

Biopłyny – paliwa ciekłe. Walidacja metod oznaczania parametrów jakościowych na przykładzie gliceryny odpadowej

Roksana MUZYKA, Agnieszka PLIS, Teresa TOPOLNICKA - Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 9, 954-965

I. Wstęp

Jednym z elementów sterowania jakością w laboratorium analitycznym jest walidacja metod badawczych. Termin walidacja pochodzi od łacińskiego słowa *validus* i tłumaczony jest jako silny, twardy. Walidacja metody, to nadawanie i sprawdzenie cech trafności oraz proces ustalania celowości metody i dokładności narzędzi pomiarowych. Według normy PN-EN ISO 9000:2005 „Systemy zarządzania jakością. Podstawy i terminologia”, walidacja to „potwierdzenie, poprzez przedstawienie obiektywnego dowodu, że zostały spełnione wyspecyfikowane wymagania dotyczące konkretnego, zamierzonego użycia lub zastosowania. Walidacja jest deklaracją ważności metody badawczej, zapewnieniem, że zostały spełnione postawione przed przeprowadzeniem procesu wymagania, a klient otrzyma wynik wiarygodny i rzetelny”, czyli taki, który wartość rzeczywistą badanej cechy lokuje wewnątrz przedziału ufności z określonym prawdopodobieństwem, i jednocześnie otrzymano został z zastosowaniem dobrej praktyki laboratoryjnej [1].

Biomasa, to najstarsze i najszersze wykorzystywane naturalne, odnawialne źródło energii. Stosowanie odnawialnych źródeł energii jest ważnym elementem obowiązkowego, krajowego planu działania w zakresie udziału energii ze źródeł odnawialnych zużytych w sektorze transportowym, sektorze energii elektrycznej, sektorze ogrzewania i chłodzenia do roku 2020. W projekcie ustawy o odnawialnych źródłach energii z grudnia 2011 r. oraz Dyrektywie 2009/28/WE, biomasę zdefiniowano jako ulegającą biodegradacji część produktów, odpadów lub pozostałości pochodzenia biologicznego z rolnictwa, (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i związanych działów przemysłu, w tym z chowu i z hodowli ryb oraz akwakultury, a także ulegającą biodegradacji część odpadów przemysłowych i komunalnych [2]. W myśl powyższych dokumentów, biopłyny, to paliwa ciekłe wytworzone z biomasy, wykorzystywane w celach energetycznych innych niż w transporcie, w tym do wytwarzania energii elektrycznej i ciepła lub chłodu. Biopaliwa oznaczają ciekłe lub gazowe paliwa dla transportu, produkowane z biomasy. Biopaliwa ciekłe w rozumieniu ustawy o biopaliwach i biokomponentach spełniające normy zawarte w odrębnych przepisach, nie mogą zostać zaliczone do biomasy, której spalanie w procesie wytwarzania energii elektrycznej stanowi przesłankę do uzyskania świadectw pochodzenia energii ze źródeł odnawialnych. Uwzględniając regulacje prawne dotyczące pojęcia biomasy, jak i biopaliw ciekłych, należy przyjąć, że czysty nieuszlachetniony (surowy) olej roślinny można zaliczyć do biopłynów na cele energetyczne. Natomiast w odniesieniu do estrów (metylowego i etylowego) wskazać należy, że spełniają one definicję biopaliwa ciekłego, stanowiącego samoistne paliwo, zatem nie mogą być kwalifikowane na cele energetyczne. Uwzględniając te kryteria prawne, można wskazać, że do biopłynów wykorzystywanych na cele produkcji energii elektrycznej i ciepła można także zaliczyć paliwa wytwarzane z biomasy w postaci:

- olejów roślinnych (surowych) i ich mieszanin, wytwarzanych z roślin oleistych przez tłoczenie, ekstrakcję (lub za pomocą porównywalnych metod) albo rafinowanie, niemodyfikowanych chemicznie

- gliceryny (surowej), będącej produktem ubocznym procesu transestryfikacji oleju rzepakowego
- olejów posmażalnicy („przepracowanych”, tj. zużytych olejów roślinnych)
- upłynnionych, utylizacyjnych tłuszczów zwierzęcych (kategorii 1, 2 oraz 3), będących produktami utylizacji odpadów poubojowych niemodyfikowanych chemicznie.

Zgodnie z zapisami Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 26 lipca 2011 r. w sprawie sposobu obliczania danych podanych we wniosku o wydanie świadectw pochodzenia z kogeneracji, oraz szczegółowego zakresu obowiązku uzyskania i przedstawienia do umorzenia tych świadectw, uiszczenia opłaty zastępczej i obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w wysokosprawnej kogeneracji, udział wagowy biomasy dostarczanej do procesu spalania powinien wynosić nie mniej niż 5% w 2008 r. i osiągnąć poziom 60% w 2014 r. [3].

Pierwsza instalacja do produkcji FAME (ang. *Fatty Acid Methyl Ester*) estrów metyloowych kwasów tłuszczowych w Polsce powstała pod koniec 2004 r. w Rafinerii Trzebinia. Obecnie w Polsce biopaliwa produkuje kilkanaście firm, z których największe, to oprócz Rafinerii Trzebinia, ADM Malbork SA, Lotos Biopaliwa (Czechowice-Dziedzice), BIO-TECH LTD Sp. z o.o. oraz Wratlavia-Bio Sp. z o.o. Na jedną tonę wyprodukowanych biopaliw (estrów metyloowych kwasów tłuszczowych) powstaje ok. 200 kg tzw. frakcji glicerynowej o złożonym składzie chemicznym, w której 80 – 110 kg stanowi gliceryna surowa [4, 5]. Oprócz gliceryny, w skład frakcji wchodzi mydła, metanol, estry, niedoestryfikowany olej roślinny, pozostałości katalizatora, woda i zanieczyszczenia stałe. W języku potocznym pod określeniem „gliceryna” występować mogą następujące produkty:

- gliceryna – surowy półprodukt zwany dalej frakcją (fazą) glicerynową, zawierającą ponad 10% metanolu
- gliceryna techniczna (zawiera kilka procent wody oraz śladowe ilości soli-katalizatorów procesowych)
- gliceryna czysta (farmaceutyczna).

