

Oznaczanie wilgoci w biomasie metodą miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera

Determination of moisture in biomass by coulometric Karl Fischer titration

Sylwia Jędrychowska, Anna Kowalczyk

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W artykule przedstawiono prace nad wykorzystaniem metody miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera z odparowaniem do oznaczania zawartości wody w biomasie. Przeprowadzono badania sześciu rodzajów próbek biomasy roślinnej: zmielonej kawy otrzymanej jako odpad po zaparzeniu, słomy pszenicznej, siana, łupin orzecha włoskiego oraz zrębków drewna leszczynowego i świerkowego. Wykonano badania zawartości wody we wszystkich pozyskanych produktach i porównano wyniki z wynikami otrzymanymi dwiema innymi metodami stosowanymi standardowo do badania wilgoci w biomasie, tj. metodą wagosuszarkową i destylacyjną. Stwierdzono, że wszystkie metody wykazały dobrą zgodność w zakresie wyników uzyskanych dla przebadanych próbek. Najmniej przydatna okazała się metoda destylacyjna, której rezultaty najbardziej odbiegały względem pozostałych metod. Wykonanie analizy tą techniką wymaga długiego czasu, jest ona dość pracochłonna i nieautomatyzowana. Najszybszą techniką jest metoda wagosuszarkowa, ale cechuje ją mniejsza precyzja w stosunku do metody kulometrycznej. Wyniki otrzymane tą metodą mogą być zawyżone ze względu na to, że miarą zawartości wody w badanej próbce jest ubytek masy, który może być związany nie tylko z obecnością wody, ale także z innymi lotnymi substancjami uwalnianymi w trakcie badania. Metoda miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera jest natomiast metodą selektywną i podczas analizy oznaczana jest tylko woda odparowywana z próbki, nawet gdyby z próbki uwalniały się jeszcze inne substancje lotne w warunkach badania. Metoda miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera z odparowaniem próbki w piecyku wykazała się największą precyzją. Jest łatwa w wykonaniu i automatyzowana. Stwierdzono, że metoda ta może być z powodzeniem stosowana w badaniu biomasy. Zawartość wody we wszystkich pozyskanych próbkach biomasy wahała się w przedziale od 8% do 10,5% (*m/m*). W celu zbadania możliwości oznaczenia zawartości wody w szerszym zakresie pomiarowym próbki biomasy suszono w suszarce laboratoryjnej w ciągu 4 godzin w temperaturze 105°C oraz dodatkowo przygotowano próbki modelowe o różnej zawartości wody z wykorzystaniem zmielonej kawy jako matrycy. Na przygotowanych próbkach wykonano badania wilgoci metodą miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera z odparowaniem. Przeprowadzone badania potwierdziły, że metoda ta świetnie nadaje się do badania próbek biomasy. Charakteryzuje się bardzo dobrą powtarzalnością w badanym zakresie od 0,7% do 75% (*m/m*).

Słowa kluczowe: biomasa, woda, wilgoć, miareczkowanie kulometryczne Karla Fischera z odparowaniem.

ABSTRACT: The article presents works on the use of coulometric Karl Fischer titration with evaporation for determining water content in biomass. Six types of plant biomass samples were tested: ground coffee obtained as brewed waste, wheat straw, hay, walnut shells and hazel and spruce wood chips. Tests of water content in all obtained products were carried out and their results were compared with two other methods used as standard for biomass moisture testing, i.e. by using a drying balance method and the distillation method. All the methods were found to be in good agreement with the results obtained for the samples tested. The distillation method turned out to be the least useful, as it gave results that differed most from the other methods. The analysis time using this technique is long, it is quite laborious to perform and is not automated. The fastest technique is the method utilizing a drying balance, but it is less precise than the coulometric method. The results obtained with this method may be overestimated as the measure of water content in the tested sample is the loss of mass, which may be related not only to the presence of water, but also to other volatile substances released during the test. On the other hand, the coulometric Karl Fischer titration method is selective and only the water evaporated from the sample is determined during the analysis, even if other volatile substances are released from the sample under the test conditions. The coulometric Karl Fischer titration method with sample evaporation in an oven showed the best precision. It is easy to make and automated. It was found that this method can be successfully used in biomass research. The water content in all obtained biomass samples ranged between 8 and 10.5% (*m/m*). In order to investigate the possibility of determining the water content in a wider measuring range, the biomass samples were dried in a laboratory dryer for 4 hours at 105°C, and additionally, model samples with different water content were

Autor do korespondencji: S. Jędrychowska, e-mail: sylwia.jedrychowska@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 14.01.2022 r. Zatwierdzono do druku: 10.05.2022 r.

prepared using ground coffee as a matrix. The prepared samples were tested with coulometric Karl Fischer titration with evaporation method. The conducted research confirmed that the method of coulometric Karl Fischer titration with evaporation is perfect for testing biomass samples. It is characterized by a very good repeatability in the tested range, from 0.7 to 75% (m/m).

