

УДК 544.3

Ю. В. МАКСИМУК, З. А. АНТОНОВА,
В. С. КРУК, В. Н. КУРСЕВИЧ, А. С. КОРСАКОВА**ВЫСШАЯ ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ
КОМПОНЕНТОВ БИОМАССЫ***НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного
университета, Минск, Беларусь*

Экспериментально определены элементный состав, зольность и высшая теплота сгорания (ВТС) для исходных, безэкстрактивных и делигнифицированных модельных образцов биомассы: сосны обыкновенной, ольхи черной, соломы рапса ярового. Установлено, что значения ВТС целлюлозы и ВТС гемицеллюлозы (в МДж/кг) не зависят от вида биомассы и равны $(17,36 \pm 0,06)$ и $(17,54 \pm 0,12)$ соответственно. Показано, что значения ВТС лигнина и экстрактивных веществ различаются и имеют значения в древесине хвойных пород $26,8 \pm 0,2$ и 35 ± 3 , в древесине лиственных пород $25,3 \pm 0,3$ и 26 ± 4 , в соломе $25,0 \pm 0,2$ и 23 ± 2 соответственно. Полученные данные необходимы для прогнозирования значений ВТС биомассы по компонентному составу.

The elemental composition, ash content and high heating value of the initial, non-extractive and delignified samples of pine, alder and rape straw were experimentally determined. It was revealed that high heating values (in MJ/kg) of cellulose and hemicellulose do not depend on the type of biomass and are equal to (17.36 ± 0.06) for cellulose and (17.54 ± 0.12) for hemicellulose. It was shown that high heating values of lignin and extractive substances are different and have the values 26.8 ± 0.2 and 35 ± 3 in softwood, 25.3 ± 0.3 and 26 ± 4 in hardwood, 25.0 ± 0.2 and 23 ± 2 in the straw. The data obtained are necessary to predict high heating values of a biomass by component composition.

Ключевые слова: высшая теплота сгорания; биомасса; целлюлоза; лигнин; экстрактивные вещества.

Keywords: higher heating value; biomass; cellulose; lignin; extractive substances.

Древесная и растительная биомасса в виде отходов деревопереработки и сельскохозяйственного производства широко используется в качестве топлива, энергоэффективность использования которого определяется теплотой сгорания. В стандартной методике определения теплоты сгорания твердого биотоплива (ГОСТ 33106-2014) нормируется два термина: высшая теплота сгорания при постоянном объеме (ВТС) и низшая теплота сгорания при постоянном давлении (НТС). В данной работе рассматривается только ВТС, которая на практике используется для вычисления НТС.

ВТС биомассы может быть представлена как сумма ВТС всех компонентов с учетом их процентного содержания. Основными компонентами сухой и обеззоленной биомассы являются целлюлоза (Цел), гемицеллюлоза (Гем), лигнин (Лиг) и экстрактивные вещества (Экс), при этом Цел, Гем и Лиг формируют лигноуглеводную матрицу, углеводная часть которой (Цел + Гем) называется холоцеллюлозой (Хол). С точки зрения физикохимии лигноуглеводная матрица является квазиравновесной ограниченно упорядоченной системой термодинамически устойчивых структур (макромолекул Гем, фибрилл Цел и нанокластеров Лиг) [1]. Специальные исследования ВТС отдельных компонентов биомассы ограничиваются несколькими работами [2–5], в то время как исследований ВТС твердого биотоплива по компонентному составу значительно больше [6–12], но приводимые в них данные не согласованы.

Цель данной работы – установление достоверных значений ВТС Цел, Гем, Лиг и Экс путем критического анализа имеющихся литературных данных и проведения новых экспериментальных исследований для модельных образцов биомассы: хвойных пород древесины (сосны), лиственных пород (ольхи) и растений (соломы). Необходимость уточнения значений обусловлена узким интервалом варьирования ВТС биомассы в сухом и обеззоленном состоянии: $20,5 \pm 0,7$ для хвойных, $20,0 \pm 0,5$ для лиственных пород древесины и $19,5 \pm 0,7$ МДж/кг для соломы и сельскохозяйственных отходов [13].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходными образцами являлись опилки сосны, пыль ольхи и солома рапса. Опилки получены на СП «Минский мебельный центр» ООО в процессе распиловки высушенных пиломатериалов, изготовленных из окоренных стволов сосны обыкновенной (Крупский район, Минская обл.). Пыль получена при шлифовке наружных слоев фанеры на ОАО «Гомельдрев», изготавливаемой из шпона, выделенного лущением окоренных стволов ольхи черной (Чечерский район, Гомельская обл.). Солома рапса ярового сорта «Гранит» получена от РНПЦ по земледелию НАН Беларуси (г. Жодино, Минская обл.) в виде стеблей. В качестве образца целлюлозы была выбрана микрокристаллическая целлюлоза для тонкослойной хроматографии марки Chemapol (Lachema, Brno) состава (масс. %): С = $43,68 \pm 0,13$, Н = $6,19 \pm 0,07$, N = 0,04. В качестве лигнина использовали биологически активную добавку к пище «Полифам» (ОДО «Радмедтех», Минск), представляющую собой гидролизный лигнин из хвойных пород древесины состава (масс. %): С = $64,24 \pm 0,28$, Н = $5,26 \pm 0,13$, N = 0,08, S = 0,10.

