

**В. М. КВАК, О. М. ГАНЖЕНКО, В. І. КРАВЧУК, М. Я. ГУМЕНТИК,
Я. Д. ФУЧИЛО, О. Б. ХІВРИЧ, Л. А. ПРАВДИВА, І. І. БОЙКО,
Г. С. ГОНЧАРУК, О. М. АТАМАНЮК, Н. О. КОНОНЮК,
Л. О. СУСЛИК, Р. В. КУБРЯК**

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТВОРНОЇ ЗДАТНОСТІ БІОМАСИ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНО ВІД ЇЇ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ

Науково-методичні рекомендації



КИЇВ 2025

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ АГРАРНИХ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ БІОЕНЕРГЕТИЧНИХ КУЛЬТУР І ЦУКРОВИХ БУРЯКІВ

**В. М. Квак, О. М. Ганженко, В. І. Кравчук, М. Я. Гументик,
Я. Д. Фучило, О. Б. Хіврич, Л. А. Правдива, І. І. Бойко, Г. С. Гончарук,
О. М. Атаманюк, Н. О. Кононюк, Л. О. Суслик, Р. В. Кубряк**

**ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТВОРНОЇ ЗДАТНОСТІ
БІОМАСИ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ
ЗАЛЕЖНО ВІД ЇЇ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ**

Науково-методичні рекомендації

Київ 2025

УДК 633.282: 620.952
<https://doi.org/10.47414/978-617-8706-34-0>

*Рекомендовано до опублікування вченою радою
Інституту біоенергетичних культур і цукрових буряків НААН
(протокол № 20 від 12 грудня 2023 р.)*

Рецензент:

В. Т. Саблук, доктор с.-г. наук, професор;
О. І. Присяжнюк, доктор с.-г. наук, професор
(Інститут біоенергетичних культур і цукрових буряків НААН)

Квак В. М., Ганженко О. М., Кравчук В. І., Гументик М. Я., Фучило Я. Д., Хіврич О. Б., Правдива Л. А., Бойко І. І., Гончарук Г. С., Атаманюк О. М., Кононюк Н. О., Суслик Л. О., Кубряк Р. В. Визначення теплотворної здатності біомаси рослинного походження залежно від її хімічного складу : науково-методичні рекомендації / НААН України, Ін-т біоенергет. культ. і цукр. буряків. Київ : ІБКіЦБ НААН, 2025. 27 с.

ISBN 978-617-8706-34-0 (PDF)

У методичних рекомендаціях викладено інформацію про види твердого біопалива та сировини для його виробництва із зазначенням її хімічного складу та теплотворних характеристик. Особливу увагу автори приділяють існуючим методам визначення теплотворної здатності біомаси, розглянуто переваги і недоліки цих методів. Розроблено методологію визначення теплотворної здатності біомаси міскантусу на основі її хімічного складу.

Рекомендації розроблені для сільськогосподарських підприємств, зацікавлених у вирощуванні та перероблянні на тверде біопаливо багаторічної біоенергетичної культури міскантус. Швидко та відносно дешево визначення теплотворної здатності біомаси міскантусу, описане у цих рекомендаціях забезпечить можливість встановлювати більш точно вартість сировини, виходячи із її теплотворних характеристик.

УДК 633.282: 620.952
<https://doi.org/10.47414/978-617-8706-34-0>

ISBN 978-617-8706-34-0 (PDF)

© Інститут біоенергетичних культур
і цукрових буряків НААН, 2025
© Колектив авторів, 2025

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКИ РОСЛИННОЇ БІОМАСИ ДЛЯ ТВЕРДОГО БІОПАЛИВА.....	5
1.2 Види твердого біопалива	5
1.2 Види сировини для виробництва твердого біопалива.....	7
1.3 Хімічний склад рослинної біомаси	8
1.4 Теплотворні характеристики біомаси	10
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТВОРНОЇ ЗДАТНОСТІ БІОМАСИ..	13
2.1 Інструментальні методи визначення теплотворної здатності біомаси.....	13
2.2 Аналітично-розрахункові методи визначення теплотворної здатності біомаси.....	15
2.3 Оцінка помилок вимірювання теплотворної здатності рослинної біомаси	19
РОЗДІЛ 3. МЕТОДОЛОГІЯ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТВОРНОЇ ЗДАТНОСТІ БІОМАСИ ЗАЛЕЖНО ВІД ЇЇ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ.....	20
3.1.1 Підготовка загального зразка	20
3.1.2 Середній зразок	20
3.1.2 Визначення сухої речовини	20
3.1.3 Визначення вмісту сирої золи.....	21
3.1.4 Визначення целюлози по модифікованому методу Кюршнера і Хафера	21
3.1.5 Визначення лігніну за методом Класона.....	22
3.1.6 Визначення загальної кількості геміцелюлоз	22
3.2 Аналітично-розрахунковий метод визначення теплотворної здатності біомаси залежно від її хімічного складу.....	22
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	24

ВСТУП

Зростаючий попит на відновлювані джерела енергії стимулював інтерес до використання біомаси як сталої альтернативи викопним видам палива. Біомасу можна виробляти з різноманітних матеріалів рослинного походження, включаючи сільськогосподарські відходи, відходи лісового господарства та енергетичні культури, зокрема міскантус гігантський, просо прутоподібне, верба і тополя, привертають особливу увагу як джерело біомаси завдяки своїй високій врожайності та низьким вимогам до ґрунотово-кліматичних умов вирощування [1, 2].

Міскантус гігантський показав великий потенціал, як біоенергетична культура завдяки своєму швидкому росту, високій врожайності біомаси та низьким потребам у поживних речовинах. Однак використання міскантусу гігантського в біоенергетичних цілях вимагає глибокого розуміння про його хімічний склад та теплотворну здатність, а також факторів, що впливають на ці властивості [3].

Біомаса є перспективним відновлюваним джерелом енергії, яка в останні роки привертає все більшу увагу завдяки своєму потенціалу скорочення викидів парникових газів та зменшення залежності від викопних видів палива. В Україні використання біомаси в енергетичних цілях все ще обмежене, незважаючи на її потенціал. Тому важливо дослідити шляхи збільшення використання біомаси в Україні для виробництва енергії, зокрема для муніципального тепло- та гарячого водопостачання. Однією з проблем використання біомаси для виробництва енергії є точне визначення її теплотворної здатності. Теплотворна здатність біомаси залежить від її хімічного складу, яка може широко варіюватися в залежності від виду рослин, умов вирощування та методів переробки.

Метою цих рекомендацій є розроблення методики для розрахунку теплотворної здатності біомаси рослинного походження з акцентом на біоенергетичні рослини, таких як міскантус гігантський, просо прутоподібне, верба та тополя. Цілі цих рекомендацій полягають у наступному:

- надати огляд хімічного складу біомаси та його значення для визначення її теплотворної здатності;
- описати методи та обладнання, що використовуються для визначення теплотворної здатності біомаси;
- надати рекомендації щодо відбору зразків та підготовки біомаси для визначення теплотворної здатності;
- обговорити фактори, що впливають на теплотворну здатність біомаси, зокрема хімічний склад, вологість та зольність;
- представити результати експериментальних досліджень теплотворної здатності міскантусу гігантського та інших біоенергетичних культур;
- надати рекомендації щодо використання біомаси для виробництва енергії на основі її теплотворної здатності та інших властивостей.

Дотримуючись цих рекомендацій, дослідники та практики зможуть точно визначити теплотворну здатність біомаси рослинного походження та використовувати цю інформацію для оптимізації її використання для виробництва твердого біопалива.

РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКИ РОСЛИННОЇ БІОМАСИ ДЛЯ ТВЕРДОГО БІОПАЛИВА

1.1. Види твердого біопалива

Найбільш широко застосовують тверде біопаливо, виготовлене з твердих рослинних відходів у вигляді паливних гранул та брикетів [56, 57]. Паливні гранули (пелети) – це спресовані частинки рослинного походження, що мають форму циліндрів максимального діаметра до 25 мм і завдовжки від 10 до 50 мм. Вони можуть бути виготовлені з деревини, торфу, трави, лушпиння, соломи, вугільного пилу та багатьох інших видів рослинної сировини, а також їх сумішей [58]. Циліндрична форма паливних гранул забезпечує їм сипкість і дозволяє застосовувати автоматизацію у подавальних пристроях енергетичних установок.

Паливні брикети – це спресовані вироби циліндричної, прямокутної, шестигранної або будь-якої іншої форми, довжиною 100–300 мм [58]. Під час виготовлення брикетів циліндричної форми, їх довжина не повинна перевищувати діаметр у п'ять разів, який більший ніж 25 мм, та зазвичай становить 60 ÷ 75 мм. Стандартних розмірів у даній продукції немає.

Паливні гранули і брикети (рис. 1.) мають високу конкурентоспроможність порівняно з іншими видами традиційного палива.



Рис. 1. Зразки паливних гранул та брикетів різної форми

Так, для їх виробництва витрачається близько 3 % енергії, при цьому, під час виробництва нафти, ці енерговитрати становлять близько 10 %, а під час виробництва електроенергії – 60 %. Їх теплотворна здатність в 1,5 рази більше, ніж у звичайної деревини і вугілля. Під час спалювання 2000 кг пелет виділяється стільки ж теплової енергії, як і під час спалювання 3200 кг деревини, 957 м³ газу, 1000 л дизельного палива, 1370 л мазуту. Горіння такого палива в топці котла відбувається більш ефективно – кількість золи не перевищує 0,5...1,0 % від загального об'єму використаного палива. Крім того, ціни на таке паливо не залежать від зростання цін на викопні види палива і на підвищення екологічних податків. Порівняльну характеристику різних видів твердого біопалива наведено в таблиці 1 [59].

Порівняльна характеристика різних видів твердого біопалива [72, 73, 74]

Види палива	Вологість матеріалу, %	Теплотворна здатність, МДж/кг	Вміст сірки, %	Вміст золи, %
Гілки плодкових дерев	20	10,5	–	1,5
Виноградна лоза	20	14,2	–	1,4
Тріски дерев, тирса	40–45	10,5–12,0	0	2,0
Брикети з деревини	7–8	16,8–21,0	–	1,0
Гранули з деревини	9–10	17,5–19,5	0,1	1,0
Солома	20	10,5–12,5	–	9,6
Солома в тюках	14–17	14,2	–	9,6
Гранули з соломи	8–10	16,5–18,8	0,2	4,0
Брикети з соломи	6–10	15,4–21,0	–	9,6
Брикети з полови	–	16,7	–	9,5
Стебла соняшнику	20	12,5	–	10
Брикети з лушпиння соняшнику	6–8	21,0–21,8	–	1,0
Гранули з лушпиння соняшнику	6–8	18,5–20,0	–	1,0
Стебла кукурудзи	20	12,5	–	6,7
Брикети з качанів	–	18,0	–	6,5

Підвищити ефективність використання різних видів твердих рослинних відходів для виробництва біопалива можна шляхом попереднього їх змішування та приготування композитів, що включають інші види вуглецевмісних матеріалів [наприклад, побутові відходи поліетилентерефталату (ПЕТФ)], місцеві види палива. При цьому можна очікувати досягнення синергетичного ефекту внаслідок більш ефективного використання ресурсу біомаси та часткового зменшення негативного впливу на довкілля внаслідок утилізації відходів. Змішування разом вугілля і біомаси охоплює такі види термохімічної переробки твердого палива, як: пряме сумісне спалювання вугілля та біомаси і газифікація біомаси з подальшим спалюванням генераторного газу в вугільних котлах [61].