Key words: biomass, water, moisture, coulometric Karl Fischer titration with evaporation.

Wstęp

Biomasa to ogół materii organicznej, a więc substancji pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, która ulega procesowi rozkładu, czyli biodegradacji. Biomasa jest materiałem energetycznym, którego źródłem są produkty, odpady i pozostałości roślinne i odzwierzęce pochodzące z rolnictwa, leśnictwa i branż pokrewnych, w tym rybołówstwa i akwakultury, przemysłu, a także gospodarstw domowych (Piwowar i Dzikuć, 2016). Biomasa, jako materia organiczna, składa się z węgla, wodoru, tlenu i azotu (C, H, O i N). Stanowi wydajne odnawialne źródło energii, które jednocześnie jest całkowicie naturalne i praktycznie niewyczerpywalne. Jest tanim i łatwo dostępnym surowcem do produkcji energii, zarówno ciepła, jak i energii elektrycznej. Może ona służyć jako surowiec do produkcji energii zarówno bezpośrednio, bez przetwarzania, jak i po przetworzeniu na paliwo gazowe lub płynne i inne produkty, w tym oleje smarowe (Opia et al., 2020).

Jak podaje w swoim raporcie Międzynarodowa Agencja Energii Odnawialnej (Gielen et al., 2015), biomasa stanowi trzecie co do wielkości źródło energii odnawialnej na świecie, a według prognoz do 2030 roku biomasa będzie źródłem aż 60% światowej energii. Agencja wskazuje także, że w ciągu ostatnich lat w samej Unii Europejskiej energia z biomasy z produktów drzewnych stanowiła prawie 50% wyprodukowanej energii ekologicznej. W Polsce natomiast biomasa jest drugim, zaraz po energii wiatrowej, odnawialnym źródłem energii (Gielen et al., 2015). Dominującym kierunkiem w produkcji „zielonej” energii w Polsce jest współspalanie biomasy. Obiecującym kierunkiem rozwoju są prace nad opracowaniem technologii wykorzystania biomasy do produkcji wysokoenergetycznych komponentów paliw silnikowych spełniających kryteria zrównoważonego rozwoju, zdefiniowane w dyrektywie 2018/2001 (Jęczmionek, 2006; Lubowicz, 2009). Do takich technologii może należeć piroliza biomasy w połączeniu z procesem hydrougradingu (Rogowska, 2021).

Wilgoć obecna w biomacie generalnie znacznie obniża jej wartość opałową, powoduje problemy ze składowaniem (zachodzące procesy mikrobiologiczne, zagrzewanie (zagrożenie samozapłonem)) oraz wpływa niekorzystnie na jej zachowanie podczas spalania czy pirolizy. Do oznaczenia wilgoci w biomacie najczęściej stosuje się metody suszarkowe i wagosuszarkowe. Metody te w przypadkach, gdy próbka zawiera lotne substancje uwalniane podczas suszenia, mogą

zawyżać wyniki oznaczeń. Dodatkowa metoda oznaczania zawartości wody w biomacie, bardzo precyzyjna i dokładna oraz selektywna dla wody, może być przydatna do tego rodzaju próbek. Taką metodą jest miareczkowanie kulometryczne Karla Fischera z odparowaniem. To połączenie klasycznej metody miareczkowania kulometrycznego z odparowaniem wody obecnej w próbce. Metoda pozwala na badania próbek stałych. Dzięki temu, że próbka nie ma bezpośredniego kontaktu z odczynnikiem Karla Fischera, nie występują niekorzystne czynniki przeszkadzające w metodzie bezpośredniej, takie jak reakcje uboczne czy efekty matrycy. Badana próbka jest ogrzewana w specjalnej komorze grzejnej (tzw. piecyku) do zadanej w aparacie temperatury, w wyniku czego następuje odparowanie wody zawartej w próbce i przetransportowanie jej za pomocą osuszonego gazu nośnego do celi miareczkowej, gdzie zostaje ona odmiareczkowana za pomocą wygenerowanego na anodzie jodu bez bezpośredniego kontaktu próbki z odczynnikiem Karla Fischera.

Wykonanie badań

Badania wykonano przy użyciu kulometru firmy Metrohm model 917 z celą miareczkową bez diafragmy, sprzężonego z automatycznym podajnikiem próbek wyposażonym w piecyk 885 Compact Oven Sample Changer. Do badań wykorzystano odczynnik firmy Honeywell/Fluka – Hydranal Coulomat AG Oven, przeznaczony do metody miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera z celą miareczkową z diafragmą i bez diafragmy oraz do pracy z próbkami ogrzewanymi w piecyku.