Для измерений готовили аналитические пробы с размерами частиц не более 0,5 мм. Все измерения (элементного состава, содержания экстрактивных веществ, лигнина, золы и ВТС) проводили для аналитических проб параллельно с измерениями влажности. Влажность аналитических проб определяли путем высушивания навески массой 1–2 г при 105 °С в открытых алюми-

ниевых бюксах объемом 100 см^3 до постоянного веса в соответствии с ГОСТом 32975.3-2014. Перед извлечением из сушильного шкафа горячие бюксы плотно закрывали крышками, помещали в эксикатор с хлоридом кальция и через 15 мин взвешивали. Перед взвешиванием бюксы открывали на несколько секунд.

Исходные образцы экстрагировали в аппарате Сокслетта смесью толуола с 96 % этанолом (1 : 1 по объему) в течение 5 ч, затем 96 % этанолом в течение 4 ч, после чего следовала трехкратная промывка горячей (с температурой близкой к кипению) дистиллированной водой. Содержание Экс в массовых процентах (Э) рассчитывали по убыли массы исходного образца. Для образцов сосны, ольхи и соломы проводили по четыре определения.

Образцы холоцеллюлозы (Хол) получали делигнификацией образцов, не содержащих Экс, бромом по методике Гюго Мюллера [14]. В колбу к 2–2,5 г навески добавляли 100 см^3 дистиллированной воды и 10 см^3 1,5 % раствора брома. Полученную смесь оранжевого цвета выдерживали при температуре не выше $40 \text{ }^\circ\text{C}$ для ольхи, соломы и не выше $50 \text{ }^\circ\text{C}$ для сосны. При снижении интенсивности окраски (расходование брома) в смесь добавляли новую порцию (10 см^3) раствора брома. Процедуру повторяли до тех пор, пока интенсивность окрашивания не изменялась в течение 12 ч. Отфильтрованный продукт промывали водой, добавляли 0,4 % раствор аммиака и нагревали до $85\text{--}90 \text{ }^\circ\text{C}$. Бромированный лигнин растворялся, придавая раствору и осадку коричневый цвет. Осадок отфильтровывали, промывали горячей водой, а затем кипятили в новых порциях воды 3 раза. Весь цикл (добавление брома, термостатирование, промывание аммиаком и водой) повторяли 3–4 раза. Полученную Хол фильтровали на фильтре Шотта и сушили при $110 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянного веса.

Зольность в массовых процентах (А) определяли путем прокаливания при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 120 мин в соответствии с ГОСТом 32988-2014 предварительно обугленной навески массой $\sim 1 \text{ г}$ в фарфоровых тиглях. Горячие тигли после извлечения из печи выдерживали на воздухе в течение 5 мин, затем помещали в эксикатор и взвешивали через 15 мин.

Для определения влажности использовали сушильный шкаф SNOL 24/200, зольности – муфельную печь МИМП-3П. Точность поддержания температур в рабочих камерах испытательного оборудования составляла $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. При измерениях выполняли по три параллельных определения.

Содержание Лиг в массовых процентах (Л) определяли в образцах, не содержащих Экс, серноокислым методом в модификации Комарова [15]. Для каждого образца проводили по два определения.

ВТС определяли по ГОСТу 33106-2014 с помощью бомбового изопериболического калориметра с изотермической водяной оболочкой В-08 МА [16], модернизированного ЗАО «БМЦ» путем установки электронных датчиков измерения температуры, новой принципиальной электрической схемы управления, жидкокристаллического дисплея. Калибровку калориметра осуществляли по стандартному образцу бензойной кислоты марки К-3 (ГСО 5504-90). Образцы массой $1,0\text{--}1,2 \text{ г}$ взвешивали с погрешностью $0,1 \text{ мг}$ и сжигали в виде спрес-

сованных на воздухе таблеток в жаропрочных тиглях из нержавеющей стали. В качестве запала применяли медную проволоку диаметром 0,5 мм. Для каждого образца проводили по два определения, за погрешность результата измерений принимали расхождение между полученными данными (повторяемость).

Содержание в массовых процентах углерода (С), водорода (Н) и азота (N) находили инструментальным методом в соответствии с ГОСТом 32985-2014 с использованием элементного анализатора Flash 2000 (Thermo Fisher Sci.). Стандартом для калибровки анализатора служил сертифицированный образец сульфаниловой кислоты. Для каждого образца проводили не менее трех измерений.

Содержание серы в массовых процентах (S) определяли гравиметрическим методом, осаждая сульфат-ионы из промывных вод калориметрической бомбы 8,5 % раствором хлорида бария согласно ГОСТу 8606-2015. Содержание хлора в массовых процентах (Cl) определяли меркуриметрическим титрованием промывных вод калориметрической бомбы в соответствии с ГОСТом 9326-2002. Для Хол древесных образцов значения S и Cl составляли менее 0,02 и 0,01 % соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные значения С, Н, N, А, Л, Э и ВТС, полученные для аналитических проб, были пересчитаны на сухое (*d*) и сухое обеззоленное (*d, af*) состояния в соответствии с ГОСТом 34092-2017. Полученные результаты с указанием погрешности измерений представлены в табл. 1–5.