Gliceryna czysta stanowi ważny surowiec w przemyśle kosmetycznym (40%), spożywczym (24%), farmaceutycznym (7%), tytoniowym, skórzanym oraz do produkcji materiałów wybuchowych, barwników i płynów chłodniczych. Światowy popyt na glicerynę kształtuje się na poziomie 930 – 950 tys. t (dane za 2006 r.). Problem z zagospodarowaniem gliceryny odpadowej zdeterminował rozwój badań nad wykorzystaniem jej jako nośnika „zielonej energii” w elektrowniach i elektrociepłowniach w procesach współspalania z paliwami podstawowymi (np. z węglem, biomasą) oraz jako paliwo do częściowej substytucji paliwa rozpałkowego. Próby wykorzystania gliceryny w ogrzewnictwie miały miejsce m.in. w USA oraz w Polsce [6 ÷ 11]. Dostępność gliceryny (fazy glicerynowej) na rynku jest ściśle związana z produkcją bioestrów. Konieczność wypełnienia zobowiązania o 10% udziale biopaliwa w bilansie paliw stosowanych do transportu do 2020 r. spowoduje, że produkcja gliceryny będzie systematycznie wzrastała. Biorąc pod uwagę jej zróżnicowaną jakość w zależności od pochodze-

nia (producenta), parametrów i sposobu prowadzenia procesu transestryfikacji, należy (wraz z potencjalnymi ofertami od dostawców) wymagać zawsze świadectw z badań wykonywanych w laboratorium, posiadającym niezbędne kompetencje w zakresie wykonywania oznaczeń dla paliw ciekłych.

Efektem współspalania dodatkowego paliwa ciekłego w postaci gliceryny, będzie zmiana składu chemicznego i strumienia spalin, a w konsekwencji zmiana ich właściwości radiacyjnych, takich jak emisyjność czy absorpcyjność. Zmianie ulegnie też ich prędkość i lepkość, co wpłynie na intensywność konwekcyjnej wymiany ciepła. Jednocześnie zmiana ilości i właściwości cząstek popiołu unoszonych przez spaliny spowoduje zmianę intensywności zanieczyszczania powierzchni ogrzewalnych kotła. Spalanie paliw, o innej niż projektowa dla danego kotła charakterystyce może powodować istotne zmiany charakteru i rozmiaru zanieczyszczeń powierzchni ogrzewalnych, co z kolei oddziaływać będzie silnie na ilość ciepła przejmowanego przez poszczególne powierzchnie. Następująca w efekcie zmiana rozkładów temperatury spalin i czynników ogrzewanych w kotle może spowodować wzrost wymaganych strumieni wody wtryskowej lub niedotrzymanie nominalnej temperatury czynników oraz zmiany temperatury materiału w elementach kotła. Z energetycznym wykorzystaniem gliceryny związana jest zmiana warunków spalania, która może mieć wpływ na pojawienie się ryzyka korozji wysokotemperaturowej. Zawarte w popiele siarka, potas oraz sód stwarzają zagrożenie wystąpienia tzw. wysokotemperaturowej korozji siarczanowej. Wpływ tych zanieczyszczeń na potencjalną korozję rur ekranów może być znaczący. Z popiołu z węgla kamiennego najczęściej pochodzi Fe_2O_3 , ale może pochodzić również z materiału rur kotłowych. Powstałe w wyniku reakcji związku, takie jak $K_2S_2O_8$ i $K_3Fe(SO_4)_3$ są agresywne dla powierzchni metalu, a ich szkodliwe działanie opiera się na niszczeniu tlenków (Fe_3O_4 , Fe_2O_3), powstających w trakcie normalnej eksploatacji kotła. Kolejnym potencjalnym zagrożeniem powstałym podczas współspalania gliceryny z mieszankami węgiel–biomasa, może (w przypadku biomasy o wysokim udziale Cl⁻) być korozja chlorowa związana z powstawaniem KCl [12].

Jak wynika z tych rozważań, zastosowanie gliceryny jako biopłynnu do celów energetycznych wymaga ciągłego monitorowania parametrów jakościowo-energetycznych [13-18]. W celu scharakteryzowania rynku gliceryny odpadowej jako paliwa do celów energetycznych, sprowadzono próbki od największych polskich producentów. Opracowano i zwalidowano metodę oznaczania ciepła spalania oraz metody oznaczania zawartości wody, popiołu, składu elementarnego, konieczne do obliczania wartości opałowej. Parametry charakteryzujące właściwości energetyczne mają istotny wpływ na decyzję o wykorzystaniu gliceryny odpadowej w procesie współspalania z innymi paliwami i pozwalają na prawidłowe obliczenie energii z niej wytworzonej [18, 19].

Celem pracy jest przedstawienie ścieżki walidacyjnej metody, na przykładzie oznaczania zawartości wody metodą Karla-Fischera.

