednak reakcje uboczne między acetonem a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,

prowadzące do tworzenia wysoce wybuchowych związków, co stanowi potencjalne zagrożenie dla bezpieczeństwa. Istotnym ograniczeniem jest także uzyskiwanie złożonych produktów, które są produktami rozkładu matrycy żywicy oraz cyklicznych rodników powstających podczas procesu z udziałem nadtlenu i acetonu. Ci sami autorzy przetestowali również dimetyloformamid (DMF) jako alternatywę dla acetonu, uzyskując stopień degradacji matrycy powyżej 90% w temperaturze 90°C, w czasie 30 minut. Niestety nie podali oni ani składu żywicy użytej w badaniach, ani informacji o możliwości ponownego wykorzystania składników produktu ciekłego. Wykorzystanie mieszaniny H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i kwasu octowego, która tworzy nadkwas octowy, było przedmiotem badań [227, 228]. Ustalono, że minimalne stężenie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, wynoszące zaledwie 5%, już w ponad 90% umożliwia rozłożenie utwardzonej żywicy epoksydowej w temperaturze 65°C, w czasie 8 godzin. Oprócz włókien, autorzy skupili się na ponownym wykorzystaniu depolimeryzowanej frakcji żywicy. Odzyskany w takim procesie produkt był bardzo lepki, co wskazuje na wyższą masę cząsteczkową i znaczną zawartość bisfenolu A. Zdaniem autorów otrzymany produkt można mieszać w ilości 2% z żywicą epoksydową, uzyskując produkty o właściwościach adhezyjnych. W innych badaniach Kim i wsp. [229] badali depolimeryzację oksydacyjną w wodnym roztworze KMnO<sub>4</sub>. Zauważyli oni, że przy stężeniu 1 M skuteczność degradacji żywicy wynosiła 94,4% w temperaturze 100°C i czasie 2 godzin. Ich celem był odzysk jak największej ilości włókien, dlatego nie podali oni istotnych informacji na temat właściwości oraz potencjalnego zastosowania frakcji ciekłych otrzymanych po procesie utleniania.

Innym podejściem jest wykorzystanie azotanu amonu i ceru (IV) jako katalizatorów oraz substancji utleniającej [230, 231]. W zależności od stopnia usieciowania żywicy aminami, można uzyskać stopień degradacji matrycy wynoszący 70-90% w przypadku prowadzenia procesu w temperaturze 60°C przez 30 godzin. Otrzymane w takich procesach produkty ciekłe charakteryzują się wysokimi masami cząsteczkowymi, które mogłyby być potencjalnie poddane waloryzacji. Niestety, frakcja ta jest zanieczyszczona cerem, którego odzysk jest problematyczny. Kolejne problemy, w przypadku użycia azotanu amonu i ceru (IV), to koszt oraz niskie bezpieczeństwo jego stosowania. Inne badania prowadzone przez Navarro umożliwiły przedstawienie dwóch alternatywnych podejść oksydacyjnej depolimeryzacji, wykorzystujących kwas octowy jako rozpuszczalnik. W pierwszym badano H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w połączeniu z kwasem Lewisa (5 w.%) [232]. Navarro zaproponował mechanizm, w którym trzeciorzędowe aminy są najpierw utleniane do N-tlenków, a następnie potencjalnie ulegają rozszczepieniu, w celu utworzenia iminy. Stwierdził, że w przypadku tworzenia iminy ScCl<sub>3</sub> jest

jedynym kwasem Lewisa, który znacząco wpływa na sugerowany mechanizm. Należy jednak zauważyć, że utlenianie amin może podążać bardzo zróżnicowanymi ścieżkami, w tym przez tworzenie nitronów, czyli N-tlenków imin, które są reaktywne i nawet przy niewielkiej ilości wody hydrolizują do hydroksyloamin i odpowiednich związków karbonylowych. W prowadzonych przez Navarro badaniach wykorzystano również katalizatory na bazie kwasów Lewisa (5 w.%) pod zwiększonym ciśnieniem 1 MPa tlenu i w temperaturze 180°C, przy czym proces trwał 43 godziny [233]. Niestety, chociaż w tak długim procesie autorzy uzyskali produkt ciekły, który potencjalnie mógł być ponownie użyty, to wykorzystanie kombinacji dwóch rodzajów katalizatorów ( $MnCl_2$  i  $AlCl_3$ ) prowadzi do dość złożonego, kosztownego procesu oraz zanieczyszcza zarówno włókna węglowe, jak i szklane.

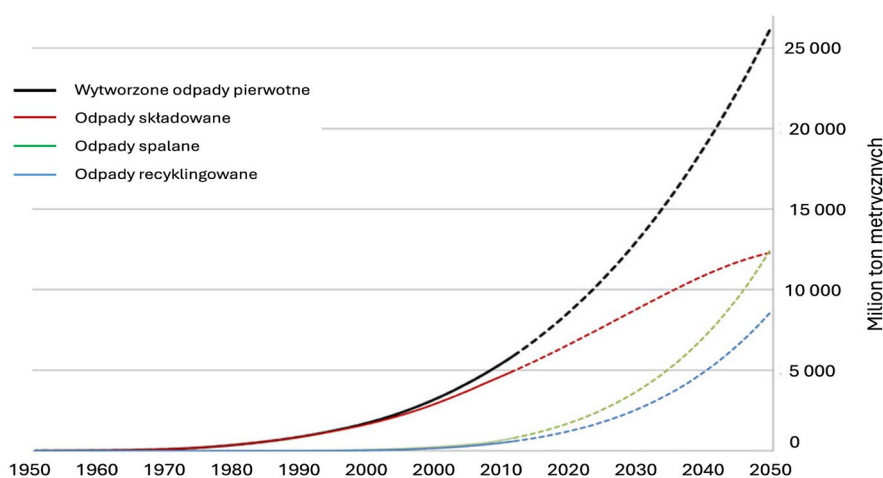
Jak można zauważyć, trudno jest opracować jedną, uniwersalną metodę, która jednocześnie pozwala na uzyskanie dobrej jakości włókien, nieodbiegających właściwościami mechanicznymi od włókien bazowych i produktów ciekłych możliwych do łatwej waloryzacji, które mogłyby być ponownie wykorzystane. Wszystko to powinno być osiągnięte w procesie niskotemperaturowym, w racjonalnie krótkim czasie i z wykorzystaniem związków przyjaznych środowisku.

### **3.3. Odzysk energii nierecyklingowalnych i odpadowych tworzyw sztucznych jako element produkcji zrównoważonych chemikaliów oraz surogatów paliw płynnych**

Jak wspomniano wcześniej, wykorzystując procesy odzysku termicznego, w tym pirolizę nierecyklingowalnych i odpadowych tworzyw sztucznych, jednym z wysoko cenionych produktów, obok np. włókien czy napełniaczy, stają się wysokoenergetyczne produkty gazowe oraz ciekłe oleje pirolityczne. Produkty te są szczególnie istotne w przypadku odpadów nierecyklingowalnych pochodzących z gospodarstw domowych, których nie można obecnymi metodami efektywnie i ekonomicznie przetworzyć. W tym kontekście nacisk zostanie położony na produkty ciekłe, które, w przeciwieństwie do gazu popirolitycznego, najczęściej muszą zostać poddane dodatkowym procesom uszlachetniającym.

Tworzywa sztuczne oraz kompozyty wytwarzane z ich udziałem stanowią szeroką grupę materiałów, a ich światowa produkcja znacznie wzrosła z 1,5 miliona ton we wczesnych latach pięćdziesiątych XX wieku do 430 milionów ton w 2022 r. [234, 235]. Tworzywa sztuczne, jak wspomniano wcześniej, są istotnym elementem wielu gałęzi

przemysłu, w tym motoryzacyjnego, elektrycznego i elektronicznego, a tym samym stanowią znaczący składnik odpadów generowanych przez gospodarstwa domowe [236]. Podstawowymi tworzywami sztucznymi występującymi w odpadach nierecyklingowalnych są m.in. polietylen (PE), polipropylen (PP), polichlorek winylu (PVC), polistyren (PS), kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR), politereftalan etylenu (PET), akrylonitryl-butadien-styren (ABS), żywice epoksydowe oraz nienasycone żywice poliestrowe (NŻP) [236, 237]. Niestety badania pokazują [237], że ilość generowanych odpadów będzie w dalszym ciągu rosła, a ilość odpadów składowanych ma zostać ograniczona na rzecz ich recyklingu (rys. 3.8), którego poziom przewiduje się, że będzie niższy niż unieszkodliwianie przez odzysk energii (spalanie).



Rys. 3.8. Prognozowane wytwarzanie oraz ilość usuwania odpadów z tworzyw sztucznych (w milionach ton metrycznych) do 2050 r. (opracowanie własne na podstawie [237])

Fig. 3.8 The projected generation and disposal of plastic waste (in million metric tonnes) by 2050 (original work by the author based on [237])

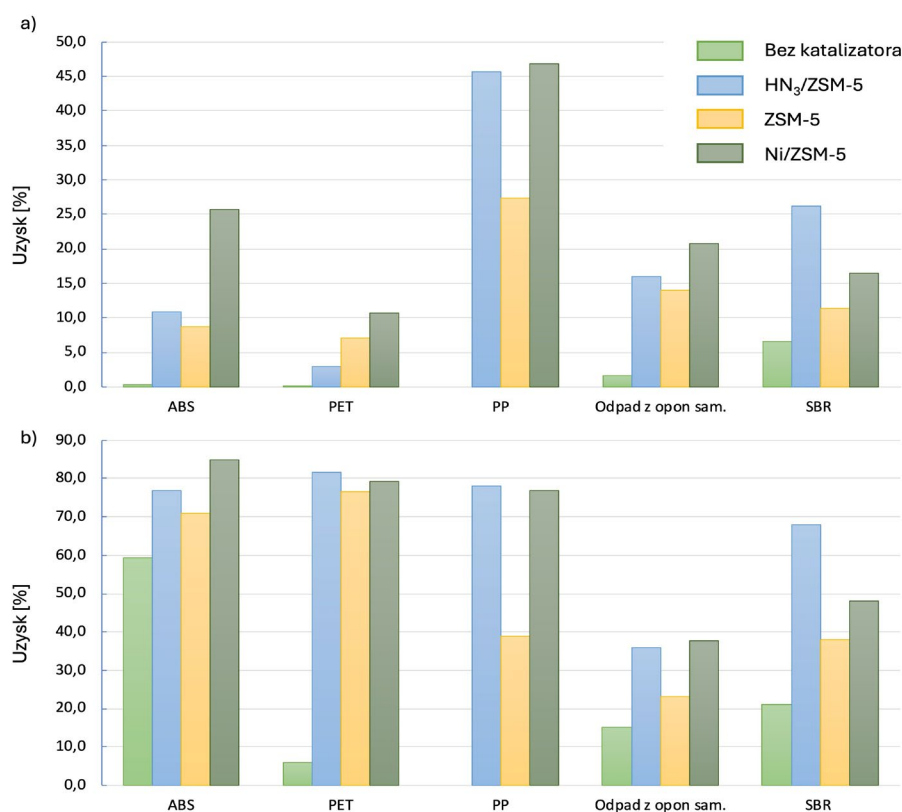
Wszystkie wymienione wcześniej rodzaje tworzyw sztucznych charakteryzują się jedną, bardzo istotną dla procesu termicznej konwersji (pirolizy) cechą – mają wysoką zawartość substancji lotnych, które uwalniają się w wyniku ich termicznej degradacji. W procesie pirolizy, oprócz ciepła oraz wysokoenergetycznych produktów gazowych, umożliwia to wytworzenie cennych produktów, które mogą być wykorzystywane jako dodatki lub surowce paliw płynnych, takich jak benzen, toluen, etylobenzen i ksylen (BTEX). W badaniach współautorskich [238] przeprowadzono wiele analiz procesów degradacji termicznej w obecności katalizatorów zeolitowych z wykorzystaniem pirolizy. W badaniach zastosowano m.in. kopolimer ABS, PET, PP, odpady opon samochodowych oraz czysty niewulkanizowany SBR, wykorzystywany do produkcji opon samochodowych. Materiały te poddano różnym warunkom pirolizy zarówno bez udziału katalizatora, jak i w obecności niemodyfikowanego katalizatora zeolitowego

typu ZSM-5 oraz dwóch katalizatorów typu ZSM-5, modyfikowanych grupami amonowymi oraz niklem. Głównym celem badań było określenie optymalnych warunków pirolizy odpadowych materiałów polimerowych, uwzględniając specyficzny rodzaj polimeru oraz pożądane właściwości produktów końcowych, takich jak węglowodory aromatyczne i heteroaromatyczne oraz cenne chemiczne produkty uboczne. W wyniku badań ustalono, że stosując niekatalityczną pirolizę, możliwe jest uzyskanie związków chemicznych, takich jak alfa-metylostyren z akrylonitrylo-butadieno-styrenu (ABS) i limonen z odpadów opon samochodowych, które po ich wydzieleniu mogą zostać wykorzystane w przemyśle chemicznym.

Piroliza bez udziału katalizatora pozwala uzyskać więcej związków chemicznych będących monomerami lub prekursorami monomerów w niektórych tworzywach sztucznych. Przykładem może być piroliza ABS w temperaturze 600°C, w której otrzymuje się do 52% alfa-metylostyrenu, który po wydzieleniu ze strumienia może zostać zastosowany w przemyśle, np. do produkcji żywicy ABS lub jako surowiec do produkcji farb, klejów i plastyfikatorów. Podobnie jak alfa-metylostyren w pirolizie ABS, otrzymywany jest kwas tereftalowy (55%) podczas pirolizy PET. W tym przypadku zarówno proces pirolizy, jak i system zbierania produktu powinny zostać zrekonstruowane, aby zminimalizować negatywny wpływ sublimacji kwasu na wewnętrzne części instalacji. Brak wykorzystania katalizatora w procesie pirolizy nie musi negatywnie wpływać na charakter uzyskiwanych produktów, które mogą różnić się składem od tych, uzyskanych w układach katalitycznych, ale wciąż będą charakteryzować się wartością, jednakże w innym kontekście. Przykładem może być piroliza odpadów opon samochodowych, podczas której, w temperaturze 600°C, można uzyskać około 20% limonenu w strumieniu produktów (w odniesieniu do całkowitej, mierzalnej powierzchni badanych produktów). Limonen jest stosowany do produkcji m.in. 1,2-epoksyliimonenu, mentolu, karwonu, karweolu, terpineolu, alkoholu perylowego czy p-cymenu w reakcjach katalitycznych.

Zmiana warunków procesu pirolizy przez zastosowanie katalizatora, w zależności od badanego odpadowego tworzywa sztucznego, prowadzi do wytwarzania produktów zawierających wysokie stężenia frakcji aromatycznych, w tym BTEX. W wyniku pirolizy ABS przy użyciu dwóch różnych katalizatorów, a mianowicie glinokrzemianu z grupami amonowymi i glinokrzemianu impregnowanego jonami niklu, uzyskuje się wysokie proporcje frakcji aromatycznych i heteroaromatycznych: 73% i 85% odpowiednio dla katalizatora glinokrzemianowego z grupami amonowymi (NH<sub>4</sub>/ZSM-5) i katalizatora glinokrzemianowego impregnowanego jonami niklu (Ni/ZSM-5). Zastosowanie Ni/ZSM-5 jako katalizatora w procesie pirolizy zwiększa frakcję BTEX,

natomiast użycie  $\text{NH}_4/\text{ZSM-5}$  jako katalizatora sprzyja powstawaniu związków aromatycznych, które mogą być wykorzystywane do innych zastosowań niż jako dodatki do paliw płynnych. Doskonałym przykładem jest piroliza PET w obecności  $\text{NH}_4/\text{ZSM-5}$ , w temperaturze  $600^\circ\text{C}$ , w której związki aromatyczne stanowią 82% badanych związków w otrzymywanym strumieniu produktów, a 1,4-benzeno-dikarbonitryl (tereftalonitryl) stanowi prawie 52%. Tereftalonitryl jest wykorzystywany do produkcji żywic epoksydowych i poliuretanowych, kwasu tereftalowego i polimerów poliamidowych. Stosowanie tereftalonitrylu pochodzącego z katalitycznej pirolizy PET, a nie syntetyzowanego ze składników ropy naftowej mogłoby zwiększyć ich udział w gospodarce o obiegu zamkniętym, zwłaszcza w przypadku materiałów PET, które nie mogą być już poddane recyklingowi materiałowemu. Spośród wszystkich testowanych katalizatorów, katalizator zeolityowy typu ZSM-5 modyfikowany niklem odznaczał się najwyższą wydajnością syntezy związków aromatycznych z grupy BTEX, wynoszącą odpowiednio 25,78%, 10,77%, 46,77%, 20,68% i 16,44% (w przeliczeniu na powierzchnię wszystkich analizowanych substancji metodą GC-FID/MS) dla ABS, PET, PP, odpadów opon samochodowych i niewulkanizowanego SBR (rys. 3.9).



Rys. 3.9. Uzysk BTEX (a) oraz wszystkich związków aromatycznych, (b) w zależności od materiału odpadowego oraz katalizatora, piroliza prowadzona w  $600^\circ\text{C}$  (opracowanie własne na podstawie [238])

Fig. 3.9. Yield of BTEX (a) and all aromatics, (b) depending on waste material and catalyst, pyrolysis carried out at  $600^\circ\text{C}$  (original work by the author based on [238])

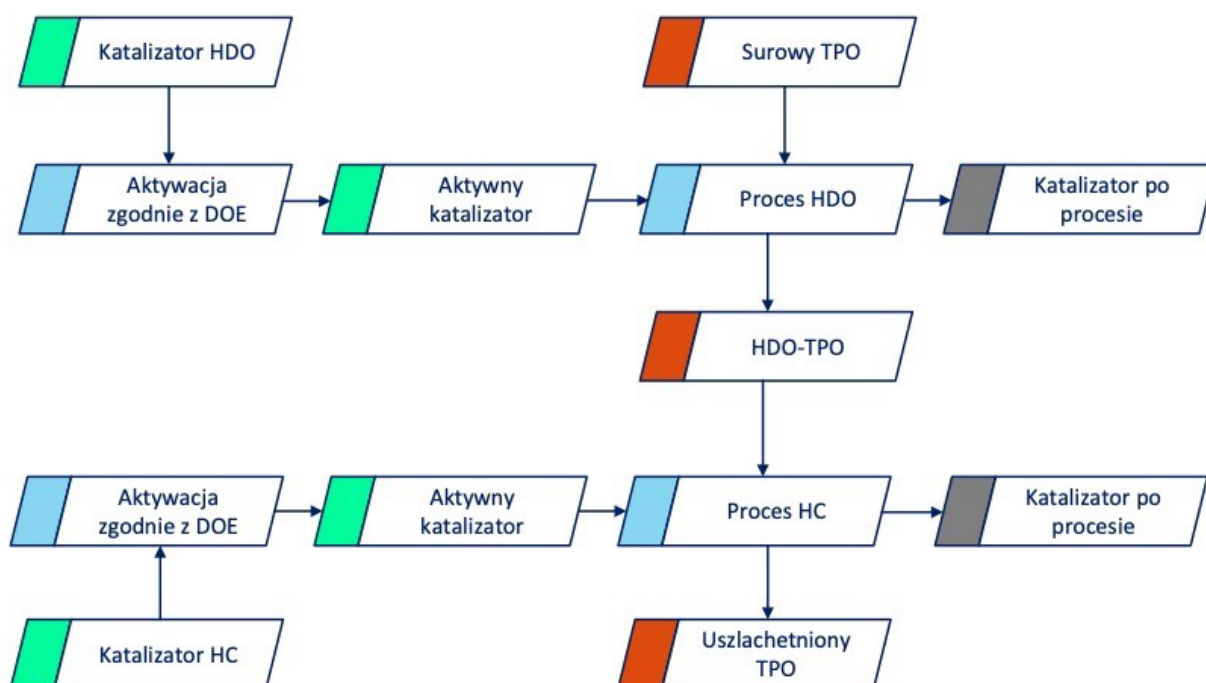
Ponadto stwierdzono, że podczas pirolizy katalitycznej PP i PET możliwe jest uzyskanie strumienia w 75% bogatego w związki aromatyczne i heteroaromatyczne. Otrzymane frakcje aromatyczne zawierały odpowiednio 5,6% benzenu i 19,9% toluenu w przypadku PP oraz 7,0% benzenu i 10,8% toluenu dla PET.

Piroliza odpadowych kauczuków styrenowo-butadienowych jest jedną z najpowszechniej stosowanych metod ich termicznej konwersji, w wyniku której uzyskuje się dwa główne produkty, które są następnie wykorzystywane w dalszych procesach: karbonizat, stosowany jako napełniacz w przetwórstwie gumy i tworzyw sztucznych, oraz olej pirolityczny. Gaz poprocesowy, będący również cennym produktem tego procesu, stanowi część paliwa wykorzystywanego jako nośnik energii, niezbędnej do podtrzymywania ciągłości procesu. Chociaż produkty ciekłe są bogate w węglowodory aromatyczne, to zawierają także wiele innych związków organicznych, będących wynikiem rozkładu rodnikowego pirolizowanych odpadów. To znacząco utrudnia bezpośrednie wykorzystanie takich olejów pirolitycznych jako substytutów paliw płynnych. W takich przypadkach konieczne jest przeprowadzenie dalszych procesów uszlachetniania, takich jak hydrodeoksygenacja i hydrokraking. Są one powszechnie wykorzystywane w przemyśle petrochemicznym i dobrze zoptymalizowane pod kątem produkcji paliw ciekłych zarówno dla motoryzacji, jak i lotnictwa. Wykorzystanie produktów pirolizy odpadów tworzyw sztucznych w tym celu mogłoby stanowić nowe, bardziej zrównoważone źródło węglowodorów. Wymaga to jednak określenia parametrów technicznych i technologicznych, które mogłyby stanowić dane wyjściowe do rozwoju technologii produkcji surogatów paliw ciekłych, w tym paliwa lotniczego, pochodzącego z oleju pirolitycznego w skali pilotażowej. Aby osiągnąć ten cel, w prowadzonych badaniach skupiono się na wykorzystaniu analizy danych połączonej z metodami planowania eksperymentów do optymalizacji procesu hydrorafinacji oleju z pirolizy zużytych opon samochodowych (TPO z ang.: Tire Pyrolysis Oil). Badania obejmowały nie tylko poprawę wydajności hydrodeoksygenacji (HDO) i hydrokrakingu (HC), ale także optymalizację warunków aktywacji katalizatorów podczas tych procesów, celem określenia statystycznie istotnych zmiennych wpływających na właściwości fizykochemiczne otrzymywanych produktów ciekłych. Do badań wykorzystano surowy olej pirolityczny, uzyskany jako jeden z produktów z odzysku sadzy z opon w procesie pirolizy (Pyrmin, UK).

Procesy hydrodeoksygenacji (HDO) i hydrokrakingu (HC) przeprowadzano w obecności katalizatora TK-341 (Haldor Topsoe, Dania), będącego katalizatorem niklowo-molibdenowym ( $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), zaprojektowanym specjalnie do eliminacji tlenu i siarki z oleju napędowego [239], oraz katalizatora TK-932 (Haldor Topsoe,



Dania), będącego katalizatorem wolframowo-niklowym ( $\text{NiW/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), wykazującego korzystną selektywność podczas procesu odparafinowania olejów napędowych, uzyskiwanych ze źródeł odnawialnych [239]. Procesy hydrotrefinacji prowadzono, przy użyciu wysokociśnieniowego reaktora periodycznego o pojemności 300 ml (Parr 4560) charakteryzującego się maksymalnym ciśnieniem roboczym 20 MPa przy maksymalnej temperaturze pracy 350°C. Aby systematycznie określić wpływ zmiennych procesowych, przed przystąpieniem do przygotowania planu eksperymentu, opracowano schemat postępowania (rys. 3.10), według którego będą prowadzone eksperymenty i który posłuży jako podstawa do przygotowania planu eksperymentów.



Rys. 3.10. Ścieżka hydrotrefinacji TPO zaproponowana w prowadzonych badaniach (opracowanie własne)

Fig. 3.10. TPO hydrotreating pathway proposed in ongoing research (original work by the author)

Zakłada się, że przed każdą reakcją hydrotrefinacji, zarówno HDO, jak i HC, katalizatory są suszone w temperaturze 105°C aż do całkowitego usunięcia wilgoci, a następnie aktywowane w obecności DMDS (disiarczku dimetylu) w różnych temperaturach, przez różny czas i przy początkowym ciśnieniu wodoru. Tak przygotowane katalizatory, w ilości 1 g katalizatora na 10 ml oleju, były następnie wykorzystywane do hydrotrefinacji w warunkach procesowych, zgodnych z przygotowanym planem eksperymentów. Jak wspomniano wcześniej, aby ustalić optymalne warunki zarówno aktywacji katalizatora, jak i samych procesów HDO oraz HC w dość złożonym systemie oraz ograniczyć liczbę wymaganych eksperymentów, zdecydowano

się na zastosowanie metody planowania eksperymentów w wariacie dwupoziomowego, frakcyjnego układu czynnikowego (FFD, z ang. fractional factorial designs). Projekt czynnikowy wymagał  $2^{k-p} + n$  eksperymentów, gdzie:  $k$  to liczba zmiennych niezależnych w badanym eksperymencie, a  $p$  to liczba bloków.

Każda zmienna, w rozpatrywanych badaniach, została ustalona na trzech poziomach: najniższym (-1), maksymalnym (1) i średnim (0). W prezentowanym podejściu eksperymentalnym zmienne mogą mieć charakter zarówno ilościowy, jak i jakościowy. Pełne warunki prób są wymienione w tabeli 3.1. W prezentowanych badaniach współautorskich, zgodnie z zaprezentowanym wcześniej na rysunku 3.10 schematem postępowania, uwzględniono pięć zmiennych: temperaturę, ciśnienie i czas trwania procesu aktywacji oraz temperaturę, ciśnienie i czas procesów HDO oraz HC. Wykorzystanie FFD pozwoliło ograniczyć liczbę niezbędnych eksperymentów do 10 dla każdego katalizatora oraz po 10 eksperymentów hydrowyafinacji dla każdej techniki HDO i HC.

Tabela 3.1

Macierz eksperymentalna ułamkowa (FFD) dla badanych procesów hydrowyafinacji  
(opracowanie własne)

Nr eksperymentu	Warunek wstępnej obróbki katalizatora			Warunki prowadzenia hydrowyafinacji HDO i HC		
	Temperatura [°C]	Ciśnienie [MPa]	Czas aktywacji [h]	Temperatura [°C]	Ciśnienie początkowe [MPa]	Czas reakcji [h]
1	300	3	1	300	8	4
2	350	3	1	350	4	1
3	300	5	1	300	4	4
4	350	5	1	350	8	1
5	300	3	4	300	8	1
6	350	3	4	350	4	4
7	300	5	4	300	4	1
8	350	5	4	350	8	4
9 (C)	325	4	2,5	325	6	2,5
10 (C)	325	4	2,5	325	6	2,5

Aby określić statystycznie istotne zmienne wpływające na właściwości fizykochemiczne produktów ciekłych otrzymywanych po hydrorafinacji, zastosowano wielowymiarową analizę wariancji (ANOVA). Hipotezą zerową było założenie, że wszystkie wartości zmiennych niezależnych mają taki sam wpływ na badaną cechę (tj. zmienną zależną). Hipoteza alternatywna zakładała, że co najmniej jedna zmienna wpływa na badaną cechę bardziej niż pozostałe. Poszczególne hipotezy były formułowane dla każdej zmiennej niezależnej. Ponadto interakcje między zmiennymi niezależnymi można uznać za łączny wpływ (nierozkładalny na poszczególne efekty składowe) dwóch zmiennych niezależnych na badaną zmienną zależną (ciągłą).

Kolejnym etapem badań była analiza TPO pod kątem zawartości węgla, wodoru, azotu, siarki i tlenu, ponieważ proporcja tych składników w otrzymywanych frakcjach zmienia się w wyniku kolejnych etapów hydrorafinacji. Analizy te przeprowadzono zarówno przed, jak i po procesie HDO i HC w optymalnych warunkach, określonych na podstawie badań chromatograficznych. Proces optymalizacji został przedstawiony na rysunku 3.11. Po przeprowadzeniu każdej z serii eksperymentów hydrorafinacji TPO, obejmujących przygotowanie (aktywację) katalizatorów oraz przeprowadzenie hydrodeoksygenacji i hydrokrakingu, próbki poddawano analizie chromatograficznej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną oraz masową (FID/MS). Wyniki dostarczały informacji ilościowych (pole powierzchni sygnałów odpowiadających związkowi chemicznemu) oraz jakościowych (prawdopodobny związek chemiczny), odpowiadających składowi próbek po HDO i HC. Następnie dane te były kategoryzowane pod względem grup związków, na podstawie których można było ocenić możliwość zastosowania otrzymanego produktu jako surogatu paliw płynnych, w tym zrównoważonego paliwa lotniczego (SAF, z ang. sustainable aviation fuel). Związki oznaczone w analizie spektrometrii masowej zostały podzielone na cztery grupy:

- związki alifatyczne,
- związki aromatyczne,
- związki cykliczne,
- naftaleny i ich pochodne.