Высшая теплота сгорания целлюлозы, гемицеллюлозы и холоцеллюлозы. Хол представляет собой углеводную часть (60–80 %) лигноуглеводной матрицы, которая включает 40–50 % Цел (линейного полимера из одного мономера – D-глюкозы) и 20–30 % Гем (разветвленного полимера из различных мономеров). Рассмотрим ВТС Цел и ВТС Гем, сумма которых с учетом процентного содержания этих компонентов в Хол будет равна ВТС Хол.

Таблица 1

Элементный состав, зольность и высшая теплота сгорания исследованных образцов

Характеристика	Образец		
	Сосна	Ольха	Солома рапса
Исходные образцы			
С (<i>d</i>)	52,03 ± 0,22	48,35 ± 0,22	44,93 ± 0,15
С (<i>d, af</i>)	52,1 ± 0,2	48,5 ± 0,2	48,5 ± 0,2
Н (<i>d</i>)	6,29 ± 0,09	6,10 ± 0,07	5,60 ± 0,06
N (<i>d</i>)	0,05	0,06	0,35
S (<i>d</i>)	–	–	0,52 ± 0,03

Окончание табл. 1

Характеристика	Образец		
	Сосна	Ольха	Солома рапса
Cl (<i>d</i>)	–	–	0,64 ± 0,10
A (<i>d</i>)	0,20 ± 0,03	0,32 ± 0,02	7,38 ± 0,07
ВТС (<i>d</i>)	21 010 ± 29	19 649 ± 24	17 973 ± 32
ВТС (<i>d, af</i>)	21 052 ± 29	19 712 ± 24	19 405 ± 32
Образцы без Экс			
C (<i>d</i>)	49,55 ± 0,21	47,30 ± 0,14	46,35 ± 0,26
C (<i>d, af</i>)	49,6 ± 0,2	47,4 ± 0,2	47,4 ± 0,3
H (<i>d</i>)	6,01 ± 0,12	6,00 ± 0,08	5,85 ± 0,04
N (<i>d</i>)	0,07	0,06	0,29
S (<i>d</i>)	–	–	0,14 ± 0,01
Cl (<i>d</i>)	–	–	0,03 ± 0,01
A (<i>d</i>)	0,16 ± 0,03	0,18 ± 0,01	2,12 ± 0,11
ВТС (<i>d</i>)	20 019 ± 36	19 343 ± 51	18 623 ± 86
ВТС (<i>d, af</i>)	20 051 ± 36	19 378 ± 51	19 026 ± 86
Холоцеллюлоза (Хол)			
C (<i>d</i>)	43,14 ± 0,14	43,16 ± 0,18	43,15 ± 0,14
H (<i>d</i>)	6,12 ± 0,09	6,18 ± 0,04	6,07 ± 0,07
N(<i>d</i>)	0,15	0,08	0,14
A(<i>d</i>)	0,09 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,21 ± 0,02
ВТС (<i>d</i>)	17 326 ± 15	17 471 ± 21	17 360 ± 25
ВТС (<i>d, af</i>)	17 341 ± 15	17 490 ± 21	17 397 ± 25

В литературе представлено около десятка работ [2, 3, 17–22], в которых экспериментально определена ВТС Цел (см. табл. 2). Прецизионные данные по ВТС как аморфной, так и кристаллических форм Цел приведены в фундаментальном исследовании Голдберга и сотрудников [3], включающем критический анализ значений ВТС Цел из более ранних публикаций. Для наглядности значения ВТС Цел, полученные разными авторами, сгруппированы по видам Цел в табл. 2. Анализ данных табл. 2 свидетельствует, что величина ВТС Цел по всем источникам варьируется в узком интервале от 17,22 до 17,56 МДж/кг. Поэтому значение ВТС Цел для различных состояний и полиморфных форм можно считать постоянным в пределах погрешности измерений. Это относится к измерениям, проводимым в испытательных лабораториях, аккредитованных на соответствие требованиям ISO/IEC 17025-2017. Согласно

ГОСТу 33106-2014 пределы сходимости и воспроизводимости при определении ВТС твердого биотоплива составляют 0,12 и 0,30 МДж/кг соответственно.

Среднее значение ВТС Цел по данным табл. 2, за исключением значения, полученного в конце XIX в. [17], составляет $17,39 \pm 0,09$, по данным [3] – $17,33 \pm 0,03$ МДж/кг. В качестве референтного значения целесообразно принять ВТС Цел, равную $17,36 \pm 0,06$ МДж/кг. Косвенным подтверждением правильности такой оценки является совпадение ВТС Цел с ВТС крахмала – гомополимера *D*-глюкозы, которая равна $17,36 \pm 0,01$ МДж/кг [35]. Из представленных данных следует, что ВТС Цел (*d, af*), находящейся в биомассе, не зависит от породы древесины и вида растений. Это обеспечивает ее применение в качестве базиса для прогнозирования ВТС реальных образцов твердого биотоплива.