Аналіз літературних джерел та критерії оцінки біопаливної продукції (табл. 2) показують, що найбільш важливими її характеристиками є: розміри (діаметр та середня довжина), теплотворна здатність, вміст вологи, зольність, питома та насипна густина, вміст хімічних елементів (хлор, азот, сірка тощо) та домішок. Для пелет прийняті жорсткіші вимоги до габаритних розмірів, ніж до брикет. Це обумовлено їх застосуванням в енергетичних установках з автоматичною системою подачі (шнеками, транспортерами тощо). Найбільш поширеним є діаметр пелет 6 мм. Обумовлена більшістю стандартів теплота згорання пелет становить 18,1 МДж/кг [59], залежно від сировини, з якої вони виготовлені. Зольністю називають вміст мінеральних речовин у паливі, що залишаються після повного згорання всієї горючої маси. Вміст золи у біопаливі, відповідно до стандарту європейських країн, становить менше 0,7 %. Зола є небажаною часткою палива, оскільки знижує вміст горючих елементів та ускладнює експлуатацію топкових пристроїв, але під час спалювання в промислових установках з автоматичним золовидаленням, зольність пелет не має великого значення. Вологість біопалива впливає не тільки на його якість, але і на теплотворну здатність. Низькій вміст вологи забезпечує якісне горіння пелет [59].

Насипна маса, що є співвідношенням між масою матеріалу і кількістю займаного простору, під час гранулювання біомаси становить 600 кг/м³. Низький вміст хлору, азоту і сірки свідчить про виготовлення пелет з екологічно чистої біосировини. Підвищений вміст цих елементів в продуктах згорання може призвести до корозії паливного обладнання. Домішки у біопаливі використовуються як сполучні елементи. Під час застосування якісної сировини з оптимальним вмістом вологи і без порушення технології виготовлення, за їх пресування не додається жодних домішок [36].

Нові вимоги до паливних гранул, що діють в країнах ЄС [77]

Параметр	Розмірність	EN 14961-2 A1
Діаметр	мм	6 (± 1)
Довжина	мм	від 3,15 до 40 ¹
Насипна маса	кг/м ³	600
Теплотворна здатність	кВт · год / кг	від 4,6 до 5,3 В теорії
Вміст води	Масова частка, %	< 10
Штрафи		< 1
Механічна міцність		97,5
Зольність	Масова частка, % ²	< 0,7
Температура плавлення золи	°С	Згідно специфікації
Вміст хлору	Масова частка, % ²	< 0,02
Сірка		< 0,05
Вміст азоту		< 0,3
Вміст міді	мг/кг ²	< 10
Вміст хрому		< 10
Вміст миш'яку		< 1
Вміст кадмію		< 0,5
Вміст ртуті		< 0,1
Вміст свинцю		< 10
Вміст нікелю		< 10
Вміст цинку		< 100

Примітки: 1 – не більше 1 % гранул може бути понад 40 мм, максимальна довжина 45 мм;
2 – в безводному стані (сухий).

1.2. Види сировини для виробництва твердого біопалива

Основа біомаси – це органічні сполуки вуглецю, які у процесі з'єднання з киснем під час спалювання або в результаті природного метаболізму виділяють тепло. Засвоєна органічними сполуками енергія сонячного проміння тисячоліттями нагромаджується в глибинах Землі у вигляді викопного палива: вугілля, нафти, газу. Разом із цим, альтернативне паливо з біомаси можливо одержати, не чекаючи мільйони років. Сільське та лісове господарство – ключові галузі матеріального виробництва, що виробляють біомасу. За допомогою фізичних, хімічних, термохімічних або біохімічних процесів біомаса може бути трансформована у біопаливо: тверде (паливні гранули та брикети із деревини або агробіомаси, дрова, тюки соломи, та інші), газове (біометан і біоводень), рідке (біодизель та біоетанол). Виробництво та використання твердого біопалива потребує найменше первинних інвестицій і має значну доступну сировинну базу. Тому в наших рекомендаціях буде розглядатись сировина тільки для твердого біопалива (рис. 2).



Рис. 2. Сировина для виробництва твердого біопалива [75]

Для виробництва твердого біопалива найчастіше використовують біомасу I групи, деревні та трав'янисті культури II групи, первинні та вторинні залишки III групи. В Україні в теплоенергетиці переважно застосовують деревне біопаливо (дрова, тріску, гранули та брикети з деревини) та в останні роки – лушпиння соняшника, солону зернових, ріпаку, сої у вигляді тюків, гранул і брикетів. Стрімко зростають площі енергетичних плантацій верби, тополі та міскантусу. Стебла та інші відходи вирощування кукурудзи та соняшника поки що активно не використовуються (за винятком лушпиння), але є перспективним джерелом біомаси для енергетичного використання в нашій країні [37].

1.3. Хімічний склад рослинної біомаси

Біомаса – біологічно відновлювальна речовина органічного походження, що зазнає біологічного розкладу (відходи сільського господарства (рослинництва і тваринництва), лісового господарства та технологічно пов'язаних з ним галузей промисловості, а також органічна частина промислових та побутових відходів [78]. Хімічний склад біомаси може варіюватися в широких межах залежно від виду рослини, умов зростання та використовуваних методів обробки [52]. Розуміння хімічного складу біомаси має важливе значення для точного визначення її теплотворної здатності, а також для прогнозування її поведінки під час горіння та характеристик викидів.

Основними «горючими» компонентами твердого біопалива рослинного походження, які визначають його теплотворну здатність, є целюлоза, геміцелюлоза і лігнін. Вміст «горючих» елементів у сухій біомасі може коливатись від 85 % (солома та інші рослинні залишки і відходи) до 99 % (деревина, стебла міскантусу) (рис. 3).

Целюлоза – природний полімер, лінійний полісахарид з видовженою ланцюговою молекулою $(C_6H_{10}O_5)_n$, складається з повторюваних одиниць глюкози, і є найпоширенішою органічною сполукою на Землі. Целюлоза являє собою дуже стійку речовину білого кольору, яка не розчиняється у воді та інших органічних розчинниках, для розщеплення її на складові одиниці глюкози потрібні спеціальні ферменти [53], не розпадається під час нагрівання до $+200\text{ }^\circ\text{C}$, але є горючою речовиною, яка спалахує за температури $+275\text{ }^\circ\text{C}$. Теплотворна здатність целюлози становить 18,6 МДж/кг [76]. Частка целюлози у сухій речовині біомаси міскантусу становить 40...45 % [75]. Тонкі волокна целюлози (мікрофібрили) слугують каркасом для стінок рослинних клітин. Між мікрофібрилами знаходиться геміцелюлоза, лігнін, а також вода. Вміст целюлози може сильно відрізнятись між різними видами рослин і тканинами, зі значеннями в діапазоні від менше ніж 20 % до більше ніж 60 %. Хімічна структура і ступінь кристалічності целюлози також можуть впливати на її реакційну здатність і поведінку під час горіння [55].

Геміцелюлоза (гетерополісахарид) відноситься до вищих молекулярних сполук і займає проміжне положення між крохмалем і целюлозою, в основному складається з різноманітних цукрів, у тому числі ксилози, арабінози, манози та галактози, але на відміну від целюлози є більш розчинною. Геміцелюлоза є основним компонентом клітинної стінки рослин і служить агентом, що зшиває целюлозні мікрофібрили. У рослинах геміцелюлоза виконує функцію опорного конструкційного матеріалу і запасу поживних речовин. Теплотворна здатність геміцелюлози становить 18,6 МДж/кг [76]. Частка геміцелюлози у структурі сухої речовини біомаси міскантусу становить до 40 %.

Лігнін – це складний ароматичний полімер, який забезпечує жорсткість і міцність клітинної стінки рослин, і є важливим компонентом деревини та інших лігноцелюлозних матеріалів. Вміст лігніну у біомасі дерев та стебел міскантусу становить 18...24 %. Лігнін багатий вуглецем і воднем, тому має високу теплотворну здатність (до 25 МДж/кг) і є основним компонентом у процесі гранулювання біомаси [76]. Близько 40 % теплотворної здатності твердого біопалива зумовлено лігніном. Лігнін є дуже стійкий до хімічної та біологічної деградації та може суттєво впливати на поведінку горіння та характеристики викидів біомаси. Вміст лігніну може сильно відрізнятися між різними видами рослин і тканинами, коливаючись від менше ніж 10 % до більше ніж 30 %. Хімічна структура та ступінь полімеризації лігніну також можуть впливати на його реакційну здатність і поведінку під час згорання.

Целюлоза, геміцелюлоза та лігнін є трьома основними компонентами клітинних стінок рослин, які становлять більшу частину сухої маси рослинних матеріалів. Целюлоза є лінійним полімером ланок глюкози, тоді як геміцелюлоза є більш складним полімером, що складається з різних цукрів і похідних цукру [54]. З іншого боку, лігнін є складним полімером фенілпропаноїдних одиниць, що забезпечує структурну підтримку клітинних стінок рослин і сприяє їх жорсткості [53].

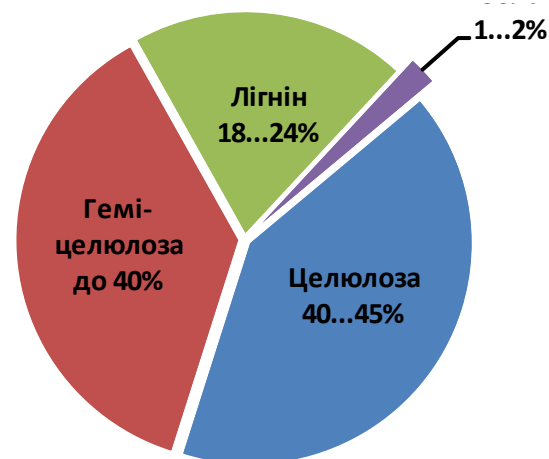


Рис. 3 Структурний склад сухої біомаси міскантусу

Окрім вищезгаданих компонентів до складу твердого біопалива входить також зола та вода, вміст яких негативно впливає на теплотворну здатність.

Зола – негорючий пилоподібний або шлакоподібний залишок, що утворюється з мінеральної частини біомаси під час повного її згорання. Частка зольних елементів у структурі сухої речовини біомаси верби 2–3 року вегетації та стебел міскантусу становить 1...2 % [67]. Згідно стандартів ЄС частка золи у твердому біопаливі (пелетах) преміум класу не повинна перевищувати 1 %, а для промислових пелет – до 4 %. Вміст золи в біомасі також може суттєво впливати на її поведінку під час горіння, характеристики викидів і вимоги до утилізації золи. Вміст золи може змінюватися в широких межах залежно від виду рослини, умов зростання та використовуваних методів обробки. Її високий вміст та низька температура її плавлення може знизити теплотворну здатність біомаси, а негативно впливати на надійність роботи котлів.

Найбільший негативний вплив на теплотворну здатність твердого біопалива має його *вологість*. Вода збільшує об'єм газів горіння, погіршує займання біомаси, сповільнює процес горіння, а також поглинає багато теплової енергії. Щоб нагріти і випарувати 1 кг води необхідно витратити 2,6 МДж енергії. Тому, для підвищення тепловіддачі слід застосовувати тверде біопаливо з низькою вологістю. Стандартами ЄС допускається використання паливних гранул вологістю до 10 %. Для зменшення затрат на висушування сировини рослинну біомасу слід збирати за мінімальної її вологості (кінець осені – початок весни).