Badano następujące próbki biomasy:

- mielone ziarna kawy (arabica 100%) w postaci odpadu po zaparzeniu, a następnie wysuszeniu w temperaturze pokojowej;
- słomę pszeniczną;
- siano;
- łupiny orzecha włoskiego;
- zrębki leszczyny;
- zrębki świerka.

Wszystkie produkty były przechowywane w normalnych warunkach laboratoryjnych w temperaturze pokojowej przez okres co najmniej trzech miesięcy. Drewno było sezonowane przez około pół roku przed rozpoczęciem badań, rozdrobnione za pomocą rozdrabniacza do gałęzi, wysuszone na

słońcu, a następnie przechowywane w warunkach pokojowych. Wszystkie próbki biomasy przed badaniem zostały zmielone przy użyciu młynka miksującego MM 400 firmy Retsch.

Na wszystkich próbkach biomasy wykonano badania wilgoci trzema różnymi metodami:

- miareczkowania Karla Fischera;
- wagosuszarkową;
- destylacyjną.

Porównano i oceniono wyniki badań uzyskane powyższymi metodami.

W celu sprawdzenia możliwości stosowania metody miareczkowania kulometrycznego w szerszym zakresie przygotowano próbki biomasy o obniżonej zawartości wilgoci poprzez dodatkowe suszenie przez 4 godziny w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105°C oraz przygotowano próbki o większej zawartości wody poprzez dodanie wody do wysuszonej biomasy.

Wyniki badań i wnioski

Metoda miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera z odparowaniem

Ze względu na rodzaj badanego materiału oraz na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego (Agger et al., 2014; Carneiro et al., 2018) zdecydowano się podgrzewać próbkę w temperaturze 110°C przy przepływie gazu nośnego (osuszonego powietrza) 50 ml/min. Hermetyczne zamknięcie fiolki, w której umieszcza się badaną próbkę, zapobiega zakłóceniom związanym z pobieraniem wilgoci z otoczenia,

którą dodatkowo uwzględnia się poprzez wykonanie badań dwóch ślepych prób przed każdą serią oznaczeń. Po każdym oznaczeniu zawartości wody w próbce – aparat automatycznie kondycjonuje się, czyli odmiareczkowuje ewentualną wilgoć całego układu, i dopiero po uzyskaniu odpowiednio niskiej wartości dryftu przystępuje do kolejnej analizy. Do celów statystycznych wykonano po siedem pełnych oznaczeń dla każdej próbki biomasy. Wyniki przeprowadzonych badań zamieszczono w tabeli 1.

Wszystkie wyniki charakteryzują się bardzo dobrą powtarzalnością. Współczynnik zmienności nie przekroczył 2% dla żadnej z badanych próbek biomasy, co świadczy o bardzo małej zmienności wyników. Najwyższą wartość (1,49%) otrzymano dla próbki fusów kawy, a najniższą (0,19%) dla zrębków świerka.

Aby sprawdzić wpływ temperatury ogrzewania próbki w piecyku na otrzymywane wyniki metodą kulometryczną, dodatkowo wykonano analizę jednego rodzaju biomasy, w postaci fusów kawy, w innych warunkach badania, a mianowicie w temperaturze komory grzewczej 150°C i przy przepływie powietrza 50 ml/min. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Uzyskane wyniki są zgodne z rezultatami otrzymanymi w niższej temperaturze komory grzewczej. Średnie z serii oznaczeń wynoszą: 8,1968% (*m/m*) dla temperatury ogrzewania próbki 110°C i 8,1443% (*m/m*) dla 150°C. Wyniki wykazują także bardzo dobrą powtarzalność – współczynnik zmienności nie przekroczył 1%. Otrzymane rezultaty świadczą o braku wpływu temperatury ogrzewania próbki na oznaczaną zawartość wody metodą kulometryczną Karla Fischera w badanej próbce biomasy.

Tabela 1. Badanie wilgoci w próbkach wyjściowych biomasy metodą miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera z odparowaniem przy temperaturze komory grzewczej 110°C

Table 1. Moisture testing in biomass starting samples by coulometric Karl Fischer titration with evaporation at a heating chamber temperature of 110°C