Таблица 2

Высшая теплота сгорания целлюлозы

Вид целлюлозы	ВТС Цел (d), МДж/кг	Лит.
Чистая клетчатка	17,54	Штоман (1832–1897) [17]
Фильтровальная бумага	17,35	[18]
Хлопковое волокно	$17,45 \pm 0,12$	[19]
Аморфная	$17,38 \pm 0,02$	[3]
Аморфная	$17,55 \pm 0,03$	[20]
Аморфная	$17,56 \pm 0,01$	Иоелович, 1988 [3]
Кристаллическая Iβ	$17,44 \pm 0,05$	[22]
Кристаллическая Iβ	$17,34 \pm 0,04$	[4]
Кристаллическая Iβ	$17,34 \pm 0,01$	Иоелович, 1988 [3]
Кристаллическая Iβ	$17,49 \pm 0,02$	[20]
Кристаллическая Iβ	$17,42 \pm 0,01$	Нельсон, 1957 [3]
Кристаллическая Iβ	$17,42 \pm 0,04$	Джессуп, 1950 [3]
Кристаллическая Iβ (8 образцов)	$17,46 \pm 0,05$	[3]
Кристаллическая II	$17,22 \pm 0,09$	[3]
Кристаллическая II	$17,34 \pm 0,01$	Иоелович, 1988 [3]
Кристаллическая II	$17,35 \pm 0,01$	Нельсон, 1957 [3]
Кристаллическая III	$17,39 \pm 0,06$	[3]
Кристаллическая III	$17,36 \pm 0,02$	Нельсон, 1957 [3]
Микрокристаллическая	$17,36 \pm 0,03$	Экспер. данные
Микрокристаллическая	$17,32 \pm 0,01$	Колберт, 1981 [3]
Микрокристаллическая	$17,29 \pm 0,01$	[20]
8 образцов разных видов	$17,25 \pm 0,12$	[22]

В литературе отсутствуют экспериментальные данные по ВТС Гем, поскольку практически невозможно выделить Гем в «чистом виде». Это связано с тем, что Гем, обладая термодинамической совместимостью как с Лиг, так и с Цел, является связующим звеном между ними. В отличие от Цел Гем состоит из различных углеродных мономеров, которые подразделяют на так называемые «гексозаны», имеющие одинаковый с Цел элементный состав $(C_6H_{10}O_5)_n$ (маннаны, глюканы, галактаны) и соответственно одинаковую ВТС, а также «пентозаны» с элементарными звеньями $(C_5H_8O_4)_n$ (ксиланы, арабаны), ВТС которых больше за счет меньшего (на 4 %) содержания кислорода. Поэтому ВТС Цел и ВТС Гем должны отличаться незначительно. Например, Демирбас [4] предлагает считать их одинаковыми и равными 17,5 МДж/кг. С использованием ВТС Цел, равной 17,36 МДж/кг, разности между ВТС «гексозанов» и «пентозанов», вычисленной по формуле Менделеева [17] и равной 0,29 МДж/кг, а также с массовой доли «пентозанов» в лигноуглеводной матрице [36], были рассчитаны значения ВТС Гем и Хол для древесины хвойных и лиственных пород. Получены значения: ВТС Гем – 17,51 и 17,57; ВТС Хол – 17,40 и 17,45 МДж/кг соответственно. Рассчитанные значения удовлетворительно согласуются с экспериментально измеренными величинами ВТС для Хол, полученной из сосны и ольхи, равными $17,33 \pm 0,02$ и $17,47 \pm 0,02$ МДж/кг соответственно (см. табл. 1).

Высшая теплота сгорания лигнина. В отличие от Цел для Лиг проведено значительно больше исследований по определению ВТС, но точного значения не установлено, поскольку Лиг имеет нерегулярную пространственную структуру и полифункциональную химическую природу, изменяющуюся в процессе биосинтеза. Считается [37], что ВТС Лиг составляет порядка 26 МДж/кг, что на 50 % выше аналогичной величины для Цел. По данным литературных источников величина ВТС Лиг (d) варьируется в интервале от 23,25 до 27,85, а ВТС Лиг (d, af) – от 23,95 до 28,36 МДж/кг в зависимости от природы исходного сырья и методики выделения лигнина из лигноуглеводной матрицы (см. табл. 3). В работе [4] для ВТС Лиг (d) предлагается более широкий интервал от 22,2 до 28,5 МДж/кг.

На основании соотношений

$$\text{Хол} + \text{Лиг} = \text{образец без Экс}, \quad (1)$$

$$(100 - \text{Л}) \times \text{ВТС Хол} + \text{Л} \times \text{ВТС Лиг} = 100 \times \text{ВТС образец без Экс} \quad (2)$$

были оценены максимальные интервалы ВТС Лиг при типичных значениях Л в лигноуглеводной матрице для древесины хвойных, лиственных пород и соломы (см. табл. 4, № 1 и 16 соответственно), которые практически совпали с аналогичными значениями в табл. 3. Аналогичным образом рассчитаны значения ВТС Лиг для сосны, ольхи и соломы рапса с учетом экспериментальных значений Л в этих образцах (см. табл. 4, № 2, 8, 17), а также ВТС Лиг для других образцов с использованием литературных данных [6, 32] (см. табл. 4, № 3, 5, 9–12, 14, 15).