Хімічний склад біомаси відіграє вирішальну роль у визначенні її теплотворної здатності, яка є мірою енергетичного вмісту матеріалу. Целюлоза та геміцелюлоза є основними джерелами енергії в біомасі, оскільки вони можуть бути розщеплені до простих цукрів шляхом гідролізу та ферментації в біопаливо. З іншого боку, лігнін менш легко перетворюється на біопаливо через його складну структуру та стійкість до деградації.

На теплотворну здатність біомаси також впливає вміст золи та інших неорганічних компонентів, які не впливають на енергетичний вміст матеріалу, але можуть впливати на процес горіння. Наприклад, високий вміст золи може знизити ефективність систем спалювання за рахунок збільшення утворення шлаку та твердих частинок.

Таким чином, хімічний склад біомаси є критичним фактором у визначенні її теплотворної здатності та інших фізичних і хімічних властивостей. Целюлоза, геміцелюлоза та лігнін є основними структурними компонентами біомаси, тоді як екстрактивні речовини та зола можуть сприяти її загальним властивостям. Розуміння хімічного складу біомаси має важливе значення для оптимізації її використання як джерела біоенергії та для розробки ефективних стратегій виробництва та переробки біомаси.

1.4. Теплотворні характеристики біомаси

Біомаса, що використовується як паливо, має низку особливостей, порівняно з традиційними енергоносіями систем опалення. Деякі з характеристик твердого біопалива, у першу чергу зовнішні (щільність, розміри часток, специфічність поверхні), за допомогою подрібнення та ущільнення можуть бути змінені. У той же час, його основні паливно-технологічні характеристики прийнято розглядати як сталі.

Біомаса, як і будь-яке біопаливо, складається з горючої частини та баласту (зола та волога). Зола та горюча частина утворюють суху масу палива. Вологість палива – змінна величина, тому в довідкових таблицях, наприклад, протоколах випробування вміст золи та летких речовин наводять у % на суху масу. Тоді як на практиці в котельнях переважно ці показники визначаються у % на робочу масу

З метою систематизації показників якості палива застосовують індекси, найбільш розповсюджені з яких наведені на рис. 4.

- Робочий стан палива позначається верхнім індексом r або p – це стан палива з таким вмістом вологи та зольністю, з яким воно виробляється (добувається), відвантажується та використовується.
- Сухий стан палива (верхній індекс d або c) – стан палива без вмісту загальної вологи.
- Сухий беззольний стан палива (верхній індекс daf) – умовний стан палива, що не вміщує загальну вологу та золу [50].

Основні характеристики біомаси та біопалива (вологість, щільність, насипна щільність, зольність і пов'язана з ними теплотворна здатність (нижча теплота згорання)) дуже важливі з погляду ефективного використання біомасової сировини як палива (табл. 3). Найбільш важливою паливно-технологічною характеристикою біомаси, що використовуються в якості твердого біопалива, є її теплотворна здатність, яка залежить від багатьох чинників: типу біомаси, генетичних особливостей рослин, впливу навколишнього середовища, агротехнології, умов зберігання, вологості тощо. Практичні розрахунки ефективності використання твердого біопалива проводять, використовуючи значення нижчої теплотворної здатності в робочому стані палива (r), що дозволяє оцінити реальну кількість тепла, яке утворюється під час спалювання відомої маси палива.

Вихід летких речовин у біопаливі високий (зазвичай понад 70 %), тому більшість тепла за його спалювання виділяється у камері згорання, а не у шарі палива, що горить. Вологість визначає необхідність попереднього сушіння та може вплинути на вибір технології перетворення. В основному, січка міскантусу має порівняно низький вміст вологи (в межах 20 %) і може бути гранульована/спалена без додаткового сушіння. Варто зазначити, що оптимальними показниками відносної вологості для січки є 11...15 %. Вологість біомаси та пов'язана з нею нижча теплота згорання повинні бути прийняті до уваги під час укладання контрактів на постачання біомаси/біопалива на енергетичний об'єкт.

Нижча теплота згорання різних видів біомаси істотно залежить від її вологості (W %), наприклад, може варіюватися від 8...10 МДж/кг для деревної тріски або лісосічних відходів (W 40...50 %) до 17...19 МДж/кг для гранул з деревини (W 10 %). Зольність також впливає на теплотворну здатність, але ступінь цього впливу, навіть з урахуванням можливих коливань, не такий великий.

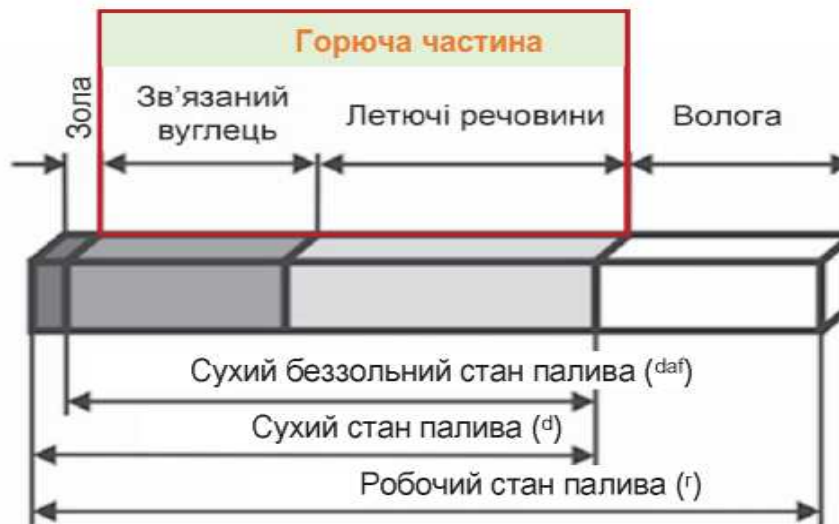


Рис. 4. Компоненти біомаси [50]

Таблиця 3

Характеристика сировини для виробництва твердого біопалива [73, 74]

Показники	Міскантус	Верба	Солома пшениці	Стебла кукурудзи	Стебла соняшника	Деревна тріска
Вологість, %	15...20	50	20	45–60	60–70 %	40
Зольність, %	2...4	1,5...2	9,6	6,7	10	0,6–1,5
Елементарний склад, %:						
вуглець	47,0	50,3	43,1	45,5	44,1	50,0
водень	5,6	6,0	5,3	5,5	5,0	6,0
кисень	45,8	42,7	39,8	41,5	39,4	43,0
хлор	0,04	0,02	0,8	0,2 мг/г	0,7–0,81	0,02
калій (лужний метал)	0,46	123,3 г/кг золи	6,1 мг/кг с.р.	6,1 мг/кг с.р.	5,0	0,13–0,35
азот	0,16...0,57	0,5...1,0	0,6	0,69; 0,3	0,7	0,3
сірка	0,28	0,34	0,2	0,04	0,1	0,05
Температура плавлення золи, °С	1250...1385	> 1500	800–1250	1050–1200	800–1270	1000–1400
Теплотворна здатність, МДж/кг	17...19	18,5	10,5–12,5	12,5	12,5	10,5–12,0

Ще одним важливим параметром є об'ємна (насіпна) щільність, оскільки вона визначає можливу (економічно обґрунтовану) відстань перевезення біомаси. Неущільнена біомаса, як, наприклад, січка (насіпна щільність близько 50 кг/м³) або лісосічні відходи (насіпна щільність 150 кг/м³) повинні бути використані безпосередньо на місці або можуть перевозитися на дуже короткі відстані (декілька кілометрів). Наприклад, лісосічні відходи можуть бути доставлені до найближчої лісової дороги, де відбувається їхнє подрібнення до стану тріски (насіпна щільність 300 кг/м³). Подрібнена або ущільнена біомаса у вигляді деревної тріски, гранул (650...700 кг/м³) може бути обґрунтовано перевезена на 200...250 і більше кілометрів (за певних умов). Під час використання деревної біомаси у вигляді тріски особливу увагу необхідно звертати на її якість, що залежить від розміру фракції, вологості та вмісту забруднювальних речовин (грунту, каміння тощо). Фракційні розміри тріски важливі з погляду її транспортування механічними пристроями. Якщо партія тріски дуже неоднорідна, то є ймовірність блокування пристроїв. Приміром, тріска, що містить великі шматки, може заблокувати шнековий конвеєр. Якщо в паливі міститься багато пилу та тріски менше допустимого розміру, то воно стає менш проникним для повітря. Тому основною умовою якості паливної тріски є забезпечення якнайбільш однорідного фракційного складу, недопущення попадання в неї великих кусків та обмеження кількості маленьких часток.

Важливою характеристикою енергетичного використання тюкованої біомаси та інших агровідходів є маса та розміри тюка. Для спалювання на потужних енергетичних установках

найчастіше використовують великогабаритні тюки завширшки 1,2 м, заввишки 0,9 або 1,3 м і масою 350...600 кг, що робить їхнє транспортування, складування та зберігання економічно доцільним. Зокрема, краще використовується вантажопідйомність транспорту, завдяки щільному укладанню тюків. Для таких великих тюків необхідна спеціалізована техніка та обладнання.

Рослинні відходи як паливо порівняно із традиційними його видами та деревною біомасою мають ряд властивостей, що можуть негативно впливати на процес спалювання. Це вимагає досить ретельного підходу до їхнього застосування. Так, солома може містити хлор і лужні метали. Іншою особливістю соломи є те, що в процесі її спалювання утворюються такі хімічні сполуки, як хлорид натрію та хлорид калію. Ці сполуки викликають корозію сталевих елементів енергетичного обладнання, особливо за високих температур. У соломи є відносно низька температура плавлення золи – 800...950 °С (для порівняння – у деревини ~ 1200 °С), що може призвести до шлакування елементів енергетичного обладнання.

Енергетичні культури використовуються для отримання твердих, рідких і газоподібних біопалив. Розглянемо культури, призначені для виробництва твердих біопалив – тріски, гранул, брикетів. Для ґрунтово-кліматичних умов України рекомендується вирощування таких енергокультур як верба, тополя, міскантус. Біомаса цих культур може використовуватися для виробництва гранул / брикетів або подрібнюватися в тріску.

Аналіз паливних характеристик показує, що показники верби та тополі, в цілому, близькі до деревної тріски. Основна відмінність – більший вміст азоту, що, можливо, пов'язано із застосуванням добрив під час вирощування цих культур. Міскантус характеризується підвищеною зольністю, приблизно такою, як у соломи. Підвищена зольність пояснюється метаболізмом швидкого зростання (накопичення поживних речовин) і відмінною від деревини органічною структурою (SiO₂-фітоліти). Окрім того, на зольність сильно впливає сезон збору врожаю та технологія збору. Усі розглянуті енергокультури мають досить високу температуру плавлення золи, що вигідно відрізняє їх від соломи.

Вивчення елементного та біохімічного складу зразків верби показало, що генотип із найвищим вмістом лігніну (27,13 % – генотип F) має найбільшу зольність (2,88...3,25 %). І навпаки, генотип з найменшим вмістом лігніну (15,49 % – генотип B) має мінімальну зольність (1,11...1,37 %). Найбільшу теплоту згорання мають генотипи з високим вмістом вуглецю та малим вмістом кисню (наприклад, генотипи A, B).

Для товарних форм подрібненого біопалива (дров, тріски, тирси тощо) також необхідно визначити розмір фракції. Щодо паливних гранул і брикетів важливою є оцінка їхньої механічної міцності, яка характеризує стійкість біопалива до зберігання цілісності під дією навантажень, що утворюються під час логістичних операцій.