Wyniki	Rodzaj biomasy					
	Kawa mielona (arabica 100%) – pozostałość po zaparzeniu (fusy)	Zrębki leszczynowe	Zrębki świerkowe	Łupiny orzecha włoskiego	Siano	Słoma
	[% (<i>m/m</i>)]					
Oznaczenie 1	8,0783	10,3657	10,4016	7,8857	10,1917	9,3405
Oznaczenie 2	8,1085	10,4298	10,3720	7,9218	10,0732	9,3204
Oznaczenie 3	8,1295	10,4616	10,4086	7,8613	10,1930	9,3807
Oznaczenie 4	8,1578	10,4284	10,3721	8,0002	10,1524	9,4193
Oznaczenie 5	8,1681	10,3861	10,4234	8,0138	10,1705	9,4637
Oznaczenie 6	8,3371	10,3550	10,4047	8,0596	10,2195	9,4911
Oznaczenie 7	8,3984	10,4175	10,4066	8,1365	10,2089	9,3622
Średnia	8,1968	10,4063	10,3984	7,9827	10,1727	9,3968
Odchylenie standardowe	0,1218	0,0385	0,0193	0,0989	0,0493	0,0637
Powtarzalność <i>r</i>	0,3411	0,1079	0,0540	0,2769	0,1381	0,1783
Współczynnik zmienności [%]	1,4862	0,3704	0,1856	1,2390	0,4848	0,6778

Tabela 2. Badanie wilgoci w próbkach wyjściowych biomasy metodą miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera z odparowaniem przy temperaturze komory grzewczej 150°C

Table 2. Moisture testing in biomass starting samples by coulometric Karl Fischer titration with evaporation at a heating chamber temperature of 150°C

Wyniki	Rodzaj biomasy	
	Kawa mielona (arabica 100%) – pozostałość po zaparzeniu (fusy)	
	[% (m/m)]	
Oznaczenie 1	8,2861	
Oznaczenie 2	8,0802	
Oznaczenie 3	8,1362	
Oznaczenie 4	8,1364	
Oznaczenie 5	8,1631	
Oznaczenie 6	8,1569	
Oznaczenie 7	8,0510	
Średnia	8,1443	
Odchylenie standardowe	0,0748	
Powtarzalność <i>r</i>	0,2094	
Współczynnik zmienności [%]	0,9183	

W celu porównania uzyskanych wyników metodą miareczkowania kulometrycznego wszystkie pozyskane próbki biomasy poddano badaniom wilgoci dwiema innymi metodami dostępnymi w INiG – PIB, tj. z zastosowaniem wagosuszarki oraz metodą destylacyjną.

Metoda wagosuszarkowa

Badania metodą wagosuszarkową prowadzono w dwóch temperaturach suszenia, tj. 110°C i 120°C, aby jednocześnie sprawdzić wpływ temperatury suszenia na otrzymane wyniki.

Tabela 3. Wyniki oznaczenia zawartości wody w próbkach wyjściowych biomasy metodą wagosuszarkową w temperaturach suszenia 110°C i 120°C

Table 3. Results of the determination of the water content in the initial biomass samples by a drying balance method at the drying temperatures of 110°C and 120°C

Rodzaj biomasy	Wyniki						
	Temperatura suszenia	Oznaczenie 1	Oznaczenie 2	Oznaczenie 3	Średnia	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności
	[°C]	[% (m/m)]					[%]
Kawa mielona (arabica 100%) – pozostałość po zaparzeniu (fusy)	110	8,3173	8,2659	8,3315	8,3049	0,0345	0,4156
	120	8,8193	8,8788	8,8238	8,8406	0,0331	0,3747
Zrębki leszczynowe	110	9,9380	10,0780	10,1938	10,0699	0,1281	1,2720
	120	9,9930	10,1030	9,8900	9,9953	0,1065	1,0657
Zrębki świerkowe	110	10,2466	10,2640	10,2169	10,2425	0,0238	0,2325
	120	10,3671	9,8367	10,4068	10,2035	0,3183	3,1196
Łupiny orzecha włoskiego	110	7,7813	7,6752	7,7748	7,7438	0,0595	0,7680
	120	7,3019	7,7815	7,8661	7,6498	0,3043	3,9775

Każdorazowo od 1 g do 5 g rozdrobnionej próbki rozsypano równomiernie na aluminiowej szalce wagosuszarki, a następnie inicjowano proces suszenia poprzez zamknięcie pokrywy aparatu. Po ustabilizowaniu się wskazań wagi zapisywano otrzymane wyniki analiz (tabela 3). Każda próbka analizowana była trzykrotnie. Wszystkie wyniki charakteryzują się dobrą powtarzalnością. Współczynnik zmienności tylko w jednym przypadku wyniósł 5,38% – dla próbki siana w temperaturze suszenia 110°C. Pomimo nieco wyższej wartości współczynnika zmienności nadal nie przekracza on umownej wartości 10%, która warunkuje pozytywną ocenę niskiej zmienności wyników, co pozwala stwierdzić, że uzyskane rezultaty spełniają te kryteria.

Zaobserwowano nieznaczne różnice pomiędzy wynikami otrzymanymi przy suszeniu w temperaturach 110°C i 120°C. Aby potwierdzić wstępne wnioski, postanowiono rozszerzyć zakres badań do 150°C, zmieniając warunki suszenia co 10°C, dla jednego rodzaju próbek (fusów kawy). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 4 oraz na rysunku 1. W tym przypadku wykonano po 5 oznaczeń dla każdej próbki.