2. Część badawcza

Według Dyrektywy 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych, końcowe zużycie energii brutto ze źródeł odnawialnych w poszczególnych państwach członkowskich wylicza się jako sumę: końcowego zużycia energii elektrycznej brutto z odnawialnych źródeł energii i końcowego zużycia energii brutto ze źródeł odnawialnych w ciepłownictwie i chłodnictwie oraz końcowego zużycia energii ze źródeł odnawialnych w transporcie, a wkład każdego źródła energii oblicza się na podstawie jego zawartości energetycznej. W związku z tym, prawidłowe wyznaczenie wartości opałowej paliw odgrywa kluczową rolę i przekłada się na wynik finansowy. Biorąc pod uwagę fakt, że na wynik analizy, oprócz zastosowanego urządzenia pomiarowego, wzorców, procedury postępowania, wpływa również czynnik ludzki, dlatego dla określenia zakresów zmienności opracowano procedurę walidacyjną opartą na statystycznej analizie danych.

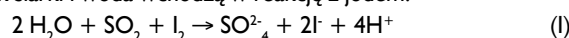
Walidacja metod pomiarowych jest obszernym zagadnieniem analityczno-statystycznym [20, 21]. Przeprowadzenie jej dla wszystkich, nowo opracowanych metod badawczych, niezbędnych do prawidłowego oznaczenia wartości opałowej biopłynnu – gliceryny oparte było na kilku głównych punktach:

1. Wykonanie badań dla zróżnicowanych poziomów badania i zgromadzenie danych
2. Wstępna ocena wyników, z wykorzystaniem analizy opisowo-graficznej i testów statystycznych
3. Badanie rozkładu i weryfikacja podstawowych założeń
4. Ocena dokładności (poprawności i precyzji) oraz wyznaczenie niepewności rozszerzonej
5. Ocena stabilności metody
6. Ocena przydatności metody do założonego zastosowania.

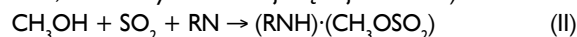
W punkcie pierwszym koniecznym jest wykonanie odpowiedniej liczby analiz wg następujących metodyk:

Oznaczanie wody metodą Karla-Fischera jest metodą miareczkowania przeznaczoną do ilościowego oznaczania zawartości wody.

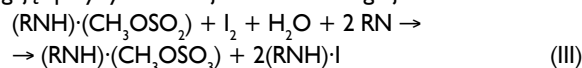
W pierwszym etapie procesu oznaczania zawartości wody, ditlenek siarki i woda wchodzi w reakcję z jodem:



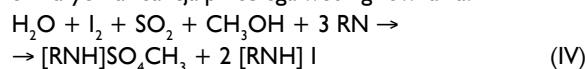
Dodatek alkoholu (np. metanolu, 2-metoksyetanolu, etanolu) umożliwia zajście początkowej reakcji, w której z ditlenkiem siarki powstaje ester kwasowy, następnie reagujący z dodaną zasadą (np. imidazolem, oznaczonym w dalszej części jako "RN"):



W obecności wody, żółto-brązowy jod utlenia anion SO_3^{2-} do SO_4^{2-} , ulegając przy tym redukcji do bezbarwnego jodku:



Sumaryczna reakcja przebiega według równania:



Reakcja przebiega do momentu całkowitego zużycia wody, co daje możliwość detekcji jodu w roztworze miareczkowanym. Wolumetryczne oznaczanie zawartości wody metodą Karla-Fischera polega na stopniowym dodawaniu titrantu zawierającego jod do próbki zawierającej wodę aż do momentu, kiedy woda zostanie całkowicie związana. Sygnałem tego jest pojawienie się wolnego jodu w roztworze miareczkowanym. Punkt końcowy miareczkowania jest określany za pomocą detekcji biwoltametrycznej.

Oznaczanie zawartości popiołu w próbkach gliceryn prowadzono z zastosowaniem metody powolnego spopielenia. Zasada metody polega na odgazowaniu próbki gliceryny w piecu muflowym przez stopniowy wzrost temperatury pieca, całkowitym jej spalaniu, wyrażaniu w temp. $600 \pm 15^\circ C$, a po ostudzeniu pozostałości – wagowym oznaczeniu pozostałej masy. Zoptymalizowany program przyrostu temperatury pieca muflowego pozwala na odgazowanie i spopielenie próbek.

Oznaczenie składu elementarnego N, C, H, S w analizatorze elementarnym Vario Macro Cube CHNS, O i Cl firmy Elementar Analysensysteme GmbH polegało na ilościowym spalaniu próbki gliceryny w strumieniu tlenu w temp. $1150^\circ C$. Produkty spalania (CO , CO_2 , NO , N_2 , SO , SO_2 , PO_2 , F , O_2 , H_2O) są przez mostek kwarcowy wprowadzane do rury redukcyjnej, gdzie w kontakcie z miedzią ulegają redukcji tlenki siarki i azotu do SO_2 i N_2 , (także wiązany jest nadmiarowy tlen) oraz pozbawiane są chlorowców i innych zanieczyszczeń. Analizę zawartych w produkcie spalania N_2 , CO_2 , H_2O , SO_2 wykonano za pomocą detektora przewodności cieplnej. Niskie stężenia SO_2 są analizowane za pomocą detektora NDIR.

Oznaczanie ciepła spalania. Metoda polega na całkowitym spalaniu odważki gliceryny w kapsułce, o znanej wartości ciepła spalania, w atmosferze tlenu w bombie kalorymetrycznej (przy stałej objętości), przy zastosowaniu układu izotermicznego lub adiabatycznego i pomiarze przyrostu temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym.

W celu prawidłowego wyznaczenia wartości opałowej, po zakończeniu pomiaru do uzyskanego wyniku należy zastosować poprawki związane z ciepłem tworzenia się kwasu siarkowego oraz na zawartość siarki całkowitej, wody i wodoru.