Із 2014 р. введена в дію серія міжнародних стандартів ISO 17225 «Тверде біопаливо», що у ОС заміняє стандарти серії EN 14961 «Тверде біопаливо». Стандарти ISO 17225 встановлюють технічні вимоги та класифікацію твердого біопалива в залежності від походження сировини (деревна, трав'яниста, плодова біомаса, аквакультури та суміші біомаси) та відходів, що не містять галогенізованих органічних сполук і важких металів у вищих обсягах, ніж у типових для природи значеннях.

Рослинна біомаса, така як міскантус і свічграс (просо прутоподібне), була визнана перспективним відновлюваним джерелом енергії для виробництва твердого біопалива. Теплотворна здатність рослинної біомаси є важливим фактором для оцінки її енергетичного потенціалу [45]. Міскантус і свічграс відомі своєю високою продуктивністю біомаси та високою теплотворною здатністю (16 до 20 МДж/кг та 15 до 17 МДж/кг відповідно) порівняно з іншими видами рослинної біомаси [46, 47]. Теплотворна здатність рослинної біомаси залежить від різних факторів, таких як хімічний склад біомаси, вологість, наявність золи, вік рослини, умови росту та час збирання [48, 49, 50]. Ретельно керуючи умовами вирощування та способами переробки, можна максимізувати теплотворну здатність і мінімізувати вплив виробництва енергії з біомаси на навколишнє середовище [50].

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТВОРНОЇ ЗДАТНОСТІ БІОМАСИ

Теплотворна здатність біомаси є важливим параметром для ефективного використання біомаси як джерела енергії, для її визначення можна використовувати різні методи. У цьому розділі ми обговоримо основні методи визначення теплотворної здатності біомаси, детально опишемо деякі із них, включаючи їхні принципи, прилади, переваги та обмеження, а також процедури виконання вимірювань. Їх можна класифікувати за різними категоріями на основі принципів і методів, що використовуються. Ми будемо класифікувати за таким принципом:

Інструментальні методи – у цих методах використовуються спеціальні прилади для вимірювання фізичних або хімічних змін під час спалювання або розкладання біомаси. До таких методів відносяться: фізичні – киснева бомбова калориметрія, диференціальна скануюча калориметрія (ДСК), термогравіметричний аналіз (ТГА), термохімічний аналіз (ТСА), оксикалориметрію, ізотермічна калориметрія, піролізна газова хроматографічна мас-спектрометрія та хімічні методи інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є (FTIR), кислотне розщеплення, приблизний та кінцевий аналіз;

Аналітично-розрахункові методи – ці методи передбачають обчислення теплотворної здатності на основі хімічного складу біомаси. У цю категорію входять: емпіричні моделі Ван Соста, хімічний метод за формулою Дюлонга, модифікована формула Етвотера.

Кожен із цих методів має свої переваги та недоліки, і вибір методу залежить від конкретних вимог експерименту чи застосування.

2.1. Інструментальні методи визначення теплотворної здатності біомаси

Інструментальні методи можна розділити на фізичні та хімічних, які використовуються для визначення теплотворної здатності рослинної біомаси, кожен із яких має свої переваги та обмеження. Фізичні методи передбачають безпосереднє вимірювання тепла, виробленого під час згорання біомаси, тоді як хімічні методи передбачають аналіз хімічного складу біомаси для розрахунку її потенційного вмісту енергії.

Одним із найпоширеніших фізичних методів визначення теплотворної здатності є киснева бомбова калориметрія, яка передбачає спалювання невеликої кількості біомаси (зразка) в атмосфері високого тиску кисню всередині калориметра-бомби, який, по суті, є герметичним металевим контейнером, зануреним у водяну баню. Тепло, що виділяється в результаті реакції горіння, поглинається водою у ванні, а зміна температури води вимірюється термометром. З цієї зміни температури та інших параметрів, таких як маса зразка та теплоємність калориметра, можна розрахувати теплотворну здатність біомаси [4, 13, 27, 15, 21]. Бомбова калориметрія вважається найточнішим методом визначення теплотворної здатності біомаси, але він також займає найбільше часу та потребує спеціального обладнання [34].

Калорійність біомаси розраховується за допомогою формулою Джоуля-Ленца:

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad (1)$$

де, Q – кількість тепла, виділеної під час згорання біомаси,

c – теплоємність води,

m – маса біомаси,

ΔT – зміна температури води [18].

Цей метод забезпечує точне вимірювання енергетичного вмісту біомаси та вважається стандартним методом визначення теплотворної здатності [5]. Однак він є трудомісткий, дорогий у виконанні, та вимагає спеціального обладнання та навченого персоналу [6].

Диференціальна скануюча калориметрія (ДСК) – це метод, у якому зразок піддається нагріванню зі сталою швидкістю, а тепловий потік, що виділяється або поглинається зразком, вимірюється диференційним калориметром. Тобто ДСК вимірює тепловий потік між зразком і

еталонним матеріалом як функцію температури або часу в контрольованій атмосфері. З цих даних можна отримати інформацію про термодинамічні властивості зразка, такі як теплоємність, теплопровідність, ентальпія та ентропія, а також визначити початок, пік і ендотермічні або екзотермічні переходи в зразку. ДСК може бути використаний для визначення теплотворної здатності біомаси шляхом вимірювання теплових ефектів, пов'язаних з її згоранням або розкладом. Під час проведення ДСК зразок нагрівається на певну температуру з певною швидкістю, після чого вимірюється різниця [31, 35].

ДСК вимірює тепло, що поглинається або виділяється під час змін фізичного або хімічного стану зразка, наприклад плавлення або горіння. Цей метод можна використовувати для вимірювання теплотворної здатності зразків біомаси, які не можна легко спалити в бомбовому калориметрі, таких як деревна біомаса або волога біомаса [22, 23, 28].

І бомбова калориметрія, і ДСК мають переваги та недоліки. Бомбова калориметрія вважається найбільш точним методом визначення теплотворної здатності біомаси, але він вимагає відносно великого розміру вибірки, займає багато часу і коштів. З іншого боку, ДСК вимагає лише невеликого розміру зразка, є відносно швидким і недорогим, але він менш точний, ніж калориметрія бомби, і може давати суперечливі результати залежно від швидкості нагрівання та інших експериментальних параметрів [27, 28].

Термогравіметричний аналіз – це метод, у якому зразок піддається нагріванню зі сталою швидкістю одночасно вимірюючи його втрату маси як функцію температури, вимірюється термогравіметром. З цих даних можна отримати інформацію про термічну стабільність зразка, а також про склад та вміст різних компонентів зразка. ТГА може бути використаний для визначення теплотворної здатності біомаси шляхом вимірювання зміни маси зразка під час його згорання або розкладу. Цей процес відбувається автоматично в інертній атмосфері (наприклад, азоту), щоб уникнути окислення зразка під час нагрівання. Під час проведення ТГА зміна маси зразка реєструється та відображається у вигляді кривої термогравіметричної кривої (ТГК). Ця крива показує відсоток маси, яка залишається після термічної обробки, незалежно від температури. Аналізуючи криву ТГК, можна використовувати різні фізико-хімічні параметри зразка, такі як температуру початкового термічного розкладу, температуру максимального розкладу, інтегральний ефект термічного розкладу тощо [24, 25].

Термохімічний аналіз – це метод, який використовується для визначення теплотворної здатності рослинної біомаси шляхом вимірювання тепла, що виділяється під час її спалювання. Цей метод передбачає спалювання відомої кількості біомаси в калориметрі та вимірювання виробленого тепла. Виділена теплота пропорційна кількості енергії, що міститься в зразку. ТСА вважається термічним методом визначення, оскільки він передбачає нагрівання зразка для вивільнення його енергетичного вмісту. ТСА є широко використовуваним методом для визначення теплотворної здатності біомаси, і він застосовувався до різних типів рослинної біомаси, включаючи відходи сільського та лісового господарства, енергетичні культури та відходи біомаси. Метод вважається точним і надійним, з відносно низькою похибкою вимірювання. Однак для його роботи потрібне спеціальне обладнання та навчений персонал [60].

Усі чотири методи спеціалізуються на вимірюванні теплових ефектів, що відбуваються під час нагрівання зразка та використовуються для визначення теплотворної здатності біомаси з високим вмістом целюлози, геміцелюлози та лігніну [14].

Наступним методом є оксикалориметрія, теплотворну здатність біомаси визначають шляхом спалювання з наступним вимірюванням теплових втрат. У процесі спалювання відбувається окиснення біомаси, при цьому звільняється тепла енергія, яка вимірюється за допомогою оксикалориметра. Цей метод дозволяє застосувати теплотворність біомаси як сухої, так і вологої. Оксикалориметрія є достатньо простим та швидким методом визначення теплотворної здатності біомаси [62].

Ізотермічна калориметрія – це метод, який використовується для визначення теплотворної здатності рослинної біомаси шляхом вимірювання тепла, що виділяється під час згорання за постійної температури. Цей метод передбачає спалювання невеликої кількості біомаси в посудині, наповненій киснем, під час контролю температури за допомогою термopаря. Тепло, що утворюється в процесі горіння, поглинається водяною сорочкою, що оточує посудину, і

вимірюється підвищення температури в результаті. Знаючи масу зразка та кількість виділеного тепла, можна розрахувати теплотворну здатність [63, 64, 65].

Піролізна газова хроматографічна мас-спектрометрія (Py-GC/MS) – це метод визначення теплотворної здатності рослинної біомаси, який передбачає піддавання біомаси високим температурам за відсутності кисню для отримання продуктів піролізу. Потім ці продукти розділяються та аналізуються за допомогою газової хроматографії в поєднанні з мас-спектрометрією для ідентифікації та кількісного визначення різних компонентів. Цей метод дозволяє визначити хімічний склад біомаси та теплотворну здатність на основі кількості енергії, що виділяється під час піролізу. Метод Py-GC/MS вважається високоточним і чутливим для аналізу складних сумішей органічних сполук у рослинній біомасі [29, 30, 66].

Хімічні методи визначення теплотворної здатності включають кислотне розщеплення та інфрачервону спектроскопію з перетворенням Фур'є (FTIR). Кислотне зброджування передбачає розчинення зразка біомаси в кислоті та вимірювання тепла, що виділяється під час реакції [10]. FTIR-спектроскопія передбачає аналіз хімічного складу біомаси шляхом вимірювання поглинання інфрачервоного випромінювання на різних довжинах хвиль [11]. Обидва методи менш точні, ніж бомбова калориметрія, але швидші та менш дорогі та можуть надати інформацію про хімічний склад біомаси [12].

Існують також інші хімічні методи, які були розроблені для визначення теплотворної здатності рослинної біомаси, включаючи приблизний аналіз і кінцевий аналіз. Приблизний аналіз передбачає нагрівання зразка біомаси до певної температури в контрольованому середовищі для вимірювання кількості вологи, летких речовин, золи та зв'язаного вуглецю в біомасі, тоді як кінцевий аналіз включає визначення вмісту вуглецю, водню, азоту, сірки та кисню [7, 8, 9].