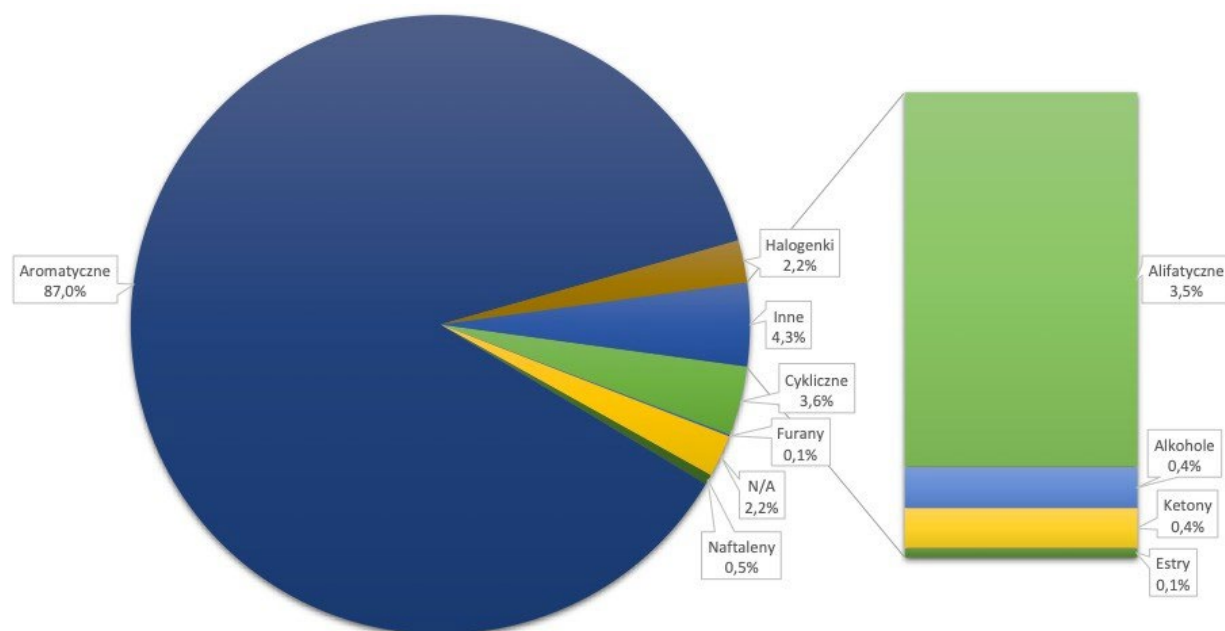
Optymalizacja na podstawie powyższych grup stanowi pewnego rodzaju uproszczenie przyspieszające badania, oparte na różnicach między różnymi rodzajami paliw płynnych. Przeciętna mieszanka benzyny zawiera 20-30% węglowodorów aromatycznych. Olej napędowy zazwyczaj wykazuje niższy udział węglowodorów aromatycznych w porównaniu z benzyną, zwykle w zakresie od 10% do 20%, oraz często zawiera mniej niż 5% olefin. Paliwo lotnicze, w szczególności Jet A i Jet A-1,

wykazuje niższy udział węglowodorów aromatycznych w porównaniu z benzyną, zwykle poniżej 5%. Podobnie jak w przypadku oleju napędowego, stężenie olefin w paliwie do silników odrzutowych jest na ogół minimalne, często poniżej 5%. W przypadku paliwa lotniczego istotnym czynnikiem jest zawartość naftalenu, która nie może przekraczać 3%.

Jak zaznaczono wcześniej, paliwa lotnicze muszą spełniać określone kryteria, w tym mieć stosunkowo niską zawartość związków aromatycznych, która nie powinna przekraczać 25%, oraz niski poziom naftalenu, który nie powinien przekraczać 3%. W związku z tym, na podstawie danych GC/MS uzyskanych podczas fazy eksperymentalnej, przeprowadzono optymalizację procesu hydrodeoksygenacji (HDO), a następnie optymalizację konwersji węglowodorów (HC), biorąc pod uwagę następujące kryteria:

- zmniejszenie stężenia naftalenu do poziomu niższego niż 3%,
- zmniejszenie stężenia związków aromatycznych,
- maksymalizacja syntezy związków cyklicznych i alifatycznych.

Po przygotowaniu zarówno ścieżki hydrrafinacji TPO, planu eksperymentów, jak i procesu optymalizacji hydrrafinacji TPO w kierunku uzyskania surogatów paliw płynnych oraz dodatków do nich, przystąpiono do eksperymentów i analiz uzyskiwanych produktów. Pierwszym etapem było scharakteryzowanie surowego, jeszcze nieprzetworzonego oleju, uzyskiwanego w procesie pirolizy odpadów opon samochodowych. Przeprowadzono oznaczenie stężenia węgla, wodoru, azotu i siarki, na podstawie którego określono, że początkowa, sumaryczna zawartość węgla (C) oraz wodoru (H) w surowym TPO wynosi 97,4%, a pozostała część to azot, siarka, tlen oraz składniki nieorganiczne. Następnie badaną próbkę TPO poddano analizie chromatograficznej, w wyniku której stwierdzono, że surowy TPO zawiera 87% związków aromatycznych, 3,6% związków cyklicznych i 3,5% związków alifatycznych. Resztę stanowią halogenki, furany, naftaleny, alkohole, ketony oraz estry (rys. 3.11). Pozostała część związków znajdujących się w surowym TPO (około 6,5%) nie została oznaczona lub nie mogła zostać zakwalifikowana do powyższych grup związków.



Rys 3.11. Procentowy rozkład związków chemicznych oznaczonych metodą GC-FID\MS obecnych w surowym TPO (opracowanie własne)

Fig. 3.11. Percentage distribution of GC-FID-determined compounds present in crude TPO (original work by the author)

W trakcie testów hydrowy rafinacji TPO zawartość pierwiastków elementarnych ulegała zmianie w wyniku usuwania zanieczyszczeń i heteroatomów, co prowadziło do obniżenia poziomów siarki i azotu. Redukcja siarki wyniosła 81%, przy ciśnieniu 10 MPa i temperaturze 360°C, podczas gdy przy ciśnieniu 8 MPa i temperaturze 350°C obniżenie wyniosło jedynie 66%. Azot został zredukowany o 42% i 59%, odpowiednio w niższej i wyższej temperaturach oraz ciśnieniu. Zaobserwowany wzrost usuwania siarki wraz ze wzrostem ciśnienia jest zgodny z wynikami innych badaczy [240, 241]. Zgodnie z obowiązującymi w UE przepisami dotyczącymi jakości benzyny i olejów napędowych [242], zawartość siarki w oleju napędowym nie może przekraczać maksymalnego stężenia, wynoszącego 10 ppm. Analiza elementarna wykazała obniżenie poziomu siarki z 16 000 ppm dla surowego TPO do poziomu poniżej 3000 ppm dla TPO po hydrowy rafinacji (TPOHDO), co potwierdza skuteczność prowadzonego procesu. Niemniej jednak, aby olej napędowy spełniał obowiązujące wymagania, konieczne jest dalsze oczyszczanie, w celu osiągnięcia odpowiednich ilości siarki. Pierwszy etap hydrowy rafinacji TPO umożliwił zwiększenie stosunku H/C, co sugeruje, że paliwo będzie wykazywać wyższą wydajność energetyczną i niższą emisję dwutlenku węgla podczas spalania [243]. Porównując wartość stosunku H/C do danych literaturowych, można znaleźć wyższe wartości – na przykład Palos i inni [244] osiągnęli stosunek 1,51, podczas gdy Martinez i inni [245] osiągnęli 1,6. Jednak

większość TPO ma stosunek około 1,3, co jest zgodne ze stosunkiem H/C głównego składnika opon samochodowych, tj. kauczuku styrenowo-butadienowego, jak wskazali Hita i inni [243] oraz Laresgoiti i inni [246]. Wyniki przedstawione w tabeli 3.2 wskazują na niewielką ilość substancji tlenowych w TPO, a ich obecność można przypisać dodatkom olejów wypełniających i kwasu stearynowego [247] oraz substancjom nieorganicznym, które można przypisać obecności kordu oraz napelnaczy nieorganicznych, takich jak tlenek cynku czy krzemionka [247].

Tabela 3.2

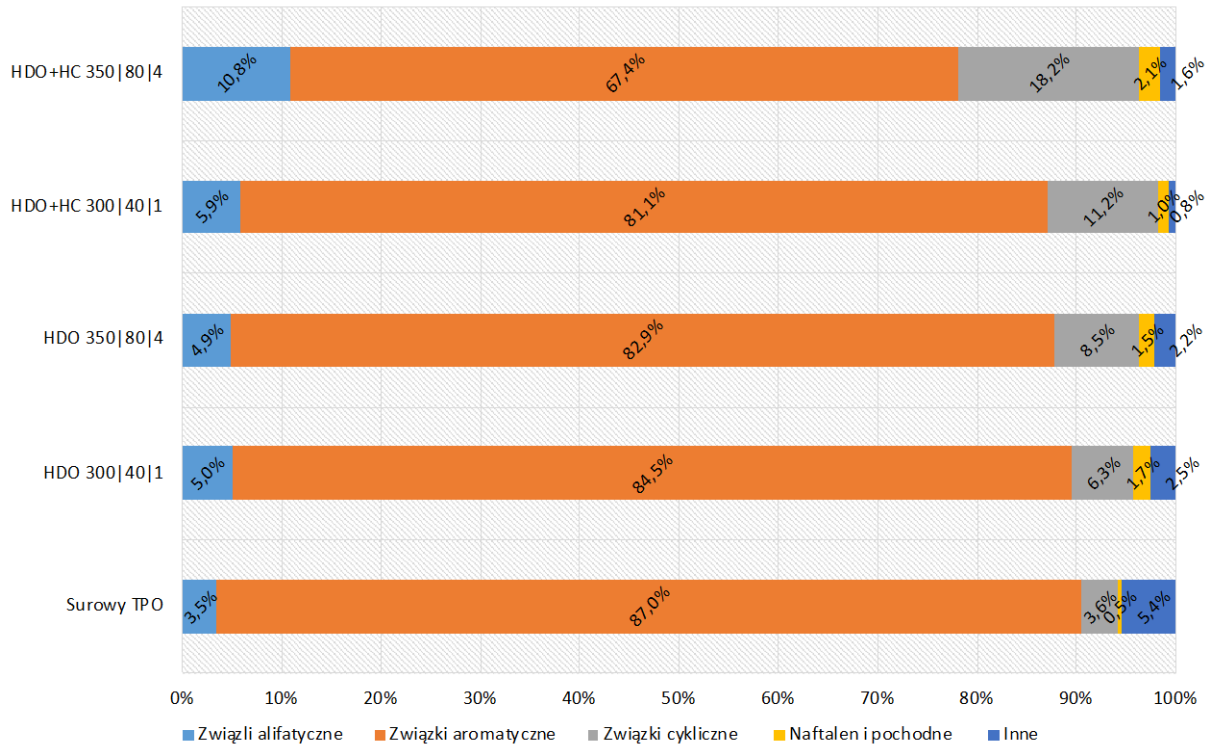
Wyniki CHNSO i ciepła spalania  $Q$  dla wybranych próbek uzyskanych w procesie hydrowy rafinacji TPO (opracowanie własne)

Składnik	TPO	TPO <sub>HDO</sub> (350/8/4)	TPO <sub>HDO</sub> (360/10/1)	TPO <sub>HDO+HC</sub> (350/8/4)	TPO <sub>HDO+HC</sub> (360/10/6)
C	88,07	88,82	89,11	89,33	89,1
H	9,3	10,17	10,26	10,24	10,79
N	0,73	0,42	0,3	0,22	0,05
S	1,6	0,55	0,3	0,21	0,06
O + nieorg.	<0,30	0,04	0,03	0	0
H/C ratio	1,31	1,37	1,38	1,38	1,45
Q (MJ/kg)	42,22	43,04	43,22	43,27	43,82
* 350/8/4 – temperatura procesu 350°C, ciśnienie 8MPa, długość procesu 4 godz.					

Ciepło spalania olejów, podobnie jak w przypadku paliw stałych, można oznaczyć, mierząc ciepło wydzielone podczas spalania próbki w atmosferze tlenowej w warunkach adyabatycznych, z wykorzystaniem kalorymetru. Alternatywnie, można również wykorzystać równanie Channiwała, bazujące na składzie elementarnym badanych próbek. Błąd bezwzględny obliczonych wartości ciepła spalania  $Q$  wynosi 1,45% [248]. Ze względu na niewielkie ilości tlenu w badanych próbkach uzyskano wyższe wartości ciepła spalania niż te, zwykle podawane w literaturze. Niemniej jednak, wartości te korelują zgodnie z oczekiwaniami z poprawą właściwości olejów uzyskiwanych po kolejnych etapach hydrowy rafinacji. Zwiększenie ciśnienia nie miało znaczącego wpływu na ostateczne wartości ciepła spalania, które wynosiły 43,22 MJ/kg. Są one porównywalne ze standardowym, kopalnym olejem napędowym, który często mieści się w zakresie 42-45 MJ/kg, i jest znacznie wyższy niż w przypadku konwencjonalnego biodiesla, który zwykle mieści się w zakresie 37-40 MJ/kg [249]. Pod względem ciepła spalania, hydrowy rafinowane TPO charakteryzuje się zadowalającymi właściwościami energetycznymi jako alternatywne paliwo płynne.

Jak pokazano wcześniej, surowy olej z pirolizy opon zawierał znaczną ilość związków aromatycznych, w tym heteroaromatycznych, z których około 87% zawierało co najmniej jeden pierścień benzenowy. Większość stanowiły monocykliczne związki aromatyczne, co jest zgodne z charakterem kauczuku butadienowo-styrenowego, używanego do produkcji opon [246]. Przeprowadzenie hydrrafinacji w postaci HDO i HC umożliwiło niewielkie obniżenie procentowej zawartości związków aromatycznych do poziomu 79%. Niemniej jednak, zawartość ta nadal przekracza poziomy występujące w oleju napędowym, paliwie do silników odrzutowych i zrównoważonym paliwie lotniczym (SAF). Norma ASTM D1655, powszechnie stosowana w odniesieniu do wymagań dotyczących paliwa do silników odrzutowych, określa maksymalny próg 25% stężenia objętościowego dla związków aromatycznych w paliwie do silników odrzutowych. Składnik aromatyczny większości partii paliwa do silników odrzutowych wynosi zazwyczaj od 16% do 20% stężenia objętościowego. Obecność tak wysokiego poziomu związków aromatycznych sugeruje, że proces hydrrafinacji nie przebiegł w pełni, co można byłoby zmienić przez wydłużenie czasu reakcji, zwiększenie temperatury lub ciśnienia.

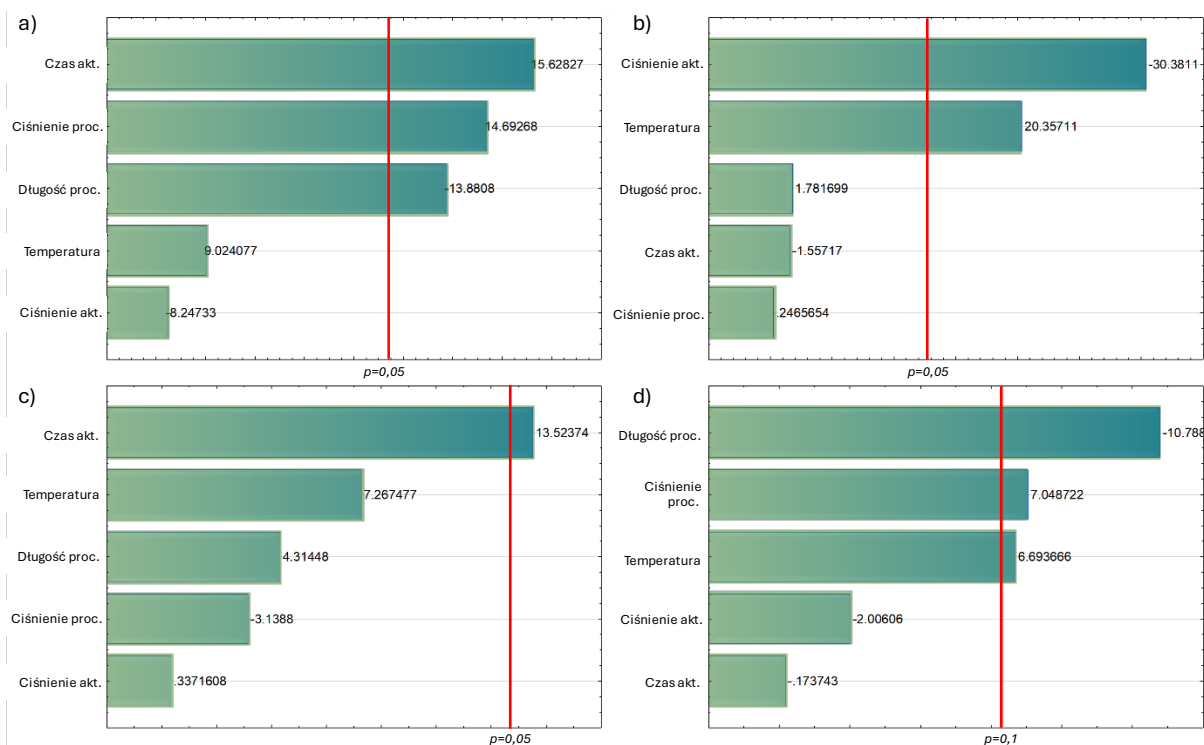
Jak pokazano na rysunku 3.12, wzrost temperatury w procesach hydrrafinacji z 300°C na 350°C, początkowego ciśnienia wodoru z 4 na 8 MPa oraz czasu trwania procesu z 1 na 4 godziny, pozwolił obniżyć zawartość związków aromatycznych w stosunku do surowego TPO o niemalże 20 punktów procentowych (spadek o 23%), jednocześnie zwiększając stężenie związków alifatycznych i cyklicznych odpowiednio o 7,3 punktu procentowego (wzrost o 300%) i 14,5 punktu procentowego (wzrost o 500%). Część informacji dotyczących możliwego wpływu zmiennych niezależnych na badane parametry produktów hydrrafinacji można uzyskać na podstawie prostej interpretacji otrzymanych wyników. Wydajniejszym narzędziem w tym celu jest jednak przeprowadzenie analizy wariancji, która nie tylko pozwala na wskazanie ewentualnego wpływu zmiennych na oznaczane parametry, ale również umożliwia określenie, czy ten wpływ jest statystycznie istotny.



Rys. 3.12. Rozkład zawartości grup związków chemicznych oznaczanych w próbkach ciekłych otrzymanych w granicznych warunkach procesów hydrotreating (opracowanie własne)  
 Fig. 3.12. Distribution of the content of chemical groups determined in liquid samples obtained under the limiting conditions of hydrotreating processes (original work by the author)

Ta ostatnia informacja ma kluczowe znaczenie dla przyszłych analiz odporności badanego procesu. W wyniku przeprowadzonej analizy wariacji (rys. 3.13) stwierdzono, że czas aktywacji i ciśnienie robocze procesu HDO miały znaczący, korzystny wpływ na wzrost zawartości związków aromatycznych (przy progu istotności statystycznej  $\alpha=0,05$ ), przy jednoczesnym, negatywnym wpływie czasu trwania samego procesu HDO. Oznacza to, że dłuższy czas prowadzenia procesu HDO wiąże się ze spadkiem zawartości związków aromatycznych (w badanym przypadku). Analiza wpływu warunków hydrokrakingu (HC), przeprowadzonego dla wstępnie hydrorefinowanego oleju ( $TPO_{HDO}$ ), wskazała na istnienie negatywnego, statystycznie istotnego wpływu ciśnienia aktywacji katalizatora oraz pozytywnego, statystycznie istotnego wpływu temperatury na zawartość związków cyklicznych. Czas aktywacji katalizatora determinuje głównie stężenie naftalenu i jego pochodnych. Biorąc pod uwagę zawartość związków alifatycznych, można zaobserwować wpływ takich parametrów jak długość trwania procesu HDO, jego temperatura i ciśnienie (przy  $\alpha=0,10$ ).

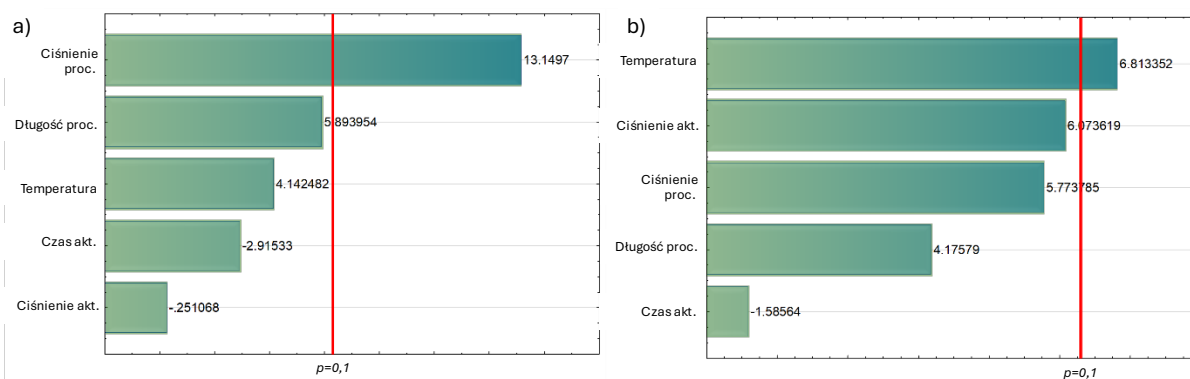




Rys. 3.13. Wykresy Pareto przedstawiające wpływ zmiennych procesowych na formowanie się różnych grup związków chemicznych podczas procesu hydrotreating (HDO) oleju popirolitycznego z odpadów opon samochodowych (TPO): (a) związki aromatyczne, (b) związki cykliczne, (c) naftaleny, (d) związki alifatyczne (opracowanie własne)

Fig. 3.13. Pareto plots showing the effect of process variables on the formation of different groups of chemical compounds during the hydrotreating (HDO) process of pyrolysis oil from waste car tyres (TPO): (a) aromatic compounds, (b) cyclic compounds, (c) naphthalenes, (d) aliphatic compounds (original work by the author)

Takie samo podejście analityczne jak w przypadku procesu HDO zastosowano również w odniesieniu do HC. Znaczenie statystyczne obserwowanych efektów jest jednak znacznie mniejsze niż w przypadku HDO i jest głównie związane ze związkami cyklicznymi, naftalenami (rys. 3.14) i ich pochodnymi. W tym przypadku odnotowano wyłącznie pozytywny wpływ ciśnienia i temperatury procesu (przy  $\alpha=0,10$ ). Obserwację tę można tłumaczyć faktem, że większość reakcji hydrotreating zaszła podczas procesu hydrodeoksygenacji, a proces hydrokrakingu został przeprowadzony w zbyt niskiej temperaturze i ciśnieniu, których zwiększenie mogłoby przyczynić się do dalszej hydrotreating. Optymalizacja została przeprowadzona z wykorzystaniem funkcji użyteczności, która – zgodnie z założonymi kryteriami – minimalizowała stężenie naftalenu do poziomu poniżej 3% oraz stężenie związków aromatycznych, przy jednoczesnej maksymalizacji stężenia związków cyklicznych i alifatycznych. Oba te podejścia przedstawiono graficznie na rysunku 1.25.

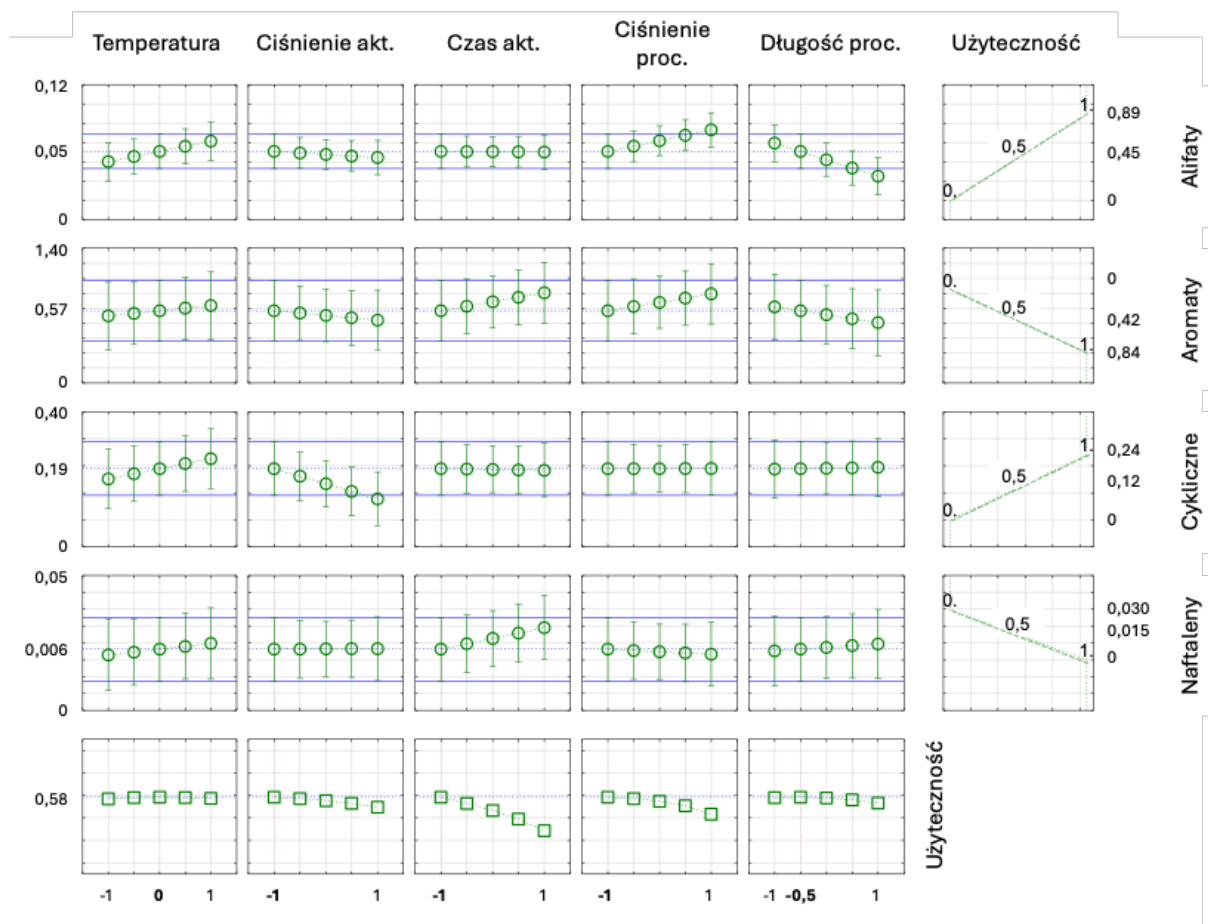


Rys. 3.14. Wykresy Pareto dla zmiennych mających wpływ na tworzenie się (a) związków cyklicznych, (b) naftalenów podczas procesu HC badanego oleju popirolitycznego z odpadów opon samochodowych wcześniej poddanego procesowi HDO ( $TPO_{HDO}$ ) (opracowanie własne)

Fig. 3.14. Pareto plots for the variables affecting the formation of (a) cyclic compounds, (b) naphthalenes during the HC process of the tested post-pyrolysis oil from waste car tyres previously subjected to the HDO process ( $TPO_{HDO}$ ) (original work by the author)

Wykorzystując funkcje użyteczności, możliwe było przeprowadzenie optymalizacji zarówno dla procesu hydrodeoksygenacji (rys. 3.15), jak i następczego hydrokrakingu (rys. 3.16). Na tej podstawie określono, że proces hydrrafinacji olejów po pirolizie opon samochodowych mógłby być prowadzony w poniższych, zoptymalizowanych warunkach:

- aktywacja katalizatora TK-341 dla procesu HDO prowadzona w temperaturze  $325^{\circ}\text{C}$ , przy początkowym ciśnieniu wodoru na poziomie 3 MPa oraz czasie aktywacji 1 godzina,
- proces HDO prowadzony w temperaturze  $325^{\circ}\text{C}$ , przy początkowym ciśnieniu wodoru na poziomie 4 MPa oraz czasie trwania procesu 1,5-2 godziny,
- aktywacja katalizatora TK-932 dla procesu HC prowadzona w temperaturze  $325^{\circ}\text{C}$ , przy początkowym ciśnieniu wodoru na poziomie 3 MPa oraz czasie aktywacji – 4 godziny,
- proces HC prowadzony w temperaturze  $325^{\circ}\text{C}$ , przy początkowym ciśnieniu wodoru na poziomie 8 MPa oraz czasie trwania procesu – 4 godziny.

