

Древесина и её топливные свойства

Строение дерева

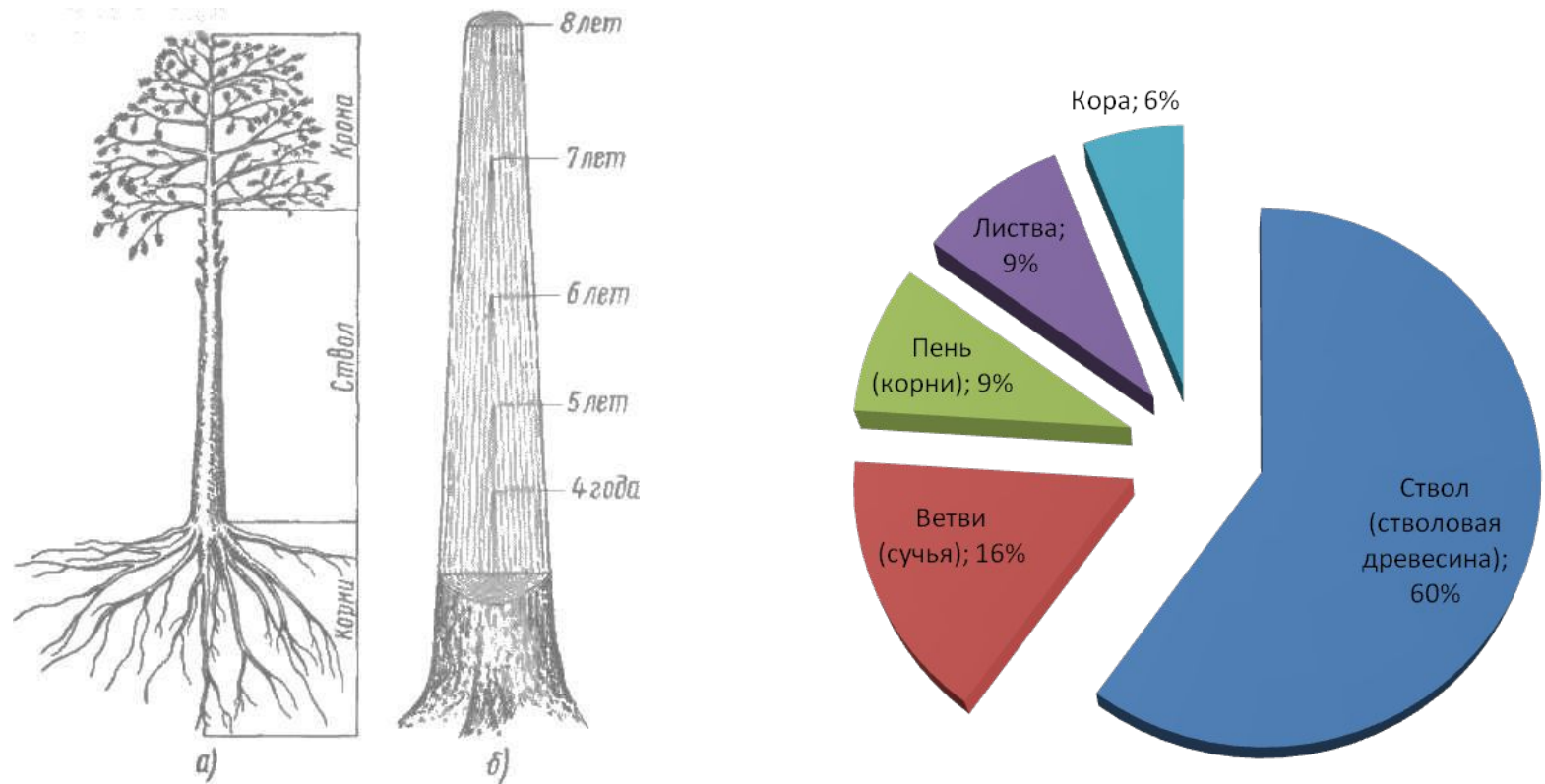
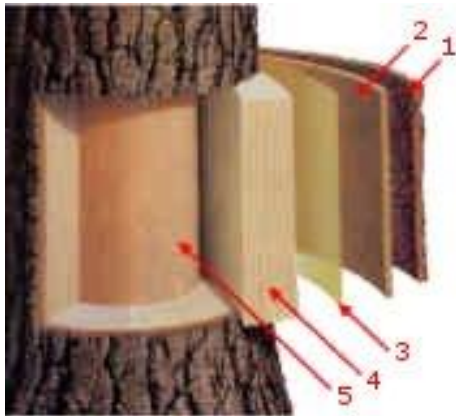
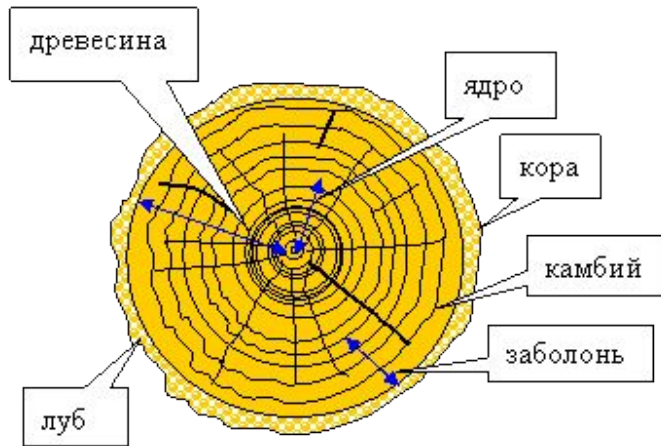