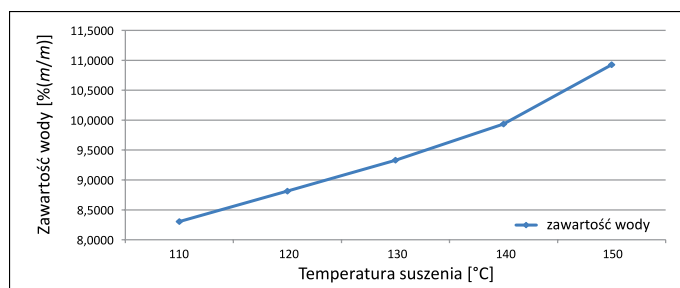
Wyniki otrzymane metodą wagosuszarkową wskazują na wzrost zawartości wody w badanych próbkach wraz ze wzrostem temperatury suszenia – w przeciwieństwie do metody kulometrycznej Karla Fischera, w przypadku której takiej zależności nie stwierdzono. Obserwuje się także wzrost współczynnika zmienności, nieprzekraczający jednak wartości 10%, świadczący o wynikach statystycznie jednorodnych. Prawdopodobnie wyniki oznaczenia wilgoci w wyższych temperaturach suszenia w rzeczywistości są zafałszowane i wynikają z utraty masy próbki związanej z uwalnianiem się lotnych związków zawartych w badanej próbce, a nie samej wody, z czym również może być związany wzrost wartości

cd. Tabela 3/cont. Table 3

Rodzaj biomasy	Wyniki						
	Temperatura suszenia	Oznaczenie 1	Oznaczenie 2	Oznaczenie 3	Średnia	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności
	[°C]	[% (m/m)]					[%]
Siano	110	9,0236	10,0401	9,6799	9,5812	0,5154	5,3792
	120	10,2417	10,2537	10,5026	10,3327	0,1473	1,4255
Słoma	110	9,1654	9,1904	9,2082	9,1880	0,0215	0,2340
	120	9,3515	9,7325	9,5730	9,5523	0,1913	2,0031

Tabela 4. Badanie wilgoci w próbkach wyjściowych jednego rodzaju biomasy metodą wagosuszkową w różnych temperaturach suszenia
Table 4. Moisture analysis in the initial samples of one type of biomass by a drying balance method at various drying temperatures

Rodzaj biomasy	Wyniki								
	Temperatura suszenia	Oznaczenie 1	Oznaczenie 2	Oznaczenie 3	Oznaczenie 4	Oznaczenie 5	Średnia	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności
	[°C]	[% (m/m)]							[%]
Kawa mielona (arabica 100%) – pozostałość po zaparzeniu (fusy)	110	8,3173	8,2659	8,3315	8,3278	8,3571	8,3049	0,0345	0,4156
	120	8,8193	8,8788	8,8238	8,8916	8,6527	8,8132	0,0953	1,0818
	130	9,1681	9,0819	9,3329	9,1499	9,9210	9,3308	0,3426	3,6717
	140	10,5957	10,7292	8,5808	9,8791	9,8890	9,9348	0,8524	8,5800
	150	11,1362	11,0403	11,2881	11,1009	11,0643	10,9260	0,4903	4,4873



Rysunek 1. Zawartość wody w próbce fusów kawy oznaczona metodą wagosuszkową w zależności od temperatury suszenia

Figure 1. Water content in a sample of coffee grounds, determined by using a drying balance method, depending on the drying temperature

współczynnika zmienności. Przedstawione wyniki potwierdzają doświadczenia opisane w literaturze (Agger et al., 2014; Carneiro et al., 2018).

Metoda destylacyjna

Ze względu na spodziewaną zawartość wody w badanej próbce dobrano próbki analityczne wielkości 25 g. Jako rozpuszczalnik zastosowano toluen. Zgodnie z metodyką destylacyjną wykonywano po dwa oznaczenia dla każdej próbki. Wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Metoda destylacyjna jest najmniej dokładna i precyzyjna z zastosowanych w pracy metod. Niemniej jednak z dość dobrym prawdopodobieństwem odzwierciedla badaną cechę i może być z powodzeniem stosowana do oznaczania zawartości wody w biomacie. Współczynnik zmienności w żadnym przypadku nie przekroczył 10%.