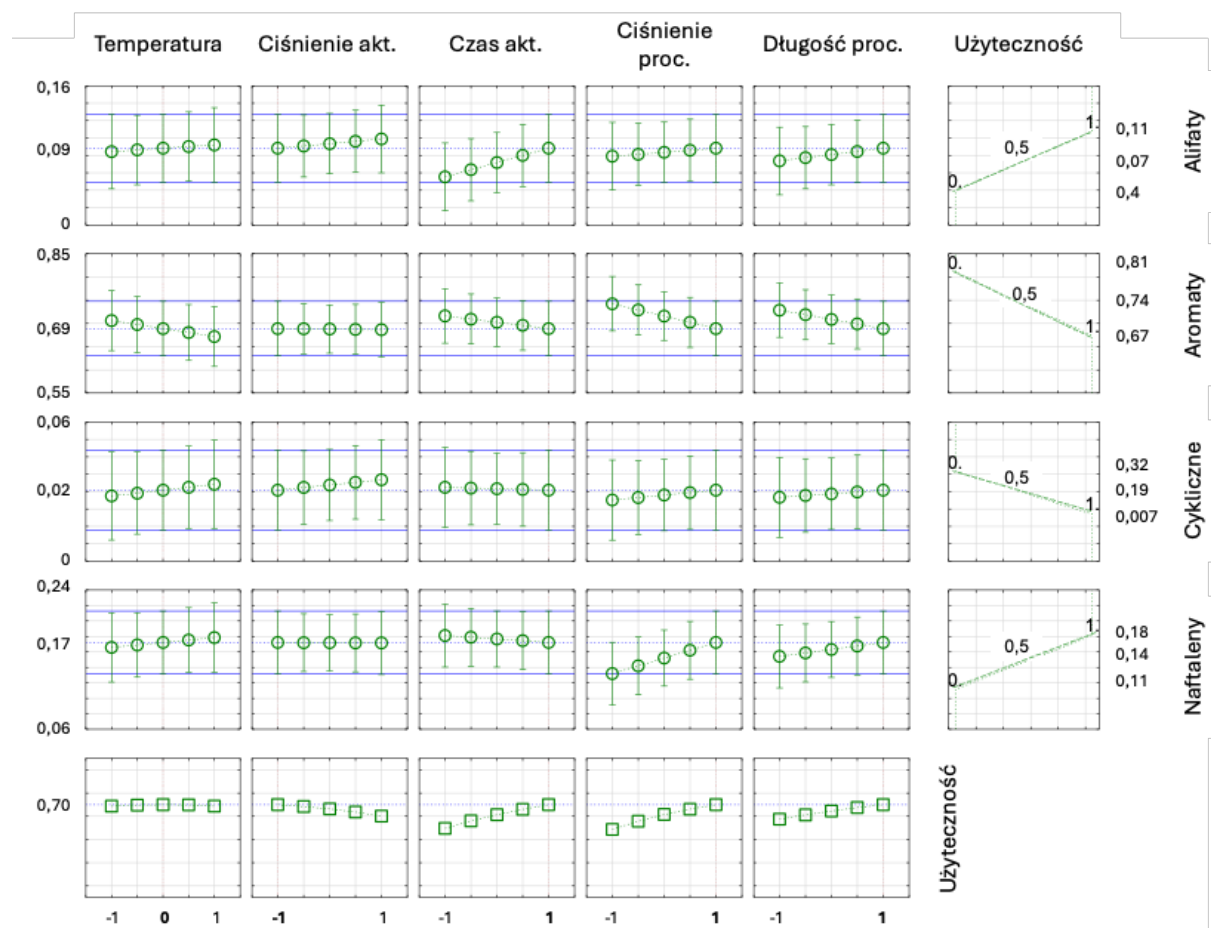


Rys. 3.15. Profil wartości oczekiwanych dla optymalnych warunków hydrodeoksigenacji TPO (opracowanie własne)

Fig. 3.15. Profile of expected values for optimal TPO hydrodeoxygenation conditions (original work by the author)

Na podstawie oznaczonych parametrów optymalnych przeprowadzono proces walidacyjny, w wyniku którego wstępnie po procesie HDO otrzymano produkt zawierający 73,0% związków aromatycznych, 1,9% naftalenu i jego pochodnych, 16,8% związków cyklicznych oraz 4,6% związków alifatycznych. Poddanie tego produktu hydrokrakingowi w zoptymalizowanych warunkach pozwoliło uzyskać końcowy produkt hydrowalifikacji, charakteryzujący się zawartością związków aromatycznych na poziomie 70%, stężeniem naftalenu i jego pochodnych na poziomie 2,9%, zawartością związków cyklicznych wynoszącą 16,8% oraz 8,3% związków alifatycznych. Otrzymane produkty poddano dalszemu procesowi oczyszczania przez destylację pod ciśnieniem atmosferycznym, w celu oceny wydajności otrzymywania poszczególnych frakcji, które mogłyby stanowić zrównoważone surogaty paliw płynnych, w tym paliwa lotniczego (SAF). Analiza ta miała na celu określenie przydatności produktu jako surogatu paliw płynnych lub dodatków do nich, w tym paliwa lotniczego. Wysokie stężenie aromatycznych związków chemicznych w pro-

duktach wynika z właściwości pierwotnego materiału, jakim był odpad opon samochodowych, składający się w głównej mierze z kauczuku styrenowo-butadienowego oraz z warunków pirolizy. Z technologicznego oraz ekonomicznego punktu widzenia trudne jest przeprowadzenie hydrodeoksygenacji (HDO) i hydrokrakingu (HC) w sposób, który pozwoliłby uzyskać produkt zawierający jedynie 25% związków aromatycznych. Początkowe stężenie związków aromatycznych w surowym TPO było wysokie i wynosiło około 80%.

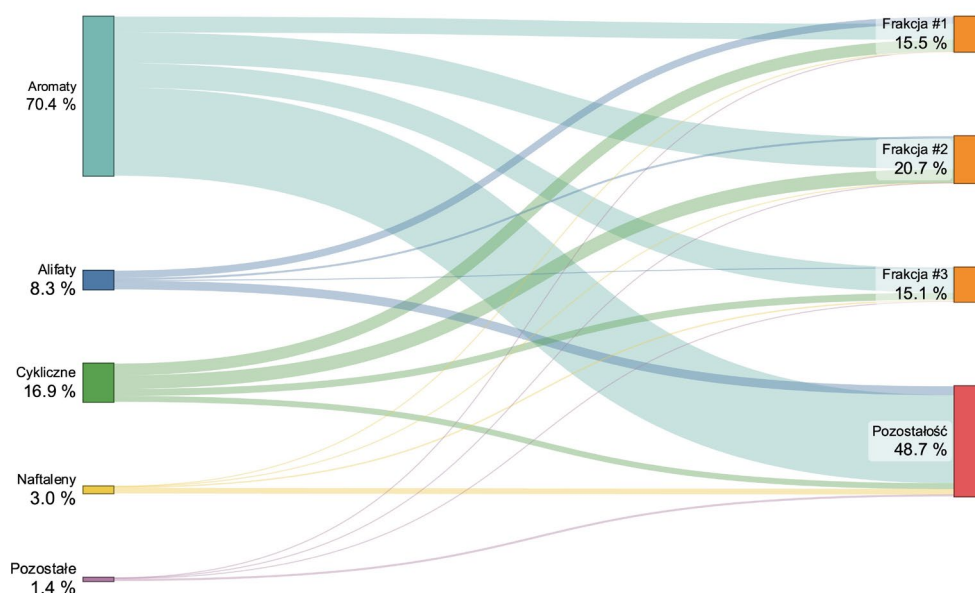


Rys. 3.16. Profil wartości oczekiwanych dla optymalnych warunków hydrokrakingu oleju po hydrodeoksygenacji oleju pirolitycznego (TPO) (opracowanie własne)

Fig. 3.16. Profile of expected values for optimal oil hydrocracking conditions after pyrolysis oil hydrodeoxygenation (TPO) (original work by the author)

W wyniku procesu destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskano trzy główne frakcje (rys. 3.17), które stanowiły ponad 50% destylowanego produktu otrzymanego po hydorafinacji. Najkorzystniejszą frakcją była suma pierwszych trzech lekkich frakcji, które w warunkach badania oddestylowały do 150°C i charakteryzowały się niską zawartością naftalenu, wynoszącą poniżej 0,7%, w porównaniu z jego stężeniem w produkcie otrzymanym po hydorafinacji, wynoszącym 3%. Ponadto frakcja

destylatu wykazywała zawartość związków aromatycznych na poziomie 31,4%, co stanowi znaczny spadek w porównaniu z zawartością związków aromatycznych w produkcie początkowym, wynoszącą 70,4%.



Rys. 3.17. Diagram Sankeya dla destylacji olejów TPO otrzymanych w procesach HDO i HC (opracowanie własne)

Fig. 3.17. Sankey diagram for the distillation of TPO oils obtained by HDO and HC processes (original work by the author)

Rosnąca ilość plastikowych śmieci i opon wycofanych z eksploatacji (EoL), w połączeniu z brakiem opłacalnych i przyjaznych dla środowiska sposobów ich utylizacji wymaga praktycznych rozwiązań, promujących produkcję cennych materiałów z tych strumieni odpadów. Rozwiązania te muszą być zgodne z obowiązującymi normami, co wymaga dostosowania składu otrzymywanych produktów, np. przez hydorafinację olejów popirolitycznych, aby mogły być wykorzystane jako paliwa lub surowce petrochemiczne. Procesy krakingu katalitycznego i hydorafinacji olejów uzyskanych w wyniku termicznej konwersji są optymalnym wyborem, umożliwiającym przekształcanie odpadów tworzyw sztucznych, zwłaszcza zużytych opon, w wartościowe produkty, co ułatwia pozyskiwanie substytutów wykorzystywanych do komponowania paliw płynnych. Dzięki zastosowaniu tej strategii odpady z tworzyw sztucznych, w tym zużyte opony, byłyby efektywnie wykorzystywane, bez znaczącego pogorszenia jakości produktów końcowych.

Zastosowanie metod analizy danych, w tym metod planowania eksperymentów (DOE), pozwala na identyfikację optymalnych parametrów procesowych oraz wskazanie statystycznie istotnych zmiennych, wpływających na właściwości otrzymywanych produktów. Wyniki badań współautorskich wykazały, że aby uzyskane

produkty mogły być rozpatrywane jako substytuty lub paliwa płynne, ważne jest zmniejszenie ilości związków aromatycznych i olefin. Jest to istotne, ponieważ typowa mieszanka benzynowa składa się w 20-30% z węglowodorów aromatycznych. Kategoria węglowodorów aromatycznych obejmuje różne związki, w szczególności benzen, toluen i ksylene (BTX), a także niewielkie ilości olefin, które zazwyczaj stanowią 5-15% mieszanki. Olej napędowy ma zazwyczaj niższe stężenie węglowodorów aromatycznych w porównaniu z benzyną, zwykle w zakresie od 10% do 20%, a ponadto zawiera często mniej niż 5% olefin. Paliwo do silników odrzutowych, takie jak Jet A i Jet A-1, zawiera mniejszą ilość związków aromatycznych w porównaniu z benzyną, zwykle mniej niż 5%. Podobnie jak olej napędowy, paliwo do silników odrzutowych charakteryzuje się niską zawartością olefin, zwykle poniżej 5%. Oczywiście należy pamiętać, że określone wartości procentowe mogą się różnić w zależności od specyfikacji geograficznych i indywidualnych procesów formułowania paliwa stosowanych przez rafinerie. W ostatnich latach podejmowane są także wysiłki w celu zmniejszenia zawartości związków aromatycznych w paliwach płynnych ze względu na rosnące obawy dotyczące wpływu niektórych związków aromatycznych, zwłaszcza benzenu, na środowisko i zdrowie. Zastosowanie oleju pirolitycznego uzyskanego z opon samochodowych, który został poddany uwodornieniu w ściśle określonych warunkach, pozwoliło uzyskać frakcję (suma dwóch pierwszych lekkich frakcji po destylacji), która mogłaby być wykorzystana jako dodatek do paliw płynnych, ze względu na niską zawartość naftalenu – poniżej 0,1%.

Nie ulega wątpliwości, że dalsze badania zmierzające do polepszenia przedstawionego podejścia są niezbędne, aby uzyskiwane produkty nadawały się do stosowania jako zrównoważone paliwa lotnicze (SAF) oraz jako alternatywne paliwa płynne, w tym olej napędowy i benzyna.

### **3.4. Rozwój zrównoważonych technologii recyklingu chemicznego na przykładzie materiałów kompozytowych**

Biorąc pod uwagę rosnące trudności związane z gospodarką odpadami i ochroną środowiska, rozwój zrównoważonych technologii recyklingu stał się niezbędny. Materiały kompozytowe zajmują wyjątkową pozycję wśród szerokiej gamy materiałów, które wymagają wydajnych metod przetwarzania. Ze względu na ich charakterystyczne właściwości mechaniczne, termiczne i chemiczne są one szeroko wykorzystywane

w różnych gałęziach przemysłu, w tym w przemyśle: lotniczym, motoryzacyjnym, budowlanym i elektronicznym. Niemniej jednak, skomplikowany skład tych kompozytów, obejmujący różne elementy, sprawia, że konwencjonalne techniki recyklingu są mało wydajne lub ekonomicznie nieuzasadnione. Recykling chemiczny stanowi realne rozwiązanie w tym scenariuszu, ponieważ umożliwia rozkład materiałów kompozytowych na ich podstawowe składowe, które można następnie ponownie wykorzystać do produkcji nowych materiałów i komponentów. Metody takie jak piroliza, solwoliza lub oksydacyjne upłynnianie mogą skutecznie przetwarzać odpady kompozytowe oraz inne nierecyklingowalne obecnie odpady tworzyw sztucznych, jednocześnie minimalizując wpływ na środowisko przez redukcję emisji gazów cieplarnianych i ochronę zasobów naturalnych.

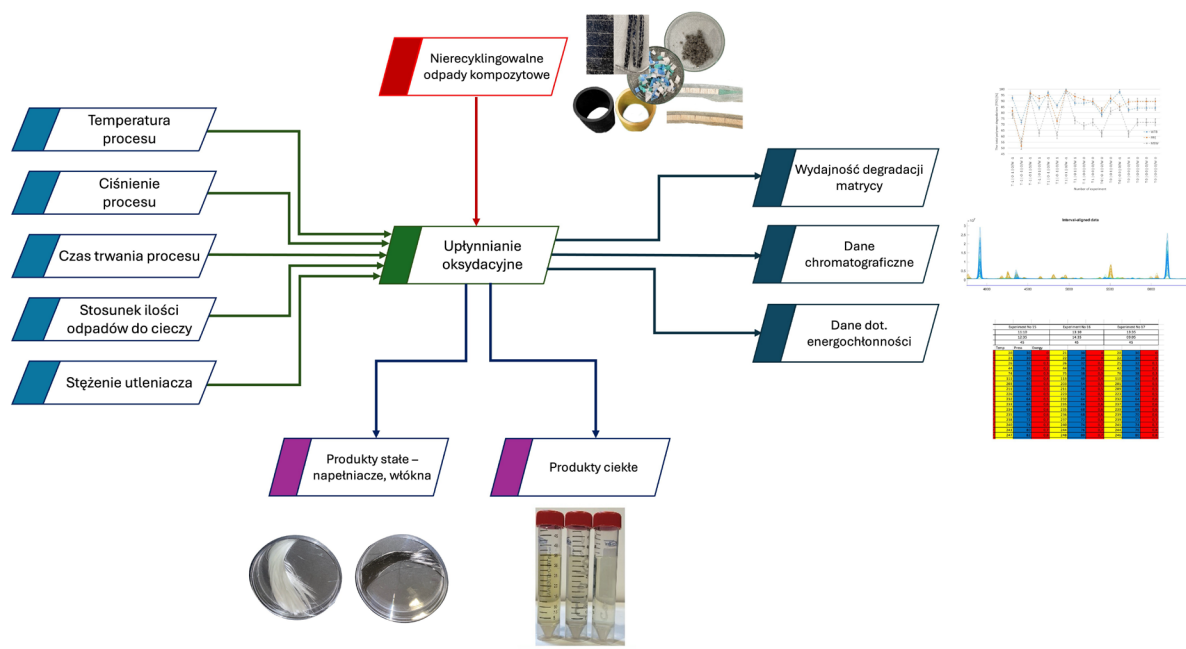
Prowadzone w ostatnich latach badania jasno ukazały możliwości rozwoju najnowszych osiągnięć w zakresie zrównoważonych metod recyklingu chemicznego materiałów kompozytowych, w tym materiałów nierecyklingowalnych, które obecnie są kierowane na składowiska odpadów. Badania te skupiły się przede wszystkim na dwóch głównych metodach, które można zaliczyć do recyklingu chemicznego – metodzie oksydacyjnego upłynniania oraz solwolizy z wykorzystaniem niskocząsteczkowych, ale wysokowrzących związków organicznych. Celami prowadzonych badań były nie tylko opracowanie nowych metod recyklingu chemicznego odpadów z materiałów kompozytowych, ale także zidentyfikowanie potencjalnych obszarów ich przyszłych zastosowań i ocena pod kątem zrównoważonego rozwoju.

### **3.4.1. Oksydacyjne upłynnianie**

Jak przedstawiono w rozdziale 3.2.2, recykling chemiczny jest szerokim zagadnieniem, a zakres rozwiązań stosowanych w zależności od stawianego celu jest jeszcze szerszy. Wykorzystanie warunków utleniających do rozkładu matrycy polimerowej jest stosunkowo nowym podejściem i jak dotąd najczęściej rozpatrywane było w kontekście rozkładu lub depolimeryzacji monoskładnikowych tworzyw sztucznych. W badaniach współautorskich [250] postanowiono przekroczyć tę granicę i zbadać możliwości wykorzystania metody oksydacyjnego upłynniania, będącej modyfikacją metody hydrotermalnej, polegającej na obróbce odpadów kompozytowych w obecności wody z dodatkiem środka utleniającego, takiego jak nadtlenek wodoru ( $H_2O_2$ ), w umiarkowanych stężeniach. Dotychczasowe badania pozwoliły na zbadanie degradacji matrycy polimerowej odpadów łopat turbin wiatrowych (WTB), środków ochrony osobistej, takich jak jednorazowe maseczki (PPE), odpadów komunalnych

(MSW) oraz uszkodzonych paneli fotowoltaicznych (PV). Aby jednak przystąpić do przygotowania planu eksperymentu, konieczne było określenie zmiennych oraz ich wartości brzegowych dla badanego procesu. W tym celu przygotowano diagram opisujący proces oksydacyjnego upłynniania, z zaznaczeniem możliwych zmiennych zależnych i niezależnych, opisujących ten proces (rys. 3.18).

Proces oksydacyjnego upłynniania prowadzono w ogrzewanym oporowo reaktorze periodycznym Parr 4838 o pojemności 500 ml. Zmiennymi niezależnymi były: temperatura i ciśnienie, w których prowadzono proces upłynniania, czas upłynniania, stosunek ilości odpadów do cieczy, w której proces zachodził, oraz stężenie zastosowanego utleniacza. Zmiennymi zależnymi były między innymi całkowity stopień degradacji matrycy polimerowej, energochłonność oraz zawartość związków organicznych w produkcie końcowym.



Rys. 3.18. Diagram blokowy oksydacyjnego upłynniania niecyklingowalnych odpadów tworzyw sztucznych (opracowanie własne na podstawie [250])

Fig. 3.18. Block diagram for oxidative liquefaction of non-recyclable waste plastics (original work by the author based on [250])

Podobnie jak w przypadku badań dotyczących hydorafinacji olejów z pirolizy opon samochodowych, również i w tym przypadku wykorzystano metody planowania eksperymentów, połączone z analizą wariancji (ANOVA) oraz metodami chemometrycznymi. Zastosowanie tych metod miało na celu przyspieszenie prowadzonych badań przez skrócenie czasochłonności późniejszych analiz ilościowych i jakościowych. W badaniu wykorzystano centralny, kompozytowy plan dośrodkowy z punktami



centralnymi na ścianach (CCF, ang.: Face-Centered Central Composite Design). Plan ten obejmuje kombinację punktów czynnikowych, punktów osiowych i punktów środkowych, zapewniając wgląd w główne efekty i interakcje czynników, podczas gdy punkty osiowe umożliwiają ocenę krzywizny powierzchni odpowiedzi. Wykorzystanie punktów środkowych służy do oszacowania wariancji błędu i oceny istnienia braku dopasowania. Ze względu na to, że odpady łopat turbin wiatrowych (WTB) charakteryzują się znacznie wyższą trwałością fizyczną i chemiczną niż pozostałe badane odpady, przygotowano dwie macierze eksperymentów – jedną zawierającą wszystkie pięć zmiennych niezależnych, a drugą zawierającą trzy zmienne niezależne. W obu przypadkach zmienne niezależne występowały na trzech poziomach (minimalnym, średnim i maksymalnym). W przypadku optymalizacji procesu dla WTB przeprowadzono łącznie 29 eksperymentów, a w pozostałych przypadkach (MSW, PPE, PV), ze względu na mniejszą liczbę zmiennych niezależnych, przeprowadzono łącznie 17 testów. Wszystkie warunki brzegowe dla badanych odpadów zamieszczono w tabeli 3.3.

Tabela 3.3

Wartości kodowe planu eksperymentów CCF wraz z parametrami procesu wykorzystanymi podczas oksydacyjnego upłynniania badanych odpadów (opracowanie własne na podstawie [251])

Rodzaj próbki	Wartość kodowa	Temperatura [°C]	Ciśnienie początkowe [bar]	Dodatek 40%	Czas procesu [min]	Stosunek roztwór/odpadu
WTB	-1 (min)	250	20	15	30	5
	0 (centre)	300	30	30	60	15
	1 (maks)	350	40	45	90	25
PPE	-1	200		30		3
	0	250		45		5
	1	300		60		7
MSW	-1	200		30		3
	0	250	30	45	45	5
	1	300		60		7
PV	-1	200		30		12,5
	0	250		45		25
	1	300		60		37,5

Testy optymalizacyjne wykonane w ramach badań współautorskich [251] wykazały, że przy standardowym poziomie istotności 0,05 statystycznie istotnymi zmiennymi niezależnymi są: stosunek odpadów do roztworu utleniającego, temperatura prowadzenia procesu, ilość utleniacza oraz dwie interakcje – jedna między temperaturą a stosunkiem

odpadów do roztworu utleniającego, a druga między temperaturą a ilością utleniacza. Na podstawie przeprowadzonej analizy ANOVA stwierdzono, że wzrost temperatury procesu, zgodnie z przewidywaniami, powoduje wzrost stopnia degradacji, który zmienia się z około 20% do 97%, przy zmianie temperatury procesu o 100°C (z 250°C do 350°C). Ponadto wzrost stosunku odpadów do roztworu utleniającego prowadzi do spadku stopnia degradacji matrycy odpadów tworzyw sztucznych – z 100,0% do 71,0%, odpowiednio dla proporcji 5% i 25% odpadów do roztworu utleniającego. Zwiększenie ilości utleniacza pozytywnie wpływa na stopień degradacji, powodując jego wzrost z 94,0% do 100,0%, przy stężeniu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wynoszącym odpowiednio 6% i 18%.

Analiza wariancji pozwoliła wykazać, że ciśnienie procesowe (w przedziale, w którym prowadzono badania) nie ma statystycznie istotnego wpływu na stopień degradacji matrycy odpadów tworzyw sztucznych. Wzrost ciśnienia początkowego z 2 do 4 MPa prowadził do nieznacznego spadku średniego stopnia degradacji, który zmniejszył się z 100% do 96,5%. Podobnie jak w przypadku ciśnienia prowadzenia procesu, statystycznie istotnego wpływu nie zaobserwowano w odniesieniu do czasu przebywania. Analiza wariancji wskazała jednak, że czas przebywania zbliża się do progu  $p = 0,05$ , ale może mieć wpływ kwadratowy. Zmiana czasu prowadzenia procesu początkowo prowadzi do niewielkiego wzrostu stopnia degradacji matrycy polimerowej z 94,4% do 100%, odpowiednio po 30 i 60 minutach. Jednakże, jak pokazały cytowane badania współautorskie, po 90 minutach prowadzenia procesu następuje spadek stopnia degradacji matrycy polimerowej do 93,3%. Wskazuje to, że choć sama zmienna niezależna nie ma znaczącego wpływu na stopień degradacji, to jej efekt nie jest liniowy, co mogło powodować usunięcie tej zmiennej z przyszłych planów eksperymentów, pozostawiając ją na stałym poziomie, wskazanym na podstawie wcześniejszych badań.

Stopień degradacji matrycy odpadów tworzyw sztucznych nie był jedynym najważniejszym, optymalizowanym parametrem. Jest on istotny pod względem ilości i czystości wydzielanych włókien i napelnaczy z nierecyklingowalnych odpadów z tworzyw sztucznych oraz kompozytów, ale równie istotny jest skład produktów ciekłych, uzyskiwanych podczas oksydacyjnego upłynniania. Jak pokazały analizy chromatograficzne, produkty ciekłe zawierają wiele tlenowych związków organicznych, których stężenie oraz skład różnią się w zależności od badanego odpadu.

Jak przedstawiono w tabeli 3.4, w zależności od rodzaju odpadu, w produktach ciekłych można spodziewać się znaczącej ilości kwasu octowego, który występował w każdym z czterech badanych przypadków. Poza kwasem octowym można otrzymać fenol (WTB, PPE i MSW), wysokie stężenia kwasu benzoowego, aldehydu benzoowego, acetofenonu i kwasu propionowego (WTB), estry metylowe kwasów

C9-C10, benzoesan metylu, aldehyd benzoesowy, acetofenon oraz kwas propionowy i izomasłowy (PPE), estry metylowe kwasów C9-C10, benzoesan metylu i benzofenon (MSW), octan metylu i octan winylu (PV).

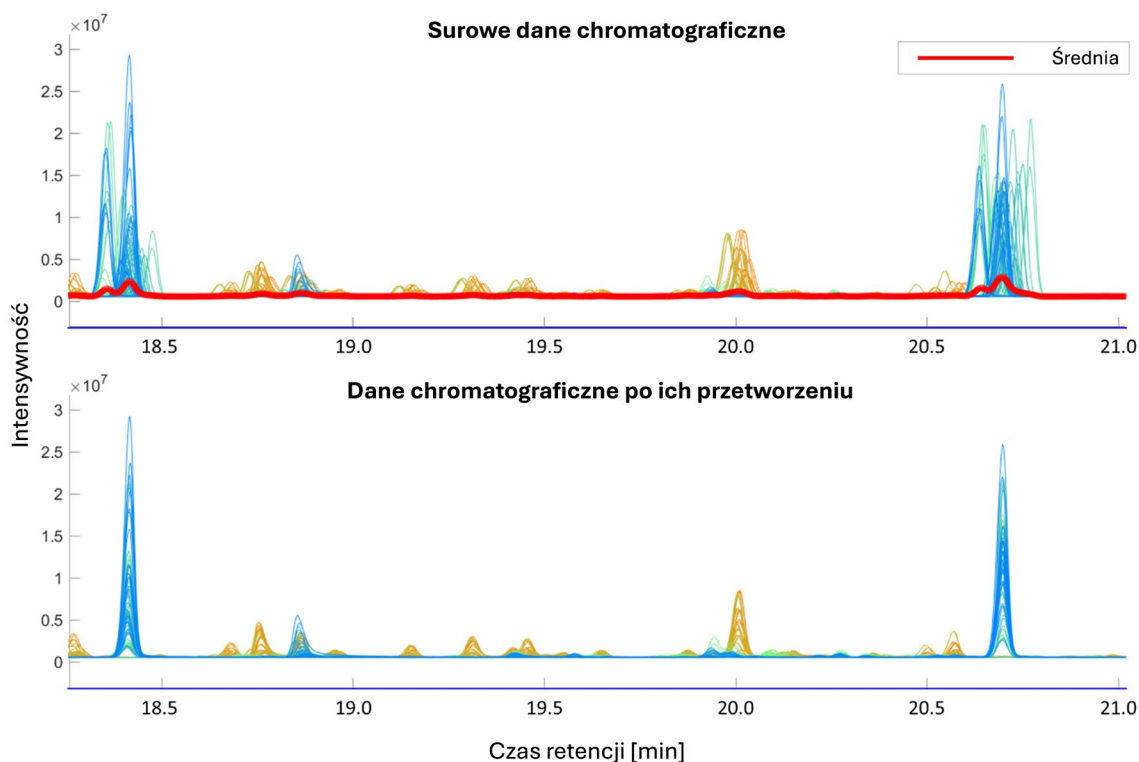
Tabela 3.4

Rozkład charakterystycznych związków tlenu w produktach oksydacyjnego upłynniania, w odniesieniu do badanych odpadów (opracowanie własne na podstawie [252])

Czas retencji [min]	Związek chemiczny	WTB	PPE	MSW	PV
3,0	Octan metylu				✓
4,6	Octan winylu				✓
16,5	Kwas octowy	✓	✓	✓	✓
17,6	Nonanian metylu		✓	✓	
18,2	Aldehyd benzoesowy	✓	✓		
18,6	Kwas propionowy	✓	✓		
18,8	b.d.		✓		
19,4	Kwas izomasłowy		✓		
20,1	Dekanian metylu			✓	
20,4	Benzoesan metylu		✓	✓	
21,0	b.d.				✓
21,1	Acetofenon	✓			
28,6	b.d.				✓
28,8	Fenol	✓	✓	✓	
36,1	Benzofenon			✓	
36,4	Kwas benzoesowy	✓			
* b.d. – brak danych, niezidentyfikowano					

Ilości tych związków podlegały optymalizacji z wykorzystaniem metody planowania eksperymentów, jednak z pewnym wyjątkiem w stosunku do wcześniej opisywanych przykładów. Optymalizacja stopnia degradacji matrycy polimerowej była prowadzona na podstawie danych dyskretnych, natomiast w przypadku optymalizacji stężenia tlenowych związków organicznych posłużono się danymi ciągłymi, pochodzącymi bezpośrednio z analizy chromatograficznej (chromatogramów). W tym celu zastosowano analizę skupień oraz głównych składowych. Analiza skupień pozwala na wstępną ocenę danych pod względem liczby homogenicznych skupień, natomiast PCA pozwala zminimalizować liczbę zmiennych, jednocześnie ograniczając utratę informacji przez maksymalizację wariancji w pierwszych kilku, głównych składowych. Dane chromatograficzne zostały poddane wstępnej analizie, aby ocenić, czy konieczne jest ich przygotowanie do dalszych etapów przetwarzania. Wykazano znaczące różnice w czasach retencji sygnałów chromatograficznych, wynikających z nastrzyku próbki do dozownika, co wymagało przeprowadzenia korekcji linii bazowej oraz ujednolicenia

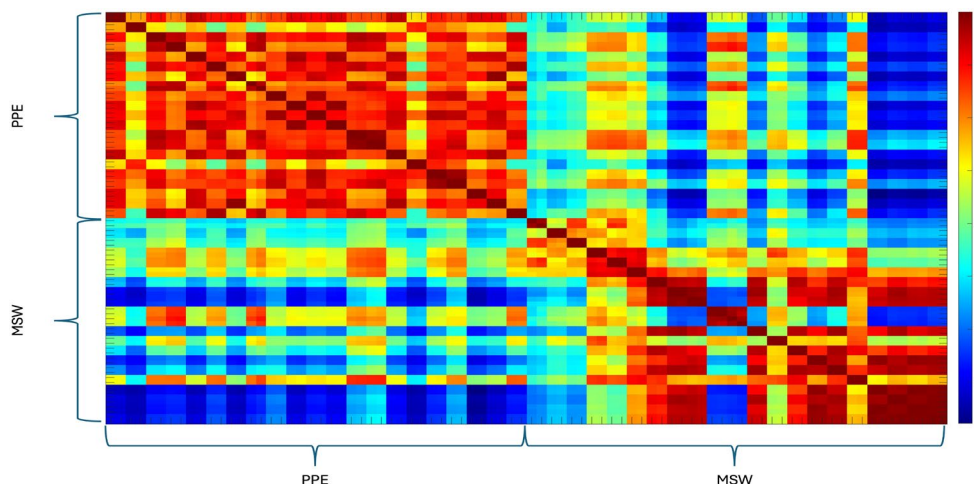
czasów retencji rozdzielanych związków chemicznych (rys. 3.19). Ponadto ograniczono zakres macierzy danych do przedziału czasu retencji obejmującego badane związki organiczne (tj. od trzynastej do trzydziestej ósmej minuty). Uzyskana w ten sposób macierz danych została poddana dalszej analizie.