Рис. 1. Части растущего дерева:

а - растущее дерево, б - схема формирования ствола у 13-летнего дерева

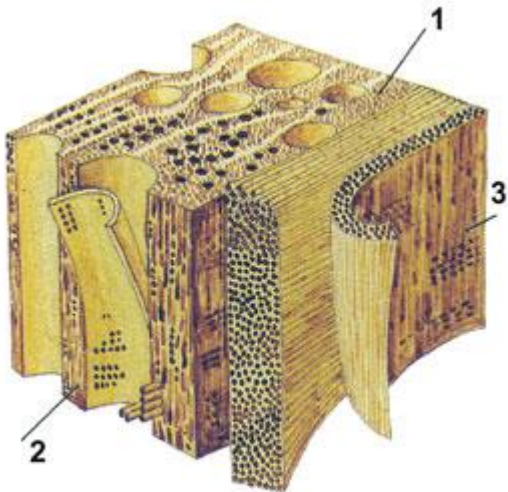
Макроскопическое строение древесины



- **Кора (1)** – наружная часть ствола, предохраняет живые ткани ствола от резких колебаний температуры, испарения влаги, проникновения грибов и бактерий, механических повреждений
- **Луб (2)** – внутренняя часть коры, назначение луба – проводить вниз по стволу образующиеся в листьях органические питательные вещества
- **Камбий (3)** – живая образовательная ткань, расположенная между древесиной и корой; активен весной и летом, зимой бездействует; это обуславливает слоистое строение ствола дерева
- **Заболонь (4)** – живая часть древесины
- **Ядро (5)** – тёмноокрашенная центральная зона ствола, мёртвая часть древесины