Таблица 3

Высшая теплота сгорания лигнина

Вид лигнина / исходное сырье	ВТС Лиг (<i>d</i>), МДж/кг	A (<i>d</i>), %	ВТС Лиг (<i>d, af</i>), МДж/кг	Лит.
Сернокислый (Классона)/ пихта	26,67			[18], [23]
Крафт, щелочной, CAS 8068-05-1 / хвойные	26,87	4,07	28,01	[21]
Крафт, щелочной, CAS 8068-05-1 / хвойные	26,63	6,1	28,36	[24]
Крафт	25,8	2,5	26,5	[25]
Крафт HNO ₃ , pH 3	25,23	1,91	25,72	[26]
Крафт HCl, pH 3	23,86	2,13	24,38	[26]
Крафт CH ₃ COOH, pH 4,3	25,40	5,99	27,02	[26]
Крафт, <i>LignoBoost</i> процесс / древесина	26,55	0,2	26,6	[27]
Крафт, <i>LignoBoost</i> процесс / древесина	27,23	1,4	27,3	[27]
Органорастворимый, CAS 8068-03-9 / лиственные	27,85	0	27,85	[24]
Сернокислый / хвойные	24,78			[28]
Сернокислый / хвойные	25,98	2,05	26,52	Экспер. данные
Сернокислый / хвойные	26,86 ± 0,14			[2]
Сернокислый / лиственные, трава	25,26 ± 0,11			[2]
Сернокислый / солома рапса	24,70	1,62	25,11	[5]
Щелочной	23,25	2,92	23,95	[29]
Гидролизный	27,13	1,0	27,4	[22]
Гидролизный, CAS 8072-93-3 / лиственные	27,22	1,1	27,52	[24]
Нет данных	24,65	0,6	24,8	[22]
Нет данных	23,26–25,58			[30], [31]

Полученные значения ВТС Лиг хорошо согласуются с результатами экспериментальных измерений [2] (см. табл. 4, № 6, 13, 18). Поскольку элементный состав и строение Лиг непостоянны, целесообразно установить дифференцированные значения ВТС Лиг (*d, af*) для каждого вида древесины хвойных, лиственных пород и соломы, которые соответственно равны $26,8 \pm 0,2$, $25,3 \pm 0,3$ и $25,0 \pm 0,2$ МДж/кг. Расхождения в установленных значениях ВТС Лиг глав-

ным образом обусловлены различием в количестве и взаимном расположении связей $C_{aryl}-OCH_3$, доля которых составляет 45–50, 60–62 и 74–84 %.

ВТС Лиг можно рассчитать на основании содержания углерода (С, масс. %):

$$\text{ВТС Лиг} = (0,4066 \pm 0,0044) \times C \quad [39], \quad (3)$$

$$\text{ВТС Лиг} = (0,4059 \pm 0,0024) \times C \quad [40]. \quad (4)$$

Полученные в данной работе результаты согласуются со значениями, представленными сотрудниками Латвийского государственного института химии древесины в графическом виде [41]. ВТС Лиг для хвойной древесины находится в интервале 26–27, соломы пшеницы – ~ 25 МДж/кг, а зависимость ВТС Лиг = $f(C)$ имеет коэффициент корреляции 0,9862.

Таблица 4

Высшая теплота сгорания лигнина, рассчитанная по формуле (2)

№	Исходный образец	Л (d), %	ВТС Лиг (d), МДж/кг	Лит.
1	Хвойные	25–35* (af)	25,1–28,2 (af)	Экспер. данные
2	Сосна	28,7* (af) 25,8	26,8 (af)	Экспер. данные
3	Сосна южная	26,8	26,7	[6]
4	Сосна	27	27,00**	[2]
5	Ель Энгельмана	26,9	26,6	[6]
6	Ель	27	26,73**	[2]
7	Лиственные	18–29* (af)	24,0–28,0 (af)	Экспер. данные
8	Ольха	24,2* (af) 22,7	25,3 (af)	Экспер. данные
9	Клен	26,2	25,6	[6]
10	Клен сахарный	25,0–26,8 26,5–29,1* (af)	24,6–25,3 24,8–25,5 (af)	[32]
11	Желтая береза	23,2–25,7 24,0–27,1* (af)	24,9–25,1 25,0–25,2 (af)	[32]
12	Тополь	26,3	24,9	[6]
13	Тополь	24	25,45**	[2]
14	Липа	22,8	25,1	[6]
15	Дуб	27,5	24,8	[6]
16	Солома	15–25* (af)	23,9–28,2 (af)	Экспер. данные
17	Солома рапса	22,1* (af) 19,8	24,8 (af)	Экспер. данные
18	Солома	19	25,16**	[2]

* Содержание лигнина в образцах без Экс.

** Экспериментальные значения.

Высшая теплота сгорания экстрактивных веществ. Экс — смесь множества индивидуальных соединений, таких как смолы, терпены, дитерпены, жиры, воски, таниды и т. д., которые присутствуют в биомассе, но не входят в состав клеточной стенки. ВТС Экс напрямую связана с химическим составом и взаимным соотношением Экс, выделение которых определяется характером взаимодействия с растворителем, используемым для экстракции. Значит, величина ВТС Экс зависит от природы как исходного сырья, так и экстрагента (растворителя) и варьируется в широком диапазоне. Основным фактором, «расширяющим» этот диапазон, является присутствие в хвойных породах древесины (в отличие от лиственных пород и растительной биомассы) Экс с высокой ВТС. Так, Ховард [31] представил значение ВТС для смол в диапазоне от 34,89 до 37,22 МДж/кг. Чандлери и сотрудники [42] привели значение ВТС Экс, равное 32,32 МДж/кг, и указали, что терпены и смолы — это два класса Экс, обеспечивающие наибольший тепловой эффект древесного топлива. Поскольку данных по прямому определению ВТС веществ, выделяемых при экстракции, недостаточно (см. табл. 5), мы рассчитали ВТС Экс с использованием следующих уравнений:

$$\text{Экс} = \text{исходный образец} - \text{образец без Экс}; \quad (5)$$

$$\text{ВТС Экс} (d) = [100 \times \text{ВТС исходных образцов} (d) - \\ - (100 - \text{Э} (d)) \times \text{ВТС образцов без Экс} (d)] / \text{Э} (d); \quad (6)$$

$$\text{ВТС Экс} (d, af) = \text{ВТС Экс} (d) \times 100 / [(100 - \text{А Экс} (d))]. \quad (7)$$