Rys. 3.19. Wybrany zakres czasu retencji dla danych chromatograficznych przed (na górze) i po (na dole) korekcji linii bazowej i korekcji przesunięcia sygnałów (opracowanie własne na podstawie [252])

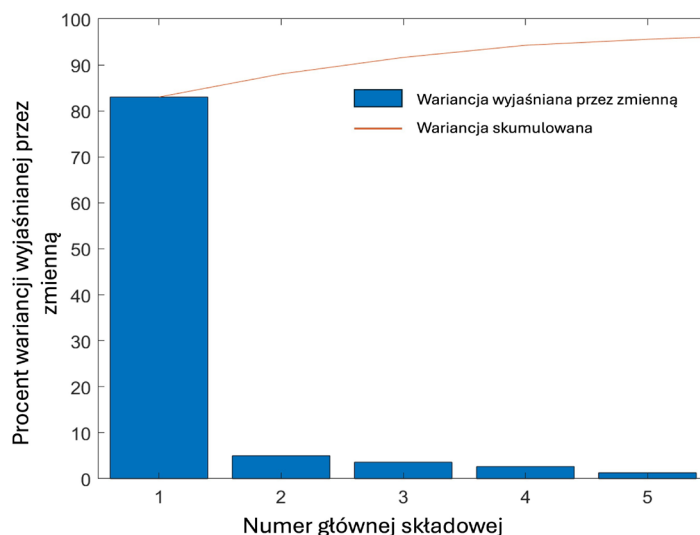
Fig. 3.19. Selected retention time range for chromatographic data before (top) and after (bottom) baseline correction and signal shift correction (original work by the author based on [252])

Analizę chemometryczną z wykorzystaniem HCA oraz PCA przeprowadzono wstępnie, wykorzystując surowe dane pochodzących z 34 próbek produktów ciekłych, pochodzących z oksydacyjnego upłynnienia PPE i MSW. Analiza skupień podzieliła wszystkie badane próbki na dwie grupy, które w pełni odpowiadały rodzajowi odpadu wykorzystanego w prowadzonych badaniach (rys. 3.20).



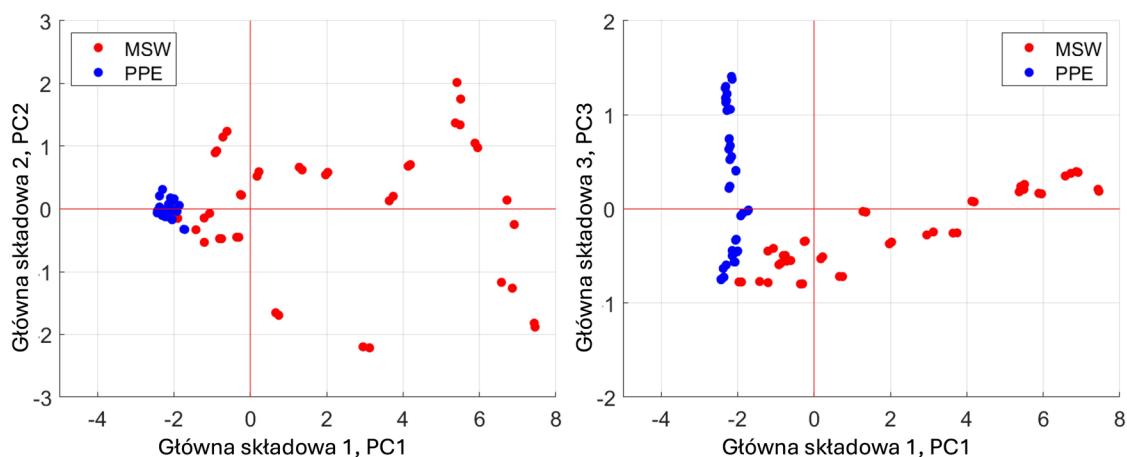
Rys. 3.20. Diagram Heatmap dla badanych próbek – wiązanie metodą Warda, zastosowana miara odległości – odległości euklidesowe (opracowanie własne na podstawie [250])  
 Fig. 3.20. Heatmap diagram for test samples – Ward's bond, distance measure used – Euclidean distances (original work by the author based on [250])

Analiza chemometryczna przeprowadzona na tak przygotowanej macierzy danych pozwoliła ograniczyć liczbę zmiennych do pięciu głównych składowych, które wyjaśniły 95% wariacji danych (rys. 3.21). Najwyższy udział pierwszej głównej składowej wynika z faktu, że zmienna ta opisuje badane próbki pod względem ich pochodzenia (PPE i MSW). Na jej podstawie można również określić, jak bardzo homogeniczna pod względem składu jest próbka badanego odpadu.



Rys. 3.21. Wykres Pareto dla pierwszych pięciu głównych składników wyjaśniających 95% wariacji danych chromatograficznych (opracowanie własne na podstawie [250])  
 Fig. 3.21. Pareto chart for the first five principal components explaining 95% of the variance in the chromatographic data (original work by the author based on [250])

Jak można zauważyć na rysunku 3.22, próbki pochodzące z oksydacyjnego upłynniania odpadów komunalnych charakteryzują się dość istotną wariancją na przestrzeni dwóch pierwszych głównych składowych. Wynik ten potwierdza, że nawet po dokładnym rozdrobnieniu i przygotowaniu próbki analitycznej ich skład może znacząco różnić się między poszczególnymi próbkami, wykorzystywanymi w badaniach, nawet jeśli pochodzą z jednej partii materiału.



Rys. 3.22. Rzutowanie 34 próbek produktów ciekłych uzyskanych podczas oksydacyjnego upłynniania PPE i MSW (z powtórzeniami) na płaszczyźnie zdefiniowanej przez trzy pierwsze główne składowe (opracowanie własne na podstawie [250])

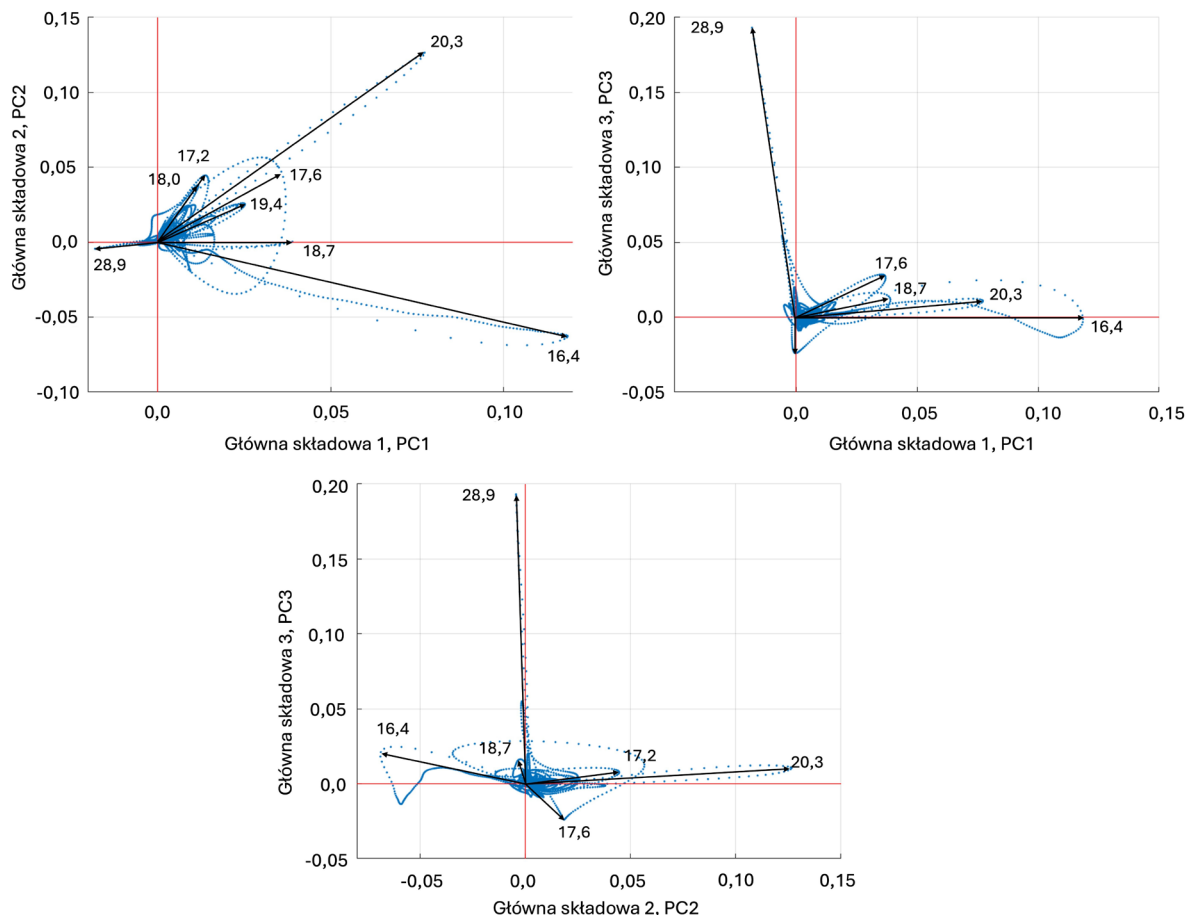
Fig. 3.22. Projection of 34 samples of liquid products obtained during oxidative liquefaction of PPE and MSW (with repeats) on the plane defined by the first three principal components (original work by the author based on [250])

Analiza głównych składowych dostarcza również szczegółowych informacji o zmiennych, opisywanych przez poszczególne główne składowe, wskazując, które z rzeczywistych zmiennych (badanych związków chemicznych) wpływają na podział próbek na grupy. W omawianym przypadku pierwsza główna składowa (PC1) jest opisywana przez stężenie benzoesanu metylu ( $RT = 20,3$  min), kwasu octowego ( $RT = 16,4$  min) i fenolu ( $RT = 28,9$  min) (rys. 3.23). Druga główna składowa (PC2) jest również opisywana przez stężenie w próbkach benzoesanu metylu ( $RT = 20,3$  min) i kwasu octowego ( $RT = 16,4$  min). Stężenie fenolu ( $RT = 28,9$  min) oraz nonanianu metylu ( $RT = 17,6$  min) w badanych próbkach opisuje trzecią główną składową (PC3).

Po zakończeniu analizy głównych składowych, nowo skonstruowane zmienne, określane jako główne składowe (PC), zostały wykorzystane jako dane wejściowe na kolejnym etapie, a mianowicie w optymalizacji zawartości tlenowych związków organicznych, opisywanych przez pierwsze trzy kluczowe główne składowe PC1-PC3. Optymalizację prowadzono, minimalizując zużycie energii przez proces (EC), przy

jednoczesnym maksymalizowaniu całkowitej degradacji matrycy polimerowej (TPD), którą można opisać wzorem:

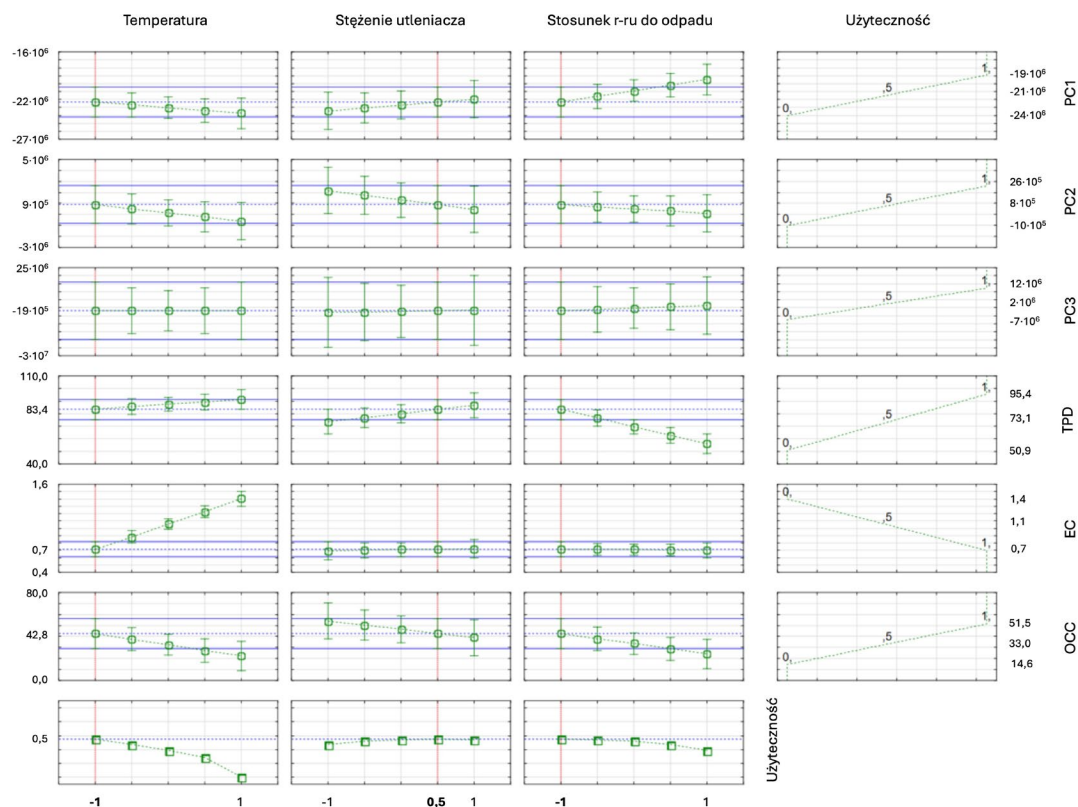
$$TPD = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \quad (30)$$



Rys. 3.23. Biplot analizy głównych składowych (PCA) 34 próbek produktów ciekłych uzyskanych podczas oksydacyjnego upłynniania PPE i MSW (z powtórzeniami) na płaszczyźnie zdefiniowanej przez trzy pierwsze główne składowe wraz z naniesionymi zmiennymi, opisującymi główne składowe (opracowanie własne na podstawie [250])

Fig. 3.23. Principal component analysis (PCA) biplot of 34 liquid product samples obtained during the oxidative liquefaction of PPE and MSW (with repetitions) on the plane defined by the first three principal components, with the variables describing the principal components plotted (original work by the author based on [250])

W przeciwieństwie do optymalizowania wyłącznie jednej zmiennej niezależnej, np. stopnia degradacji matrycy polimerowej, w przypadku większej liczby optymalizowanych zmiennych niezależnych optymalizacji podlega funkcja użyteczności, która jest funkcją składaną, uwzględniającą cząstkowe użyteczności poszczególnych zmiennych.



Rys. 3.24. Profil wartości oczekiwanych dla optymalnych warunków oksydacyjnego upłynniania MSW (opracowanie własne na podstawie [250])

Fig. 3.24. Profile of expected values for optimum conditions of oxidative liquefaction of MSW (original work by the author based on [250])

Na podstawie przeprowadzonej optymalizacji metodą CCF określono, że w celu osiągnięcia optymalnej, całkowitej degradacji polimeru (TPD) badanego materiału, zaleca się przeprowadzenie procesu upłynniania w następujących warunkach: temperatura 200 °C, ciśnienie początkowe 3 MPa, ilość utleniacza ( $H_2O_2$ ) 21% dla MSW oraz PPE, czas procesu około 45 minut, stosunek odpadów do utleniacza około 3 dla MSW (rys. 3.24) i 7 dla PPE (rys. 3.25). Warunki te minimalizują zużycie energii i maksymalizują pożądane stężenie tlenowych związków organicznych (OCC) w próbkach ciekłych. Zapewniały one uzyskanie stężenia OCC wahającego się od 183 do 212  $g_{OCC}/kg$  w przypadku PPE oraz od 49 do 52  $g_{OCC}/kg$  w przypadku MSW. Zoptymalizowane warunki dla pozostałych badanych odpadów, zapewne ze względu na ich większą odporność, są bardziej rygorystyczne.



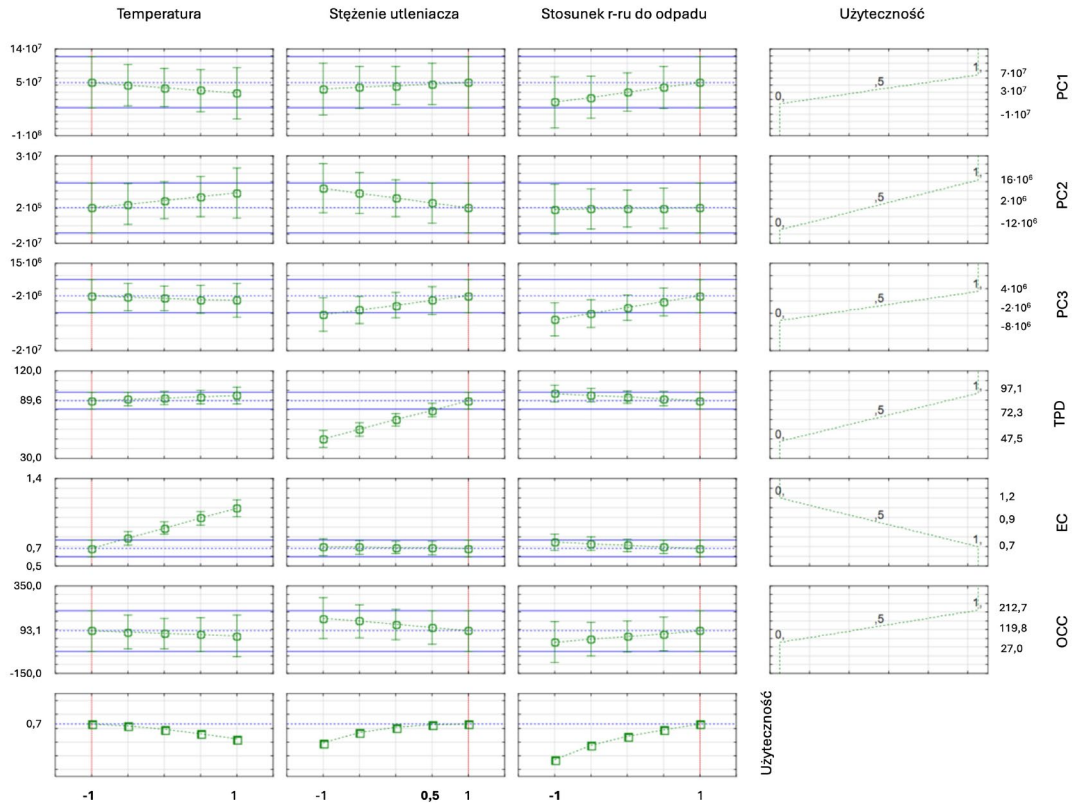


Fig. 3.25. Profil wartości oczekiwanych dla optymalnych warunków oksydacyjnego upłynniania PPE (opracowanie własne na podstawie [250])

Fig. 3.25. Profile of expected values for optimum conditions of oxidative liquefaction of PPE (original work by the author based on [250])

Najwyższą wydajność tlenowych związków organicznych uzyskano w temperaturze 250°C, przy zastosowaniu stężenia perhydroflu wnoszącego 18%, a stosunek odpadów do cieczy wynosił 25%. Najniższą wydajność dla odpadów PV zaobserwowano w temperaturze 300°C, przy 24% stężeniu perhydroflu i stosunku odpadów do cieczy wynoszącym 37,5%. Jak sugerują wyniki przeprowadzonych badań, upłynnianie odpadów PV jest najbardziej skuteczne w umiarkowanych temperaturach i określonych proporcjach tlenu i cieczy, co skutkuje optymalnym wytwarzaniem OCC. W przypadku WTB optymalne warunki są jeszcze wyższe i dochodzą do 350°C, ciśnienia 4 MPa, stężenia perhydroflu rzędu 18% oraz przy czasie prowadzenia procesu wynoszącym 90 minut. Zastosowany stosunek masy odpadu do masy cieczy wynosił 1:5. Zmiana warunków prowadzenia procesu przez podwyższenie temperatury do 350°C, obniżenie ciśnienia do 2 MPa, a stężenia H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do 6%, czasu reakcji 30 minut, przy jedno-czesnym wzroście stosunku masowego odpady/ciecz do 1:4 spowodowało obniżenie uzyskiwanej ilości OCC.

Powyższe wyniki, szczególnie w przypadku MSW, są zgodne z innymi wynikami badań współautorskich [252], w których również wykorzystano surowe wyniki analiz chromatograficznych do optymalizacji ilości otrzymywanych tlenowych związków organicznych z oksydacyjnego upłynniania WTB. Dla WTB optymalnymi parametrami procesu okazały się: temperatura 250°C, ciśnienie początkowe 4 MPa, ilość utleniacza 12%, czas procesu około 45 minut, stosunek odpadów do utleniacza 5%. Niewielkie różnice wynikały z charakterystyki odpadu, który charakteryzuje się większą odpornością chemiczną, co pociąga za sobą konieczność przeprowadzenia procesu degradacji w ostrzejszych warunkach procesowych.

Najwyższe stężenie tlenowych związków organicznych (OCC) obserwuje się dla próbek WTB i PPE, co jest związane z ilością matrycy organicznej wchodzącej w skład odpadu. W przypadku PPE jest to niemalże czysty polipropylen, a w przypadku WTB przynajmniej 40% odpadu stanowi żywica poliestrowa, która sama wnosi znaczną ilość grup tlenowych do układu procesowego. Maksymalne stężenie OCC (rys. 3.26) dla obydwu tych odpadów w badanych warunkach procesowych dochodzi do około 210 g<sub>OCC</sub>/kg odpadu (oraz średniej około 100 g<sub>OCC</sub>/kg). Niższe wartości, dochodzące do około 50 g<sub>OCC</sub>/kg (oraz średniej około 35 g<sub>OCC</sub>/kg) odpadu, uzyskuje się, poddając procesowi oksydacyjnego upłynniania próbki MSW, choć odpad ten zawiera w składzie zarówno materiał organiczny, jak i frakcje odpadowych polimerów oraz tworzyw sztucznych i ulega degradacji w około 75%. Możliwą przyczyną takiej obserwacji jest właśnie zawartość biomasy zawierającej w swoim składzie tlenki nieorganiczne, które dodatkowo mogą powodować pogłębienie procesu utleniania, co w konsekwencji zmniejsza zawartość OCC, zwiększając zawartość dwutlenku węgla w frakcji gazowej. Podobny spadek OCC obserwowany jest w rygorystyczniejszych warunkach procesowych, w których stosuje się nie tylko wyższą temperaturę, ale przede wszystkim wyższe stężenie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Najniższe, maksymalne stężenia tlenowych związków organicznych uzyskuje się w przypadku odpadu PV około 45 g<sub>OCC</sub>/kg odpadu (oraz średniej około 8 g<sub>OCC</sub>/kg). Sytuacja taka ma zapewne inne podłoże aniżeli w przypadku MSW z dwóch istotnych przyczyn. Pierwszą z nich jest skład samego odpadu, który w przypadku PV tylko w około 7% składa się z tworzywa sztucznego, w skład którego wchodzi kopolimer etylenu i octanu winylu (EVA). Drugą przyczyną jest obecność termoplastycznych polimerów fluorowych, takich jak np. poli(flourek winylidenu), które mają dużą odporność na utleniania i w badanych warunkach nie ulegają całkowitej degradacji.

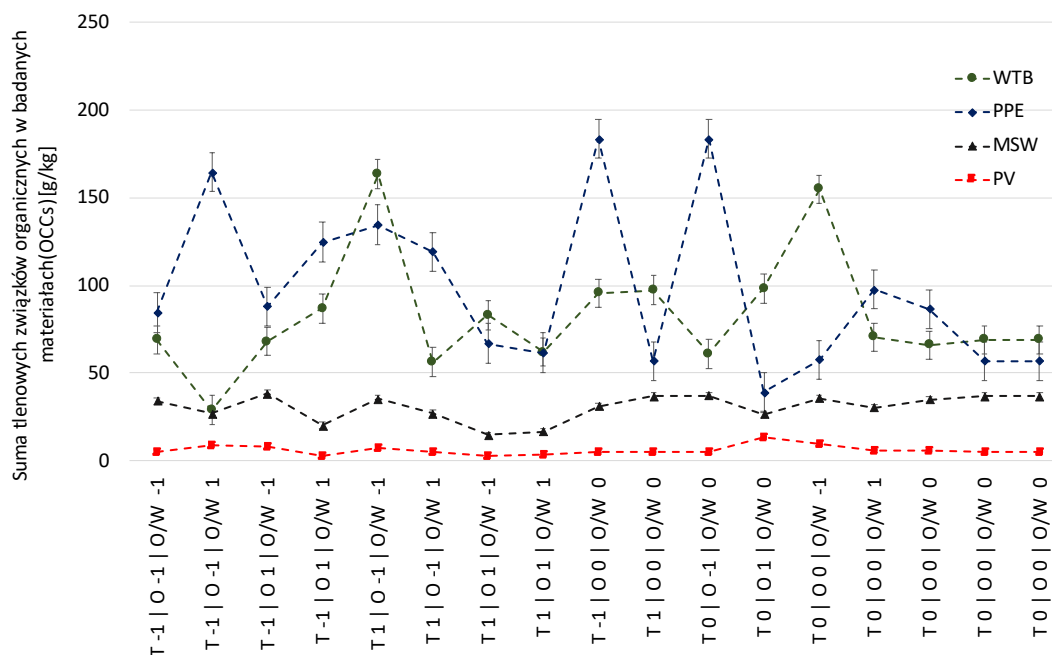


Fig. 3.26. Profile stężeń OCC w próbkach ciekłych uzyskanych w procesie oksydacyjnego upłynnienia WTB, PPE, MSW oraz PV (opracowanie własne na podstawie [250, 252])

Fig. 3.26. OCC concentration profiles in liquid samples obtained by oxidative liquefaction of WTB, PPE, MSW and PV (original work by the author based on [250, 252])

Jak wskazują zaprezentowane wyniki badań, bez wykorzystania multidyscyplinarnego podejścia, łączącego metody analizy danych, analizy chemiczne oraz aspekty technologiczne, otrzymanie użytecznych danych mogłoby być bardziej czasochłonne i trudniejsze. Wykorzystanie narzędzi chemometrycznych, jak pokazano na prezentowanym przykładzie, pozwala na przeprowadzenie optymalizacji procesu oksydacyjnego upłynnienia odpadów tworzyw sztucznych i materiałów kompozytowych, wykorzystując surowe dane ilościowe, co istotnie przyspiesza cały proces i minimalizuje koszty jego przeprowadzenia. Łączenie metod chemo-metrycznych, analizy danych oraz planowania eksperymentów pozwala również na analizę sygnałów, które mogłyby zostać pominięte podczas ręcznego przetwarzania, zwiększając tym samym ilość informacji uzyskanych z danych chromatograficznych. Takie ilościowe podejście umożliwia szybki przegląd badanego procesu i określenie kierunku zmian zachodzących podczas procesu, wykorzystując szybką i efektywną analizę chemometryczną. Strategia ta ułatwi przyszłą automatyzację sterowania badanym procesem poprzez uzyskanie wglądu w informacje na temat czynników najsilniej wpływających na właściwości fizykochemiczne uzyskiwanych produktów. Jak podkreślono w jednej z prac współautorskich [253], istotnym kolejnym krokiem w badaniach nad wykorzystaniem oksydacyjnego upłynnienia jako szeroko stosowanej metody recyklingu chemicznego będzie przeprowadzenie analizy ekonomicznej. Jest to

konieczne, ponieważ, jak wykazały dotychczas przeprowadzone analizy LCA, metoda ta ma zdecydowanie mniejszy wpływ na środowisko niż obecnie stosowane metody w przypadku materiałów nierecyklingowalnych, szczególnie w zakresie odzyskiwania włókien zamiast wytwarzania nowych.