Dla przeprowadzenia procesu walidacji wytypowano glicerynę czystą – producent POCh, Gliwice oraz gliceryny odpadowe pochodzące od największych polskich producentów biodiesla. Zakresy właściwości chemicznych gliceryn odpadowych przebadanych wg opisanych metod zestawiono w Tablicy I.

Tablica I

Właściwości chemiczne i zakresy wszystkich przebadanych gliceryn

Oznaczany parametr/ nazwa próbki	Próbka 1 czysta gliceryna	Próbka 2 gliceryna odpadowa	Próbka 3 gliceryna odpadowa	Próbka 4 gliceryna odpadowa	Próbka 5 gliceryna odpadowa	Zakresy parametrów oznaczone dla próbek gliceryn	
Oznaczenie wody metodą Karla-Fischer, W, %	0,08	7,62	3,05	10,31	3,11	0,08 – 18,25	
Oznaczenie popiołu, A ^d , %	0,005	5,66	2,98	4,54	3,26	0,005 – 14,65	
Oznaczenie składu elementarnego, %	N	<0,05	0,15	0,08	0,06	0,10	<0,04 – 0,20
	C	39,12	34,26	36,88	33,37	36,71	32,0 – 39,1
	H ^d	8,72	7,70	8,63	7,46	8,23	7,20 – 8,75
	S	<0,03	0,05	1,0	1,46	1,05	<0,03 – 1,46
O ^d	51,99	47,30	50,31	45,97	52,08	43,30 – 52,06	
Oznaczenie ciepła spalania, Q _s ^a , kJ/kg	17062	15730	16806	15262	16816	13266 - 21614	
Obliczona wartość opałowa, Q _s ^a , kJ/kg	15231	13863	14847	13382	14943	12060 - 19708	

Analizując wyniki badań otrzymane w Laboratorium oraz najczęściej spotykane zakresy zróżnicowania parametrów, zestawione w Tablicy I, można zauważyć, że na wartość ciepła spalania oraz wartość opałową, istotny wpływ ma całkowita zawartość wody w glicerynie. Stwierdzono, że:

- wartości ciepła spalania badanych gliceryn odpadowych mieszczą się w zakresie od 13,2MJ/kg do 21,6 MJ/kg
- na podstawie przebadanych próbek gliceryn wnioskuje się, że wartości ciepła spalania mieszczące się w zakresie od 13,2MJ/kg do 16,0MJ/kg zawierały w swoim składzie zawartość wody w ilości od 7 do 18%. Natomiast, gdy gliceryna zawierała wodę w zakresie od 2 do 4%, to wartość ciepła spalania mieściła się w zakresie od 16,2 MJ/kg do 21,6MJ/kg.

Dane literaturowe dostarczają informacji nt. wartości ciepła spalania rafinowanej gliceryny, która dochodzi nawet do 34,1MJ/kg, przy zawartości wody na poziomie do 0,8% [15]. Obecność wody jest parametrem determinującym ilość otrzymywanego ciepła z gliceryny odpadowej.

2.1. Omówienie elementów walidacji na przykładzie oznaczania wody metodą Karla-Fischer

Walidację przeprowadzono na podstawie o metod statystycznych podanych w normie PN-ISO 5725 [19] oraz w pracy zbiorowej pod redakcją P. Konieczki i J. Namieśnika [21]. W analizie statystycznej wykorzystano wzory i ich interpretację wg [20]. Analizy przeprowadzono na różnych poziomach zawartości czynnika oznaczanego. Minimalna ilość powtórzeń analiz jest zawsze kompromisem pomiędzy kosztami wykonania a wymaganiami analizy statystycznej. I tak, dla oznaczenia zawartości wody metoda Karla-Fischer wykonano pięć serii pomiarów oznaczania wody po dwa powtórzenia dla próbek wzorców o stężeniu wody 0,01%, 0,1%, 1%, 5% i 15,6% oraz dla pięciu przykładowych próbek gliceryn, pochodzących z przemysłu, o stężeniu wody w zakresie 3,5–13,3%. Zostały wyznaczone średnie pomiarów i odchylenia standardowe.

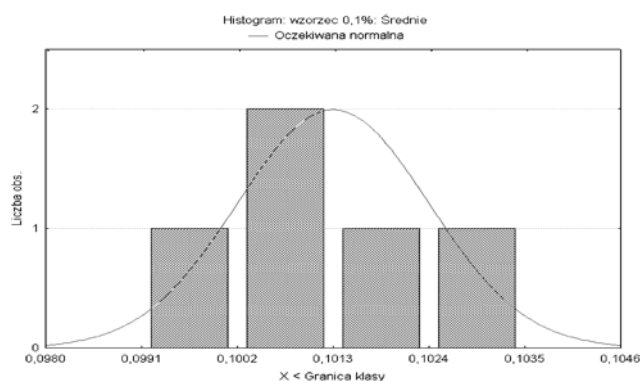
Kolejnym krokiem była ocena wartości odstających w populacji wyników pomiaru. Wartości takie mają wpływ na błędne oszacowanie odchylenia standardowego powtarzalności i odtwarzalności. Dla minimalizacji wpływu wyników skrajnych, stosowano graficzne metody sprawdzania zgodności (statystyka Mandela) oraz numeryczne metody wykrywania wartości odstających (test Grubbsa i Cochra) stosując procedurę obliczeniową opisaną w normie PN-ISO 5725 2. Na podstawie wyników metod graficznych i numerycznych nie stwierdzono wartości odstających.

Po wstępnej analizie wyników oznaczania zawartości wody metodą Karla-Fischer w próbkach gliceryn zanalizowano parametry charakteryzujące dokładność metody, a mianowicie precyzję (powtarzalność, odtwarzalność), poprawność (obciążenie, odzysk), liniowość, granice oznaczalności i wykrywalności oraz niepewność pomiaru.