Все экспериментальные и рассчитанные значения представлены в табл. 5. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что органическими растворителями из биомассы экстрагируются вещества, имеющие максимальную ВТС. Последующее экстрагирование горячей водой приводит к выделению Экс с более низкой ВТС. Этот факт дополнительно подтверждается близкими значениями ВТС образцов без Экс, которые получены после экстракции как этанол-толуольным раствором, так и последовательно этанол-толуольным раствором, этанолом и горячей водой. Так, при экстракции этанол-толуольным раствором из сосны уходит 65–70 %, а ольхи — 55 % от общего количества Экс с ВТС, равной 33,8 и 27,5 МДж/кг, соответственно. В то же время при полной экстракции этанол-толуольным раствором, этанолом и горячей водой ВТС Экс составляет 30,8 и 24,4 МДж/кг соответственно.

ВТС для Экс, полученных из одного и того же исходного сырья, при использовании различных растворителей может значительно отличаться (см. табл. 5). Поэтому необходимо использовать единый стандартный метод, например ASTM D 1107, основанный на экстракции этанол-толуольным раствором.

Таблица 5

Высшая теплота сгорания экстрактивных веществ

Исходный образец	Экстрагент	Э (<i>d</i>), %	ВТС Экс (<i>d</i>), МДж/кг	Лит.
Сосна длинно-хвойная	Ацетон	5,9	38,7	[33]
Сосна обыкновенная	Толуол/этанол (1 : 1)	7,1 ± 0,1	33,8 ± 0,3*	Экспер. данные
Сосна мужская	Дихлорметан	7,17	35,6	[34]
Ель	Этанол	3	38,10*	[2]
Сосна южная	Бензол/этанол	5,4	32,1	[6]
Ель Энгельмана	Бензол/этанол	2,4	27,9	[6]
Сосна обыкновенная	Толуол/этанол (1 : 1), этанол, горячая вода	9,9 ± 0,6	30,1 ± 2,0 30,8 ± 2,0 (<i>af</i>)	Экспер. данные
Сосна мужская	Толуол/этанол (2 : 1), этанол, горячая вода	10,9	34,5	[34]
Ольха черная	Толуол/этанол (1 : 1)	3,3 ± 0,2	27,5 ± 0,1*	Экспер. данные
Ольха черная	Толуол/этанол (1 : 1), этанол, горячая вода	6,1 ± 0,2	24,4 ± 0,9 25,0 ± 0,9 (<i>af</i>)	Экспер. данные
Клен	Бензол/этанол	5,3	19,7	[6]
Клен сахарный	Толуол/этанол	2,39–3,40		[33]
Клен сахарный	Толуол/этанол, горячая вода	4,88–7,32	19,9–20,5 20,3–21,9 (<i>af</i>)	[33]
Береза желтая	Толуол/этанол	1,88–2,87		[33]
Береза желтая	Толуол/этанол, горячая вода	3,47–5,12	25,5–27,9 26,5–28,8 (<i>af</i>)	[32]
Тополь желтый	Бензол/этанол	3,8	24,2	[6]
Тополь	Этанол	2	37,78*	[2]
Липа	Бензол/этанол	6,7	29,7	[6]
Солома рпса	Толуол/этанол (1 : 1), этанол	6,2 ± 0,4 5,5 ± 0,5 (<i>af</i>)	–	Экспер. данные
Солома рпса	Толуол/этанол (1 : 1), этанол, горячая вода	15,2 ± 0,8 10,1 ± 0,9 (<i>af</i>)	14,3 ± 0,8 22,7 ± 0,8 (<i>af</i>)	Экспер. данные

* Экспериментальные значения.

Для определения ВТС Экс соломы и других сельскохозяйственных отходов, имеющих высокие значения А, необходимо учитывать, что при экстрагировании в Экс уходит большая часть минеральных веществ. Например, в случае соломы рапса А образца без Экс по сравнению с А исходного образца при экстрагировании уменьшилась с 7,4 до 2,1 %. Это объясняет значительную разницу между ВТС Экс (*d*) и ВТС Экс (*d, af*), равную 15,8 и 22,7 МДж/кг соответственно (см. табл. 5).