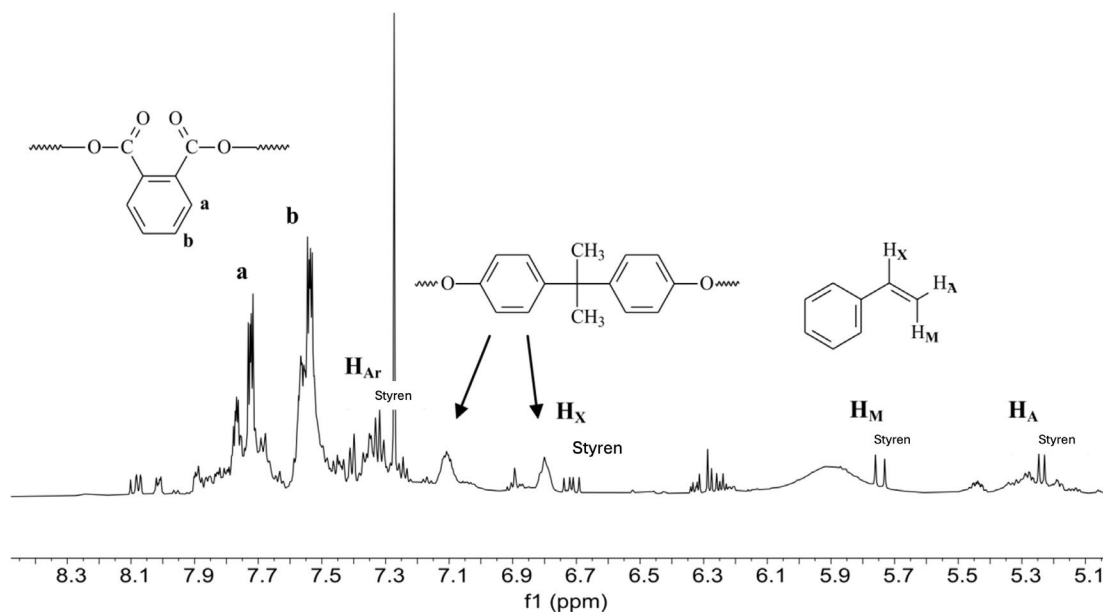
### 3.4.2. Solwoliza

Solwoliza jest drugą metodą recyklingu chemicznego, która została przedstawiona w rozdziale 3.2.2. W przeciwieństwie do oksydacyjnego upłynniania, nie wykorzystuje mechanizmu polegającego na utlenianiu, lecz na depolimeryzacji w warunkach podwyższonej temperatury w medium reakcyjnym, którym zazwyczaj są wysokowrzące, niskocząsteczkowe rozpuszczalniki organiczne. Może być stosowana zarówno do odpadów kompozytowych, jak i tworzyw sztucznych, takich jak np. poli(tereftalan etylenu) – PET. Jak już wspomniano w rozdziale 3.2.2, stosowany rozpuszczalnik musi być dobrany w taki sposób, aby umożliwić spęcznienie matrycy polimerowej lub żywicznej przetwarzanego odpadu, co pozwala katalizatorowi na łatwiejszą dyfuzję do wnętrza matrycy i przez np. reakcje transestryfikacji, jej rozkład do oligomerów, dimerów i monomerów. W literaturze można znaleźć rozwiązania umożliwiające przeprowadzenie recyklingu chemicznego z wykorzystaniem związków o niskiej masie cząsteczkowej jako potencjalnych rozpuszczalników matrycy polimerowej lub żywicznej, stanowiącej często główną składową odpadu. Wykorzystanie acetonu, alkoholi o niskiej masie cząsteczkowej, takich jak alkohol etylowy lub 2-propanol, oraz kwasu octowego wiąże się z koniecznością prowadzenia procesu nie tylko w wysokiej temperaturze, ale przede wszystkim pod wysokim ciśnieniem, aby utrzymać rozpuszczalniki w stanie ciekłym. W takim przypadku konieczne jest przeprowadzenie procesu w temperaturze 200-350°C i pod ciśnieniem do 23 MPa, czyli w warunkach podkrytycznych [254-256].

Wykorzystanie niektórych z wyżej wymienionych związków, takich jak kwas octowy, glikol etylenowy, węglan propylenu czy trioctan gliceryny, w przypadku próby przeprowadzenia recyklingu chemicznego odpadowych materiałów kompozytowych, takich jak łopaty turbin wiatrowych, w badaniach współautorskich [257], nie przyniosło pozytywnych efektów. Jednym z powodów mogła być bardziej skomplikowana chemicznie natura odpadu, który stanowił rzeczywistą próbkę, a nie modelową żywicę przygotowaną w laboratorium do celów badawczych, jak w badaniach prowadzonych przez Wu i innych [258]. Inni badacze [259] podjęli próbę wykorzystania glikolu etylenowego i propylenowego oraz wody z wodorotlenkiem potasu w temperaturach

270 i 330°C. Procesy były prowadzone do 16 godzin pod ciśnieniem, jednakże badacze nie podali dokładnych informacji na temat jego wartości. W tych warunkach procesowych uzyskiwano od 10 do ponad 90% degradacji matrycy kompozytu z odpadów turbin wiatrowych. Zastosowanie wyłącznie glikolu etylenowego oraz kwasu octowego i prowadzenie procesu solwolizy w temperaturze wrzenia tych mediów pozwoliło uzyskać stopień degradacji matrycy polimerowej poniżej 0,5%. Lepszym rozwiązaniem okazało się wykorzystanie równomolowych mieszanin węgla propylenu z trioctanem gliceryny oraz glikolu etylenowego z N-metylopirolidone, co pozwoliło na uzyskanie stopnia degradacji matrycy na poziomie odpowiednio 7,46% i 11,53%. W przeprowadzonych badaniach współautorskich [257] zastosowano inne podejście – zdecydowano się na niższą temperaturę procesu, dostosowaną do temperatury wrzenia użytej mieszaniny rozpuszczalników, niższe ciśnienie (do 6 MPa) oraz dodatek katalizatora.

Podobnie jak w przypadku oksydacyjnego upłynniania, również przy solwolizie zaleca się określenie optymalnych warunków prowadzenia procesu oraz wskazanie statystycznie istotnych zmiennych niezależnych, wpływających na jego przebieg. W badaniach wykorzystano metody planowania eksperymentów oraz analizę wariancji. Jednakże przed samym procesem solwolizy, aby możliwe było efektywniejsze określenie składu produktu po procesie, przeprowadzono charakterystykę wykorzystywanego materiału kompozytowego (odpady WTB). W tym celu zastosowano analizę termogravimetryczną (TGA), spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), metodę pirolizy analitycznej (Py-GC-MS) oraz spektrometrię magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Pozwoliło to określić, że badany odpad kompozytowy z dużym prawdopodobieństwem składał się z żywicy epoksydowej i poliestrowej, zawierającej styren, kwas 1,2-benzenodikarboksylowy, pochodne kwasu ftalowego oraz bisfenol A (rys. 3.27).



Rys. 3.27. Zakres aromatycznego i sprzężonego podwójnego wiązania protonu  $^1\text{H}$  NMR próbki otrzymanej przez ekstrakcję odpadu kompozytowego (WTB) chloroformem (opracowanie własne na podstawie [260])

Fig. 3.27. Range of aromatic and conjugated proton double bond  $^1\text{H}$  NMR of sample obtained by extraction of composite waste (WTB) with chloroform (original work by the author based on [260])

Plan eksperymentów, zakładający analizę wpływu czterech zmiennych niezależnych, występujących na jednym z trzech poziomów (-1, 0, 1), został opracowany z wykorzystaniem centralnego kompozytowego planu dośrodkowego z punktami centralnymi na ścianach (CCF). Badanymi zmiennymi niezależnymi były: temperatura procesu solwolizy, czas trwania procesu, ciśnienie początkowe oraz ilość dodawanego katalizatora. Macierz układu centralnokompozycyjnego z punktem centralnym zamieszczono w tabeli 3.5.

Proces solwolizy pod ciśnieniem atmosferycznym prowadzono z wykorzystaniem instalacji laboratoryjnej, składającej się z trój szyjnej kolby ogrzewanej przeponowo, chłodnicy zwrotnej oraz doprowadzenia gazu azotowego w celu inertyzacji środowiska reakcji. Inertyzacja miała na celu ograniczenie ewentualnego utleniania zarówno składników mieszaniny rozpuszczalników, jak i produktów samego procesu. Solwolizę pod zwiększonym ciśnieniem prowadzono z wykorzystaniem stalowego reaktora ciśnieniowego Parr 4650 o pojemności 500 ml, również ogrzewanego przeponowo. Inertyzację przeprowadzano przez przepłukanie reaktora azotem oraz doprowadzenie go do ciśnienia początkowego 3 lub 6 MPa.

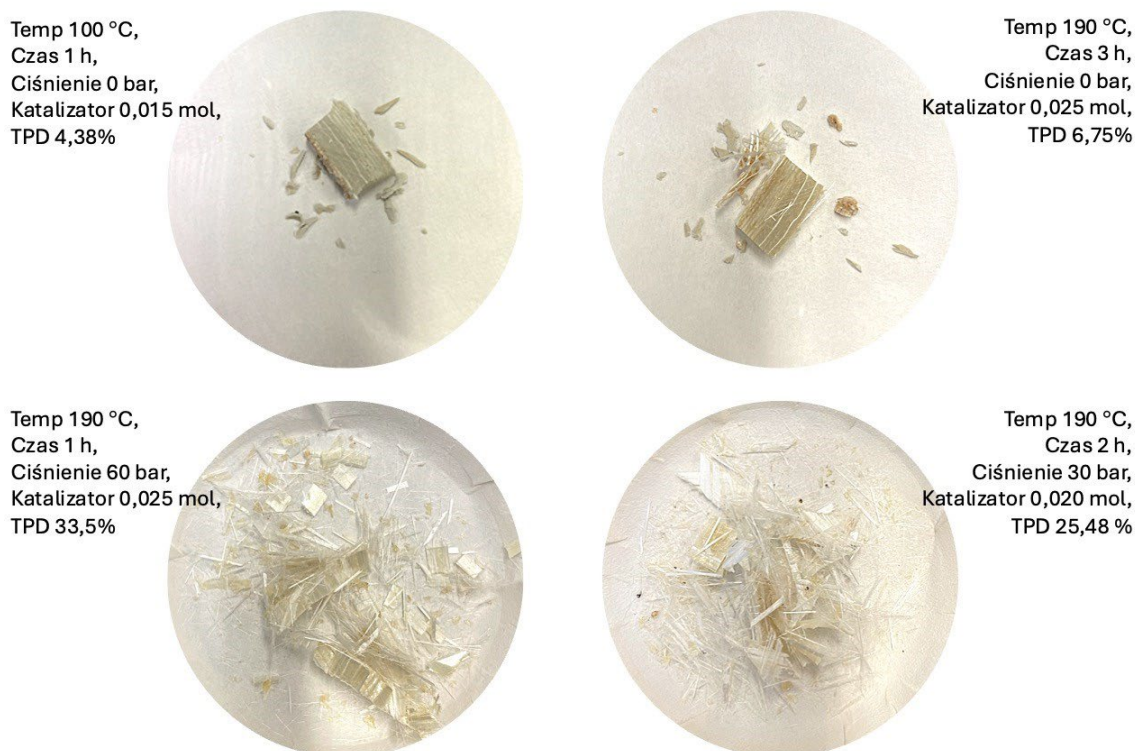
Tabela 3.5

Macierz układu centralno-kompozycyjnego (CCF) z punktami centralnymi dla procesu solwolizy odpadu kompozytowego (WTB) (opracowanie własne na podstawie [260])

Poziom	Oznaczenie kodowe	Temperatura solwolizy [°C]	Długość procesu [min]	Ciśnienie [MPa]	Stężenie katalizatora [mol]
Niski	-1	100	60	0	0,015
Centrum	0	145	120	3	0,020
Wysoki	1	190	180	6	0,025

W obu przypadkach badaną próbkę odpadu kompozytowego traktowano równomolową mieszaniną glikolu etylenowego i N-metylopirolidonu z dodatkiem katalizatora transestryfikacji (1,5,7-Triazabicyklo[4.4.0]dek-5-en, TBD) w ilościach zgodnych z przygotowanym planem eksperymentu. W ramach tego planu przeprowadzono łącznie 29 eksperymentów solwolizy w zmiennych warunkach procesowych. W badanym zakresie warunków solwolizy uzyskano wydajności usuwania żywicy w zakresie od 4,36% do 34,43%.

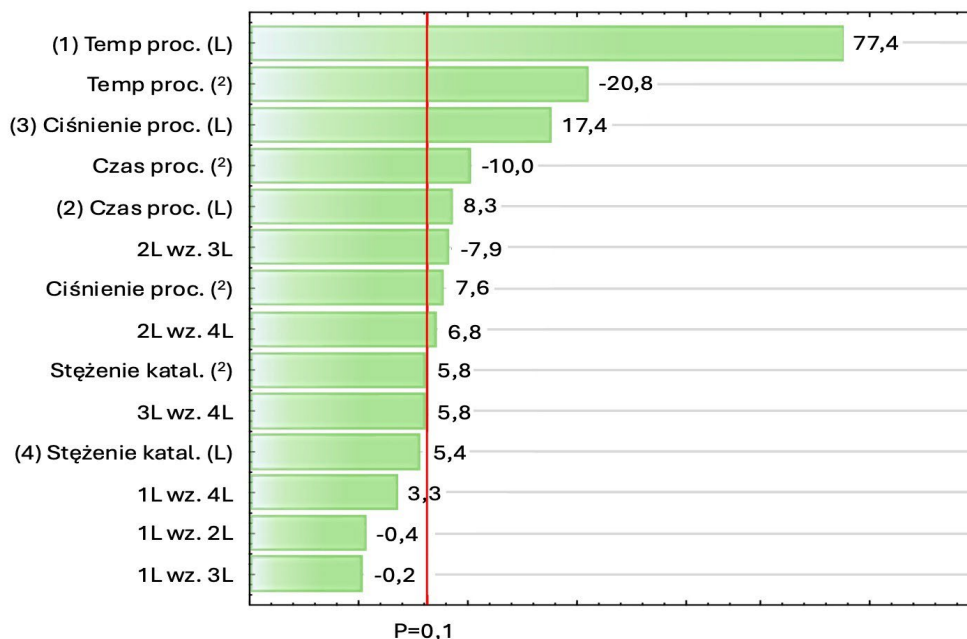
Po każdym przeprowadzonym eksperymencie próbka była filtrowana w celu oddzielenia cieczy od włókien szklanych, które następnie przemywano izopropanolem i suszono w temperaturze 105°C do uzyskania suchej masy, a następnie spalano w temperaturze 600°C, w celu określenia ilości – ewentualnie pozostającej na włóknach – nierozłożonej żywicy (rys. 3.28).



Rys. 3.28. Wybrane próbki nierecyklingowalnych odpadów kompozytowych (WTB), uzyskane w różnych warunkach procesowych (opracowanie własne na podstawie [260])  
Fig. 3.28. Selected samples of non-recyclable composite waste (WTB) obtained under different process conditions (original work by the author based on [260])

Otrzymane wyniki zebrano i poddano analizie wariancji, która wykazała, że statystycznie istotnymi zmiennymi niezależnymi (na poziomie  $\alpha = 0,1$ ) były temperatura, ciśnienie i czas. Ponadto analiza wskazała istnienie ujemnej korelacji pomiędzy czasem prowadzenia procesu a ciśnieniem oraz dodatniej korelacji pomiędzy czasem prowadzenia procesu a ilością katalizatora (rys. 3.29). Negatywnego wpływu interakcji między czasem prowadzenia procesu a ciśnieniem na wartość całkowitej degradacji matrycy polimeru/kompozytu (TPD) można uniknąć, prowadząc proces pod ciśnieniem atmosferycznym.

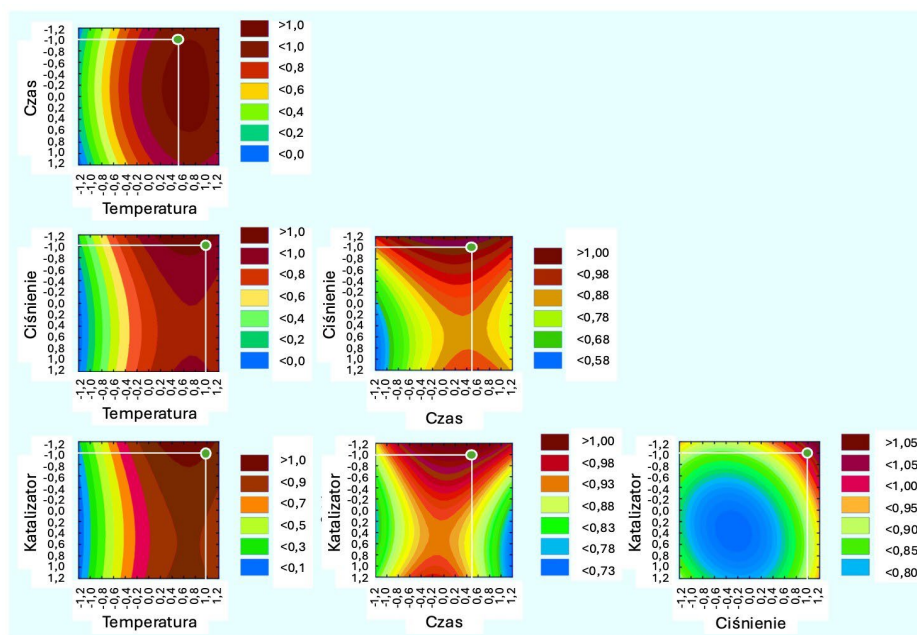




Rys. 3.29. Wykres Pareto wpływu zmiennych niezależnych procesu solwolizy na wartość całkowitej degradacji matrycy polimeru (opracowanie własne na podstawie [260])

Fig. 3.29. Pareto plot of the effect of the independent variables of the solvolysis process on the value of total polymer matrix degradation (original work by the author based on [260])

Możliwości wykorzystania metody solwolizy zostały potwierdzone przeprowadzoną optymalizacją procesu, która wykazała istnienie lokalnego maksimum dla wartości TPD, dla której interakcja między czasem prowadzenia procesu a zmianą ciśnienia nie wpływa negatywnie na wydajność degradacji matrycy polimerowej (rys. 3.30).



Rys. 3.30. Powierzchnia odpowiedzi funkcji użyteczności, przy założeniu maksymalizacji wartości całkowitej degradacji matrycy polimeru (WTB) (opracowanie własne na podstawie [260])

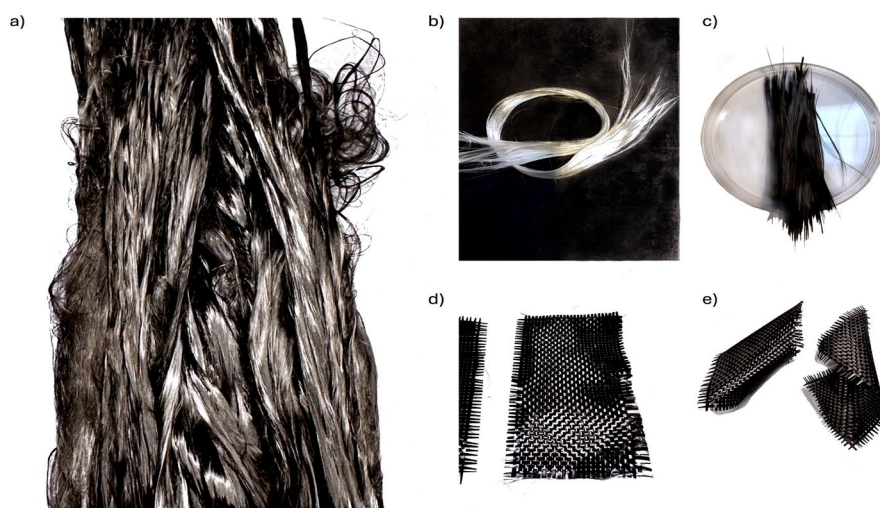
Fig. 3.30. Response surface of the utility function, assuming maximisation of the value of total polymer matrix degradation (WTB) (original work by the author based on [260])

Optymalne warunki prowadzenia solwolizy nierecyklingowalnych odpadów kompozytowych, takich jak łopaty turbin wiatrowych, uwzględniające maksymalizację degradacji matrycy kompozytu, obejmują:

- temperaturę prowadzenia procesu wynoszącą 190°C,
- czas prowadzenia procesu od 2,5 do 3 godzin,
- ciśnienie 0 lub 6 MPa oraz stężenie katalizatora TBD wynoszące 0,025 mola.

W powyższych warunkach procesowych uzyskuje się wydajność usuwania żywicy dochodzącą do około 3%. Wydajność tę można zwiększyć do 80%, prowadząc proces w sposób kaskadowy. W cytowanych badaniach współautorskich przeprowadzono również próbę kondensacji bisfenolu A, obecnego w produkcie ciekłym, z epichlorohydryną bez uprzedniego oczyszczania mieszaniny reakcyjnej. Doświadczenie to oraz przeprowadzone badania NMR wykazały, że możliwa jest synteza produktu przejściowego, jakim jest propoksylan bisfenolu A, będący składnikiem żywicy epoksydowej.

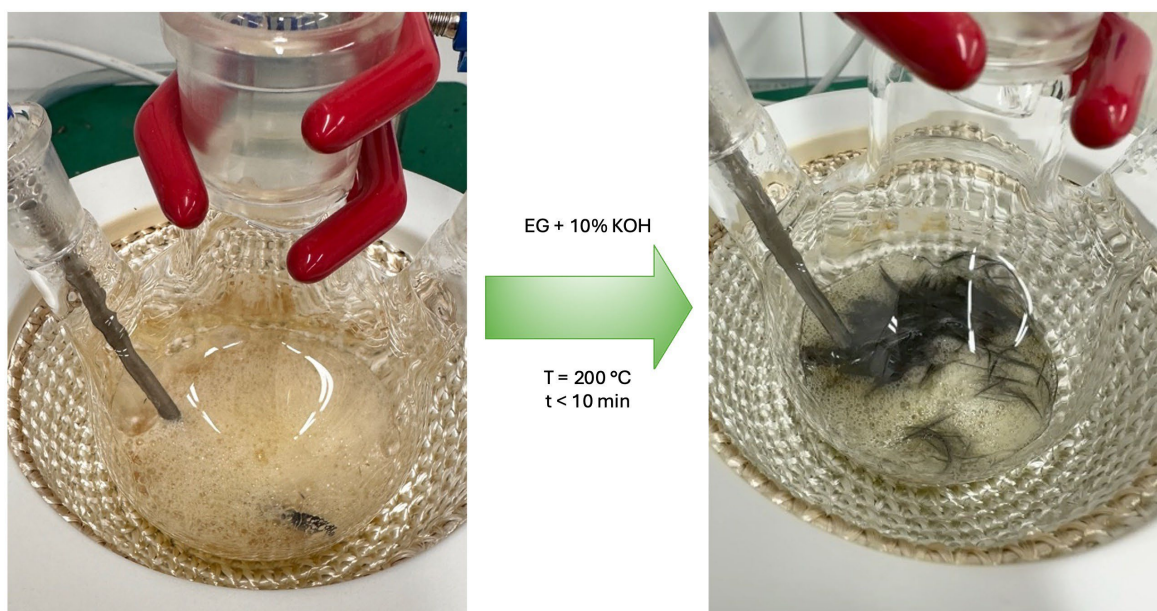
Na podstawie opisanych powyżej wstępnych badań przeprowadzono kolejne testy solwolizy innych komercyjnie dostępnych odpadów kompozytowych zawierających włókna węglowe. Badania te przeprowadzono tym razem w warunkach bezciśnieniowych, ale na znacznie większą skalę, w reaktorze o pojemności 2 litrów. Ze względu na zwiększoną ilość przetwarzanej próbki czas prowadzenia procesu został wydłużony z 3 do 6 godzin, co umożliwiło uzyskanie niemal 100% wydajności degradacji żywicy (rys. 3.31). Dzięki temu możliwe było odzyskanie włókien węglowych o łącznej długości ponad 70 m.



Rys. 3.31. Przykładowe włókna uzyskane w procesie solwolizy: a) ciągłe włókna węglowe o długości ponad 70 m, b) ciągłe włókna szklane o długości 10-20 cm, c) włókna węglowe o długości do 5 cm, d-e) tkana mata z włókien węglowych (opracowanie własne)

Fig. 3.31. Examples of fibres obtained by solvolysis: a) continuous carbon fibres over 70 m long, b) continuous glass fibres 10-20 cm long, c) carbon fibres up to 5 cm long, d-e) woven carbon fibre mat (original work by the author)

Kolejne badania skupiły się na wykorzystaniu bardziej bezpiecznych mieszanin do przeprowadzenia procesu solwolizy nierecyklingowalnych odpadów tworzyw sztucznych oraz materiałów kompozytowych. Na początku wykorzystano mieszaninę węglanu propylenu (4-metylo-1,3-dioksolano-2-on) i glikolu etylenowego, której temperatura wrzenia mogłaby przekroczyć 190°C. Zmieniono również katalizator – zamiast silnej zasady organicznej, bicyklicznej pochodnej guanidyny (TBD), zastosowano wodorotlenek potasu (KOH). Jednakże w warunkach solwolizy z węglanem propylenu i glikolem etylenowym (EG) z dodatkiem KOH, węglan propylenu ulegał rozkładowi do glikolu propylenowego, uwalniając CO<sub>2</sub>. W rezultacie proces ten nie prowadził do podwyższenia temperatury wrzenia, dlatego też zastosowano wyłącznie glikol etylenowy z 5-10% dodatkiem KOH. Ze względu na obecność wilgoci zarówno w KOH, jak i w glikolu etylenowym, co powodowało obniżenie temperatury wrzenia, mieszanina przed procesem solwolizy była podgrzewana do temperatury wrzenia w reaktorze zaopatrzonej w nasadkę Deana-Starka oraz chłodnicę zwrotną. Tak przygotowana mieszanina charakteryzowała się temperaturą wrzenia na poziomie 197-205°C. Stworzone w ten sposób warunki umożliwiały szybkie uplastycznienie przetwarzanego odpadu kompozytowego, co pozwalało na szybkie przeniknięcie zasady w głąb matrycy kompozytu i jej rozłożenie. Dla próbki o masie około 1 g czas całkowitego rozkładu matrycy kompozytowej od momentu umieszczenia jej w mieszaninie o temperaturze 200°C wynosił poniżej 10 minut (rys. 3.32).



Rys. 3.32. Solwoliza odpadu kompozytowego w kierunku odzysku włókien węglowych w 10% roztworze KOH w glikolu etylenowym w temperaturze 200°C (opracowanie własne)

Fig. 3.32. Solvolysis of composite waste towards recovery of carbon fibres in a 10% KOH solution in ethylene glycol at 200°C (original work by the author)

Podsumowując, solwoliza i oksydacyjne upłynnianie to dwie metody, które można wykorzystać w chemicznym recyklingu odpadowych materiałów kompozytowych. Chociaż obie te metody mają na celu przekształcenie zużytych kompozytów w użyteczne produkty lub półprodukty, to różnią się one wyraźnie od siebie. Jedną z głównych różnic jest mechanizm, na którym się opierają. W metodzie solwolizy dąży się do rozluźnienia matrycy kompozytu przez działanie na nią niskocząsteczkowych, ale wysokowrzących rozpuszczalników lub mieszanin rozpuszczalników. W zależności od rodzaju odpadu kompozytowego lub odpadowego tworzywa sztucznego, konieczne może być zastosowanie katalizatora. Katalizator, dzięki rozluźnieniu struktury kompozytu przez rozpuszczalnik, jest w stanie wnikać głęboko w odpad i skutecznie przeprowadzić proces degradacji, jak pokazano na rysunku 3.7. Proces solwolizy zachodzi w podwyższonej temperaturze, która jest ograniczona temperaturą wrzenia zastosowanego rozpuszczalnika, często w inertyjnej osnowie azotu oraz przy ciśnieniu atmosferycznym.

Mechanizm oksydacyjnego upłynniania znacznie różni się od procesu solwolizy. Procedura ta polega na wykorzystaniu wodnego roztworu utleniacza, który pod wpływem podwyższonej temperatury rozpada się na rodniki, aktywnie atakujące i rozrywające wiązania w materiale kompozytowym [251]. Cały proces zazwyczaj prowadzony jest w temperaturze 250-350°C i pod wysokim ciśnieniem 12-15 MPa w celu utrzymania wody w stanie ciekłym. Nadciśnienie na początkowym etapie jest generowane przez wprowadzenie azotu do reaktora ciśnieniowego. W przypadku kompozytów wzmocnionych włóknem węglowym lub szklanym obie procedury pozwalają na odzyskanie włókien wraz z kombinacją produktów płynnych. Skład tych produktów różni się w zależności od zastosowanych mediów. Użyty rozpuszczalnik lub mieszanina rozpuszczalników, wraz z obecnością katalizatora, określa skład ciekłych produktów powstających podczas solwolizy. Zastosowanie katalizatora alkalicznego, takiego jak 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dek-5-en (TBD), prowadzi do transestryfikacji i powstania mniejszych molekuł, takich jak monomery, dimery i oligomery np. polistyrenu, bisfenolu A, oligomerów ftalanowych i maleinowych oraz ftalanu bis(2-etyloheksylu) [257]. Podczas oksydacyjnego upłynniania powstały produkt ciekły zawiera wyższe stężenie cząsteczek o niskiej masie cząsteczkowej, w szczególności kwasów karboksylowych i ich estrów, aldehydów oraz ketonów. Na ich skład wpływa zarówno charakter przetwarzanych odpadów, jak i zastosowane warunki procesu. Solwoliza jest szczególnie korzystna w przypadku odzyskiwania włókien szklanych i węglowych z materiałów kompozytowych. Jednak oksydacyjne upłynnianie jest elastyczniejszą metodą, która może skutecznie przetwarzać wiele rodzajów odpadów polimerowych, w tym stałe odpady komunalne (MSW).

### 3.4.3. Zrównoważone wykorzystanie odpadów kompozytowych

#### *Obróbka końcowa odzyskanych włókien i ich wykorzystanie*

Włókna uzyskane po recyklingu chemicznym, takim jak oksydacyjne upłynnianie lub solwoliza w niskocząsteczkowych, wysokowrzących rozpuszczalnikach organicznych, ze względu na swoją postać, nie mogą być bezpośrednio wykorzystane. W zależności od ich postaci oraz właściwości konieczne jest poddanie ich kilkietapowej waloryzacji, aby mogły zostać ponownie użyte, np. jako materiał wzmacniający matrycę żywiczną w kompozytach. Do kluczowych cech odzyskiwanych włókien można zaliczyć ich długość, czystość oraz stopień zachowania pierwotnych właściwości mechanicznych. W większości przypadków długość włókna zależy od mechanicznej (wstępnej) obróbki odpadów kompozytowych i jest kompromisem między wydajnością recyklingu podczas solwolizy lub pirolizy (których szybkość jest zdeterminowana wielkością przetwarzanych cząstek odpadu kompozytowego) a potrzebą zachowania długości włókien. Ponadto długość włókien zależy od możliwości technologicznych wykorzystywanej metody recyklingu chemicznego, wielkości elementu oraz rodzaju i postaci zastosowanych włókien (maty tkane, włókna nanoszone pod różnym kątem itp.). Jak pokazano w podrozdziale 3.4 oraz w badaniach współautorskich [257], w zależności od dostarczonego do badań elementu i od metody jego przygotowania można uzyskać włókna o długości od kilku do kilkudziesięciu centymetrów, a w przypadku nawijania pod odpowiednim kątem i długości elementu kompozytowego – nawet do kilkudziesięciu metrów (rys. 3.30).