2.2. Badanie rozkładu i weryfikacja podstawowych założeń

Przebadano normalność rozkładu populacji uzyskanych wyników przebadanych do procesu walidacji próbek gliceryn odpadowych i wzorców. W tym celu wykreślono histogramy, które reprezentują empiryczny rozkład właściwości. Przedziały histogramu mają szerokość odchylenia standardowego. Do histogramów zostały dopasowane krzywe teoretycznego rozkładu normalnego, których maksima określają wartości średnie z populacji.

Przykładowy histogram dla wzorca wody 0,1% przedstawiono na Rysunku 1.



Rys. 1. Histogram wartości średnich dla wzorca wody 0,1%

Dla wszystkich przebadanych próbek gliceryn odpadowych i wzorców otrzymano rozkład normalny.

2.3. Ocena dokładności (poprawności i precyzji) oraz wyznaczenie niepewności rozszerzonej

Precyzja określa stopień zgodności między niezależnymi wynikami otrzymanymi w określonych warunkach. Składnikami precyzji są powtarzalność i precyzja pośrednia (odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna). W Tablicy 2 przedstawiono wyniki obliczeń.

Tablica 2

Odchylenie standardowe powtarzalności (s_r), granica powtarzalności (r) i współczynnik zmienności ($\%s_r$)

	Wzorzec 0,01%	Wzorzec 0,1%	Wzorzec 1%	Próbka 1	Próbka 2
s_r	0,0003	0,0017	0,0034	0,0319	0,0635
r	0,0009	0,0048	0,0096	0,0903	0,1796
$\%s_r$	3,1234	1,6811	0,3384	0,8931	1,5772
	Wzorzec 5%	Próbka 3	Próbka 4	Próbka 5	Wzorzec 15,6%
s_r	0,0764	0,0499	0,0564	0,0816	0,0617
r	0,2160	0,1411	0,1595	0,2308	0,1746
$\%s_r$	1,4732	0,5105	0,4900	0,6119	0,3937

Precyzja pośrednia mówi o stopniu zgodności wyników pomiarów tej samej wielkości mierzonej, wykonanych w zmienionych warunkach pomiarowych. W Tablicy 3 przedstawiono wyniki obliczeń.

Tablica 3

Odchylenie standardowe precyzji pośredniej (s_l), granica precyzji pośredniej (l) i współczynnik zmienności ($\%s_l$)

	Wzorzec 0,01%	Wzorzec 0,1%	Wzorzec 1%	Próbka 1	Próbka 2
s_l	0,0005	0,0017	0,0035	0,0374	0,0635
l	0,0014	0,0048	0,0099	0,1059	0,1796
$\%s_l$	5,0655	1,6811	0,3482	1,0473	1,5772
	Wzorzec 5%	Próbka 3	Próbka 4	Próbka 5	Wzorzec 15,6%
s_l	0,0776	0,0499	0,0676	0,0821	0,0792
l	0,2195	0,1411	0,1913	0,2323	0,2241
$\%s_l$	1,4973	0,5105	0,5876	0,6160	0,5053

Poprawność jest stopniem zgodności pomiędzy wartością średnią otrzymaną z pomiarów i wartością referencyjną. Pierwszym parametrem charakteryzującym poprawność jest obciążenie, czyli różnica pomiędzy wartością średnią z pomiarów, a wartością referencyjną. Odzysk to jest część analitu zawartego w próbce badanego materiału lub dodanego do niej, która może być oznaczona daną metodą.

Różnica pomiędzy wartością stężenia we wzorcach, a średnią uzyskaną z pomiarów jest akceptowalna jeżeli: $\Delta_m \leq U_\Delta$. Wyniki obliczeń przedstawiono w Tablicy 4.

Tablica 4

Wyniki obliczeń obciążenia metody

	Wzorzec 0,01%	Wzorzec 0,1%	Wzorzec 1,0%	Wzorzec 5,0%	Wzorzec 15,6%
Δ_m	0,0003	0,0014	0,0058	0,0244	0,0022
U_Δ	0,001	0,0020	0,0100	0,0470	0,0680
Komentarz	+	+	+	+	+

+ – metoda nie jest obciążona

Wartości Δ_m uzyskane dla wszystkich wzorców są mniejsze niż wartości U_Δ , co świadczy o tym, że metoda nie jest obciążona. W Tablicy 5 przedstawiono wyniki obliczeń odzysku.

Tablica 5

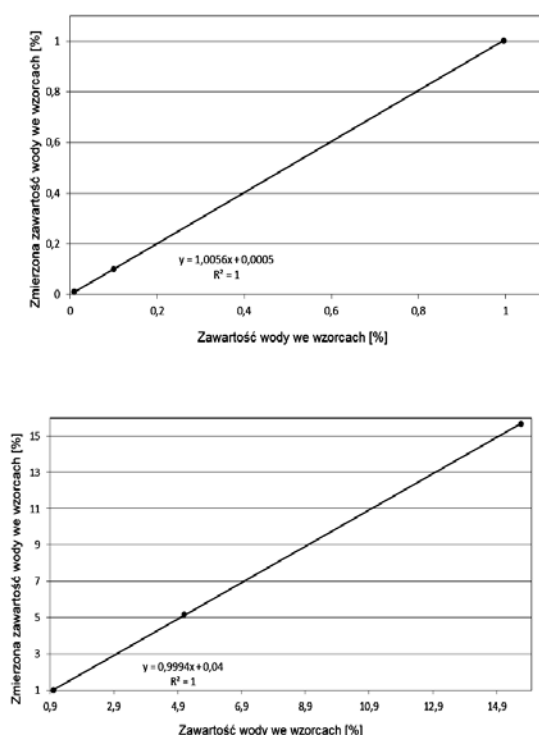
Wyniki obliczeń odzysku metody

	Wzorzec 0,01%	Wzorzec 0,1%	Wzorzec 1,0%	Wzorzec 5,0%	Wzorzec 15,6%
%R	102,63	101,43	100,58	100,48	99,99

Ponieważ podaje się, że wartość odzysku powinna mieścić się w zakresie 80-120%, można uznać, że wartości odzysku oznaczania wody metodą Karla-Fischera są prawidłowe.