Однак слід зазначити, що ці методи мають обмеження і не завжди можуть дати точні результати. Наприклад, деякі фізичні методи не враховують вплив вмісту золи на теплотворну здатність, тоді як хімічні методи можуть не враховувати наявність мікроелементів, які можуть впливати на процес горіння [17]. Тому важливо ретельно вибирати відповідний метод для кожного конкретного зразка біомаси та перевіряти отримані результати. Вибір методу визначення теплотворної здатності рослинної біомаси залежить від конкретних потреб дослідника чи галузі. А під час його вибору слід враховувати такі фактори, як тип біомаси, наявність обладнання та досвіду, необхідна точність, а також вартість і час.

Усі методи широко використовуються в промисловості біомаси завдяки їх точності та надійності. Однак для роботи з цими методами потрібне дороге обладнання та кваліфікований персонал. У якості альтернативи були розроблені більш прості та доступні аналітично-розрахункові методи на основі хімічного складу біомаси [26].

2.2. Аналітично-розрахункові методи визначення теплотворної здатності біомаси

Крім фізико-хімічних методів, існують також емпіричні моделі, за допомогою яких можна оцінити теплотворну здатність рослинної біомаси на основі її хімічного складу. Ці моделі використовують статистичні зв'язки між хімічними компонентами біомаси, такими як целюлоза, геміцелюлоза, лігнін і вміст золи, і теплотворною здатністю.

Однією з поширених формул є формула Дюлонга або формула Американського товариства випробувань і матеріалів (ASTM), яка розраховує калорійність на основі елементного складу біомаси, зокрема концентрації вуглецю, водню та кисню [15]. Ця інформація може бути використана для розрахунку теоретичної теплотворної здатності біомаси, яка базується на припущенні, що теплотворна здатність речовини пропорційна вмісту в ній цих елементів. Формула Дюлонга виражається наступним чином:

$$CV = 337 \cdot C + 1442 \cdot (H \cdot O / 8) + 93 \cdot S \quad (2)$$

де, CV – теплотворна здатність у кДж/кг,

C – відсоток вуглецю,

H – відсоток водню,

O – відсоток кисню,

S – відсоток сірки [16].

Також часто використовуваними емпіричними моделями є моделі Ван Соста і Померанца, які виявилися ефективними для оцінки теплотворної здатності різних типів біомаси [32, 33].

Модель Ван Соста визначає калорійність біомаси, використовуючи кількість вуглецю, водню та кисню у зразку. Формула моделі Ван Соста виглядає наступним чином:

$$Q = 808,4 \cdot C + 2997 \cdot H - 2261 \cdot O \quad (3)$$

де, Q – теплотворна здатність деревини в ккал/кг, C – вміст вуглецю в зразку у відсотках, H – вміст води в зразку у відсотках, O – вміст кисню в зразку у відсотках.

В обох моделях містяться інші елементи, крім тих, що використовуються у формулі, вважаються незначними і не враховується під час розрахунків [32, 33].

Ще однією формулою для визначення теплотворної здатності біомаси рослинного походження за її хімічним складом є формула Дж. В. Хаузера:

$$Q = 0,349 \cdot C + 1,178 \cdot H + 0,1 \cdot S - 0,103 \cdot O - 0,02 \cdot N - 0,026 \cdot A \quad (4)$$

де, Q – теплотворна здатність, МДж/кг; C – вміст вуглецю в біомасі, %;
 H – вміст води в біомасі, %; S – вміст сірки в біомасі, %; O – вміст кисню в біомасі, %;
 N – вміст азоту в біомасі, %; A – вміст золи в біомасі, %.

Теплотворну здатності біомаси на основі її хімічного складу можна розрахувати за формулою К. Клайдера:

$$Q = 0,124 \cdot C + 0,105H + 0,021S - 0,065O - 0,011N - 0,022A + 0,341L \quad (5)$$

де, Q – теплотворна здатність, МДж/кг; C – вміст вуглецю в біомасі, %;
 H – вміст води в біомасі, %; S – вміст сірки в біомасі, %; O – вміст кисню в біомасі, %;
 N – вміст азоту в біомасі, %; A – вміст золи в біомасі, %;
 L – вміст лігніну в біомасі, % [71].

Іншим методом, який можна використовувати для визначення теплотворної здатності рослинної біомаси, є діаграма Ван Кревелена, яка є графіком співвідношення водню до вуглецю (H/C) проти співвідношення кисню до вуглецю (O/C). Теплотворну здатність біомаси можна оцінити за її положенням на діаграмі. Цей метод заснований на тому, що теплотворна здатність речовини пов'язана з його молекулярною структурою [20].

Розрахунок теплотворної здатності твердого біопалива

Теплотворною здатністю біопалива називається кількість тепла, що виділяється під час згорання 1 кг біомаси. Залежно від конструктивних особливостей котла та режимів його роботи розрізняють вищу і нижчу теплоту згорання.

Вища теплота згорання – це кількість тепла, яка виділяється під час повного згорання 1 кг біомаси, конденсації усієї утвореної водяної пари та охолодження усіх продуктів згорання до початкової температури біопалива (рис. 5). Вища теплота згорання біомаси визначається за формулою:

$$E_B = \left(\frac{100 - W - Z}{100} \right) \cdot E_0 \quad (6)$$

де, E_B – вища питома теплотворна здатність біомаси, МДж/кг;
 W – вологість біомаси, %;
 Z – зольність біомаси, %;
 E_0 – питома теплотворна здатність абсолютно сухої біомаси, МДж/кг;

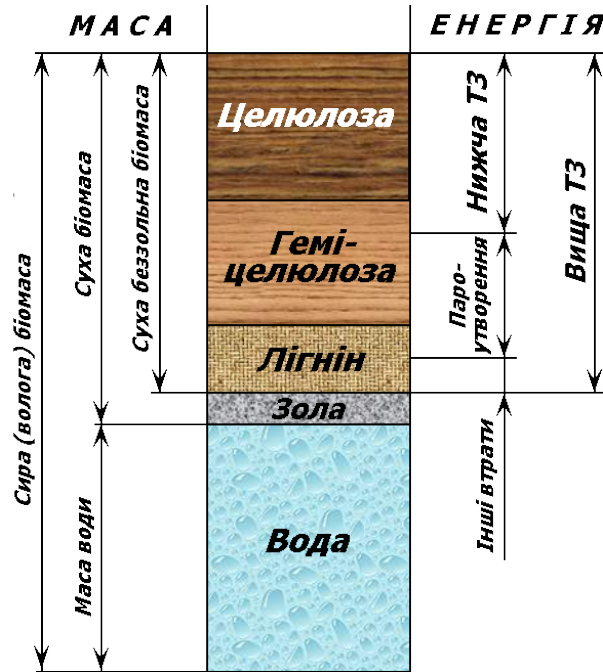


Рис. 5. Структурний склад твердого біопалива та його теплотворна здатність

За літературними даними та на основі власних досліджень відомо, що теплотворна здатність абсолютно сухої беззолної біомаси рослинного походження коливається в незначних межах і становить близько $E_0 = 18,5$ МДж/кг.

Підставивши значення E_0 у формулу (1) отримаємо:

$$E_B = 18,5 - 0,185 \cdot W - 0,185 \cdot Z \quad (7)$$

Нижча теплота згорання – це кількість тепла, що виділилося під час згорання 1 кг біомаси, без обліку тепла, витраченого на нагрівання та випаровування вологи. Нижча теплота згорання визначається за формулою:

$$E_H = \left(\frac{100 - W - Z}{100} \right) \cdot E_0 - \frac{W}{100} \cdot (Q_1 + Q_2) \quad (8)$$

де, E_H – нижча питома теплотворна здатність біомаси, МДж/кг;

Q_1 – питома теплоємність нагрівання води, МДж/кг;

Q_2 – питома теплоємність пароутворення, МДж/кг;

Питома теплоємність нагрівання води до кипіння визначається за формулою:

$$Q_1 = C \cdot (100 - t_0)$$

де, C – питома теплоємність води ($C = 0,004183$ МДж/кг·°С), t_0 – початкова температура води, °С.

Прийнявши $t_0 = 15$ °С отримаємо $Q_1 = 0,004183 \cdot (100 - 15) = 0,356$ МДж/кг.

Отже, для нагрівання 1 кг води від 15 до 100 °С потрібно затратити 0,356 МДж енергії. Питома теплоємність пароутворення для води становить $Q_2 = 2,236$ МДж/кг.

З урахуванням вищенаведеного, формула для визначення нижчої теплотворної здатності біомаси матиме вигляд:

$$E_H = \left(\frac{100 - W - Z}{100} \right) \cdot 18,5 - \frac{W}{100} \cdot (0,356 + 2,236)$$

або

$$E_H = 18,5 - 0,2109 \cdot W - 0,185 \cdot Z \quad (9)$$

На рис. 6 зображено графіки залежності вищої та нижчої теплоти згорання від вмісту золи та вологості біопалива.

Таким чином, наявність води у твердому біопаливі суттєво погіршує його теплотворні властивості. Зі збільшенням вологості біомаси з 10 % до 20 % теплотворна здатність зменшується від 16,5 до 14,6 МДж/га (на 11 %).

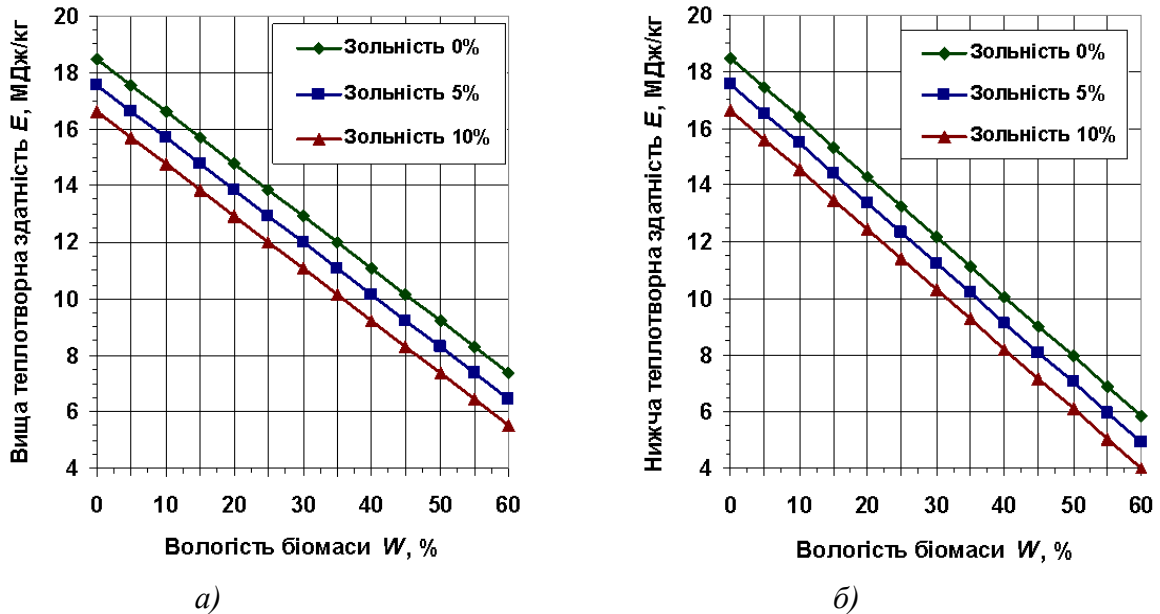


Рис. 6. Залежність теплотворної здатності твердого біопалива від зольності та вологості:
а) – вища ТЗ; б) – нижча ТЗ

Зі збільшенням вологості біомаси різниця між вищою та нижчою теплотою згорання зростає. Так, за вологості біомаси 10 % та зольності 1 % вища та нижча теплота згорання становлять відповідно 16,5 та 16,2 МДж/кг (зменшується на 2 %), а за вологості 50 % відповідно – 9,1 та 7,8 МДж/кг (зменшується на 14 %). Тому вологу біомасу потрібно спалювати на теплогенеруючих установках, які дозволяють отримати вищу теплоту згорання, за вологості біомаси 50 % це дозволяє заощадити 14 % тепла.