Chociaż proces recyklingu ma jedynie niewielki wpływ na sztywność uzyskanych włókien, to w przypadku ich wytrzymałości wybór metody recyklingu ma kluczowe znaczenie i może istotnie decydować o jakości otrzymanego włókna, a tym samym o kierunkach jego dalszego wykorzystania. Jak pokazały badania, jedną z lepszych metod pozwalających na uzyskanie dobrych właściwości mechanicznych odzyskiwanych włókien jest solwoliza. W przypadku pirolizy, jak pokazują badania, dochodzi do zanieczyszczenia włókien pozostałościami karbonizatu, które mogą stanowić nawet do 12% [261]. Redukcję pozostałości karbonizatu po pirolizie można osiągnąć przez modyfikację środowiska pirolizy (przy użyciu niewielkiego dodatku tlenu). Kilku autorów zastosowało obróbkę termiczną (500°C), aby usunąć karbonizat obecny na włóknach uzyskiwanych po procesie pirolizy [166, 261, 262], co jednakże negatywnie wpłynęło na wytrzymałość włókien. Alternatywnym podejściem do powyższej metody jest poddanie włókien czyszczeniu ultradźwiękowemu w środowisku acetonu lub roztworów kwasów. W pewnym zakresie wytrzymałość włókna np. szklanego można

polepszyć przez jego regenerację w podwyższonej temperaturze oraz warunkach alkalicznych. Inne badania prowadzone przez Thomsona i innych [263, 264], którzy zaproponowali takie podejście, wykorzystując 5M KOH w temperaturze 90°C, pozwoliły uzyskać w czasie 5 minut podwojenie wytrzymałości odzyskanych włókien, które wcześniej zostały otrzymane metodą pirolityczną w temperaturze 450°C, osiągając 65% pierwotnej wytrzymałości włókien. W przypadku recyklingu i odzyskiwania włókien z materiałów kompozytowych rozdrobnionych mechanicznie uzyskuje się włókna w postaci puszystych, losowo zorientowanych skupisk o małej gęstości nasypowej. Powoduje to, że nawet wykorzystując krótkie włókna w istniejących rozwiązaniach technologicznych, wymagane jest zmodyfikowanie procesów produkcyjnych, w celu obsługi tego typu materiałów. Jedną z możliwych metod jest wykorzystanie takich włókien do kompresji i formowania wtryskowego. Jest to dobrze udokumentowane w literaturze dotyczącej m.in. włókien węglowych [265] i zostało zastosowane do odzyskanych włókien szklanych.

Badania związane z otrzymywaniem głównie krótkich włókien, które mogą być wykorzystane w dyspersjach pokazują, że wydajność odniesiona do sztywności takich włókien jest umiarkowana i zwykle nie przekracza 80% [261]. Prawdopodobnie jest to spowodowane uszkodzeniem włókien oraz ich skróceniem podczas procesu mieszania. W związku z tym, na optymalizację właściwości końcowych produktów zawierających włókna z procesów ich odzysku duży wpływ ma etap zmiany rozmiaru wykorzystywanych włókien, co prowadzi do konieczności ich wyrównywania. Większość badań dotyczących wyrównania włókien koncentrowała się na włóknach węglowych, gdzie włókna są wyrównywane za pomocą procesu hydrodynamicznego w obracającym się bębnie [266] lub wyrównanych płytach [267]. Wadą tych procesów jest dość niska przepustowość i wysoka wodochłonność, niemniej jednak proces HyPerDiF, opracowany na Uniwersytecie w Bristolu, został skomercjalizowany przez firmę Lineat. Ponieważ opłacalność handlowa włókien węglowych jest nadal niepewna, więc procesy te są zbyt drogie dla włókien szklanych. Alternatywne metody wyrównywania włókien odzyskanych opierają się na procesach wykorzystywanych w przypadku włókien naturalnych, składających się z zgrzeblania i czesania [268]. Są one prowadzone na sucho i wymagają dłuższych włókien, a także są dość inwazyjne, powodując redukcję długości włókien i ich uszkodzenia. Niemniej jednak, są one łatwiej skalowalne i tańsze.

### ***Odzyskiwanie frakcji ciekłej po solwolizie***

Jak wspomniano wcześniej, w literaturze niewiele jest informacji dotyczących ponownego wykorzystania frakcji organicznej otrzymywanej w procesie solwolizy oraz

po separacji włókien. Częściej spotyka się doniesienia związane z wykorzystaniem kondensowalnej frakcji lotnej, uzyskiwanej podczas procesu pirolizy. Przykładem są badania [269] dotyczące odzysku termochemicznego odpadów zużytych łopat turbin wiatrowych, które były prowadzone w temperaturze 400°C, w atmosferze azotu. Ze względu na to, że jest to piroliza, w procesie tym prawie cała substancja polimerowa (żywice sztuczne stanowiące osnowę) wchodząca w skład kompozytu, z którego zbudowane są łopaty turbiny wiatrowej, została odzyskana w postaci oleju pirolitycznego (przy wydajności 36%). Jak przedstawili badacze, frakcja ta składała się w 57% z lekkich związków organicznych, w tym fenolu, metylo-, etylo-, izopropyl- i propylfenoli, alkoholi, bifenyli, związków alifatycznych oraz bisfenolu A (BPA). Badacze stwierdzili, że fenol ma najwyższy potencjał do ekstrakcji i wykorzystania jako substancja chemiczna z recyklingu, ze względu na jego stężenie w oleju pirolitycznym, które wynosi 17%. Ponadto w masie surowego oleju pirolitycznego znajduje się również 29% mieszaniny fenoli aromatycznych, takich jak izopropylfenol. Ilość fenolu otrzymanego podczas pirolizy odpadów kompozytowych można zwiększyć, stosując katalizatory typu ZSM-5, co zademonstrował Yousef i wsp. [213]. W swoich badaniach wykazali oni, że katalityczna piroliza z wykorzystaniem katalizatorów typu ZSM-5 może zwiększyć zawartość fenolu o 43%. Jednakże monofenole są zasadniczo bezużyteczne, jeśli chodzi o ich wykorzystanie jako składników żywic, ponieważ do takich aplikacji niezbędne są związki bifunkcyjne. Jeśli chodzi o solwolizę, skład odzyskanej frakcji organicznej i jej opcje waloryzacji w dużym stopniu zależą od wybranej metodologii. Johansson i wsp. [269] przeprowadzili solwolizę w warunkach podkrytycznych (300°C, 3 h) w mieszaninie wody i etanolu (1:1), do której dodano 5% katalizatora NaOH. Byli w stanie odzyskać tylko 50% pierwotnej frakcji żywicy, przy czym reszta została utracona w roztworze wodnym, do czego przyczynił się złożony proces oddzielenia produktu od rozpuszczalnika. Frakcja ciekła po powyższej solwolizie zawierała jedynie składniki alifatyczne i aromatyczne związki tlenowe, a potencjalne ponowne wykorzystanie tej frakcji nie zostało jednak zbadane.

W przypadku upłynniania oksydacyjnego z użyciem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w obecności kwasu octowego, badacze uzyskali frakcję ciekłą o dużej lepkości, co mogło być wynikiem obecności cząsteczek o dużej masie cząsteczkowej. Dodatkowa analiza sugerowała, że pierwotna struktura ugrupowania bisfenolowego została w dużej mierze zachowana. Badacze wykorzystali otrzymany produkt w ilości 2% jako dodatek do żywicy komercyjnej i zaobserwowali brak istotnej zmiany wytrzymałości na rozciąganie po utwardzeniu w porównaniu z czystą żywicą, co wskazuje na (ograniczony) potencjał ponownego użycia [228]. Zastosowanie oksydacyjnego upłynniania z utleniaczem

w postaci roztworu azotanu amonowego ceru pozwoliło na otrzymanie produktów o dużej masie cząsteczkowej, które były stałe w temperaturze pokojowej. Można je było łatwo rozpuścić w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak aceton, tworząc jednolitą, lepłą ciecz, wykazującą doskonałe właściwości adhezyjne w odniesieniu do drewna, porównywalne z klejami na bazie formaldehydu [230].

Podsumowując, recykling kompozytów wzmacnianych włóknami szklanymi lub węglowymi jest złożonym zagadnieniem, a jego ekonomiczna opłacalność zależy od rodzaju materiału podlegającego odzyskowi. W przeciwieństwie do włókien węglowych, szczególnie ciągłych, których wartość rynkowa jest dość wysoka, odzysk włókien szklanych obecnie nie wydaje się opłacalny. Dlatego konieczne staje się ulepszanie metod odzyskiwania materiałów w celu zwiększenia cyrkularności wykorzystania strumieni odpadów kompozytowych z włókna szklanego. Wymaga to zbadania alternatywnych procesów, które należy rozwijać i ulepszać, aby stały się ekonomicznie opłacalne. Obecnie prowadzone badania wskazują na istnienie potencjalnych możliwości ekonomicznego przetwarzania kompozytów odpadowych do związków, które mogłyby zostać wykorzystane do wytwarzania nowych żywic wysokiej jakości. Recykling oparty na pirolizie, choć obecnie najszerzej zbadany, jest ekonomicznie nieopłacalny – ze względu na wysokie temperatury pirolizy, a tym samym – wysokie koszty energii oraz duży spadek wytrzymałości włókien, co prowadzi do konieczności prowadzenia kilkustopniowej obróbki końcowej. Ponadto w warunkach pirolizy powstaje zbyt wiele monofunkcyjnych fenoli oraz niekondensowalnych lotnych związków organicznych, przez co strumień produktów ma znacznie niższą wartość. Dodatkowo, w przypadku żywic zawierających znaczne ilości azotu, w warunkach pirolizy może dochodzić do niekontrolowanego tworzenia się gazów zawierających N, takich jak  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ , a nawet  $\text{HCN}$ . Ze względu na powyższe ograniczenia, obniżenie temperatury degradacji poniżej  $400^\circ\text{C}$  jest niezbędne do zachowania wytrzymałości włókien i zmniejszenia zużycia energii, jednak nawet to nie umożliwia uzyskania substancji organicznych o wyższej wartości.

Solwoliza i oksydatywne upłynnianie są nadal przedmiotem badań, a z roku na rok pojawiają się nowe informacje oraz ścieżki wskazujące na możliwości wykorzystania zarówno produktów stałych (włókien), jak i ciekłych, tworząc tym samym podstawy cyrkularności materiałów kompozytowych. Ponadto wykorzystywanie w tych metodach znacznie niższych temperatur niż w przypadku pirolizy minimalizuje utratę wytrzymałości włókien oraz umożliwia uzyskanie substancji organicznych o wyższej wartości.



### **3.5. Analiza i potencjalne drogi recyklingu odpadów kompozytowych za pomocą procesów chemicznych**

Odpady z tworzyw sztucznych i materiałów kompozytowych, które są wzmocnione różnymi rodzajami włókien, takimi jak włókna szklane i węglowe, mogą być poddawane recyklingowi metodami konwencjonalnymi lub chemicznymi, w zależności od ich przeznaczenia i pochodzenia. Niemniej jednak ważne jest, aby wziąć pod uwagę, że dokładna technika i warunki recyklingu, w tym recyklingu chemicznego, muszą być odpowiednie dla odpadów i produktów, które zostaną wytworzone. Tworzywa termoplastyczne, takie jak PP, PE, PVC, PC i PET, mogą być poddawane recyklingowi. Jednak wielomateriałowe tworzywa sztuczne, które składają się z warstw różnych materiałów, takich jak metale, inne tworzywa sztuczne, szkło lub papier, a także tworzywa termoutwardzalne, takie jak bakelit, żywice epoksydowe, poliestrowe i kompozyty z nich wykonane oraz żywice silikonowe, mogą być poddawane recyklingowi jedynie w procesach termicznych. Recykling chemiczny stanowi alternatywę dla odzysku termicznego w gospodarowaniu odpadami. Metoda ta pozwala na odzyskiwanie monomerów, które mogą być wykorzystywane jako dodatki do produkcji żywic syntetycznych, w zależności od konkretnego rodzaju odpadów. Na rysunku 3.33 przedstawiono potencjalne ścieżki recyklingu odpadów z tworzyw sztucznych, które nie mogą być poddane recyklingowi, tj. wielomateriałowych tworzyw sztucznych i odpadów kompozytowych.

Każda z wybranych technologii ma pewne ograniczenia, często związane przede wszystkim z potencjalną emisją zanieczyszczeń do atmosfery oraz specyficznymi wymaganiami, dotyczącymi mediów i substratów potrzebnych do procesu. Odpady kompozytowe i plastikowe nienadające się do recyklingu mają różne właściwości i charakterystykę, co istotnie wpływa na wybór najodpowiedniejszej metody przetwarzania tego typu odpadów w kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym i czystszej produkcji. Obecnie podstawową metodą stosowaną do recyklingu tego typu odpadów jest recykling mechaniczny, którego głównym zadaniem jest zmniejszenie rozmiaru cząstek odpadów. Minimalne ilości rozdrobnionych odpadów kompozytowych mogą być ponownie wykorzystane jako wypełniacze w produkcji nowych komponentów. Zakłady produkcyjne często stosują metody recyklingu w celu zmniejszenia kosztów związanych z utylizacją komponentów, które nie spełniają wymaganych standardów jakości dla wytwarzanych produktów. Niezgodne i niespełniające norm produkcyjnych komponenty, które można włączyć do wypełniacza nowo produkowanych komponentów, są rozdrabniane i poddawane recyklingowi. Mechaniczny recykling mieszanek odpadów kompozytowych poza zakładem produkcyjnym pozwala uzyskać wypełniacze, które

można wykorzystać jako dodatki do betonu lub asfaltu. Wypełniacze te mogą być również używane jako komponenty do produkcji mat antywibracyjnych, wykonanych z kauczuków butadienowo-styrenowych. Procedura jest prosta i nie wymaga zaawansowanego sprzętu, chociaż stosowane materiały są znane ze swojej znacznej twardości, co jest związane z wysoką energochłonnością takiego recyklingu. Zanieczyszczenia związane z tym procesem obejmują emisję dwutlenku węgla, związaną z wytwarzaniem energii wykorzystywanej do recyklingu oraz hałas i zanieczyszczenia pyłem.



Rys. 3.33. Ścieżki recyklingu chemicznego nierecyklingowalnych odpadów kompozytowych (opracowanie własne)

Fig. 3.33. Chemical recycling pathways for non-recyclable composite waste (original work by the author)

Techniki konwersji termicznej stanowią alternatywą metodę efektywnego wykorzystania tych odpadów, na której czele stoi proces spalania, obejmujący odzyskiwanie ciepła i wytwarzanie energii. Spalarnia odpadów lub cementownia musi

rozdrobnić odpady do określonego rozmiaru, zgodnie z maksymalnymi wymaganymi przez systemem wprowadzania paliwa do spalania. Energia elektryczna i woda są niezbędne do tych procesów. Przetwarzanie odpadów kompozytowych, odpadów wielomateriałowych i tworzyw sztucznych nienadających się do recyklingu powoduje uwalnianie cząstek stałych (PM) i dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub>) do atmosfery. Innym podejściem jest zastosowanie pirolizy lub zgazowania w celu recyklingu i wydzielenia włókien oraz innych mineralnych napełniaczy, które mogą podlegać późniejszemu ponownemu wykorzystaniu, w zależności od ich ostatecznej jakości. Piroliza powoduje rozpad matrycy polimerowej na mniejsze cząsteczki organiczne o niskiej masie cząsteczkowej, jednakże należy pamiętać, że ciekłe produkty uzyskiwane w tym procesie zwykle wymagają dodatkowych procedur rafinacji, co skutkuje znacznym wzrostem całkowitego kosztu rozwiązania. Proces ten jest znany i wdrażany, jednak wymaga skrupulatnych regulacji w celu zminimalizowania emisji lotnych związków organicznych (LZO) do atmosfery. Odpady kompozytowe i inne nierecyklingowalne odpady wielomateriałowe, w zależności od metody pirolizy, muszą zostać rozdrobnione na mniejsze fragmenty, które można efektywnie wykorzystać. Procesy pirolizy i zgazowania generują znaczną emisję CO<sub>2</sub> ze względu na stosowanie wysokiej temperatury. Ponadto rozdrabnianie powoduje zanieczyszczenie hałasem i cząstkami stałymi, a same procesy pirolizy i zgazowania uwalniają również lotne związki organiczne (LZO).

Recykling chemiczny charakteryzuje się wyższą wydajnością energetyczną w porównaniu z innymi technologiami, ze względu na działanie w temperaturach w zakresie 180-250°C, co prowadzi do zmniejszenia początkowej emisji CO<sub>2</sub>, związanej z pozyskaniem energii elektrycznej, niezbędnej do przeprowadzenia procesu. Recykling chemiczny zmniejsza emisje i koszty, eliminując potrzebę intensywnego mielenia próbek. Wydłużony czas trwania procesu metodami chemicznymi wynika z kinetyki procesu i jest spowodowany ograniczeniami, wynikającymi z powolnego rozprzestrzeniania się rozpuszczalnika w ciele stałym podczas solwolizy lub oksydacyjnego upłynniania. Niemniej jednak procedura ta umożliwia odzyskanie ciągłych włókien charakteryzujących się niskim ubytkiem ich właściwości mechanicznych, co sprzyja ich późniejszemu wykorzystaniu do produkcji elementów kompozytowych. Systemy recyklingu chemicznego odróżniają się od konwencjonalnych metod tym, że wykorzystują różne związki chemiczne jako czynniki reakcyjne, wybrane ze względu na ich zdolność do wielokrotnego użycia. W tym scenariuszu możliwe jest oddzielenie poszczególnych monomerów lub oligomerów, które tworzą matrycę odpadów kompozytowych. Wybrane rozpuszczalniki wykazują znikomy wpływ

ekologiczny, a glikol etylenowy stanowi jeden z godnych uwagi przykładów [253]. W przypadku drugiej z omawianych metod recyklingu chemicznego – upłynniania oksydacyjnego – proces ten wykorzystuje wodę i środek utleniający, taki jak nadtlenek wodoru, w wyniku czego otrzymywane są utlenione związki organiczne, takie jak kwasy karboksylowe, aldehydy, ketony oraz inne związki o niskiej masie cząsteczkowej. Możliwe jest ponowne wykorzystanie całej ciekłej mieszaniny produktów jako czynnika reakcyjnego w kolejnym procesie, zagęszczając tym samym kolejną partię produktu, co przyczynia się do wzrostu możliwości późniejszego wydzielenia składników mieszaniny w sposób ekonomicznie uzasadniony. Skraplanie utleniające umożliwia bezpośrednie przetwarzanie różnych rodzajów odpadów, eliminując w ten sposób potrzebę suszenia i zmniejszając koszty związane z przygotowaniem próbek.

Metody recyklingu chemicznego oferują znaczące korzyści w porównaniu z obecnymi metodami recyklingu, co skutkuje znacznym wzrostem ponownego wykorzystania materiałów w systemie czystszej produkcji, zbliżających się do gospodarki obiegu zamkniętego. Promuje to rozwój bardziej przyjaznych dla środowiska technologii produkcji materiałów kompozytowych, które, jak pokazano, są w trakcie swojego rozwoju i ekspansji.

#### **4. PODSUMOWANIE I PERSPEKTYWA DALSZYCH BADAŃ**

Współczesne wyzwania związane z ochroną środowiska, recyklingiem oraz produkcją biopaliw wymagają innowacyjnych rozwiązań, które łączą zaawansowane metody analizy danych z tradycyjnymi technologiami inżynierskimi i chemometrycznymi. Data Science oferuje szerokie spektrum możliwości, w tym zaawansowane techniki analizy danych, które mogą wspierać zrównoważony rozwój przez optymalizację procesów technologicznych, identyfikację nowych źródeł surowców oraz minimalizację negatywnego wpływu działalności człowieka na środowisko naturalne. Współczesne techniki Data Science można wykorzystać stosunkowo łatwo do zwiększenia efektywności procesów recyklingu, szczególnie w przypadku odpadów trudnych do przetworzenia tradycyjnymi metodami. Przykładem są odpady z tworzyw sztucznych oraz materiały kompozytowe, które stanowią poważne wyzwanie dla przemysłu recyklingowego. W pracy przedstawiono przykłady pokazujące, że zaawansowane techniki analizy danych, takie jak wielowymiarowa analiza danych, chemometria oraz metody uczenia maszynowego, mogą być skutecznie wykorzystywane do modelowania i optymalizacji procesów recyklingu, co prowadzi do efektywniejszego odzysku surowców wtórnych oraz redukcji ilości odpadów. Równie ważnym obszarem badań było zastosowanie metod Data Science w kontroli jakości biopaliw. Produkcja biopaliw jako odnawialnego źródła energii jest istotnym elementem strategii zrównoważonego rozwoju. Aby jednak biopaliwa były rzeczywiście zrównoważone, niezbędne jest zapewnienie wysokiej jakości surowców oraz minimalizacja negatywnego wpływu na środowisko. Metody Data Science mogą odegrać kluczową rolę w precyzyjnej analizie jakości surowców oraz monitorowaniu procesów produkcji w czasie rzeczywistym. Dzięki temu możliwe jest nie tylko spełnienie norm jakościowych, ale również optymalizacja procesów produkcyjnych w celu zminimalizowania zużycia energii i zasobów.

Przedstawione w pracy przykłady pokazują, jak techniki Data Science mogą przyczynić się do lepszego zrozumienia i optymalizacji procesów technologicznych. Zastosowania te obejmują zarówno recykling odpadów kompozytowych, jak i kontrolę

jakości biopaliw, co dowodzi, że integracja nowoczesnych metod analizy danych z tradycyjnymi technologiami przynosi wymierne korzyści dla przemysłu i środowiska.

Omówione zastosowania to tylko wycinek z szerokiego wachlarza możliwości, jakie Data Science oferuje w przyszłych badaniach. Mimo znaczących postępów, które już zostały osiągnięte dzięki zastosowaniu Data Science w ochronie środowiska, recyklingu oraz produkcji biopaliw, nadal istnieje wiele obszarów wymagających dalszych badań i innowacji, mających na celu dalszą optymalizację procesów technologicznych oraz ograniczenie ich negatywnego wpływu na środowisko naturalne. Jednym z takich obszarów jest rozwój bardziej zaawansowanych metod analizy danych. Złożoność danych generowanych przez współczesne systemy monitorowania środowiska oraz procesy technologiczne stawia przed naukowcami nowe wyzwania analityczne. Konieczne jest opracowanie nowych metod analizy, które będą w stanie sprostać tej złożoności. Szczególnie obiecujące są metody uczenia głębokiego (deep learning) oraz zaawansowane techniki modelowania predykcyjnego, które mogą znaleźć zastosowanie w prognozowaniu długoterminowych zmian środowiskowych oraz w ocenie efektywności strategii recyklingu i produkcji biopaliw. Przyszłe badania powinny również koncentrować się na opracowaniu metod analizy danych, uwzględniających dynamiczne zmiany środowiskowe, takie jak sezonowe wahania czy zmiany klimatyczne.

Innym interesującym obszarem badawczym jest optymalizacja procesów recyklingu z wykorzystaniem sztucznej inteligencji. Recykling odpadów, zwłaszcza tych trudnych do przetworzenia konwencjonalnymi metodami, jest jednym z najistotniejszych wyzwań współczesnej gospodarki o obiegu zamkniętym. W bardzo niedalekiej przyszłości algorytmy sztucznej inteligencji (AI) mogą odegrać kluczową rolę w optymalizacji tych procesów, wspierając identyfikację najskuteczniejszych metod przetwarzania odpadów oraz monitorowanie i kontrolowanie procesów w czasie rzeczywistym. AI może być również wykorzystywana do analizy składu chemicznego odpadów oraz prognozowania ich zachowania podczas przetwarzania, co pozwala na lepsze dopasowanie metod recyklingu do specyficznych rodzajów odpadów. Przyszłe badania powinny skupić się na opracowaniu zaawansowanych algorytmów, które będą w stanie efektywnie zarządzać złożonymi procesami recyklingu, jednocześnie minimalizując zużycie energii i zasobów. Ta dziedzina ściśle wiąże się z dalszymi badaniami nad rozwojem nowych technologii recyklingu chemicznego, które umożliwiają przetwarzanie odpadów niemożliwych do recyklingu mechanicznego, takich jak kompozyty i wielomateriałowe tworzywa sztuczne. Przyszłe badania powinny skupić się na optymalizacji tych procesów pod kątem wydajności

i zrównoważonego wykorzystania zasobów. Przykłady obejmują rozwój nowych katalizatorów i procesów, które umożliwiają efektywniejsze przekształcanie odpadów w wartościowe produkty. Badania nad procesami solwolizy oraz oksydacyjnego upłynniania mogą otworzyć nowe możliwości w zakresie przetwarzania odpadów na surowce wtórne, a przyszłe prace powinny również uwzględniać wpływ tych procesów na środowisko oraz ich potencjalną integrację z istniejącymi technologiami przemysłowymi.

Zrównoważona produkcja biopaliw jest kolejnym, istotnym obszarem, który wymaga dalszych badań. Produkcja biopaliw, mająca na celu redukcję zależności od paliw kopalnych oraz zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych, staje się coraz istotniejsza w globalnych strategiach zrównoważonego rozwoju. Przyszłe badania powinny koncentrować się na opracowaniu technologii, które umożliwiają produkcję biopaliw, przy minimalnym zużyciu energii i zasobów, a także na monitorowaniu i optymalizacji procesów produkcyjnych, w celu zapewnienia zgodności z normami środowiskowymi. Ponadto powinny łączyć możliwość wykorzystania biopaliw drugiej i kolejnej generacji nie tylko jako nośników energii, ale również jako składników pozwalających na długoterminową sekwestrację ditlenku węgla. Ostatnim, kluczowym zagadnieniem, które zasługuje na dogłębną analizę, jest rola interdyscyplinarnego podejścia w rozwiązywaniu problemów środowiskowych. Wyzwania współczesnego społeczeństwa oraz nauki są złożone i wymagają kompleksowych rozwiązań, uwzględniających różnorodne aspekty ekologiczne, ekonomiczne i społeczne. W związku z tym, przyszłe badania powinny coraz częściej opierać się na interdyscyplinarnym podejściu, które łączy wiedzę z takich dziedzin jak chemia, inżynieria, biotechnologia, nauki o środowisku oraz informatyka. Tylko przez integrację różnych technologii i metod analitycznych możliwe jest opracowanie kompleksowych rozwiązań dla złożonych problemów, z jakimi zmagają się współczesny świat. Współpraca naukowców z różnych dziedzin oraz rozwój nowych narzędzi analitycznych będą kluczowe dla tworzenia innowacyjnych rozwiązań, które mogą znacząco przyczynić się do ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju.

Rozwój badań nad wykorzystaniem Data Science w ochronie środowiska, recyklingu oraz produkcji biopaliw ma ogromny potencjał, pozwalający przyczynić się do zrównoważonego rozwoju. Innowacyjne technologie i podejścia analityczne mogą poprawić efektywność procesów technologicznych oraz pomóc w ochronie naszej planety przed negatywnymi skutkami działalności człowieka.

## BIBLIOGRAFIA

1. Reed D.A., Dongarra J. (2015). Exascale computing and big data. *Communications of the ACM*, 58(7), 56–68.
2. Jagadish H.V., Gehrke J., Labrinidis A., Papakonstantinou Y., Patel J.M., Ramakrishnan R., Shahabi C. (2014). Big data and its technical challenges. *Communications of the ACM*, 57(7), 86–94.
3. McKinley P.K., Sadjadi S.M., Kasten E.P., Cheng B.H.C. (2004). Composing adaptive software. *Computer*, 37(7), 56–64.
4. Muzyka R., Chrubasik M., Pogoda M., Tarnowska J., Sajdak M. (2019). Py–GC–MS and PCA analysis approach for the detection of illegal waste combustion processes in central heating furnaces. *Chromatographia*, 82, 1101–1109.
5. Mazur I., Jagustyn B., Sajdak M. (2023). The detection of ash derived from the illegal co-combustion of solid waste with coal in domestic boilers with the aid of spectrometric approaches and statistical learning. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 19, 100758.
6. Alpaydin E. (2020). *Introduction to machine learning* (4th ed.). MIT Press.
7. Michie D., Spiegelhalter D.J., Taylor C.C., Campbell J. (1995). *Machine learning, neural and statistical classification*. Ellis Horwood.
8. Gruson D., Helleputte T., Rousseau P., Gruson D. (2019). Data science, artificial intelligence, and machine learning: Opportunities for laboratory medicine and the value of positive regulation. *Clinical Biochemistry*, 69, 1–7.
9. Ngiam K.Y., Khor W. (2019). Big data and machine learning algorithms for healthcare delivery. *The Lancet Oncology*, 20(5), e262–e273.
10. Sivarajah U., Kamal M.M., Irani Z., Weerakkody V. (2017). Critical analysis of big data challenges and analytical methods. *Journal of Business Research*, 70, 263–286.
11. Blei D.M., Smyth P. (2017). Science and data science. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(33), 8689–8692.



12. Masiol M., Rampazzo G., Ceccato D., Squizzato S., Pavoni B. (2010). Characterization of PM<sub>10</sub> sources in a coastal area near Venice (Italy): An application of factor-cluster analysis. *Chemosphere*, 80(7), 771–778.
13. Jorquera H., Villalobos A.M. (2020). Combining cluster analysis of air pollution and meteorological data with receptor model results for ambient PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(22), 8455.
14. Pires J.C.M., Sousa S.I.V., Pereira M.C., Alvim-Ferraz M.C.M., Martins F.G. (2008). Management of air quality monitoring using principal component and cluster analysis – Part I: SO<sub>2</sub> and PM<sub>10</sub>. *Atmospheric Environment*, 42(6), 1249–1260.
15. Muzyka R., Chrubasik M., Pogoda M., Sajdak M. (2021). Chemometric analysis of air pollutants in raw and thermally treated coals–Low-emission fuel for domestic applications, with a reduced negative impact on air quality. *Journal of Environmental Management*, 281, 111787.
16. Barchanska H., Sajdak M., Szczyпка K., Swientek A., Tworek M., Kurek M. (2017). Atrazine, triketone herbicides, and their degradation products in sediment, soil and surface water samples in Poland. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 644–658.
17. Barchanska H., Tang J., Fang X., Danek M., Płonka J., Sajdak M. (2021). Profiling and fingerprinting strategies to assess exposure of edible plants to herbicides. *Food Chemistry*, 335, 127658.
18. Cho Y.-C., Choi H., Lee M.-G., Kim S.-H., Im J.-K. (2022). Identification and apportionment of potential pollution sources using multivariate statistical techniques and APCS-MLR model to assess surface water quality in Imjin River watershed, South Korea. *Water*, 14(5), 793.
19. Núñez-Alonso D., Pérez-Arribas L.V., Manzoor S., Cáceres J.O. (2019). Statistical tools for air pollution assessment: Multivariate and spatial analysis studies in the Madrid region. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2019.
20. Sajdak M., Pieszko C. (2012). Chemometric analysis of heavy metal content for various environmental matrices in terms of their use in biomass thermal processing. *Open Chemistry*, 10(5), 1696–1706.
21. Seaton F.M., Barrett G., Burden A., Creer S., Fitos E., Garbutt A., Griffiths R.I., Henrys P., Jones D.L., Keenan P., & others. (2021). Soil health cluster analysis based on national monitoring of soil indicators. *European Journal of Soil Science*, 72(6), 2414–2429.