Liniowość jest to zdolność metody pomiarowej do dostarczania wyników proporcjonalnych do wielkości mierzonej. Ocena liniowości jest narzędziem planowania wzorcowania wykonywanego w czasie stosowania metody. Liniowość wyznacza się za pomocą regresji liniowej, która ma postać: $\hat{y}_i = ax_i + b$

Na Rysunku 2 przedstawiono punkty pomiarowe dla próbek wzorców wody o różnym stężeniu oraz proste regresji. Zbadany poziom stężenia wody w próbkach podzielono na dwa zakresy: pierwszy od 0,01 do 1,0% i drugi od 1,0 do 15,6%.



Rys. 2. Zależność liniowa punktów pomiarowych wzorców o różnym stężeniu wody w glicerynie

Prosta regresji obejmująca zakres stężenia od 0,01 do 1,0% ma równanie $\hat{y}_i = 1,0056x_i + 0,0005$, a współczynnik korelacji $R^2 = 1$, natomiast prosta regresji obejmująca zakres stężenia od 1,0 do 15,6% ma równanie $\hat{y}_i = 0,9994x + 0,04$, o współczynniku korelacji $R^2 = 1$.

Na podstawie krzywych kalibracyjnych wyznaczono granicę wykrywalności (LOD), czyli najmniejszą ilość substancji oznaczanej, jaką można wykryć w badanej próbce daną metodą (techniką) pomiarową. Granica wykrywalności wynosi 0,002%, dla prostej kalibracyjnej w zakresie 0,01 – 1,0% oraz 0,19% dla prostej w zakresie 1,0 – 15,6%. W celu sprawdzenia poprawności obliczonej granicy wykrywalności sprawdzono następujące warunki: $10LOD > c$ oraz $LOD < c$, przy czym c jest to najmniejsze stężenie wody we wzorcach. W obydwu przypadkach (dla obydwu zakresów) warunki te są spełnione, zatem wartość granicy wyznaczalności została obliczona poprawnie.

Granica oznaczalności (LOQ) jest to najniższa wartość stężenia analitu, którą można oznaczyć z odpowiednią precyzją i dokładnością. W analizowanych wynikach badań wynosi ona 0,006% dla prostej kalibracyjnej w zakresie 0,01 – 1,0% oraz 0,579% dla prostej

w zakresie 1,0 – 15,6%. Obie granice są niższe niż najmniejsze stężenie wody we wzorcach, w związku z tym zostały one poprawnie wyznaczone.

Kolejnym ważnym parametrem jest niepewność rozszerzona pomiaru; jest on związany z wynikiem pomiaru i charakteryzuje rozrzut wartości, które można w uzasadniony sposób przypisać wielkości mierzonej. Podstawowym źródłem niepewności pomiaru oznaczania wody metodą Karla-Fischera jest niepewność standardowa wagi równa $u_w=0,00015$ g. W Tabelicy 6 zestawiono wartości danych pomiarowych oraz niepewności rozszerzone. Niepewność pomiaru oznaczania zawartości wody metodą Karla-Fischera uwzględnia niepewność standardową wagi ($u_w=0,00015$ g) oraz odchylenie wewnętrzzlaboratoryjne s_p .

Tabelica 6

Zestawienie wartości średnich i niepewności rozszerzonych pomiaru

	Wzorzec 0,01%	Wzorzec 0,1%	Wzorzec 1%	Próbka 1	Próbka 2
Wartość	0,0099	0,100	1,001	3,58	4,02
U_x	0,0010	0,003	0,007	0,075	0,127
	Wzorzec 5%	Próbka 3	Próbka 4	Próbka 5	Wzorzec 15,6%
Wartość	5,18	9,77	11,51	13,34	15,68
U_x	0,155	0,100	0,135	0,164	0,158

W Tabelicy 6 podano niepewności rozszerzone, które uwzględniają współczynnik rozszerzenia $k=2$, na poziomie istotności 95%.

Określono granice powtarzalności i odtwarzalności wyników badań i przedstawiono je w Tabelicy 7.

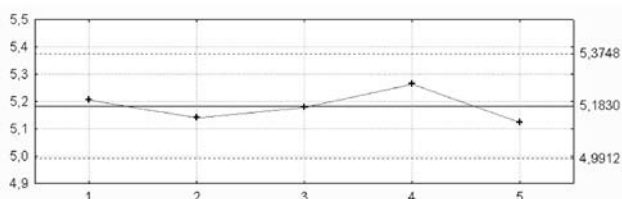
Tabelica 7

Granice powtarzalności i odtwarzalności wewnętrzzlaboratoryjnej dla poszczególnych zakresów stężenia wody w próbkach gliceryny

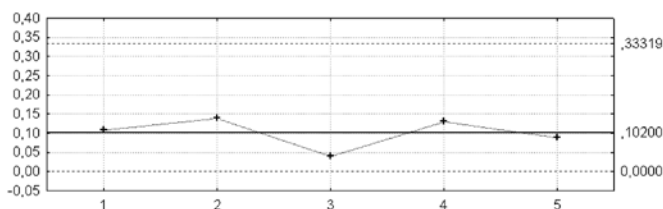
Zawartość wody, %	Powtarzalność (r)	Odtwarzalność (l)
0,01 – 1,0	0,0096	0,0099
1,0 – 15,6	0,2308	0,2323

2.4. Ocena stabilności metody

Do monitorowania stabilności metody oznaczania wody w czasie służą karty kontrolne, zwane kartami Shewharta (przykładowe karty na Rysunku 4 i 3) Zostały one stworzone na podstawie wyników 5. dwukrotnie powtórzonych pomiarów. Wszystkie punkty pomiarowe w całym zakresie stężeń wody w próbkach gliceryny, czyli od 0,01% do 15,6%, znajdują się wewnątrz granic kontrolnych, co świadczy o stabilności metody pomiarowej.