Критический анализ данных табл. 5 позволяет рекомендовать следующие значения ВТС Экс (*d, af*) для древесины хвойных, лиственных пород и соломы: 35 ± 3 , 26 ± 4 и 23 ± 2 МДж/кг соответственно. ВТС Экс для древесины лиственных пород сильно зависит от природы сырья. Так, ВТС Экс (*d*) клена составляет 20–21, а липы – почти 30 МДж/кг. Отсутствие единого значения и высокая вариабельность полученных величин ВТС Экс обуславливает необходимость учитывать вид биомассы, например, сосны или ели при проведении расчетов ВТС с использованием вклада Экс [12, 33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании экспериментальных измерений характеристик и состава модельных образцов сосны, ольхи и соломы рапса, а также анализа литературных данных установлены значения ВТС для основных компонентов биомассы. Показано, что независимо от вида биомассы значения ВТС целлюлозы и ВТС гемицеллюлозы составляют $17,36 \pm 0,06$ и $17,54 \pm 0,12$ МДж/кг соответственно. ВТС лигнина в древесине хвойных, лиственных пород и соломе составляет $26,8 \pm 0,2$, $25,3 \pm 0,3$ и $25,0 \pm 0,2$ МДж/кг соответственно. ВТС экстрактивных веществ в древесине хвойных, лиственных пород и соломе составляет 35 ± 3 , 26 ± 4 и 23 ± 2 МДж/кг соответственно.

Установлено, что значения ВТС целлюлозы и ВТС гемицеллюлозы не зависят от вида биомассы и равны $17,36 \pm 0,06$ и $17,54 \pm 0,12$ МДж/кг соответственно. Показано, что значения ВТС лигнина и экстрактивных веществ различаются и имеют значения в древесине хвойных пород $26,8 \pm 0,2$ и 35 ± 3 , древесине лиственных пород $25,3 \pm 0,3$ и 26 ± 4 , соломе $25,0 \pm 0,2$ и 23 ± 2 МДж/кг соответственно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Физическая химия лигнина: монография / под ред. К. Г. Боголицына и В. В. Лунина. Архангельск : Арханг. гос. техн. ун-т, 2009.
2. *Ielovich M. J.* Study of thermal energy of alternative solid fuels // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8, № 4. С. 117–124.
3. *Goldberg N. R., Schliesser J., Mittal A.* [et al.]. A thermodynamic investigation of the cellulose allomorphs: Cellulose(am), cellulose II(cr), cellulose II(cr) and cellulose III(cr) // J. Chem. Thermodyn. 2015. Vol. 81. P. 184–226.
4. *Demirbas A.* Higher heating values of lignin types from wood and non-wood lignocellulosic biomasses // Energy Sources, Part A : Recovery, Utilization and Environmental Effects. 2017. Vol. 39, № 6. P. 592–598.

5. *Voitkevich O. V., Kabo G. J., Blokhin A. V.* [et al.]. Thermodynamic properties of plant biomass components. Heat capacity, combustion energy, and gasification equilibria of lignin // *J. Chem. Eng. Data*. 2012. Vol. 57. P. 1903–1909.
6. *White R.* Effect of lignin content and extractives on the higher heating value of wood // *Wood Fiber Sci.* 1987. Vol. 19, № 4. P. 446–452.
7. *Callejón-Ferre A. J., Carreño-Sánchez J., Suárez-Medina F. J.* [et al.]. Prediction models for higher heating value based on the structural analysis of the biomass of plant remains from the greenhouses of Almería (Spain) // *Fuel*. 2014. Vol. 116. P. 377–387.
8. *Akdeniz F., Biçil M., Karadede Y.* [et al.]. Application of real valued genetic algorithm on prediction of Higher Heating Values of various lignocellulosic materials using lignin and extractive contents // *Energy*. 2018. Vol. 160. P. 1047–1054.
9. *Demirbaş A.* Relationships between lignin contents and heating values of biomass // *Energy Convers. Manag.* 2001. Vol. 42. P. 183–188.
10. *Telmo C., Lousada J.* The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood // *Biomass Bioenergy*. 2011. Vol. 35. P. 1663–1667.
11. *Álvarez A., Pizarro C., García R., Bueno J. L.* Spanish biofuels heating value estimation based on structural analysis // *Ind. Crops Prod.* 2015. Vol. 77. P. 983–991.
12. *Rhen C.* Chemical composition and gross calorific value of the above-ground biomass components of young *Picea abies* // *Scand. J. For. Res.* 2004. Vol. 19. P. 72–81.
13. *Peduzzi E., Boissonnet G., Marecha F.* Biomass modelling: Estimating thermodynamic properties from the elemental composition // *Fuel*. 2016. Vol. 181. P. 207–217.
14. *Mark R.* Physik und Chemie der Cellulose. Verlag von Julius Springer. Berlin, 1932.
15. *Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А.* Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы : учеб. пособие для вузов. М. : Экология, 1991.
16. *Воробьев Л. И., Грищенко Т. Г., Декуша Л. В.* Бомбовые калориметры для определения теплоты сгорания топлива // *Инж.-физ. журн.* 1997. Т. 70, № 5. С. 828–839.
17. *Менделеев Д. И.* Основы фабрично-заводской промышленности. Вып. 1. Типография В. Демакона : Санкт-Петербург, 1897.
18. *Shafizadeh F., DeGroot W. F.* Combustion characteristics of cellulosic fuels / In *Thermal uses and properties of carbohydrates and lignins*. Edited by F. Shafizadeh, K. V. Sarkanen, D. A. Tillman. New York : Academic Press, 1976. P. 1–17.
19. *Иоелович М. Я.* Сравнение методов расчета теплоты сгорания биополимеров // *Химия растительного сырья*. 2017. № 2. С. 49–56.
20. *Урьяш В. Ф., Ларина В. Н., Кокурина Н. Ю., Новоселова Н. В.* Термохимические характеристики целлюлозы и ее смесей с водой // *Журн. физ. химии*. 2010. Т. 84, № 6. С. 1023–1029.
21. *Бычков А. Л., Денькин А. И., Тихова В. Д., Ломовский О. И.* Расчет теплоты сгорания лигноцеллюлозы на основании данных элементного состава // *Химия растительного сырья*. 2014. № 3. С. 99–104.
22. *Kienzle E., Schrag I., Butterwick R., Opitz B.* Calculation of gross energy in pet foods: new data on heat combustion and fibre analysis in a selection of foods for dogs and cats // *J. Anim. Physiol. and Anim. Nutr.* 2001. Vol. 85. P. 148–157.
23. *Tillman D. A.* Wood as an energy resource. New York : Academic Press, 1978.
24. *Jung H.-J. G., Varel V. H., Weimer P. J., Ralph J.* Accuracy of Klason lignin and acid detergent lignin methods as assessed by bomb calorimetry // *J. Agric. Food Chem.* 1999. Vol. 47. P. 2005–2008.
25. *Castro R. C. A., Ferreira I. S., Roberto I. C., Mussatto S. I.* Isolation and physico-chemical characterization of different lignin streams generated during the second-generation ethanol production process // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. Vol. 129. P. 497–510.