22. Maione C., da Costa N.L., Barbosa F.Jr., Barbosa R.M. (2022). A cluster analysis methodology for the categorization of soil samples for forensic sciences based on elemental fingerprint. *Applied Artificial Intelligence*, 36(1), 2010941.
23. Shelia V., Hoogenboom G. (2020). A new approach to clustering soil profile data using the modified distance matrix. *Computers and Electronics in Agriculture*, 176, 105631.
24. Gonçalves A.M., Alpuim T. (2011). Water quality monitoring using cluster analysis and linear models. *Environmetrics*, 22(8), 933–945.
25. Azhar S.C., Aris A.Z., Yusoff M.K., Ramli M.F., Juahir H. (2015). Classification of river water quality using multivariate analysis. *Procedia Environmental Sciences*, 30, 79–84.
26. Lan J., Zhong M., Xu Y., Wang Z., Huang H. (2019). Applications of cluster analysis method in surface water quality assessment: A case study in Balihe Lake, China. *International Journal of Environmental Protection and Policy*, 7, 93.
27. Sakan S., Sakan N., Popović A., Škrivanj S., Đorđević D. (2019). Geochemical fractionation and assessment of probabilistic ecological risk of potential toxic elements in sediments using Monte Carlo simulations. *Molecules*, 24(11), 2145.
28. Chandrasekaran A., Ravisankar R. (2015). Spatial distribution of physico-chemical properties and function of heavy metals in soils of Yelagiri Hills, Tamilnadu by energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDXRF) with statistical approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 150, 586–601.
29. Ji Z., Zhang Y., Zhang H., Huang C., Pei Y. (2019). Fraction spatial distributions and ecological risk assessment of heavy metals in the sediments of Baiyangdian Lake. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 174, 417–428.
30. Wang Q., Zhao, Y., Liu L., Peng Z., & others. (2016). Study on cluster analysis used with laser-induced breakdown spectroscopy. *Plasma Science and Technology*, 18(6), 647.
31. Sajdak M., Piotrowski O. (2013). C&RT model application in classification of biomass for energy production and environmental protection. *Central European Journal of Chemistry*, 11, 259–270.
32. Wyman C.E., Dale B.E., Elander R.T., Holtzapple M., Ladisch M.R., Lee Y.Y. (2005). Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresource Technology*, 96(18), 1959–1966.

33. Sajdak M. (2015). Verification of origin of the material obtained from thermal biomass conversion – New methods. In 23rd European Biomass Conference and Exhibition, Vienna, pp. 1483–1487.
34. Sajdak M. (2013). Application of chemometrics to identifying solid fuels and their origin. *Open Chemistry*, 11(2), 151–159.
35. Garcia D.P., Caraschi J.C., Ventorim G., Vieira F.H.A., Protásio T. de P. (2019). Assessment of plant biomass for pellet production using multivariate statistics (PCA and HCA). *Renewable Energy*, 139, 796–805.
36. Sajdak M., Stelmach S. (n.d.). Application of chemometric analysis to determine the degree of contamination in materials obtained by thermal conversion of biomass. In *Workshop on Compositional Data Analysis*.
37. Sajdak M., Stelmach S., Kotyczka-Morańska M., Plis A. (2015). Application of chemometric methods to evaluate the origin of solid fuels subjected to thermal conversion. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 65–72.
38. Bona M.T., Andrés J.M. (2007). Coal analysis by diffuse reflectance near-infrared spectroscopy: Hierarchical cluster and linear discriminant analysis. *Talanta*, 72(4), 1423–1431.
39. Smoliński A. (2014). Analysis of the impact of physicochemical parameters characterizing coal mine waste on the initialization of self-ignition process with application of cluster analysis. *Journal of Sustainable Mining*, 13(3), 36–40.
40. Smoliński A., Wojtacha-Rychter K., Król M., Magdziarczyk M., Polański J., Howaniec N. (2022). Co-gasification of refuse-derived fuels and bituminous coal with oxygen/steam blend to hydrogen rich gas. *Energy*, 254, 124210.
41. Gao C.X., Dwyer D., Zhu Y., Smith C.L., Du L., Filia K.M., Bayer J., Menssink J.M., Wang T., Bergmeir C., & others. (2023). An overview of clustering methods with guidelines for application in mental health research. *Psychiatry Research*, 115265.
42. Zerzucha P., Walczak B. (2012). Concept of (dis) similarity in data analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 38, 116–128.
43. Petersson J., Sayers J., Andrews P. (2023). Two methods for quantifying similarity between textbooks with respect to content distribution. *International Journal of Research & Method in Education*, 46(2), 161–174.
44. Tao Y., Both A., Silveira R.I., Buchin K., Sijben S., Purves R.S., Laube P., Peng D., Toohey K., Duckham M. (2021). A comparative analysis of trajectory similarity measures. *GIScience & Remote Sensing*, 58(5), 643–669.

45. Shahid R., Bertazzon S., Knudtson M.L., Ghali W.A. (2009). Comparison of distance measures in spatial analytical modeling for health service planning. *BMC Health Services Research*, 9(1), 1–14.
46. Hu Y., Li K., Meng A. (2018). Agglomerative hierarchical clustering using Ward linkage [details not provided – add more context if needed].
47. Marcus C.L., Brooks L.J., Ward S.D., Draper K.A., Gozal D., Halbower A.C., Jones J., Lehmann C., Schechter M.S., Sheldon S., & others. (2012). Diagnosis and management of childhood obstructive sleep apnea syndrome. *Pediatrics*, 130(3), e714–e755.
48. Murtagh F., Legendre P. (2014). Ward’s hierarchical agglomerative clustering method: Which algorithms implement Ward’s criterion? *Journal of Classification*, 31, 274–295.
49. Watts A.L., Greene AL., Ringwald, W., Forbes M.K., Brandes C.M., Levin-Aspenson H.F., DeLawalla C. (2023). Factor analysis in personality disorders research: Modern issues and illustrations of practical recommendations. *Personality Disorders: Theory, Research, and Treatment*, 14(1), 105.
50. Miao Z. (2020). The influence factors of psychological understanding and behavior choice for legal industry entrepreneurs based on artificial intelligence technology. *Frontiers in Psychology*, 11, 1615.
51. Herzog S., & others. (2017). Experimental analysis of attitudes: The factorial-survey approach. *Open Journal of Social Sciences*, 5(01), 126.
52. Beardsworth A., Haslam C., Keil T., Goode J., Sherratt E. (1999). Contemporary nutritional attitudes and practices: A factor analysis approach. *Appetite*, 32(1), 127–143.
53. Valaskova K., Durana P., Adamko P. (2021). Changes in consumers’ purchase patterns as a consequence of the COVID-19 pandemic. *Mathematics*, 9(15), 1788.
54. Bansal R., Yaron A. (2004). Risks for the long run: A potential resolution of asset pricing puzzles. *The Journal of Finance*, 59(4), 1481–1509.
55. Stock J.H., Watson M.W. (2002). Forecasting using principal components from a large number of predictors. *Journal of the American Statistical Association*, 97(460), 1167–1179.
56. Jabłońska-Czapla M., Rachwał M., Grygoyć K., Wawer-Liszka M. (2024). Application of soil magnetometry and geochemical methods to investigate soil contamination with antimony. *Environmental Geochemistry and Health*, 46(8), 1–20.

57. Dragon K. (2006). Application of factor analysis to study contamination of a semiconfined aquifer (Wielkopolska Buried Valley Aquifer, Poland). *Journal of Hydrology*, 331(1-2), 272–279.
58. Chelani A.B., Gajghate D.G., Devotta S. (2008). Source apportionment of PM10 in Mumbai, India using CMB model. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 81, 190–195.
59. Jolliffe I.T., Cadima J. (2016). Principal component analysis: A review and recent developments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2065), 20150202.
60. Karamizadeh S., Abdullah S.M., Manaf A.A., Zamani M., Hooman A. (2013). An overview of principal component analysis. *Journal of Signal and Information Processing*, 4(3B), 173.
61. Zhou X., Li X., Zhao B., Chen X., Zhang Q. (2022). Discriminant analysis of vegetable oils by thermogravimetric-gas chromatography/mass spectrometry combined with data fusion and chemometrics without sample pretreatment. *LWT*, 161, 113403.
62. Gómez C.J., Mészáros E., Jakab E., Velo E., Puigjaner L. (2007). Thermogravimetry/mass spectrometry study of woody residues and an herbaceous biomass crop using PCA techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(2), 416–426.
63. Statheropoulos M., Mikedi K., Tzamtzis N., Pappa A. (2002). Application of factor analysis for resolving thermogravimetric–mass spectrometric analysis spectra. *Analytica Chimica Acta*, 461(2), 215–227.
64. Chen X.-T., Zhang Q.-H., Li X.-Q., L Y.-J., Li H.-M. (2015). Determination of recycle oils by thermogravimetric analysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 43(6), 843–848.
65. Sajdak M., Kotyczka-Morańska M. (2018). Development and validation of a fast method based on infrared spectroscopy for biochar quality assessment. *Biomass and Bioenergy*, 112, 99–109.
66. Chelouche S., Trache D., Benlemir R., Soudani A. (2022). Principal component analysis of FTIR data to accurately assess the real/equivalent in-service-times of homogenous solid propellant. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 47(6), e202100352.
67. Medeghini L., Mignardi S., De Vito C., Conte A.M. (2016). Evaluation of a FTIR data pretreatment method for principal component analysis applied to archaeological ceramics. *Microchemical Journal*, 125, 224–229.

68. Sajdak M., Micek B., Hrabak J. (2019). Semi-quantitative and qualitative XRF analyses of alternative and renewable second-generation solid biofuels: Model development and validation. *Journal of the Energy Institute*, 92(6), 1619–1629.
69. Barchanska H., Sajdak M., Wróbel A., Pieszko C. (2015). Chemometric characterization of the lipophilicity parameters of triketone herbicides and their degradation products. *Journal of Planar Chromatography*, 28(4), 323–332.
70. Peris-Díaz M.D., Krężel A. (2021). A guide to good practice in chemometric methods for vibrational spectroscopy, electrochemistry, and hyphenated mass spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 135, 116157.
71. Singh I., Juneja P., Kaur B., Kumar P. (2013). Pharmaceutical applications of chemometric techniques. *International Scholarly Research Notices*, 2013, 2013.
72. Pieszko C., Sajdak M. (2013). Chemometric analysis of heavy metals coexistence in different plant matrices in the Upper Silesian Industrial District/Analiza chemometryczna metali ciężkich pochodzących z różnych matryc roślinnych z terenów Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 20(1), 79–91.
73. Eder B., Bash J., Foley K., Pleim J. (2014). Incorporating principal component analysis into air quality model evaluation. *Atmospheric Environment*, 82, 307–315.
74. Labrín C., Urdinez F. (2020). Principal component analysis. In *R for Political Data Science*, pp. 375–393. Chapman and Hall/CRC.
75. Liang K. (2023). Comparative morphometrics for species discrimination and analysis in the tabulate coral *Catenipora* from Baltoscandia. *Palaeoworld*.
76. Hadad Y., Keren B. (2023). A decision-making support system module for customer segmentation and ranking. *Expert Systems*, 40(2), e13169.
77. Feng T., Chen T., Li M., Chi J., Tang H., Zhang T., Li H. (2022). Discrimination of the pollution grade of metal elements in atmospherically deposited particulate matter via laser-induced breakdown spectroscopy combined with machine learning method. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 231, 104691.
78. Wu S., Zheng J., Chen Y., Yi L., Liu C., Li G. (2023). Chemometrics-based discrimination of virgin and recycled acrylonitrile-butadiene-styrene plastics toys via non-targeted screening of volatile substances. *Journal of Chromatography A*, 1711, 464442.
79. Fawcett T. (2006). An introduction to ROC analysis. *Pattern Recognition Letters*, 27(8), 861–874.

80. McLachlan G.J. (2004). *Discriminant Analysis and Statistical Pattern Recognition*. Wiley-Interscience
81. Duda R.O., Hart P.E., Stork D.G. (2001). *Pattern Classification* (2nd ed.). Wiley-Interscience
82. Jolliffe I.T. (2002). *Principal Component Analysis* (2nd ed.). Springer
83. Bishop C.M. (2006). *Pattern Recognition and Machine Learning*. Springer.
84. Barker M., Rayens W. (2003). Partial least squares for discrimination. *Journal of Chemometrics*, 17(3), 166–173.
85. Kuhn M., Johnson K. (2013). *Applied Predictive Modeling*. Springer.
86. Massart D.L., Vandeginste B.G.M., Deming S.N., Michotte Y., Kaufman L. (1988). *Chemometrics: A Textbook*. Elsevier.
87. Witten I.H., Frank E., Hall M.A. (2011). *Data Mining: Practical Machine Learning Tools and Techniques* (3rd ed.). Morgan Kaufmann.
88. Quinlan J.R. (1993). *C4.5: Programs for Machine Learning*. Morgan Kaufmann.
89. Hastie T., Tibshirani R., Friedman J. (2009). *The Elements of Statistical Learning* (2nd ed.). Springer.
90. James G., Witten D., Hastie T., Tibshirani R. (2013). *An Introduction to Statistical Learning*. Springer.
91. Chen T., Guestrin C. (2016). XGBoost: A Scalable Tree Boosting System. *Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining*, 785–794.
92. Ke G., Meng Q., Finley T. et al. (2017). LightGBM: A Highly Efficient Gradient Boosting Decision Tree. *Advances in Neural Information Processing Systems*, 3146–3154.
93. Powers D.M.W. (2011). Evaluation: From Precision, Recall and F-Measure to ROC, Informedness, Markedness and Correlation. *Journal of Machine Learning Technologies*, 2(1), 37–63.
94. Box G.E.P., Hunter J.S., Hunter W.G. (2005). *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery* (2nd ed.). Wiley.
95. Myers R.H., Montgomery D.C., Anderson-Coo, C.M. (2016). *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments* (4th ed.). Wiley.
96. Dean A., Voss D., Draguljić D. (2017). *Design and Analysis of Experiments* (2nd ed.). Springer.
97. Antony J. (2014). *Design of Experiments for Engineers and Scientists* (2nd ed.). Elsevier.

98. Derringer G., Suich R. (1980). Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of Quality Technology*, 12(4), 214–219.
99. Hinkelmann K., Kempthorne O. (2008). *Design and Analysis of Experiments, Volume 1. Introduction to Experimental Design* (2nd ed.). Wiley.
100. Hastie T. (2009). *The elements of statistical learning: Data mining, inference and prediction* (2nd ed.). Springer.
101. Kish L.B., Vajtai R., Granqvist C.G. (2000). Extracting information from noise spectra of chemical sensors: Single sensor electronic noses and tongues. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 71(1-2), 55–59.
102. Akyildiz I.F., Su W., Sankarasubramaniam Y., Cayirci E. (2002). Wireless sensor networks: A survey. *Computer Networks*, 38(4), 393–422.
103. Vijayakumar V. (2019). Application of machine learning in wireless sensor network, [in:] *Journal of Information Fusion, Encyclopedia of Wireless Networks*, Springer, pp. 01–07.
104. Briffa J., Sinagra E., Blundell R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), e04838.
105. Jagustyn B., Kmiec M., Smedowski L., Sajdak M. (2017). The content and emission factors of heavy metals in biomass used for energy purposes in the context of the requirements of international standards. *Journal of the Energy Institute*, 90, 704–714.
106. Wongravee K., Ishigaki M., Ozaki Y. (2020). Chemometrics as a green analytical tool. *Trends in Analytical Chemistry*, 132, 116047.
107. Ukah B.U., Egbueri J.C., Unigw C.O. Ubido O.E. (2019). Extent of heavy metals pollution and health risk assessment of groundwater in a densely populated industrial area, Lagos, Nigeria. *International Journal of Energy and Water Resources*, 3, 291–303.
108. Buschow K.H. (2001). *Encyclopedia of materials: Science and technology*. Elsevier.
109. Mohd Saudi A.S., Juahir H., Azid A., Azaman F. (2015). Flood risk index assessment in Johor River Basin. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 19(5), 991–1000.
110. AhmadIsiyaka H., Juahir H., Toriman M.E., Gasim B.M., Azid A., Amri M.K., Ibrahim A., Usman U.N., Rano A.R., Garba M.A. (2014). Spatial assessment of air pollution index using environ metric modeling techniques. *Advances in Environmental Biology*, 8(24), 244–256.



111. Azid A., Juahir H., Latif M.T., Mohd Zain S., Osman M.R. (2013). Feed-forward artificial neural network model for air pollutant index prediction in the southern region of Peninsular Malaysia. *Journal of Environmental Protection*, 4(11), 1197–1205.
112. El-Gindy A., Hadad G.M. (2012). Chemometrics in pharmaceutical analysis: An introduction, review, and future perspectives. *Journal of AOAC International*, 95(3), 609–623.
113. Abdel-Shaf H.I., Mansou M.S.M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 107–123.
114. Dupont M.F., Elbourne A., Cozzolino D., Chapman J., Truong V.K., Crawford R.J., Latham K. (2020). Chemometrics for environmental monitoring: A review. *Analytical Methods*, 12(38), 4597–4620.
115. Abiodun O.I., Jantan A., Omolara A.E., Dada K.V., Mohamed N.A., Arshad H. (2018). State-of-the-art in artificial neural network applications: A survey. *Heliyon*, 4(11), e00938.
116. Tillman D.A., Duong D.N.B., Harding N.S. (2012). Blending coal with biomass: Cofiring biomass with coal. In *Solid Fuel Blending*, pp. 125–200. Butterworth-Heinemann.
117. Truong A.H., Patrizio P., Leduc S., Kraxner F., Ha-Duong M. (2019). Reducing emissions of the fast growing Vietnamese coal sector: The chances offered by biomass co-firing. *Journal of Cleaner Production*, 215, 1301–1311.
118. Smith J.S., Safferman S.I., Saffron C.M. (2019). Development and application of a decision support tool for biomass co-firing in existing coal-fired power plants. *Journal of Cleaner Production*, 236, 117375.
119. Kazagic A., Hodzic N., Metovic S. (2018). Co-combustion of low-rank coal with woody biomass and miscanthus: An experimental study. *Energies*, 11(3), 601.
120. Sajdak M., Kmiec M., Micek B., Hrabak J. (2019). Determination of the optimal ratio of coal to biomass in the co-firing process: Feed mixture properties. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 2989–3000.
121. Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej. (2018). Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A32018L2001>.
122. Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej. (2023). Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2023/2413 z dnia 18 października 2023 r. zmieniająca

- dyrektywę (UE) 2018/2001, rozporządzenie (UE) 2018/1999 i dyrektywę 98/70/WE w odniesieniu do promowania energii ze źródeł odnawialnych oraz uchylająca dyrektywę Rady (UE) 2015/652. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A32023L2413>.
123. Chen H., Ferrari C., Angiuli M., Yao J., Raspi C., Bramanti E. (2010). Qualitative and quantitative analysis of wood samples by Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Carbohydrate Polymers*, 82(3), 772–778.
  124. Tao G., Lestander T.A., Geladi P., Xiong S. (2012). Biomass properties in association with plant species and assortments I: A synthesis based on literature data of energy properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 3481–3506.
  125. Tao G., Geladi P., Lestander T.A., Xiong S. (2012). Biomass properties in association with plant species and assortments II: A synthesis based on literature data for ash elements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 3507–3522.
  126. Pappa A., Mikedi K., Tzamtzis N., Statheropoulos M. (2003). Chemometric methods for studying the effects of chemicals on cellulose pyrolysis by thermogravimetry–mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67(2), 221–235.
  127. Chiang K.-Y., Chien K.-L., Lu C.-H. (2012). Characterization and comparison of biomass produced from various sources: Suggestions for selection of pretreatment technologies in biomass-to-energy. *Applied Energy*, 100, 164–171.
  128. Khare P., Baruah B.P., Rao P.G. (2011). Application of chemometrics to study the kinetics of coal pyrolysis: A novel approach. *Fuel*, 90(11), 3299–3305.
  129. Pattiya A., Titiloye J.O., Bridgwater A.V. (2010). Evaluation of catalytic pyrolysis of cassava rhizome by principal component analysis. *Fuel*, 89(1), 244–253.
  130. Liu L., Ye X.P., Womac A.R., Sokhansanj S. (2010). Variability of biomass chemical composition and rapid analysis using FT-NIR techniques. *Carbohydrate Polymers*, 81(4), 820–829.
  131. Zuwała J., Sajdak M., Tomaszewicz G. (2020). Sposób weryfikacji pochodzenia biomasy stałej [Patent Number PL 236033]. Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej. Retrieved from <https://apiewyszukiwarka.pue.uprp.gov.pl/api/collection/51390e3a0c08be1d106191f688a482ce>
  132. Szewczyńska M., Dobrzyńska E., Pośniak M.P. (n.d.). Niekontrolowane spalanie odpadów – zagrożenia dla środowiska i człowieka.

133. Hahladakis J.N., Velis C.A., Weber R., Iacovidou E., Purnell P. (2018). An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 179–199.
134. Tue N.M., Goto A., Takahashi S., Itai T., Asante K.A., Kunisue T., Tanabe S. (2016). Release of chlorinated, brominated and mixed halogenated dioxin-related compounds to soils from open burning of e-waste in Agbogbloshie (Accra, Ghana). *Journal of Hazardous Materials*, 302, 151–157.
135. Steenland K., Bertazzi P., Baccarelli A., Kogevinas M. (2004). Dioxin revisited: Developments since the 1997 IARC classification of dioxin as a human carcinogen. *Environmental Health Perspectives*, 112(13), 1265–1268.
136. European Parliament and Council. (2008). Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy. EUR-Lex. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX:32008L0050>.
137. Bassett W.H. (2003). *Environmental health procedures* (7th ed.). Taylor & Francis.
138. Government of Ireland. (2002). SI No. 66/2002—Local Government Act, 2001 (Meetings) Regulations, 2002. Electronic Irish Statute Book (EISB). Retrieved from <http://www.irishstatutebook.ie/eli/2002/si/66/made/en/print>.
139. Bundesrepublik Deutschland. (2013). Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen). BGBl. I S, 1440.
140. Ministerstvo životního prostředí. (2024). Sdělení MŽP, odboru ochrany ovzduší, k provozování a ke kontrole spalovacích stacionárních zdrojů o jmenovitém tepelném příkonu 300 kW a nižším. Životní prostředí – webový portál Středočeského kraje.
141. Marszałek Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej. (2019). Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 15 marca 2019 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o odpadach. Retrieved from <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20190000701/T/D20190701L.pdf>
142. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska. (z późniejszymi zmianami).
143. Luzern K. (2015). Kontrolle von kleinen Holzfeuerungen (<70 kW) Vollzugsleitfaden der Zentralschweizer Kantone. *Journal of Hazardous Materials*.

144. Horák J., Kuboňová L., Bajer S., Dej M., Hopan F., Krpec K., Ochodek T. (2019). Composition of ashes from the combustion of solid fuels and municipal waste in households. *Journal of Environmental Management*, 248, 109269.
145. Sobolewski A., Sajdak M. (2018). Niska emisja – węgiel tak, smog nie. Koncepcja metodyki wykrywania nielegalnego spalania i współspalania odpadów w indywidualnych urządzeniach grzewczych. Główny Instytut Górnictwa.
146. Campo J., Nierop K.G.J., Cammeraat E., Andreu V., Rubio J.L. (2011). Application of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry to study changes in the organic matter of macro-and microaggregates of a Mediterranean soil upon heating. *Journal of Chromatography A*, 1218(30), 4817–4827.
147. Zhao Z.Y., Yan H. (2012). Assessment of the biomass power generation industry in China. *Renewable Energy*, 37(1), 53–60.
148. Yin C. (2012). Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. *Bioresource Technology*, 120, 273–284.
149. Shen D.K., Gu S., Luo K.H., Bridgwater A.V., Fang M.X. (2009). Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel*, 88(6), 1024–1030.
150. Patermann C., Aguilar A. (2018). The origins of the bioeconomy in the European Union. *New Biotechnology*, 40, 20–24.
151. Gelfand I., Sahajpal R., Zhang X., Izaurralde R.C., Gross K.L., Robertson G.P. (2013). Sustainable bioenergy production from marginal lands in the US Midwest. *Nature*, 493(7433), 514–517.
152. Farajollahi H., Hossainpour S. (2023). Techno-economic assessment of biomass and coal co-fueled chemical looping combustion unit integrated with supercritical CO<sub>2</sub> cycle and organic Rankine cycle. *Energy*, 274, 127309.
153. Stanisławski R., Junga R., Nitsche M. (2022). Reduction of the CO emission from wood pellet small-scale boiler using model-based control. *Energy*, 243, 123009.
154. Köhl M., Linser S., Prins K., Talarczyk A. (2021). The EU climate package “Fit for 55” - A double-edged sword for Europeans and their forests and timber industry. *Forest Policy and Economics*, 132, 102596.
155. Sartor F. (2010). Protection of the Environment Operations (Clean Air) Regulation 2010. *Journal of Environmental Protection*.
156. Zanchini R., Blanc S., Pippinato L., Poratelli F., Bruzzese S., Brun F. (2022). Enhancing wood products through Enplus, FSC and PEFC certifications: Which attributes do consumers value the most? *Forest Policy and Economics*, 142, 102782.

157. Monedero E., Portero H., Lapuerta M. (2015). Pellet blends of poplar and pine sawdust: Effects of material composition, additive, moisture content and compression die on pellet quality. *Fuel Processing Technology*, 132, 15–23.
158. Chen G.B., Chang C.Y. (2024). Co-gasification of waste shiitake substrate and waste polyethylene in a fluidized bed reactor under CO<sub>2</sub>/steam atmospheres. *Energy*, 289, 129967.
159. Yanagisawa H., Maruyama F., Fujimaki S. (2019). Verification of simultaneous screening for major restricted additives in polymer materials using pyrolyzer/thermal desorption gas–chromatography mass spectrometry (PY/TD–GC-MS). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 137, 37–42.
160. Lauschke T., Dierkes G., Schweyen P., Ternes T.A. (2021). Evaluation of poly (styrene-d<sub>5</sub>) and poly (4-fluorostyrene) as internal standards for microplastics quantification by thermoanalytical methods. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 159, 105310.
161. San Miguel G., Aguado J., Serrano D.P., Escola J.M. (2006). Thermal and catalytic conversion of used tyre rubber and its polymeric constituents using PY-GC/MS. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64(3-4), 209–219.
162. Wu T., Hu H.L., Du Y.P., Jian D., Yu B.H. (2014). Discrimination of thermoplastic polyesters by MALDI-TOF MS and PY-GC/MS. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19(5), 441–452.
163. Muzyka R., Chrubasik M., Dudziak M., Ouadi M., Sajdak M. (2022). Pyrolysis of tobacco waste: A comparative study between PY-GC/MS and fixed-bed reactors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 167, 105702.
164. Kaur R., Kumar A., Biswas B., Krishna B.B., Bhaskar T. (2022). Investigations into pyrolytic behaviour of spent citronella waste: Slow and flash pyrolysis study. *Bioresource Technology*, 366, 128202.
165. L X., Luo, S., Zuo Z., Zhang W., Ren D. (2023). The pyrolysis behaviors of blended pellets of pine wood and urea-formaldehyde resin. *Energies*, 16(4), 2049.
166. Zhou J., Ayub Y., Shi T., Ren J., He C. (2024). Sustainable co-valorization of medical waste and biomass waste: Innovative process design, optimization and assessment. *Energy*, 288, 129803.
167. Ojha D.K., Viju D., Vinu R. (2021). Fast pyrolysis kinetics of lignocellulosic biomass of varying compositions. *Energy Conversion and Management: X*, 10, 100071.

168. Fang S., Yu Z., Ma X., Lin Y., Chen L. Liao, Y. (2018). Analysis of catalytic pyrolysis of municipal solid waste and paper sludge using TG-FTIR, PY-GC/MS and DAEM (Distributed Activation Energy Model). *Energy*, 143, 517–532.
169. Muzyka R. (2014). Use of plastic waste as a fuel in the co-pyrolysis of biomass. Part I: The effect of the addition of plastic waste on the process and products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 267–275.
170. Sajdak M., Słowik K. (2014). Use of plastic waste as a fuel in the co-pyrolysis of biomass. Part II. Variance analysis of the co-pyrolysis process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 109, 152–158.
171. Sajdak M., Muzyka R., Hrabak J., Słowik K. (2015). Use of plastic waste as a fuel in the co-pyrolysis of biomass. Part III: Optimisation of the co-pyrolysis process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 298–305.
172. Gregori E., Gallo G., Rosso B., Piazza R., Corami F., Gambaro A. (2023). Microplastics analysis: Can we carry out a polymeric characterization of atmospheric aerosol using direct inlet PY-GC/MS? *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 170, 105903.
173. International Organization for Standardization. (2021). Solid recovered fuels – Methods for the determination of biomass content (ISO 21644:2021). International Organization for Standardization.
174. Norto G.A., Devlin S.L. (2006). Determining the modern carbon content of biobased products using radiocarbon analysis. *Bioresource Technology*, 97(16), 2084–2090.
175. Mohn J., Szidat S., Zeyer K., Emmenegger L. (2012). Fossil and biogenic CO from waste incineration based on a yearlong radiocarbon study. *Waste Management*, 32(8), 1516–1520.
176. Fellner J., Rechberger H. (2009). Abundance of (14)C in biomass fractions of wastes and solid recovered fuels. *Waste Management*, 29(5), 1495–1503.
177. Staber W., Flamme S., Fellner J. (2008). Methods for determining the biomass content of waste. *Waste Management & Research*, 26(1), 78–87.
178. Sajdak M. (2017). Development and validation of new methods for identification of biochar as an alternative solid bio-fuel for power generation. *Fuel Processing Technology*, 167, 229–240.
179. Rosato D.V., Rosato D.V., Rosato M.V. (2004). Injection molding, [in:] *Plastic Product Material and Process Selection Handbook*, pp. 192–226. Elsevier.