Rys. 3. Karta kontrolna dla wartości średnich



Rys. 4. Karta kontrolna dla rozstępów

3. Badanie procesu współspalania gliceryny odpadowej

Badania procesów współspalania gliceryny z węglem kamiennym i biomasą zostały przeprowadzone z wykorzystaniem kotła parowego typu OP-650k. Na podstawie wyznaczonych udziałów poszczególnych rodzajów biomas w mieszance z węglem wyznaczono (addytywnie) charakterystyczne parametry mieszanek. Glicerynę podawano do spalania przy użyciu wybudowanej specjalnej instalacji do przemysłowego spalania gliceryny. Uzyskane sprawności energetyczne kotła podczas testów współspalania pozostawały na bardzo zbliżonym poziomie w porównaniu do spalania węgla.

Generalnie można stwierdzić, iż spalanie dodatkowego paliwa, jakim jest odpadowa gliceryna techniczna nie wpływa negatywnie na sprawność kotła OP-650k. Pozostałe dane (dotyczące wartości opałowej, obciążenie bloków, odchylenia od wartości nominalnych dla pary świeżej i wtórnej, ilości dozowanego paliwa ciekłego, emisyjności, analizy współczynników c_m i $R_{(B/A)}$ oraz charakterystycznych temperatur topnienia popiołów) z testów współspalania gliceryny odpadowej będą przedmiotem kolejnego artykułu.

4. Podsumowanie i wnioski

Przedstawiono proces walidacji dla wybranej metody – oznaczania zawartości wody. Jednym z powodów, dla którego wybrano metodę Karla-Fischera jest wpływ całkowitej zawartości wody w glicerynie na wartość ciepła spalania, które jest najważniejszym parametrem charakteryzującym przydatność gliceryny do celów energetycznych.

Zastosowanie gliceryny jako biopłynnu do celów energetycznych, ze względu na jej właściwości wymaga ciągłego monitorowania parametrów jakościowo-energetycznych. Dzięki opracowanym i zwalidowanym procedurom i przedstawionej ścieżce walidacyjnej na podstawie oznaczania zawartości wody, można precyzyjnie scharakteryzować właściwości biopłynnu.

Wyniki badań przedstawione w prezentowanej pracy zostały dofinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach Umowy nr NR06-0015-10/2010 na projekt rozwojowy „Opracowanie i wdrożenie technologii energetycznego wykorzystania odpadowej gliceryny technicznej”.

Literatura

1. Topolnicka T., Plis A., Mastalerz M.: *Doświadczenia Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze w automatycznej walidacji metod analitycznych i prowadzeniu badań biegiłości, Walidacja, biegiłość i inne zagadnienia analizy danych w laboratorium*. Wyd. StatSoft, Kraków 2011, 29-43.
2. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywę 2001/77/WE oraz 2003/30/WE.
3. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 26 lipca 2011 r. w sprawie sposobu obliczania danych podanych we wniosku o wydanie świadectw pochodzenia z kogeneracji oraz szczegółowego zakresu obowiązku uzyskania i przedstawienia do umorzenia tych świadectw, uiszczenia opłaty zastępczej i obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w wysokosprawnej kogeneracji. (Dz. U. z 2011 Nr 176, poz. 1052).
4. Lesisz M., Pindel M.: *Lotos biopaliwa – producent FAME w Grupie LOTOS*. Przemysł Chemiczny 2006, **85**, 12, 1580-1584.
5. Misiąg I.: *Metody zagospodarowania frakcji glicerynowej z procesu metanolizy oleju rzepakowego*. Przemysł Chemiczny 2003, **82**, 8-9, 1045-1047.