26. *Jablonský M., Kočíš J., Ház A., Šima J.* [et al.]. Characterization and comparison by UV spectroscopy of precipitated lignins and commercial lignosulfonates // *Cellul. Chem. Technol.* 2015. Vol. 49, № 3–4. P. 267–274.
27. *Tomani P.* The lignoboost process // *Cellul. Chem. Technol.* 2010. Vol. 44, № 1–3. P. 53–58.
28. *Варфоломеев М. А., Грачев А. Н., Макаров А. А.* [и др.]. Термический анализ и калориметрия сгорания гидролизного лигнина древесины и продуктов его пиролиза // *Химия и технология топлив и масел.* 2015. № 1. С. 83–86.
29. *Chen D, Gao A, Cen K.* [et al.]. Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin // *Energy Convers. Manag.* 2018. Vol. 169. P. 228–237.
30. *Baker A. J.* Wood fuel properties and fuel products from woods / In Proceedings Fuelwood management and utilization seminar: East Lansing, MI; 9–11 November 1982 // East Lansing, MI: Michigan State University, 1983. P. 14–25.
31. *Howard E. T.* Heat of combustion of various southern pine materials // *Wood Science.* 1973. Vol. 5, № 3. P. 194–197.
32. *Nguyen Q. N., Cloutier A., Alexis Achim F., Stevanovic T.* Fuel properties of sugar maple and yellow birch wood in relation with tree vigor // *Bio Resources.* 2016. Vol. 11, № 2. P. 3275–3288.
33. *So C.-L., Eberhardt T. L.* Chemical and calorific characterization of longleaf pine using near infrared spectroscopy // *J. Near Infrared Spectrosc.* 2010. Vol. 18. P. 417–423.
34. *Zanuncio A. J. V., Carvalho A. G., Trugilho P. F., Monteiro C. T.* Extractives and energetic properties of wood and charcoal // *Revista Árvore, Viçosa-MG (Braz. J. Forest Sci.)* 2014. Vol. 38, № 2. P. 369–374.
35. *Kabo G. J., Voitkevich O. V., Blokhin A. V.* [et al.] Thermodynamic properties of starch and glucose // *J. Chem. Thermodynamics.* 2013. Vol. 59. P. 87–93.
36. *Nilssona T., Rowella R.* Historical wood – structure and properties // *Journal of Cultural Heritage.* 2012. Vol. 13S. P. S5–S9.
37. *Vargas-Moreno J. M., Callejón-Ferre A. J., Perez-Alonso J., Velázquez-Martí B.* A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2012. Vol. 16. P. 3065–3083.
38. *Kumar A., Anushree, Kumar J., Bhaskar T.* Utilization of lignin: A sustainable and eco-friendly approach // *Journal of the Energy Institute.* 2020. Vol. 93. P. 235–271.
39. *Jablonský M., Ház A., Orságová A.* [et al.]. Relationships between elemental carbon contents and heating values of lignins / In Proceedings of the 4th International Conference Renewable Energy Sources 2013: Tatranské Matliare. High Tatras. Slovakia, 21–23 May 2013. P. 67–72.
40. *Maksimuk Y. V., Antonava Z. A., Krouk V. S.* [et al.]. Prediction of higher heating value based on elemental composition for lignin and other fuels // *Fuel.* 2020. Vol. 263. P. 116727.
41. *Anderson A., Arshanitsa A., Jashina L.* [et al.]. Effect of contents and component composition of ash and organic constituents on fuel characteristics of softwood and wheat straw hydrolytic processing residues / In Proceedings of the 8th International Scientific Conference Rural Development 2017: Aleksandras Stulginskis University. Kaunas, Lithuania, 23–24 November 2017. P. 203–208.
42. *Chandler C. C., Cheney P., Thomas P.* [et al.]. Fire in forestry. Volume I. Forest fire behavior and effects. New York : John Wiley & Sons, 1983.