180. Michaeli W., Koschmieder M. (2000). Processing principles for thermoplastic polymers, [in:] A. Kelly, C. Zweben (eds.), *Comprehensive Composite Materials*, pp. 853–872. Pergamon.
181. Gałko G., Mazur I., Rejdak M., Jagustyn B., Hrabak J., Ouadi M., Jahangiri H., Sajdak M. (2023). Evaluation of alternative refuse-derived fuel use as a valuable resource in various valorised applications. *Energy*, 263, 125920.
182. Pugh K., Stack M.M. (2021). Rain erosion maps for wind turbines based on geographical locations: A case study in Ireland and Britain. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 7(1), 1–7.
183. Ghenai C. (2012). *Sustainable Development-Energy, Engineering and Technologies-Manufacturing and Environment*. IntechOpen.
184. Stavridou N., Koltsakis E., Baniotopoulos C.C. (2020). A comparative life-cycle analysis of tall onshore steel wind-turbine towers. *Clean Energy*, 4(1), 48–57.
185. Prieto C., Santamarina E., Berdiñas Z.M., Diego-Vallejo D., Alleaume C., Gesto D., Lahuerta F. (n.d.). End-of-life composites identification by spectroscopic techniques.
186. Lahuerta F., Gesto D., Prieto C., Johst P., Kucher M., Mozas E., Gracia O., Böhm R., Bielsa J. M. (2023). Decommissioning inventory for wind turbine blades installed until 2022 in Europe. *Materials Circular Economy*, 5(1), 16.
187. Lichtenegger G., Rentizelas A.A., Trivyza N., Siegl S. (2020). Offshore and onshore wind turbine blade waste material forecast at a regional level in Europe until 2050. *Waste Management*, 106, 120–131.
188. WindEurope. (n.d.). Wind industry calls for Europe-wide ban on landfilling turbine blades. Retrieved from <https://windeurope.org/>
189. Joseph K., Oksman K., Gejo G., Wilson R., Appukuttan S. (2021). *Fiber reinforced composites: Constituents, compatibility, perspectives and applications*. Woodhead Publishing.
190. Beauson J., Madsen B., Toncelli C., Brøndsted P., Bech J.I. (2016). Recycling of shredded composites from wind turbine blades in new thermoset polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 90, 390–399.
191. Pickering S.J. (2006). Recycling technologies for thermoset composite materials—Current status. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(8), 1206–1215.
192. Mativenga P.T., Shuaib N.A., Howarth J., Pestalozzi F., Woidasky J. (2016). High voltage fragmentation and mechanical recycling of glass fibre thermoset composite. *CIRP Annals*, 65(1), 45–48.

193. Oliveux G., Dandy L.O., Leeke G.A. (2015). Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. *Progress in Materials Science*, 72, 61–99.
194. Naqvi S.R., Prabhakara H.M., Bramer E.A., Dierkes W., Akkerman R., Brem G. (2018). A critical review on recycling of end-of-life carbon fibre/glass fibre reinforced composites waste using pyrolysis towards a circular economy. *Resources, Conservation and Recycling*, 136, 118–129.
195. Carbon Conversions. (n.d.). Home. <https://carbonconversions.com>
196. Gen 2 Carbon. (n.d.). Home. <https://www.gen2carbon.com>
197. Xu M., Ji H., Wu Y., Di J., Meng X., Jiang H., Lu Q. (2023). The pyrolysis of end-of-life wind turbine blades under different atmospheres and their effects on the recovered glass fibers. *Composites Part B: Engineering*, 251, 110493.
198. Thomason J., Jenkins P., Yang, L. (2016). Glass fibre strength—a review with relation to composite recycling. *Fibers*, 4(2), 18.
199. Mishnaevsky L. Jr. (2021). Sustainable end-of-life management of wind turbine blades: Overview of current and coming solutions. *Materials*, 14(5), 1124.
200. Feih S., Mouritz A.P., Case S.W. (2015). Determining the mechanism controlling glass fibre strength loss during thermal recycling of waste composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 76, 255–261.
201. Thomason J.L., Yang L., Pender K. (2020). Upgrading and reuse of glass fibre recycled from end-of-life composites. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 942, p. 012002. IOP Publishing.
202. Wei Y., Hadigheh S.A. (2023). Development of an innovative hybrid thermo-chemical recycling method for CFRP waste recovery. *Composites Part B: Engineering*, 260, 110786.
203. Motasemi F., Afzal M.T. (2013). A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 317–330.
204. Lester E., Kingman S., Wong K.H., Rudd C., Pickering S., Hila N. (2004). Microwave heating as a means for carbon fibre recovery from polymer composites: A technical feasibility study. *Materials Research Bulletin*, 39(10), 1549–1556.
205. Åkesson D., Foltynowicz Z., Christeen J., Skrifvars M. (2012). Microwave pyrolysis as a method of recycling glass fibre from used blades of wind turbines. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 31(17), 1136–1142.
206. Åkesson D., Krishnamoorthi R., Foltynowicz Z., Christéen J., Kalantar A., Skrifvars M. (2013). Glass fibres recovered by microwave pyrolysis as



- a reinforcement for polypropylene. *Polymers and Polymer Composites*, 21(6), 333–340.
207. Jiang L., Ulven C.A., Gutschmidt D., Anderson M., Balo S., Lee M., Vigness J. (2015). Recycling carbon fiber composites using microwave irradiation: Reinforcement study of the recycled fiber in new composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(41).
208. Obunai K., Fukuta T., Ozaki K. (2015). Carbon fiber extraction from waste CFRP by microwave irradiation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 78, 160–165.
209. Longana M.L., Tapper R.J., Blok L.G., Hamerton I. (2021). Recycling of fiber reinforced thermosetting composites, [in:] *Fiber Reinforced Composites*, pp. 561–595. Elsevier.
210. Rijo B., Dias A.P.S., Wojnicki Ł. (2022). Catalyzed pyrolysis of scrap tires rubber. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 107037.
211. Aisien E.T., Otuya I.C., Aisien F.A. (2021). Thermal and catalytic pyrolysis of waste polypropylene plastic using spent FCC catalyst. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101455.
212. Wang Y., Li Y., Wang G., Wu Y., Yang H., Jin L., Hu S., Hu H. (2022). Effect of Fe components in red mud on catalytic pyrolysis of low rank coal. *Journal of the Energy Institute*, 100, 1–9.
213. Yousef S., Kiminaite I., Eimontas J., Striugas N., Abdelnaby M.A. (2022). Catalytic pyrolysis kinetic behaviour of glass fibre-reinforced epoxy resin composites over ZSM-5 zeolite catalyst. *Fuel*, 315, 123235.
214. Pender K., Yang L. (2017). Investigation of the potential for catalysed thermal recycling in glass fibre reinforced polymer composites by using metal oxides. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 100, 285–293.
215. Pender K., Yang L. (2019). Investigation of catalyzed thermal recycling for glass fiber-reinforced epoxy using fluidized bed process. *Polymer Composites*, 40(9), 3510–3519.
216. Luo J., Gong G., Ma R., Sun S., Cui C., Cui H., Sun J., Ma N. (2023). Study on high-value products of waste plastics from microwave catalytic pyrolysis: Construction and performance evaluation of advanced microwave absorption-catalytic bifunctional catalysts. *Fuel*, 346, 128296.
217. Oliveux G., Bailleul J.-L., Le Gal La Salle E. (2012). Chemical recycling of glass fibre reinforced composites using subcritical water. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(11), 1809–1818.

218. Liu T., Shao L., Zha B., Chang, Y.-C., Zhang J. (2022). Progress in chemical recycling of carbon fiber reinforced epoxy composites. *Macromolecular Rapid Communications*, 43(23), 2200538.
219. Gong X., Liu Y., Wu S., Ding D., Wei H., Guo Z. (2015). Decomposition mechanisms of cured epoxy resins in near-critical water. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(11).
220. Kao C.C., Ghita O., Evans K.E., Oliveux G. (2011). Mechanical characterisation of glass fibres recycled from thermosetting composites using water-based solvolysis process, [in:] 18th International Conference on Composite Materials.
221. Sokoli H.U., Beauson J., Simonsen M.E., Fraisse A., Brøndsted P., Søggaard E.G. (2017). Optimized process for recovery of glass-and carbon fibers with retained mechanical properties by means of near-and supercritical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids*, 124, 80–89.
222. Okajima I., Hiramatsu M., Shimamura Y., Awaya T., Sako T. (2014). Chemical recycling of carbon fiber reinforced plastic using supercritical methanol. *The Journal of Supercritical Fluids*, 91, 68–76.
223. Okajima I., Watanabe K., Haramiishi S., Nakamura M., Shimamura Y., Sako T. (2017). Recycling of carbon fiber reinforced plastic containing amine-cured epoxy resin using supercritical and subcritical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids*, 119, 44–51.
224. Piñero-Hernanz R., García-Serna J., Dodds C., Hyde J., Poliakoff M., Cocero M.J., Kingman S., Pickering S., Lester E. (2008). Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*, 46(1), 83–92.
225. Xu P., Li J., Ding J. (2013). Chemical recycling of carbon fibre/epoxy composites in a mixed solution of peroxide hydrogen and N, N-dimethylformamide. *Composites Science and Technology*, 82, 54–59.
226. Li J., Xu P.-L., Zhu Y.-K., Ding J.-P., Xue L.-X., Wang Y.-Z. (2012). A promising strategy for chemical recycling of carbon fiber/thermoset composites: Self-accelerating decomposition in a mild oxidative system. *Green Chemistry*, 14(12), 3260–3263.
227. Das M., Chacko R., Varughese S. (2018). An efficient method of recycling of CFRP waste using peracetic acid. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(2), 1564–1571.

228. Ma Y., Nutt S. (2018). Chemical treatment for recycling of amine/epoxy composites at atmospheric pressure. *Polymer Degradation and Stability*, 153, 307–317.
229. Kim D.H., Yu A., Goh M. (2021). Oxidative chemical depolymerization of thermoset epoxy resin for green recycling. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 96, 76–81.
230. Long Y., Tian F., Bai L., An W., Zhao X., Du R., Liu X., Zhou X., Xu S., Wang Y.-Z. (2022). A mild and efficient oxidative degradation system of epoxy thermosets: Full recovery and degradation mechanism. *Green Chemistry*, 24(18), 7082–7091.
231. Long Y., Bai L., Liu L., Shen C., Chen Q., Liu X., Xu S., Wang Y.-Z. (2023). Association between serviceability and recyclability of amine-cured epoxy thermosets. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(34), 12790–12797.
232. Navarro C.A., Kedzie E.A., Ma Y., Michael K.H., Nutt S.R., Williams T.J. (2018). Mechanism and catalysis of oxidative degradation of fiber-reinforced epoxy composites. *Topics in Catalysis*, 61, 704–709.
233. Navarro C.A., Ma Y., Michael K.H., Breunig H.M., Nutt S.R., Williams T.J. (2021). Catalytic, aerobic depolymerization of epoxy thermoset composites. *Green Chemistry*, 23(17), 6356–6360.
234. Geyer R., Jambeck J.R., Lavender Law K. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782.
235. OECD. (n.d.). Plastic use indicators. OECD Statistics.  
[https://stats.oecd.org/viewhtml.aspx?datasetcode=PLASTIC\\_USE\\_10&lang=en](https://stats.oecd.org/viewhtml.aspx?datasetcode=PLASTIC_USE_10&lang=en)
236. Migdał A.R., Kijeński J., Kawalec A., Kędziora A., Rejewski P., Śmigiera E. (2014). Odzysk energetyczny materiałów odpadowych z tworzyw sztucznych. *Chemik*, 68(12), 1056–1073.
237. Geyer R., Jambeck J.R., Lavender Law K. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782.
238. Gałko G., Rejdak M., Tercki D., Bogacka M., Sajdak M. (2021). Evaluation of the applicability of polymeric materials to BTEX and fine product transformation by catalytic and non-catalytic pyrolysis as a part of the closed loop material economy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 154, 105017.
239. Jantaraksa N., Prasassarakich P., Reubroycharoen P., Hinchiranan N. (2015). Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, 95, 424–434.

240. Golubev I.S., Dik P.P., Kazakov M.O., Pereyma V.Y., Klimov O.V., Smirnova M.Y., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Kondrashev D.O., Golovachev V.A. (2021). The effect of Si/Al ratio of zeolite Y in NiW catalyst for second stage hydrocracking. *Catalysis Today*, 378, 65–74.
241. Djandja O.S., Wang Z., Duan P., Wang F., Xu Y. (2021). Hydrotreatment of pyrolysis oil from waste tire in tetralin for production of high-quality hydrocarbon rich fuel. *Fuel*, 285, 119185.
242. Dyrektywa 98/70/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 1998 r. odnosząca się do jakości benzyny i olejów napędowych oraz zmieniająca dyrektywę Rady 93/12/EWG.
243. Hita I., Arabiourrutia M., Olazar M., Bilbao J., Arandes J.M., Castaño P. (2016). Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of scrap tires. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 745–759.
244. Palos R., Kekäläinen T., Duodu F., Gutiérrez A., Arandes J.M., Jänis J., Castaño P. (2021). Detailed nature of tire pyrolysis oil blended with light cycle oil and its hydroprocessed products using a NiW/HY catalyst. *Waste Management*, 128, 36–44.
245. Martínez J.D., Lapuerta M., García-Contreras R., Murillo R., García T. (2013). Fuel properties of tire pyrolysis liquid and its blends with diesel fuel. *Energy & Fuels*, 27(6), 3296–3305.
246. Laresgoiti M.F., Caballero B.M., de Marco I., Torres A., Cabrero M.A., Chomón M.J. (2004). Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), 917–934.
247. De S.K., White J.R. (2001). *Rubber technologist's handbook*. Vol. 1. iSmithers Rapra Publishing.
248. Channiwala S.A., Parikh P.P. (2002). A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81(8), 1051–1063.
249. Santos J., Jahangiri H., Bashir M.A., Hornung A., Ouali M. (2020). The upgrading of bio-oil from the intermediate pyrolysis of waste biomass using steel slag as a catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(50), 18420–18432.
250. Mumtaz H., Werle S., Muzyka R., Sobek S., Sajdak M. (2024). Oxidative liquefaction, an approach for complex plastic waste stream conversion into valuable oxygenated chemicals. *Energies*, 17(5), 1086.
251. Mumtaz H., Sobek S., Sajdak M., Muzyka R., Werle S. (2023). An experimental investigation and process optimization of the oxidative liquefaction process as the

- recycling method of the end-of-life wind turbine blades. *Renewable Energy*, 211, 269–278.
252. Muzyka R., Sajdak M., Sobek S., Mumtaz H., Werle S. (2023). The application of chromatographic methods in optimization and the enhancement of the oxidative liquefaction process to wind turbine blade recycling.
  253. Sobek S., Lombardi L., Mendecka B., Mumtaz H., Sajdak M., Muzyka R., Werle S. (2024). A life cycle assessment of the laboratory-scale oxidative liquefaction as the chemical recycling method of the end-of-life wind turbine blades. *Journal of Environmental Management*, 361, 121241.
  254. Özel M.Z., Göğüş F. (2014). Subcritical water as a green solvent for plant extraction. In *Alternative Solvents for Natural Products Extraction*, pp. 73–89. Springer.
  255. Koirala P., Ghimire S., Rai S., Nirmal N.P. (2024). Super-and subcritical fluid extraction of nutraceuticals and novel phytochemical. In *Bioactive Extraction and Application in Food and Nutraceutical Industries*, pp. 129–151) Springer.
  256. Oliveux G., Dandy L.O., Leeke G.A. (2015). Degradation of a model epoxy resin by solvolysis routes. *Polymer Degradation and Stability*, 118, 96–103.
  257. Muzyka R., Sobek S., Korytkowska-Wałach A., Drewniak Ł., Sajdak M. (2023). Recycling of both resin and fibre from wind turbine blade waste via small molecule-assisted dissolution. *Scientific Reports*, 13(1), 9270.
  258. Wu M.-S., Jin B.C., Li X., Nutt S. (2019). A recyclable epoxy for composite wind turbine blades. *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, 5(3), 114–127.
  259. Mattsso C., André A., Juntikka M., Tränkle T., Sott R. (2020). Chemical recycling of end-of-life wind turbine blades by solvolysis/HTL, [in:] *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Vol. 942, p. 012013. IOP Publishing.
  260. Sajdak M., Muzyka R., Sobek S., Mumta H.H., Werle S., Korytkowska-Wałach A. (2022). Recykling chemiczny odpadowych łopat turbin wiatrowych – charakterystyka produktów solwolizy wraz z optymalizacją warunków prowadzenia procesu, [w:] S. Werle, J. Ferdyn-Grygierek (red.), *Ochrona klimatu i środowiska, nowoczesna energetyka : wybrane aspekty*. T. 958, 107–128.
  261. Ginder R.S., Ozcan S. (2019). Recycling of commercial E-glass reinforced thermoset composites via two temperature step pyrolysis to improve recovered fiber tensile strength and failure strain. *Recycling*, 4(2), 24–40.

262. Gkaliou K., Daugaard A.E. (2023). Silane and silazane surface modification of recycled glass fibers for polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 140(5), e53388.
263. Thomason J.L., Nagel U., Yang L., Sáez E. (2016). Regenerating the strength of thermally recycled glass fibres using hot sodium hydroxide. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 87, 220–227.
264. Bashir S.T., Yang L., Anderso R., Tang P.L., Liggat J.J., Thomaso J.L. (2017). A simple chemical approach to regenerating the strength of thermally damaged glass fibre. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 102, 76–87.
265. Pimenta S., Pinho S.T. (2011). Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. *Waste Management*, 31(2), 378–392.
266. Liu Z., Turner T.A., Wong K.H., Pickering S.J. (2021). Development of high performance recycled carbon fibre composites with an advanced hydrodynamic fibre alignment process. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123785.
267. Yu H., Potter K.D., Wisno M.R. (2014). A novel manufacturing method for aligned discontinuous fibre composites (high performance-discontinuous fibre method). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 65, 175–185.
268. Miyake T., Imaeda S. (2016). A dry aligning method of discontinuous carbon fibers and improvement of mechanical properties of discontinuous fiber composites. *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, 2(3-4), 117–123.
269. Johansson A.-C., Sott R., Mattsson C. (2023). Comparative study of thermos-chemical recycling with solvolysis and pyrolysis of end-of-life wind turbine blades: Rekovind2 - WP3.

# **PRZEZ DATA SCIENCE DO ZIELONEJ I ZRÓWNOWAŻONEJ GOSPODARKI. WYBRANE WYZWANIA W OCHRONIE ŚRODOWISKA, RECYKLINGU I BIOPALIWACH**

## **Streszczenie**

Niniejsza monografia stanowi interdyscyplinarne spojrzenie na złożone problemy, z jakimi mierzy się współczesne społeczeństwo w dobie zmian klimatycznych, degradacji środowiska oraz rosnącego zapotrzebowania na zrównoważone źródła energii. Ludzkość na przestrzeni wieków kształtowała swoje otoczenie, korzystając z dostępnych zasobów naturalnych, jednak rozwój cywilizacji przemysłowej, zapoczątkowany w XVIII wieku, przyniósł zarówno ogromne korzyści gospodarcze i technologiczne, jak i negatywne skutki dla środowiska. Malejące zasoby surowców oraz rosnąca presja na ekosystemy wymagają poszukiwania bardziej zrównoważonych metod gospodarowania zasobami. W tym kontekście Data Science jako interdyscyplinarna dziedzina łącząca statystykę, informatykę i matematykę może odegrać kluczową rolę w transformacji naszego podejścia do zarządzania środowiskiem i zasobami naturalnymi.

W monografii omówiono, jak metody Data Science mogą wspierać procesy recyklingu, zwłaszcza materiałów trudnych do przetworzenia. Przykładem są odpady kompozytowe, składające się z wielu różnych materiałów o odmiennych właściwościach fizykochemicznych. Tradycyjne metody recyklingu, takie jak mechaniczne przetwarzanie, często nie radzą sobie z tymi odpadami, co prowadzi do ich składowania lub spalania, obciążając środowisko. W tym kontekście Data Science dostarcza narzędzi do precyzyjnej analizy składu chemicznego odpadów oraz modelowania procesów ich przetwarzania. Zaawansowane techniki, takie jak chemometria i wielowymiarowa analiza danych, umożliwiają dokładne zrozumienie składu materiałów i opracowanie skuteczniejszych metod recyklingu. Przykładowo, techniki analizy skupień i analiza głównych składowych mogą identyfikować wzorce w danych chemicznych, co przyczynia się do tworzenia efektywniejszych procesów przetwarzania.

Jednym z najbardziej obiecujących obszarów zastosowania Data Science w recyklingu jest recykling chemiczny. W przeciwieństwie do tradycyjnych metod mechanicznych, recykling chemiczny przekształca odpady na poziomie molekularnym, co pozwala na odzyskiwanie surowców o wysokiej czystości. Przykładowo, procesy takie jak solwoliza czy oksydacyjne upłynnianie umożliwiają przetwarzanie tworzyw sztucznych w surowce chemiczne, które mogą być ponownie wykorzystane w produkcji. Data Science odgrywa kluczową rolę w optymalizacji tych procesów, pozwalając na precyzyjniejsze sterowanie reakcjami chemicznymi oraz minimalizację zużycia energii i zasobów. Kolejnym, kluczowym zagadnieniem omawianym w monografii jest produkcja biopaliw, która zyskuje na znaczeniu w globalnych strategiach redukcji emisji gazów cieplarnianych i zmniejszania zależności od paliw kopalnych. Biopaliwa, produkowane z biomasy, stanowią odnawialne źródło energii o mniejszym wpływie na środowisko niż tradycyjne paliwa kopalne. Produkcja biopaliw niesie jednak wyzwania technologiczne i ekologiczne, takie jak zapewnienie odpowiedniej jakości surowców. Biomasa może pochodzić z różnych źródeł, w tym odpadów rolniczych, resztek drzewnych czy odpadów organicznych, a różnorodność tych surowców wpływa na jakość i wydajność produkcji biopaliw. Data Science umożliwia dokładną analizę składu surowców oraz optymalizację procesów produkcji, co pozwala na uzyskanie wysokiej jakości produktu końcowego. W monografii opisano, jak techniki analizy danych, takie jak chemometria i wielowymiarowa analiza danych, pomagają w identyfikacji zanieczyszczeń i monitorowaniu parametrów produkcji, co przyczynia się do lepszego zarządzania jakością biopaliw. Monografia podkreśla znaczenie zintegrowanego podejścia do ochrony środowiska, które łączy różne technologie i metody analityczne w dążeniu do zrównoważonego rozwoju. Współczesne wyzwania środowiskowe są zbyt złożone, aby rozwiązywać je w ramach jednej dziedziny nauki, dlatego konieczne jest interdyscyplinarne podejście, które integruje wiedzę z chemii, inżynierii, biotechnologii oraz informatyki.

Analiza piśmiennictwa i wyniki badań własnych wskazują na potrzebę dalszego rozwoju technologii recyklingu chemicznego, które mogą przetwarzać odpady trudne do recyklingu mechanicznego, takie jak kompozyty i wielomateriałowe tworzywa sztuczne. Przyszłe badania powinny skupić się na optymalizacji tych procesów pod kątem wydajności i zrównoważonego wykorzystania zasobów, w tym na opracowaniu nowych katalizatorów i procesów, które umożliwiają efektywniejsze przekształcanie odpadów w wartościowe produkty. Niezbędne są także badania nad rozwijaniem zintegrowanych systemów monitorowania środowiska, które łączą różnorodne technologie pomiarowe z zaawansowanymi metodami analizy danych. Takie systemy



mogą monitorować jakość powietrza, wody i gleby w czasie rzeczywistym, co pozwala na szybkie reagowanie na zagrożenia środowiskowe. Badania przyszłości powinny również skupiać się na technologii umożliwiającej produkcję biopaliw przy minimalnym zużyciu energii i zasobów oraz na monitorowaniu i optymalizacji procesów produkcyjnych, w celu spełnienia norm środowiskowych.

Monografia „Przez Data Science do zielonej i zrównoważonej gospodarki. Wybrane wyzwania w ochronie środowiska, recyklingu i biopaliwach” nie tylko gromadzi wiedzę na temat zastosowania nowoczesnych metod analizy danych w tych dziedzinach, ale także wskazuje kierunki dalszych badań, które mogą przyczynić się do zrównoważonego rozwoju przez interdyscyplinarne podejście i innowacyjne narzędzia analityczne.

# **THROUGH DATA SCIENCE TO A GREEN AND SUSTAINABLE ECONOMY. SELECTED CHALLENGES IN ENVIRONMENTAL PROTECTION, RECYCLING AND BIOFUELS**

## **Abstract**

This monograph provides an interdisciplinary perspective on the complex challenges faced by contemporary society in the era of climate change, environmental degradation, and the growing demand for sustainable energy sources. Throughout history, humanity has shaped its environment by utilizing available natural resources. However, the industrial civilization that began in the 18th century brought both immense economic and technological benefits and significant negative impacts on the environment. Decreasing natural resource availability and increasing pressure on ecosystems necessitate the search for more sustainable methods of resource management. In this context, Data Science—an interdisciplinary field combining statistics, computer science, and mathematics—can play a pivotal role in transforming our approach to environmental and resource management.

The monograph discusses how Data Science methods can support recycling processes, especially for materials that are difficult to process. Composite waste, for example, consists of multiple materials with differing physicochemical properties. Traditional recycling methods, such as mechanical processing, often fail to handle these materials effectively, leading to their disposal in landfills or incineration, both of which burden the environment. Data Science provides tools for precise analysis of the chemical composition of waste and modelling the processes of their treatment. Advanced techniques, such as chemometrics and multivariate data analysis, enable a more in-depth understanding of material composition and the development of more effective recycling methods. For instance, clustering analysis and principal component analysis can identify patterns in chemical data, which contribute to the design of more efficient processing techniques. One of the most promising areas of Data Science application in recycling is chemical recycling. Unlike traditional mechanical methods, chemical recycling transforms waste at the molecular level, allowing for the recovery of high-purity raw materials. Processes such as solvolysis and oxidative liquefaction, for example, enable the conversion of plastics into chemical feedstocks that can be reused in production.

Data Science plays a crucial role in optimizing these processes, allowing for more precise control of chemical reactions and minimizing the use of energy and resources.

Another key topic covered in the monograph is the production of biofuels, which is increasingly significant in global strategies to reduce greenhouse gas emissions and decrease reliance on fossil fuels. Biofuels, produced from biomass, offer a renewable energy source with a smaller environmental impact than traditional fossil fuels. However, biofuel production poses technological and ecological challenges, such as ensuring the quality of raw materials. Biomass can be sourced from various origins, including agricultural waste, wood residues, and organic waste, with the diversity of these feedstocks affecting the quality and efficiency of biofuel production. Data Science enables precise analysis of raw material composition and optimization of production processes, ensuring the high quality of the final product. The monograph describes how data analysis techniques, such as chemometrics and multivariate data analysis, help identify contaminants and monitor production parameters, contributing to improved biofuel quality management. The monograph emphasizes the importance of an integrated approach to environmental protection, combining various technologies and analytical methods in pursuit of sustainable development. Modern environmental challenges are too complex to be addressed within a single scientific discipline, necessitating an interdisciplinary approach that integrates knowledge from chemistry, engineering, biotechnology, and computer science. The literature review and research findings highlight the need for further development of chemical recycling technologies capable of processing waste that is difficult to recycle mechanically, such as composites and multi-material plastics. Future research should focus on optimizing these processes for efficiency and sustainable resource use, including the development of new catalysts and processes that enable more effective conversion of waste into valuable products. Additionally, there is a need to develop integrated environmental monitoring systems that combine diverse measurement technologies with advanced data analysis methods. Such systems can monitor air, water, and soil quality in real time, enabling rapid responses to environmental threats. Future research should also focus on technologies that facilitate biofuel production with minimal energy and resource consumption, as well as on monitoring and optimizing production processes to meet environmental standards.

The monograph “Through Data Science to a Green and Sustainable Economy. Selected challenges in environmental protection, recycling and biofuels” not only compiles knowledge about the application of modern data analysis methods in these fields but also outlines future research directions that could contribute to sustainable development through an interdisciplinary approach and innovative analytical tools.

**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ**  
**ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice**  
**tel. (32) 237-13-81**  
**wydawnictwo@polsl.pl**  
**www.wydawnictwopolitechniki.pl**

**UIW 48600**

**Sprzedaż i Marketing**  
**tel. (32) 237-18-48**  
**wydawnictwo\_mark@polsl.pl**

---

Ark. wyd. 17

---

e-wydanie  
Monografia 1047



Wydawnictwo Politechniki Śląskiej

44-100 Gliwice, ul. Akademicka 5

tel. (32) 237-13-81

[www.wydawnictwo.politechniki.pl](http://www.wydawnictwo.politechniki.pl)

Dział Sprzedaży i Reklamy

tel. (32) 237-18-48

e-mail: [wydawnictwo\\_mark@polsl.pl](mailto:wydawnictwo_mark@polsl.pl)

<http://www.polsl.pl/rjo2-wps>

**1047**

e-ISBN 978-83-68390-05-6