Біомаса міскантусу за рахунок високого вмісту горючих елементів (целюлози, геміцелюлози та лігніну) та низької концентрації зольних елементів є високоенергетичною сировиною для виробництва твердого біопалива. Наявність води у біомасі збільшує об'єм газів горіння, погіршує займання біомаси, а головне – суттєво зменшує її теплотворну здатність. Зменшення теплотворної здатності вологої біомаси відбувається, як за рахунок зниження концентрації горючих елементів, так і через поглинання теплової енергії на нагрівання та випаровування наявної води. Конденсація утвореної в камері згорання водяної пари дозволяє дещо підвищити кількість теплової енергії, тому вологу біомасу (за вологості понад 30 %) доцільно спалювати у котлах на режимах, які дозволяють отримати вищу теплоту згорання.

Недоліком наведеного методу визначення теплотворної здатності є те, що він не враховує структурний склад біомаси міскантусу, а саме співвідношення між вмістом целюлози, геміцелюлози та лігніну.

2.3. Оцінка помилок вимірювання теплотворної здатності рослинної біомаси

Під час вимірювання калорійності рослинної біомаси існує кілька джерел похибок вимірювання, які можуть вплинути на точність результатів. Ці похибки можуть виникати на різних етапах процесу вимірювання, таких як підготовка зразка, обладнання та обчислення результатів. Деякі поширені джерела помилок:

1. Помилки у підготовці зразка: під час зважування, сушіння та подрібнення рослинного матеріалу можуть призвести до неточного вимірювання маси зразка та вмісту вологи, що може призвести до помилок у визначенні калорійності. Щоб звести до мінімуму ці помилки, важливо дотримуватися стандартизованих процедур підготовки зразків і використовувати каліброване обладнання.

2. Помилки приладів: помилки в експлуатації, калібруванні та обслуговуванні приладів, що використовуються для вимірювання калорійності, можуть вплинути на точність результатів. Щоб мінімізувати ці помилки, важливо використовувати надійні та точні прилади, а також регулярно калібрувати та обслуговувати їх відповідно до інструкцій виробника.

3. Помилки в розрахунку: в розрахунку калорійності можуть виникнути, якщо використовуються неправильні формули чи коефіцієнти перерахунку, або якщо результати неправильно записуються чи повідомляються. Щоб мінімізувати ці помилки, важливо використовувати стандартизовані формули та коефіцієнти перерахунку, а також забезпечити належну реєстрацію та звітність результатів [38, 39, 40, 41].

4. Неоднорідність зразка. Склад рослинної біомаси змінюється не тільки між різними видами рослин, але й усередині одного виду рослин залежно від умов навколишнього середовища, в яких рослина вирощувалася. Тому важливо отримувати репрезентативні зразки та виконувати багаторазові вимірювання, щоб врахувати притаманну мінливість рослинного матеріалу.

5. Неправильний метод вимірювання. Кожен метод має власний набір обмежень і потенційних джерел помилок. Наприклад, у випадку калориметрії неповне згорання зразка може призвести до заниження калорійності. У випадку інструментальних методів, таких як NIR-спектроскопія, на точність вимірювання можуть впливати такі фактори, як однорідність зразка та розмір частинок.

Щоб оцінити похибку вимірювання певної методики, необхідно провести валідаційний експеримент. Під час перевірконого експерименту набір зразків із відомими калорійними значеннями вимірюється за допомогою розглянутої методики, а результати порівнюються з відомими значеннями. Тоді точність методики можна виразити як середню квадратичну помилку (RMSE) або коефіцієнт детермінації (R^2) між виміряними та відомими значеннями.

Також важливо враховувати повторюваність і відтворюваність методики вимірювання. Повторюваність означає варіацію результатів, отриманих одним і тим же оператором з використанням того самого обладнання та процедури, тоді як відтворюваність стосується варіації результатів, отриманих різними операторами або різними лабораторіями з використанням того самого обладнання та процедури. Повторюваність і відтворюваність методики вимірювання можна виразити як коефіцієнт варіації (CV) або стандартне відхилення (SD) вимірювань або дотримуючись встановлених протоколів, таких як ISO/IEC Guide 98-3:2008 [42, 43, 44].

РОЗДІЛ 3.

МЕТОДОЛОГІЯ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТВОРНОЇ ЗДАТНОСТІ БІОМАСИ ЗАЛЕЖНО ВІД ЇЇ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ

Провівши аналіз існуючих методів визначення теплотворної здатності біомаси рослинного походження та врахувавши їх недоліки пропонується метод, в основі якого покладено структурний склад біомаси, а саме вміст у ній головних енергетично цінних компонентів – целюлози, геміцелюлози та лігніну.

3.1. Визначення хімічного складу біомаси

Для реалізації даного методу необхідно визначити хімічний склад біомаси міскантусу, що включає наступні етапи: підготовка зразків, визначення сухої речовини, сирової золи, а також целюлози, геміцелюлози і лігніну.

3.1.1. Підготовка загального зразка

Загальний зразок в дослідженнях відбирають окремо з кожного повторення, що дає можливість провести математичну обробку, або змішаний з двох або більше суміжних повторень.

Зразок з великих ділянок відбирається невеликими пучками рослин, розміщених по діагоналі на однаковій відстані один від одного.

Відбір зразків з маленьких ділянок проводиться, головним чином, в селекційній практиці.

3.1.2. Середній зразок

До дослідження необхідно залучити якомога більшу кількість рослинного матеріалу, для добору достовірної середньої проби.

Зразки рослинного матеріалу розділяють на окремі частини (листя, стебла, волоть тощо), зважують, потім подрібнюють ножицями або секатором, перемішують і відбирають середній зразок.

Під час підготовки до хімічного аналізу зразки висушують за кімнатної температури або з підігрівом (50–60 °С) до крихкого стану. Такі зразки можуть зберігатися в закритих картонних або металічних коробках тривалий час [68].

3.1.2. Визначення сухої речовини

Технологічні якості сировини біоенергетичних культур оцінюють за вмістом сухих речовин (СР) в листках та стеблах культури і визначають на різних етапах росту та розвитку рослин [69].

Під показником «вміст (концентрація) СР» розуміють загальну кількість усіх компонентів (крім води), які містяться в 100 г (або в 100 мл) досліджуваного зразка, вираженого у масових частках або в г/100 мл відповідно.

Для визначення складу сухих речовин використовують ваговий метод

Ваговий метод дає змогу визначити істинний вміст сухих речовин. Він базується на безпосередньому висушуванні наважки досліджуваної рідкої чи твердої речовини до сталої маси.

У наперед висушений до сталої маси бюкс поміщають наважку досліджуваного зразку (листя, стебло та ін.) масою 5 г з точністю до 0,001 г. Висушують разом з кришкою у відкритому вигляді за 100...105 °С. Для визначення маси бюкс виймають із сушильної шафи, закривають кришкою, охолоджують в ексікаторі 20...30 хв і зважують. Сушіння продовжують до сталої маси і завершують, якщо різниця між двома черговими зважуваннями не перевищує 0,001 г.

Вміст сухих речовин (СР) обчислюють за формулою, %

$$CP = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100 \quad (10);$$

де: СР – суха речовина; m_0 – маса бюкса, г; m_1 – маса бюкса з наважкою до висушування, г; m_2 – маса бюкса з висушеною наважкою, г; 100 – коефіцієнт перерахунку у відсотки

Розходження між паралельними визначеннями має не перевищувати 0,25 %.

3.1.3. Визначення вмісту сирової золи

Метод визначення сирової золи заснований на спалюванні органічної речовини за вільного доступу повітря. За спалювання вуглець, водень і частково кисень випаровуються у вигляді вуглекислоти й парів води і залишаються лише мінеральні елементи у вигляді окисних з'єднань [69].

«Сирою» золу називають тому, що у її складі можуть бути механічні домішки (пісок), незгорілі частки вугілля.

Для проведення визначення вмісту сирової золи необхідно мати таке технологічне обладнання: ваги аналітичні, муфельна піч, тиглі порцелянові № 3–4, ексикатор.

Чисті порцелянові тиглі прожарюють у муфельній печі 1–2 години. Тиглі повинні бути пронумеровані, для чого використовують розчин хлорного заліза ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 0,5 % водний розчин).

Після охолодження в ексикаторі тиглі зважують на аналітичних вагах і в них кладуть наважку повітряно-сухого зразка масою 2–5 г.

Пробу укладають пористо для більш повного й швидкого озолення. Тиглі ставлять у холодну муфельну піч і піднімають температуру до 200 °С. Спочатку озолення проводять повільно для того, щоб виключити можливе розкидання дрібних часток зразка. Цю операцію можна проводити й на електричній плитці у витяжній шафі. Через 50–60 хв після того, як проба перестала диміти, температуру в муфелі піднімають до 525–550 °С (темно-червоне розжарювання) і спалюють обвуглілу масу доти, поки зола не набуде світло сірого забарвлення. Іноді зола має червоно-бурий або зеленкуватий відтінок через наявність окислів заліза й марганцю. Для повного озолення зразка зазвичай достатньо 5–6 годин. По закінченні озолення тиглі із золою охолоджують спочатку у виключеній муфельній печі, а потім у ексикаторі й зважують на аналітичних вагах.

У випадку, якщо в золі залишилися незгорілі обвуглілі частки, тиглі охолоджують, додаючи декілька крапель гарячої дистильованої води або 2–3 краплі 3 % розчину перекису водню й знову обережно прожарюють у муфельній печі.

Визначення сирової золи можна проводити також за озолення матеріалу для визначення мікроелементів, зважуючи тиглі (порожні, з рослинним матеріалом і з золою) на аналітичних вагах.

Вміст сирової золи розраховують за формулою:

$$\text{Сира зола, \%} = (a - b) 100 / n \quad (11)$$

де, a – маса тигля з сирою золою, г;

b – маса тигля, г; n – наважка, г

100 – коефіцієнт перерахунку, %.

Аналіз вважається достовірним і проведеним з достатньою точністю, якщо відхилення повторного аналізу не перевищує 5 % для даних однієї лабораторії, та 10 % для даних, виконаних у різних лабораторіях.

3.1.4. Визначення целюлози по модифікованому методу Кюршнера і Хафера

Метод оснований на окисленні та розчиненні різних речовин розчином азотної кислоти. Ця методика найкраще підходить для визначення целюлози в різних вегетативних органах, які містять велику кількість геміцелюлози і лігніну [70].

Реактиви та обладнання: 1) етиловий або метиловий спирт; 2) суміш етилового спирту з розчином азотної кислоти (співвідношення 4:1); 3) 0,3М спиртовий розчин лугу; 4) баня зі зворотнім холодильником для екстракції та гідролізу; 5) колби конічні на 200 см³; 6) фільтри для фільтрування розчинів з чорною половою.

Хід аналізу. Зважують по 1–3 г з середньої проби подрібнених сухих вегетативних частин рослини в колби на 200–250 см³. В колби з наважками приливають по 30 см³ суміші спирту та азотної кислоти. Колби зі зворотнім холодильником встановлюють на киплячу водяну баню на одну годину. Колби в воду не занурюють, кипіння повинно бути не бурхливим. Через годину коричнево-жовтий розчин зливають та фільтрують. Залишок в колбі промивають невеликими порціями спирту.