6. Felizardo P., Machado J., Vergueiro D., Correia M.J., Gomes J.P., Bordado J.M.: *Study on the glycerolysis reaction of high free fatty acid oils for use as biodiesel Feedstock*. Fuel Processing Technology 2011, **92**, 1225-1229.
7. Kijeński J., Jamróz M.E., Tęcza W.: *Badania nad wykorzystaniem glicerolu w syntezie organicznej*. Przemysł Chemiczny 2007, **86**, 4, 282-285.
8. Tęcza W., Kijeński J., Jamróz M. E.: *Etery alkilowe gliceryny jako efektywne dodatki do paliw silnikowych*. Przemysł Chemiczny 2006, **85**, 12, 1594-1596.
9. Jerzykiewicz W., Naraniecki B., Terelak K., Trybuła S., Kosno J., Lukosek M.: *Zagospodarowanie frakcji glicerynowych z instalacji biodiesla*. Przemysł Chemiczny 2007, **86**, 5, 397-402.
10. Biernat K., Kulczycki A.: *Kierunki rozwoju rynku biopaliw na tle regulacji Unii Europejskiej*. Przemysł Chemiczny 2009, **88**, 3, 214 221.
11. Korytowski A., Inowolski A.: *Kompleksowy system wytwarzania ciekłych biopaliw z rzepaku jako odnawialnego źródła energii*. Przemysł Chemiczny 2007, **86**, 3, 195-199.
12. Ściążko M., Zuwała J., Pronobis M.: *Zalety i wady współspalania biomasy w kotłach energetycznych na tle doświadczeń eksploatacyjnych pierwszego roku współspalania biomasy na skalę przemysłową*. Energetyka i Ekologia 2006, **3**, 207-220.
13. Wang X., Li M., Wang M., Li S., Wang S., Wang H., Ma X.: *Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production*. Fuel 2009, **88**, 2148-2153.
14. Haas M.J., McAloon A.J., Yee W.C., Foglia T.A.: *A process model to estimate biodiesel production costs*. Bioresource Technology 2006, **97**, 671-678.
15. Zuwała J., Matuszek K., Topolnicka T.: *Współspalanie biomasy ciekłej w energetyce – od badań laboratoryjnych do praktycznych aplikacji*. Archiwum Spalania 2009, **9**, 1-2, 91-102.
16. Furtak L., Rosiński M., Łuska A., Stępień A.: *Problematyka wykorzystania frakcji glicerynowej jako paliwa w ciepłownictwie*. Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja 2006, **1**, 9-11.
17. Muzyka R., Topolnicka T., Wilk B.: *Materiały Konferencji Międzynarodowej "Power engineering and environment"*, Ostravice, 29-31.08.2011, 104 – 109.
18. Muzyka R., Hrabak J., Topolnicka T.: *Materiały X Konferencji "Problemy Badawcze Energetyki Ciepłej"*, Zeszyt Naukowy Politechniki Warszawskiej s. Konferencje, Warszawa, 13-16.12.2011, 217-122.
19. PN-ISO 5725-2 „Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów”.
20. *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*, praca zbiorowa pod red. P. Konieczki i J. Namieśnika, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 2007.

Mgr Roksana MUZYKA ukończyła Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego (2006). Pracuje na stanowisku starszy specjalista inżynierino-technicznym w Laboratorium Gazów Przemysłowych i Produktów Węglowodórnych w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze. Głównym obszarem zainteresowań jest analityka produktów węglowodórnych, ciekłych, zagadnienia statystycznej analizy, analiza elementarna, reologia.
tel. (32) 271 00 41
email: rmuzyka@ichpw.zabrze.pl

Dr inż. Agnieszka PLIS, adiunkt w Centrum Badań Laboratoryjnych Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze. Ukończyła Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej w Gliwicach ze specjalnością Zarządzanie i Inżynieria Produkcji w Przemśle Chemicznym (2005); w 2010 r. uzyskała dyplom doktora nauk chemicznych. W 2006 r. uzyskała także tytuł inżyniera matematyki na Wydziale Matematyczno-Fizycznym Politechniki Śląskiej. Głównym obszarem jej zainteresowań i prowadzonych prac badawczych jest analiza termiczna z zastosowaniem technik sprzężonych TG-MS-FTIR, zagadnienia analizy kinetycznej, statystycznej i badań międzylaboratoryjnych. Jest Autorką i współautorką kilku publikacji naukowych i prezentacji konferencyjnych.

Dr inż. Teresa TOPOLNICKA ukończyła Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej, specjalność chemia i technologia polimerów i tworzyw sztucznych (1986). Pracę doktorską z zakresu fizykochemii paków węglowych obroniła w 2006 r. na Politechnice Wrocławskiej. Obecnie jest Zastępcą Dyrektora Centrum Badań Laboratoryjnych w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze. Specjalizuje się w analizie produktów węglowodórnych oraz zagadnieniach statystycznej analizy i jakości wyników badań. Zainteresowania naukowe dotyczą analizy termicznej paliw stałych z zastosowaniem technik sprzężonych TG-MS-GC.



Podczas Targów ExpoLAB'2012

- **Strefa „LAB dla Przemysłu”** – umożliwiają transfer wiedzy i rozwój istniejących sieci współpracy pomiędzy sferą badawczo-rozwojową a przedsiębiorstwami. Udział w niej biorą najważniejsze uczelnie, instytuty, centra innowacji i transferu technologii oraz parki technologiczne.
- **Spektakl Mikroskopii**, w trakcie którego, prócz wykładów poświęconych różnego rodzaju mikroskopom, można będzie sprawdzić działanie sprzętu w praktyce
- **Laboratorium w praktyce**, czyli co nowego podczas Targów

24 października 2012 r.

- **Konferencja HYDROINTEGRACJE 2012** (Górnośląskie Przedsiębiorstwo Wodociągów, Śląski Klaster Wodny i Górnośląska Agencja Przekształceń Przedsiębiorstw)
- **Konferencja Gospodarka Odpadami** – stan obecny i przyszłość nowego systemu (Śląski Związek Gmin i Powiatów)

25 października 2012 r.

- **Trendy i nowości w oprogramowaniu klasy LIMS** wspomagającym pracę laboratoriów, działów badawczo-rozwojowych i kontroli jakości. (CSMS – Consulting & Software)
- **Konferencja MELIOINTEGRACJE** (Śląski Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych)

ExpoLAB to jedyne Targi w Polsce, gdzie w tym samym miejscu i czasie mają Państwo jednocześnie dostęp do odbiorów z branż: laboratoryjnej, wodociągowo-kanalizacyjnej, gospodarki odpadami, recyklingu i technik komunalnych oraz melioracji i urządzeń wodnych, infrastruktury i urządzeń przeciwpowodziowych.

Kontakt

Agnieszka Miklas

tel. 32 78 87 519, fax 32 78 87 522

expolab@exposilesia.pl

Expo Silesia Sp. z o.o.

ul. Braci Mieroszewskich 124, 41-219 Sosnowiec

www.exposilesia.pl