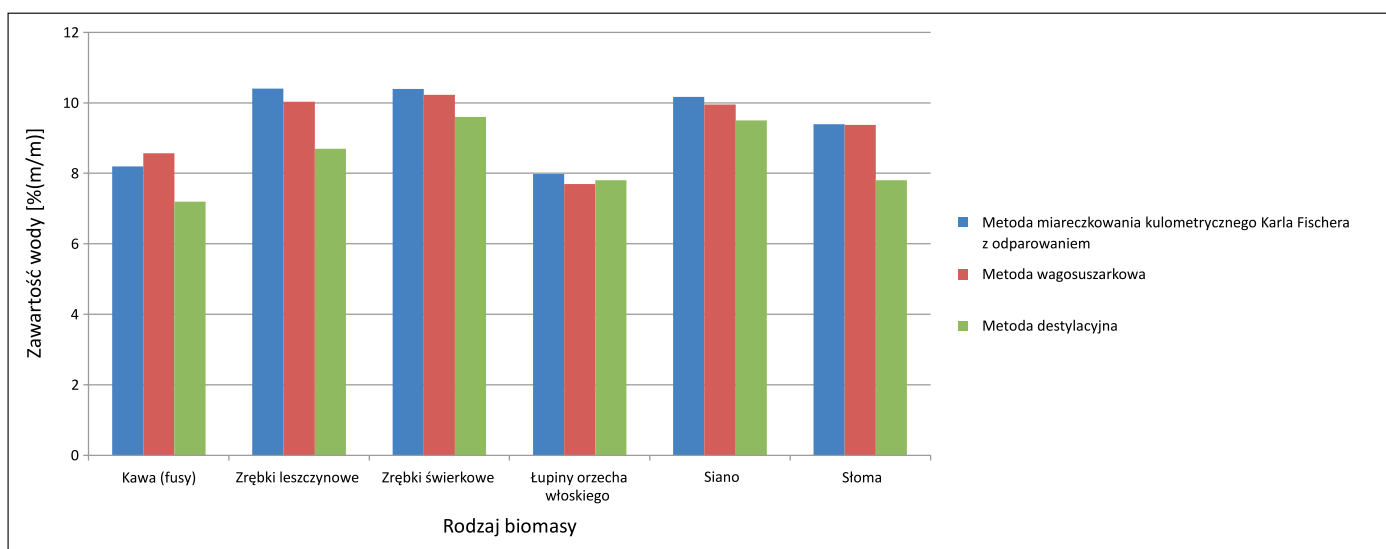
Porównanie wyników badań trzema różnymi metodami

Porównanie rezultatów badań uzyskanych trzema różnymi metodami przedstawiono na rysunku 2. Ze względu na zbliżone wyniki otrzymane metodą wagosuszkową w temperaturach 110°C i 120°C do obliczeń wykorzystano rezultaty z obu serii pomiarowych.

Metody wagosuszkowa (w warunkach suszenia 110°C i 120°C) i miareczkowania kulometrycznego dają zbliżone wyniki. W większości przypadków (poza fusami kawy) pierwsza z nich dostarcza nieco niższych wartości. Wyniki uzyskane metodą destylacyjną są w większości przypadków niższe niż otrzymane dwiema pozostałymi metodami (tu wyjątkiem są próbki łupin orzecha włoskiego).

Tabela 5. Badanie wilgoci w próbkach biomasy metodą destylacyjną
Table 5. Testing of moisture in biomass samples by distillation method

Wyniki	Rodzaj biomasy					
	Kawa mielona (arabica 100%) – pozostałość po zaparzeniu (fusy)	Zrębki leszczynowe	Zrębki świerkowe	Łupiny orzecha włoskiego	Siano	Słoma
	[% (m/m)]					
Oznaczenie 1	7,2000	8,8000	9,6000	8,0000	9,6000	7,6000
Oznaczenie 2	7,1000	8,6000	9,6000	7,6000	9,3000	7,9000
Średnia	7,1500	8,7000	9,6000	7,8000	9,5000	7,7500
Rozstęp	0,1	0,2	0,0	0,4	0,3	0,3
Współczynnik zmienności	1,3986	2,2989	0,0000	5,1282	3,1746	3,8710
R wg normy PN-C-04523:1983	0,7	0,9	1,0	0,8	0,9	0,8



Rysunek 2. Porównanie wyników oznaczania wody w biomacie uzyskanych trzema różnymi metodami badawczymi
Figure 2. Comparison of the results of water determination in biomass obtained with three different research methods

Badanie zawartości wilgoci w zakresie od 1% (m/m) do 75% (m/m)

Zawartość wody we wszystkich pozyskanych próbkach biomasy wahała się w przedziale od 8% do 10,5% (m/m). W celu sprawdzenia możliwości oznaczania wilgoci w szerszym zakresie pomiarowym sporządzono próbki modelowe o zróżnicowanej zawartości wody. Aby uzyskać próbki o niższej wilgoci niż w wyjściowych próbkach biomasy, suszono je w temperaturze 105°C przez 4 godziny. Otrzymano próbki o zawartościach wody około 1% (m/m). Wyniki zamieszczono w tabeli 6.