До промитого осаду в колбі додають 50 см³ 0,3М спиртового розчину луку та знову кип'ятять впродовж години на водяній бані. Потім знову фільтрують на той самий фільтр, фільтрат промивають декілька разів 10 см³ гарячої дистильованої води, а потім 1–2 рази спиртом. Потім попередньо зважені фільтри висушують до постійної маси за температури 50 °С та зважують.

Далі вміст целюлози розраховують за формулою:

$$X = \frac{(B_1 - B) \cdot 100}{H} \quad (12)$$

де: B – маса фільтра;

B_1 – маса тигля з фільтратом після висушування;

H – наважка.

3.1.5. Визначення лігніну за методом Класона

Наважку 0,5–0,6 г повітряно-сухого матеріалу вміщують в колби на 100 см³, додають 25 см³ розчину 72 % сірчаної кислоти, закривають колбу корком та залишають на 48 годин при 20 °С для гідролізу. Потім в колбу з темним осадом додають до 100 см³ води та осад відфільтровують через попередньо зважений паперовий фільтр. Осад промивають гарячою водою, поки промивні води не стануть безколірними. Після цього фільтр з осадом висушують за 60 °С до постійної маси, та вираховуючи масу порожнього фільтра, розраховують масу лігніну, перераховуючи у відсотки до наважки [70].

3.1.6. Визначення загальної кількості геміцелюлоз

Визначення геміцелюлози листків та стебел визначають у повітряно-сухому матеріалі, в цьому стані рослинний матеріал може зберігатися тривалий час без зміни вмісту геміцелюлоз.

Для визначення геміцелюлоз беруть наважку 1 г висушеного за 50 °С подрібненого матеріалу та переносять в конічну колбу. В колбу з наважкою додають 100 мл дистильованої води та нагрівають на киплячій водяній бані впродовж трьох годин. Потім витяжку зливають в мірну колбу через фільтр декантацією гарячою дистильованою водою, залишок в колбі заливають новою порцією гарячої дистильованої води та витримують ще впродовж 1 год. на киплячій водяній бані. Фільтрати змішують. Залишок на фільтрі обережно переносять назад в колбу, промиваючи 2 % соляною кислотою, та доводять цією ж кислотою до об'єму 225 см³. Потім колби зі зворотнім холодильником підігрівують впродовж 5 годин в киплячій водяній бані. Фільтрують, та після охолодження переливають в мірну колбу на 250 см³, нейтралізують до слабо кислої реакції (за лакмусом) розчином луку та осаджують основним оцтовокислим свинцем. Після цього витяжку в колбі доводять до мітки дистильованою водою, фільтрують та відбирають зразки для визначення цукрів за Бертраном. Знайдену величину для перерахунку на геміцелюлози множать на 0,9 [70].

3.2. Аналітично-розрахунковий метод визначення теплотворної здатності біомаси залежно від її хімічного складу

Для визначення вищої теплотворної здатності твердого біопалива за основу можна використати формулу (7) у вигляді:

$$E_B = E_0 \cdot \left(1 - \frac{W + Z}{100} \right) \quad (13)$$

де, E_B – вища питома теплотворна здатність біомаси, МДж/кг;

W – вологість біомаси, %;

Z – зольність біомаси, %;

E_0 – питома теплотворна здатність абсолютно сухої беззольної біомаси, МДж/кг;

Величина питомої теплотворної здатності абсолютно сухої беззольної біомаси (E_0), як відмічалось раніше, залежить від її хімічного складу і може бути виражена за формулою:

$$E_0 = 0,01 \cdot (q_c \cdot e_c + q_h \cdot e_h + q_l \cdot e_l) \quad (14)$$

де, E_0 – питома теплотворна здатність абсолютно сухої беззольної біомаси, МДж/кг;

q_c ; q_h ; q_l – частка відповідно целюлози; геміцелюлози та лігніну в структурі біомаси, %;

e_c ; e_h ; e_l – питома теплотворна здатність відповідно целюлози, геміцелюлози та лігніну, МДж/кг.

$e_c = 17,4$ МДж/кг; $e_h = 13,9$ МДж/кг, $e_l = 26,9$ МДж/кг [76].

Підставивши відповідні значення у формулу (15) отримаємо:

$$E_0 = 0,01 \cdot (17,4 \cdot q_c + 13,9 \cdot q_h + 26,9 \cdot q_l) \quad (15)$$

Приклад розрахунку

Необхідно визначити вищу теплотворну здатність паливних гранул з міскантусу, які мають наступні характеристики: вологість – 10 %; зольність – 3 %; вміст в сухій речовині целюлози, геміцелюлози та лігніну відповідно – 42, 40 та 15 %.

1. За формулою (16) визначаємо питому теплотворну здатність абсолютно сухої беззольної біомаси:

$$E_0 = 0,01 \cdot (17,4 \cdot 42 + 13,9 \cdot 40 + 26,9 \cdot 15) = 16,9 \text{ МДж/кг}$$

2. За формулою (14) знаходимо вищу теплотворну здатність:

$$E_B = E_0 \cdot \left(1 - \frac{W + Z}{100}\right) = 16,9 \cdot \left(1 - \frac{10 + 3}{100}\right) = 14,7 \text{ МДж/кг}$$

Висновки

1. Основними видами твердого біопалива є паливні гранули та брикети, які виготовляються із біомаси деревини, енергетичних культур та побічної продукції рослинного походження. Ключовими енергоносіями в біомасі є целюлоза, геміцелюлоза та лігнін. Зола та волога негативно впливають на теплотворну здатність.

2. Існує багато інструментальних методів вимірювання теплотворної здатності, таких як калориметрична бомба, ДСК, ТГА, ТСА, але вони вимагають дорогого обладнання та спеціально навченого персоналу. Аналітично-розрахункові методи передбачають обчислення теплотворної здатності на основі хімічного складу біомаси. Кожен із цих методів має свої переваги та недоліки, і вибір методу залежить від типу біомаси, наявного обладнання, необхідної точності та вартості.

3. Запропоновано методіку визначення теплотворної здатності біомаси міскантусу на основі хімічного аналізу за вмістом целюлози, геміцелюлози та лігніну. Це дає можливість швидко та дешево порівняно із інструментальними методами визначити теплотворну здатність біомаси.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. UNDP. (2014). Development and Commercialization of Bioenergy Technologies in the Municipal Sector in Ukraine. Retrieved from https://www.ua.undp.org/content/ukraine/en/home/library/environment_energy/decentralization/bioenergytechnologies.html
2. Monti, A. (2018). Giant miscanthus: Biomass crop for bioenergy and bioproducts. Springer International Publishing.
3. Demirbas, A. (2008). Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conversion and Management*, 49(8), 2106-2116.
4. Стрезов В., Еванс Т. Дж. та Хейман К. (2010). Визначення теплотворної здатності палива з біомаси. *Журнал Енергетичного інституту*, 83 (2), 58-66.
5. Chen, WH & Kuo, PC (2016). Біомаса та біоенергетика. Elsevier.
6. Демірбас А. (2010). Енергія біомаси: визначення, вимірювання та ефективність. Springer Science & Business Media.
7. Американське товариство випробувань і матеріалів (ASTM). (2014). ASTM D3173-14: Стандартний метод випробування вологи в зразках вугілля та коксу. ASTM International.
8. Бріджмен, Т. Г., Джонс, Дж. М. та Шилд, І. (2008). Торрефікація очерету канаркового, пшеничної соломи та верби для покращення якості твердого палива та властивостей горіння. *Паливо*, 87 (6), 844-856.
9. Міжнародне енергетичне агентство (МЕА). (2009). Стале виробництво біопалива другого покоління. МЕА.
10. Лі, К., Ся, Х. і Сю, Дж. (2018). Визначення теплотворної здатності біомаси методом бомбової калориметрії: огляд. *Джерела енергії, Частина А: Відновлення, використання та вплив на навколишнє середовище*, 40(9), 1106-1124.
11. Wang, L., Zhang, Y. & Guo, X. (2019). Визначення теплотворної здатності та хімічного складу біомаси методом FTIR-спектроскопії. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 139, 33-38.
12. Riva, C., Casadei, MA, Ferrari, AM & Barbieri, L. (2019). Аналітичні методи виробництва біопалива та біоенергії. Elsevier.
13. ISO 1928:2009. Тверде мінеральне паливо – Визначення найвищої теплотворної здатності бомбовим калориметричним методом та розрахунок нижчої теплотворної здатності. Міжнародна організація стандартизації, Женева, Швейцарія.
14. Чен В.Х., Куо ПК, Ван В.Дж., Лі М.Дж., Лі Д.Ж. Термогравіметричний аналіз піролізу деревини тайванського евкаліпта. *Технологія біоресурсів*. 2007;98(8):1470-1475.
15. ASTM E711-87(2016), Стандартний метод випробування валової теплотворної здатності палива, отриманого з відходів, за допомогою бомбового калориметра, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org.
16. Демірбас А. Розрахунок вищої теплотворної здатності біомасового палива. *Паливо*. 1997;76(5):431-434.
17. Лі Ю, Грейс Дж.Р., Бі Екс.Т., Лім Сі.Дж. Кінетична характеристика та прогноз поведінки горіння обраного палива з біомаси. *Енергія та паливо*. 2003;17(1):151-158.
18. А. Демірбас, «Розрахунок вищої теплотворної здатності біомасового палива», *Паливо*, вип. 88, вип. 5, стор. 872-874, травень 2009.
19. JY Chen, CT Chang, SC Chang і CY Wang, "Оцінка теплової здатності біомаси на основі їх елементного складу", *Energy Conversion and Management*, vol. 42, вип. 6, стор. 689-694, квітень 2001 р.
20. D. Liu, M. Hu, H. Shen, L. Wang і X. Zhao, "Прогноз теплотворної здатності біомаси на основі її проксимального аналізу з використанням штучної нейронної мережі зворотного поширення", *Fuel Processing Technology*, vol. 125, стор. 248-254, травень 2014.
21. ASTM E870-82(2016), Стандартний метод випробування швидкості виділення тепла та видимого диму для матеріалів і продуктів з використанням калориметра споживання кисню, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org.
22. Sjöström, K. (1993). Термічний аналіз лігноцелюлозних матеріалів. Чічестер: Уайлі.