Podobnie jak dla próbek wyjściowych biomasy (przed dodatkowym suszeniem) uzyskano bardzo powtarzalne wyniki o niskim współczynniku zmienności, biorąc pod uwagę fakt, że dla niskich wartości analitu zawsze współczynnik zmienności jest wyższy. Współczynnik zmienności nie przekroczył 10% dla żadnej z badanych próbek biomasy.

W celu otrzymania próbek o wyższej zawartości wody do jednego rodzaju wysuszonej biomasy dodawano odpowiednie ilości wody.

Z uwagi na dużą ilość posiadanego materiału badawczego wybrano kawę mieloną (arabica 100%) – pozostałość po zaparzeniu (fusy) jako matrycę próbek modelowych. Na sporządzonych próbkach modelowych wykonano badania wilgoci metodą miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera z odparowaniem. Wyniki przedstawiono w tabeli 7.

Przedstawione wyniki wykazują bardzo dobrą powtarzalność oraz dokładność. Współczynnik zmienności w żadnym przypadku nie przekroczył 2%, a odzysk mieści się w zakresie od 95% do 105%. Jest to zatem dowód, że metoda miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera świetnie się sprawdza jako metoda oznaczania zawartości wody/wilgoci w próbkach biomasy i stanowi dobrą alternatywą, a przede wszystkim bardzo dokładną technikę badawczą w przypadku tego typu próbek.

Tabela 6. Badanie wilgoci w próbkach wysuszonej biomasy metodą miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera z odparowaniem
Table 6. Moisture testing of dried biomass samples by coulometric Karl Fischer titration with evaporation

Wyniki	Rodzaj biomasy					
	Kawa mielona (arabica 100%) – pozosta- łość po zaparzeniu (fusy)	Zrębki leszczynowe	Zrębki świerkowe	Łupiny orzecha włoskiego	Siano	Słoma
	[% (m/m)]					
Oznaczenie 1	1,2152	0,8966	1,0747	0,8545	0,7568	1,2638
Oznaczenie 2	1,2516	0,9049	1,1222	0,8251	0,6917	1,2169
Oznaczenie 3	1,2643	0,9008	1,0550	0,7632	0,6975	1,3159
Oznaczenie 4	1,2600	0,8871	1,1357	0,7692	0,7586	1,2757
Oznaczenie 5	1,2637	0,9337	1,1418	0,8787	0,7024	1,3270
Oznaczenie 6	1,2850	0,8752	1,0534	0,8732	0,7229	1,3074
Oznaczenie 7	1,2801	0,9142	1,0665	0,8551	0,7170	1,2868
Średnia	1,2600	0,9018	1,0928	0,8313	0,7210	1,2848
Odchylenie standardowe	0,0229	0,0189	0,0390	0,0477	0,0273	0,0374
Powtarzalność <i>r</i>	0,0640	0,0528	0,1091	0,1335	0,0764	0,1047
Współczynnik zmienności [%]	1,8153	2,0907	3,5651	5,7355	3,7865	2,9118

Tabela 7. Badanie wilgoci w próbkach biomasy w zakresie od 1% do 75% (m/m) metodą miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera z odparowaniem

Table 7. Moisture testing of biomass samples in the range of 1% to 75% (m/m) by coulometric Karl Fischer titration with evaporation

Wyniki	Zmielona kawa (100% arabica) – pozostałość po zaparzeniu (fusy), wysuszona i z dodatkiem znanej zawartości wody					
	Próbka nr					
	1	2	3	4	5	6
Zawartość wody zadana [% (m/m)]	1,25	5,74	8,20	21,15	44,02	75,05
Oznaczenie 1	1,2152	5,7083	8,0783	21,4789	45,2572	75,9106
Oznaczenie 2	1,2516	5,7138	8,1085	21,2352	45,0679	75,8711
Oznaczenie 3	1,2643	5,6976	8,1295	21,1143	45,3758	77,9848
Oznaczenie 4	1,2600	5,6873	8,1578	21,2864	44,4667	78,9910
Oznaczenie 5	1,2637	5,7479	8,1681	21,2475	44,0419	79,1417
Oznaczenie 6	1,2850	5,7392	8,3371	21,2356	44,9625	77,4176
Oznaczenie 7	1,2801	5,6848	8,3984	21,0895	44,3526	77,9840
Średnia [% (m/m)]	1,2600	5,7113	8,1968	21,2411	44,7892	77,6144
Odchylenie standardowe [% (m/m)]	0,0229	0,0245	0,1218	0,1277	0,5040	1,3218
Powtarzalność <i>r</i> [% (m/m)]	0,0640	0,0686	0,3411	0,3574	1,4111	3,7009
Współczynnik zmienności [%]	1,8153	0,4288	1,4862	0,6010	1,1252	1,7030
Odzysk [%]	100,8	99,5	99,96	100,4	101,7	103,4

Podsumowanie

Metoda miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera z odparowaniem pozwala na oznaczanie zawartości wody w próbkach biomasy w zakresie od 0,7% do 75% (m/m).