23. Yoshida, H., Hoshino, R., & Kojima, Y. (2005). Розробка високопродуктивного методу скринінгу для оцінки теплотворної здатності лігноцелюлозної біомаси за допомогою диференціальної скануючої калориметрії. *Journal of Wood Science*, 51(5), 456-461.
24. ASTM E872-82(2016), Стандартний метод випробування показника леткості за допомогою термогравиметрії, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org.
25. ASTM E1131-08(2014), Стандартний метод випробувань для аналізу складу за допомогою термогравиметрії, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, www.astm.org.
26. Бріджмен Т.Г., Джонс Дж.М., Шилд І. (2008). Спалювання та газифікація біомаси міскантусу: огляд параметрів горіння. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(3), 1254-1265.
27. ASTM D5865-20, «Стандартний метод випробування валової теплотворної здатності вугілля та коксу», ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020, doi: 10.1520/D5865-20.
28. MA Heikkinen, "Calorimetry and Thermal Analysis for Biomass Research," in *Biomass Conversion*, S. Yaman, Ed. Нью-Йорк, Нью-Йорк: Springer New York, 2016, стор. 55-76.
29. T. Glarborg, H. Dam-Johansen, and AD Jensen, "Experimental Methods in Thermal Biomass Conversion," in *Introduction to Thermal Biomass Conversion*, T. Glarborg, H. Dam-Johansen, and AD Jensen, Eds. Чічестер, Великобританія: John Wiley & Sons, Ltd, 2019, стор. 171-191.
30. LFR Miranda, MJ Antunes, MM Dias i MM Alvim-Ferraz, "Thermal Methods for Biomass Characterization", in *Biomass Conversion*, S. Yaman, Ed. Нью-Йорк, Нью-Йорк: Springer New York, 2016, стор. 77-98.
31. Лі Х., Ван В., Цзян Ю., Хуан Х. та Чен Ю. (2014). Порівняння термохімічних властивостей лігноцелюлозної біомаси з *Miscanthus × giganteus* і світча. *BioResources*, 9 (4), 6419-6431.
32. Van Soest, PJ (1963). Використання детергентів при аналізі волокнистих кормів. II. Швидкий метод визначення клітковини та лігніну. *Журнал Асоціації офіційних аналітичних хіміків*, 46 (5), 829-835.
33. Померанц Ю. (1970). Лігноцелюлоза в годівлі тварин. *Досягнення в агрономії*, 22, 187-216.
34. Ван, Х., Сан, Р., Ван, С., і Чжан, Ю. (2013). Характеристика властивостей лігноцелюлозного матеріалу та їх зв'язок з поведінкою піролізу при різних швидкостях нагрівання. *Технологія біоресурсів*, 139, 296-303.
35. Чжу, Х., Чжу, У., Чень, Н., і Лю, Х. (2019). Порівняльне дослідження теплових властивостей і характеристик горіння світчу та верби. *Енергія*, 166, 796-804.
36. Клименко В. В., Кравченко В. І., Боков В. М., Гуцул В. І. Технологічні основи виготовлення біопалива з рослинних відходів та їх композитів: Монографія. /За ред. В.В. Клименка – Кропивницький: ПП «Ексклюзив-Систем», 2017. – 162 с.
37. Біоенергетичні проекти: від ідеї до втілення. Практичний посібник / Підзагальною редакцією Тормосова Р.Ю. – К.: ТОВ «Поліграф плюс», 2015. – 208 с.: іл.
38. Настанова ISO/IEC 98-3:2008 «Невизначеність вимірювання – Частина 3: Настанова щодо вираження невизначеності у вимірюванні (GUM:1995)»
39. ASTM E177-14, «Стандартна практика використання термінів «точність» і «зміщення» в методах випробувань ASTM»
40. PO Yaro, "Поширення помилок у моделюванні навколишнього середовища за допомогою ГІС", *Computers & Geosciences*, vol. 28, вип. 3, стор. 313-320, 2002.
41. Д. А. Грінвуд, "Статистичний аналіз похибок у калориметрії", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 30, немає. 1, стор. 183-194, 1985.
42. Cao, X., & Huang, Y. (2018). Оцінка невизначеностей у визначенні теплотворної здатності біомаси на основі різних аналітичних методів. *Журнал аналітичного та прикладного піролізу*, 131, 191-197. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.02.015>
43. Ribeiro, LM, Figueiredo, F., & Marques, JC (2019). Методики оцінки теплотворної здатності біомаси: Огляд. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 102, 364-375. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.036>
44. Керубіні, Ф., і Стрьомман, А. Г. (2011). Хімічна доля та глобальний транспорт викидів спалювання біомаси. *Атмосферне середовище*, 45 (2), 611-618. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.10.011>
45. Бальестерос Л.Ф., та ін. Огляди відновлюваної та сталої енергетики. 2014;29:888-98.
46. Heaton EA та ін. Біомаса та біоенергетика. 2008;32:1153-62.

47. Wang Y та ін. Технологія біоресурсів. 2010; 101: 3185-92.
48. Демірбас А. Джерела енергії, Частина А: Відновлення, використання та вплив на навколишнє середовище. 2008;30:1115-22.
49. Schimmelpfennig, S., & Lewandowski, I. (2017). Час збору врожаю та якість різних генотипів міскантусу, вирощеного в Центральній Європі. *Frontiers in Plant Science*, 8, 845.
50. Barros, N., Rezende, CA, de Lima, MA, & Thiemann, OH (2012). Оцінка потенціалу енергетичних трав як сировини для виробництва біоенергії за допомогою хімічної характеристики та термогравіметричного аналізу. *Перетворення та управління енергією*, 60, 217-226.
51. Закон № 1391-VI від 21.05.2009 Про внесення змін до деяких законів України щодо сприяння виробництву та використанню біологічних видів палива. https://zakononline.com.ua/documents/show/298844__484666
52. https://www.shevchenkove.org.ua/person_syte/Lusak/БЖД електронний посібник/Dokument/Samostijna/Загальні питання.pdf
53. http://kvs2110.at.ua/index/4_vuglevodi/0-1492
54. Сомервіль К., Бауер С. та Брінінстол Г. (2004). До системного підходу до розуміння рослинної клітини.
55. <https://kegt.rshu.edu.ua/images/dustan/OAP15.pdf>
56. Гелетуха Г. Підготовка та впровадження проектів заміщення природного газу біомасою при виробництві теплової енергії в Україні. Практичний посібник / За ред. Г. Гелетуха. – К.: «Поліграф плюс», 2015. – 72 с.
57. Гелетуха Г.Г. Використання місцевих видів палива для виробництва енергії в Україні [Гелетуха Г.Г., Железная Т.А., Матвеев Ю.Б. та ін.] // Пром. теплотехніка. –2006. – № 2. – С. 85–93.
58. Технологія виробництва різних видів біопалива [Електронний ресурс]. «Біопаливо та котли України», 03 листопада 2012 – Режим доступу: <http://bio.ukrbio.com/ua/articles/2344/>.
59. Тверде біопаливо: технологічні вимоги, властивості компонентів та технологія виробництва. [Електронний ресурс] Газета "Агробізнес сьогодні"№19(290) , 22 жовтня 2014, за ред. О. Гайденко, К.: вид-во ТОВ "Прес-медіа" 2014./ Режим доступу: <http://www.agrobusiness.com.ua/ideii-i-trendy/2424-tverde-biopalyvo-hnologichni-vymoguvlastyvoistikomponenttiv-ta-tekhnologiiia-vyrobnytstva.html>.
60. Скрайберг, Сендберг, Е., & Аслінг, Р. (2012). Термохімічні біоенергетичні системи: Огляд технології. *Energy Procedia*, 20, 33-43.
61. Матвійчук А. С. Сумісне спалювання біомаси і вугілля: матеріали Наук.-техн. конф. [Енергетика майбутнього в Україні: Альтернативність, ефективність, безпека], (АР Крим, 11—13 жовт.), смт. Миколаївка, 2013, С. 64-65.
62. Кармакар М., Датта А.Б., Дас Д., Басу Дж.К. і Чаттерджи П.К. "Термічний аналіз зразків біомаси: огляд". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, том. 50, 2015, стор. 926-941.
63. K. Yang, Y. Chen, Y. Xu, X. Wu та X. Zhang, "Дослідження ізотермічної калориметрії характеристик горіння біомаси", *Energy Procedia*, vol. 105, С. 2011-2016, 2017.
64. J. Wang, Y. Chen і Y. Zhang, «Порівняння різних методів визначення теплотворної здатності біомаси», Джерела енергії, Частина А: Відновлення, використання та вплив на навколишнє середовище, том. 39, вип. 11, стор. 1176-1184, 2017.
65. Zhang, Y., Liu, Y., & Ma, X. (2019). Визначення теплотворної здатності біомаси на основі методу відновлення або окислення. Джерела енергії, Частина А: Відновлення, використання та вплив на навколишнє середовище, 41(17), 2086-2095.
66. Іслам, Міннесота, і Іслам, MR (2016). Піролізно-газова хроматографія/мас-спектрометрія: Огляд. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 121, 36-55.
67. Енергетична верба: технологія вирощування та використання / Під редакцією В.М. Сінченка. – Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД», 2015. – 340 с.
68. Современные методы химического анализа почв и растений (Методические рекомендации) под ред. В.Ф.Зубенко, В.П.Ковальчук, Л.Я.Бергулева и др. ВНИС,к.:1984.-258с.
69. Починок Х.Н. Методы биохимического анализа растений / Х.Н.Починок. Издательство «Наукова думка». – К.: 1976. – 333 с.

70. Ермаков А.И., Арасимович В.В., Смирнова-Иконникова М.И., Мурри И.К. Метод биохимического исследования растений., М.:1952.
71. Маккендрі, П. (2002). Виробництво енергії з біомаси (частина 1): огляд біомаси. Технологія біоресурсів, 83 (1), 37-46.
72. Теплота згоряння та умови спалювання соломи / Г. А. Голуб, В. О. Лук'янець, С. В. Субота. Національний науковий центр «Інститут механізації та електрифікації сільського господарства» УААН. 2010. № 8. С. 49–52.
73. Справочник потребителя биотоплива / Виллу Варес и др. Таллинн : Таллиннский технический университет, 2005. 183 с.
74. Цивенкова Н.М., Братішко В.В., Чуба В.В., Ганженко О.М., Голубенко А.А. Механіко-технологічні основи конверсії рослинної біомаси в синтез-газ : монографія / Київ : НУБіП України, 2021. 396 с.
75. Роїк М.В. Концепція виробництва і використання твердих видів біопалива в Україні / М.В. Роїк, О.М. Ганженко, В.Л. Тимошук // Біоенергетика. – 2015. – №1. – С. 5-8.
76. Михайлик В.А., Корінчевська Т.В., Корінчук Д.М., Дахненко В.Л. Термічний аналіз гранульованого біопалива торрефікованого у атмосфері власного газоподібного середовища. Теплофізика та теплоенергетика, 2019, т. 41, No4, С. 70-77. <https://doi.org/10.31472/tpe.4.2019.10>
77. EN 14961-2: Твердое биотопливо – Спецификация топлива и его классы – Часть 2: Древесные гранулы для непромышленного использования. 2014.
78. Закон України "Про альтернативні види палива" (Відомості Верховної Ради (ВВР), 2000, N 12, ст. 94).

Наукове видання

КВАК Володимир Михайлович
ГАНЖЕНКО Олександр Миколайович
КРАВЧУК Володимир Іванович
ГУМЕНТИК Михайло Ярославович
ФУЧИЛО Ярослав Дмитрович
ХІВРИЧ Олександр Борисович
ПРАВДИВА Людмила Анатоліївна
БОЙКО Ірина Ігорівна
ГОНЧАРУК Григорій Семенович
АТАМАНЮК Олег Михайлович
КОНОНЮК Надія Олександрівна
СУСЛИК Ліля Олександрівна
КУБРЯК Роман Васильович

**ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТВОРНОЇ ЗДАТНОСТІ
БІОМАСИ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ
ЗАЛЕЖНО ВІД ЇЇ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ**

Науково-методичні рекомендації

Електронне видання

Погоджено до опублікування 21.11.2025.
Формат: PDF. Гарнітура Times New Roman.

Видавець

Інститут біоенергетичних культур і цукрових буряків НААН
03110, м. Київ, вул. Клінічна, 25
Тел.: (044) 275-50-00; e-mail: sugarbeet@ukr.net
<https://bio.gov.ua>

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 5713 від 19.10.2017