Stwierdzono, że zarówno metoda destylacyjna oznaczania wody w biomacie, jak i metoda wagosuszarkowa mogą być wykorzystywane do badań biomasy, ale bardziej precyzyjna i dokładna w stosunku do pozostałych dwóch metod jest metoda miareczkowania kulometrycznego Karla

Fischera z odparowaniem. Metoda wagosuszarkowa stanowi bardzo przydatną technikę oznaczania wody w biomacie, ale może dawać zawyżone wyniki ze względu na uwalnianie substancji lotnych wraz z odparowywaniem wody – w przeciwieństwie do metody kulometrycznej, która jest selektywna dla wody.

Artykuł powstał na podstawie pracy badawczej pt. *Oznaczanie wilgoci w biomacie metodą miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0048/TA/2021, nr archiwalny: DK-4100-0036/2021.

Literatura

- Agger J.W., Nilsen P.J., Fijsink V.G.H., Horn S.J., 2014. On the Determination of Water Content in Biomass Processing. *Bioenergy Research*, 7(1): 442–449. DOI: 10.1007/s12155-013-9388-2.
- Carneiro J. da S., Nogueira R.M., Martins M.A., Valladão D.M. de S., Pires E.M., 2018. The Oven-Drying Method for Determination of Water Content in Brazil Nut. *Bioscience Journal*, 34(3): 595–602. DOI: 10.14393/BJ-v34n3a2018-37726.
- Gielen D., Saygin D., Wagner N., Budzianowski W., 2015. REmap 2030 Perspektywy rozwoju energii odnawialnej w Polsce. *IRENA, Abu Dhabi*. <<https://www.irena.org/remap>> (dostęp: październik 2021).
- Jęczmionek Ł., 2006. Biomasa jako surowiec do produkcji paliw węglowodorowych – Zgazowanie biomasy do syngazu i jego wykorzystanie. *Nafta-Gaz*, 62(2): 72–82.
- Lubowicz J., 2009. Węglowodory z odpadowych tworzyw sztucznych i biomasy. *Nafta-Gaz*, 65(9): 712–717.
- Opia A.C., Hamid M.K.B.A., Johnson C.A.N., 2020. Biomass as a potential source of sustainable fuel, chemical and tribological materials – Overview. *Materials Today: Proceedings*, 39(2): 922–928. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.04.045
- Piwowar A., Dzikuć M., 2016. Outline of the economic and technical problems associated with the co-combustion of biomass in Poland.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, 54(C): 415–420. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.044

- Rogowska D., 2021. Wytyczne do modelowania emisji GHG w cyklu życia komponentów paliw z pirolizy biomasy. *Nafta-Gaz*, 77(8): 561–567. DOI: 10.18668/NG.2021.08.07.



Mgr Sylwia JĘDRYCHOWSKA
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: sylwia.jedrychowska@inig.pl



Mgr inż. Anna KOWALCZYK
Starszy specjalista inżynierjno-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: anna.kowalczyk@inig.pl

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU ANALIZ NAFTOWYCH

- ekspertyzy w zakresie wykrywania i diagnozowania przestępstw związanych z fałszowaniem paliw i innych produktów naftowych;
- ekspertyzy i opinie związane z doradztwem w zakresie nomenklatury scalonej CN w obszarze produktów naftowych
- orzecznictwo o jakości paliw i plynów eksploatacyjnych, środków smarowych samochodowych i przemysłowych oraz innych produktów naftowych;
- ropa naftowa i jej przerób:
 - » kompleksowe analizy rop naftowych i kondensatów gazu naturalnego dla potrzeb doskonalenia procesów przerobu ropy,
 - » analiza składu strumieni zasilających reaktory pod kątem zawartości zanieczyszczeń mających szkodliwy wpływ na katalizator,
 - » diagnozowanie przyczyn nieprawidłowej pracy węzłów odsalania,
 - » diagnozowanie przyczyn nieprawidłowej pracy węzłów aminowych,
 - » inne badania, dotyczące poprawy jakości strumieni,
 - » badania stabilności i kompatybilności rop naftowych;
- daktyloskopia chemiczna;
- chemia analityczna branży naftowej i petrochemicznej;
- monitorowanie jakości paliw na stacjach paliwowych:
 - » akredytowany komplet metod badań paliw, w tym LPG,
 - » akredytowany pobór próbek i specjalistyczny transport,
 - » powyższe usługi również dla stacji samoobsługowych;
- kawerny solne – testy symulacyjne przechowywania rop i paliw bazowych.



Kierownik: dr inż. Beata Altkorn Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków
Telefon: 12 617 75 00 Faks: 12 617 75 22 E-mail: beata.altkorn@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU
– Państwowy Instytut Badawczy