Микроскопическое строение древесины

Древесина под микроскопом

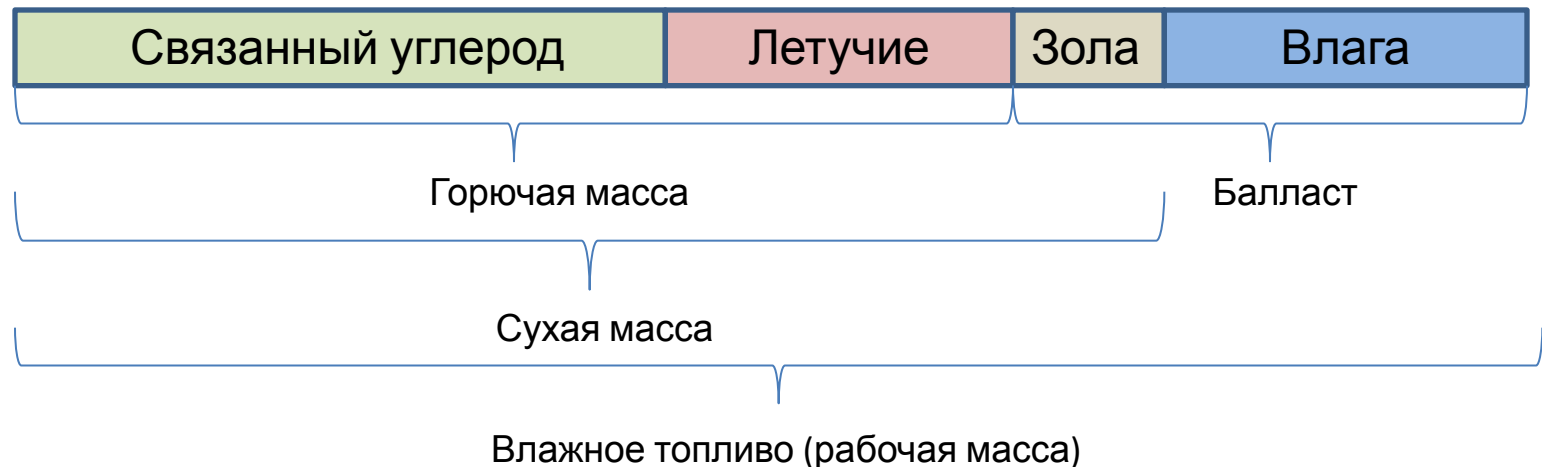


- 1 – поперечный разрез
- 2 – тангенциальный разрез
- 3 - радиальный разрез

- **Сосуды** – образуют водопроводящую систему
- **Волокна** – основная механическая ткань
- **Сердцевинные лучи** - хранят запасные питательные вещества в период покоя, проводят растворы веществ в горизонтальном направлении в период вегетации
- **Смоляные ходы** – образуют единую смолоносную систему, состоящую из пересекающихся вертикальных и горизонтальных ходов

Компоненты твердого топлива

- Все твердые топлива состоят из горючей части и балласта
- Балластом являются зола и влага



Элементный состав древесины и коры

- **Древесина** – многолетняя ткань, образующаяся в результате вторичного прироста в стволе, ветвях и корнях деревьев и кустарников
- Существуют различия в древесине хвойных и лиственных пород

Элементный состав древесины, % на сухую массу

Элемент	Ствол дерева	Кора
Углерод (С)	48-50	51-66
Водород (Н)	6,0-6,5	5,9-8,4
Кислород (О)	38-42	24-40
Азот (N)	0,5-2,3	0,3-0,8
Сера (S)	0,05	0,05
Хлор (Cl)	< 0,01	0,01-0,03

В малых количествах могут присутствовать Ni, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn и др.

Влажность древесины

- **Влажность** древесной биомассы — это количественная характеристика, показывающая содержание в биомассе влаги
- Различают абсолютную и относительную влажность биомассы
- Абсолютная влажность – отношение массы влаги к массе сухой древесины

$$W^a = \frac{m - m_0}{m_0}$$

- Относительная или рабочая влажность – отношение массы влаги к массе влажной древесины

$$W^p = \frac{m - m_0}{m}$$

- Свободная влага находится в полостях клеток и межклеточном пространстве, легко удаляется при сушке
- Связанная влага находится внутри стенок клеток, трудно удаляется

Часть дерева	Рабочая влажность, %	
	сосна	ель
Ствол	45-50	40-60
Ветки	50-56	42-46
Верхушка	60	60
Кора	36-67	38-63

После сушки влажность древесины 20-25% (при сушке в полевых условиях) и 8-15% (при комнатной температуре)

Зольность древесины

- **Зольностью** называют содержание в топливе минеральных веществ, остающихся после полного сгорания всей горючей массы
- Зола является нежелательной частью топлива, так как снижает содержание горючих элементов и затрудняет эксплуатацию топочных устройств
- Зольность древесины 0,1-1,2%
- Зольность коры 0,5-8%
- Состав золы: Ca, K, Na, P, S и др.
- Растворимые компоненты – карбонаты калия и натрия
- Нерастворимые компоненты – соли кальция
- Содержание золы обычно представляют в % на сухую массу

$$A^c = A^p \cdot 100(100 - W^p)$$

Летучие вещества

- Летучие вещества - газообразные и парообразные продукты, выделяющиеся при нагревании древесины на воздухе до 900°C в течение 7 минут
- Являются исходным сырьем для химической промышленности
- В энергетике содержание летучих в топливе определяет воспламеняемость топлива, возможность шлакования колосниковой решетки и пр.

Содержание связанного углерода

- На сухую массу

$$C_{CB}^c = 100 - A^c - V^c$$

- На горючую (беззольную) массу

$$C_{CB}^\Gamma = 100 - V^\Gamma$$

- На рабочую массу

$$C_{CB}^p = 100 - A^p - W^p - V^p$$

Теплотехнические характеристики древесины

- Состав древесной биомассы, т. е. содержание в ней отдельных элементов, характеризуется следующим уравнением:

$$C^p + H^p + O^p + N^p + A^p + W^p = 100\% \quad \text{рабочее топливо}$$

- **Сухая масса** топлива представляет собой биомассу, высушенную до абсолютно сухого состояния. Ее состав выражается уравнением:

$$C^c + H^c + O^c + N^c + A^c = 100\%$$

- **Горючая масса** топлива — это биомасса, из которой удалены влага и зола. Ее состав определяется уравнением:

$$C^g + H^g + O^g + N^g = 100\%$$

Теплотехнические характеристики древесины

- **Теплотой сгорания** биомассы называется количество тепла, выделяемое при сгорании 1 кг вещества.
- **Высшая теплота сгорания** — это количество тепла выделившееся при сгорании 1 кг биомассы при полной конденсации всех паров воды, образовавшихся при горении, с отдачей ими тепла, израсходованного на их испарение (так называемой скрытой теплоты парообразования). Высшую теплоту сгорания определяют по формуле Д. И. Менделеева (кДж/кг):

$$Q^V = 340C^P + 1260H^P - 109O^P$$

- **Низшая теплота сгорания** — количество тепла, выделившееся при сгорании 1 кг биомассы, без учета тепла, израсходованного на испарение влаги, образовавшейся при сгорании этого топлива. Ее значение определяют по формуле (кДж/кг):

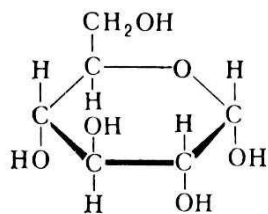
$$Q^P = 340C^P + 1030H^P - 109O^P - 25W^P$$

- Теплота сгорания ствольной древесины зависит только от двух величин: зольности и влажности. Низшая теплота сгорания горючей массы (сухой беззольной!) ствольной древесины практически постоянна и равна 18,6-22,7 МДж/кг (в зависимости от породы дерева)

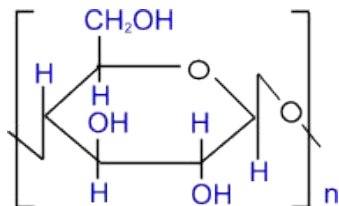
Химические компоненты древесины

- Древесина
 - Высокомолекулярные вещества
 - (90-99%)
 - Полисахариды
 - (65-75%)
 - Целлюлоза
 - Полиозы
 - Лигнин
- Низкомолекулярные вещества
- (1-10%)
 - Органические вещества
 - Экстрактивные вещества
- Неорганические вещества
 - Зола

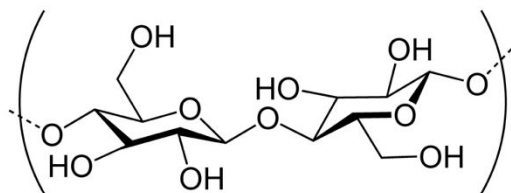
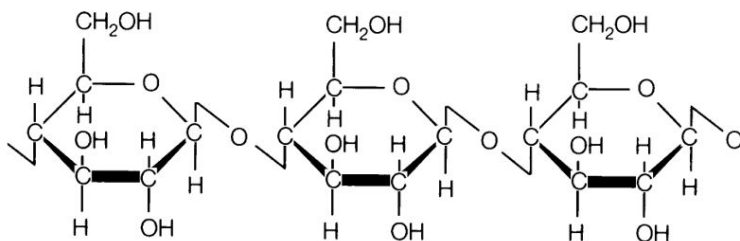
Целлюлоза (клетчатка)



β-D-
глюкоза



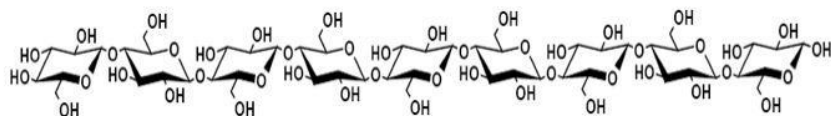
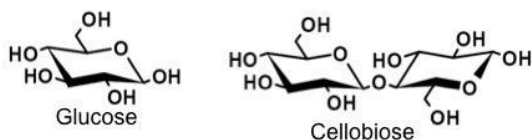
глюкозный остаток



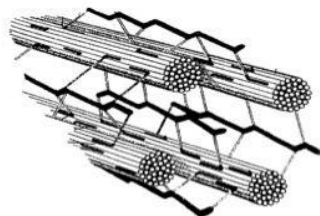
целлобиоза

- Главный компонент древесины
- Линейный полимер - полисахарид
- Макромолекула построена из остатков β-D-глюкозы
- Каждая пара связанных между собой глюкозных остатков образует целлобиозу $(C_6H_{10}O_5)_n$
- Общая формула
- Степень полимеризации природной древесной целлюлозы $n=5000-10000$

Целлюлоза (клетчатка)



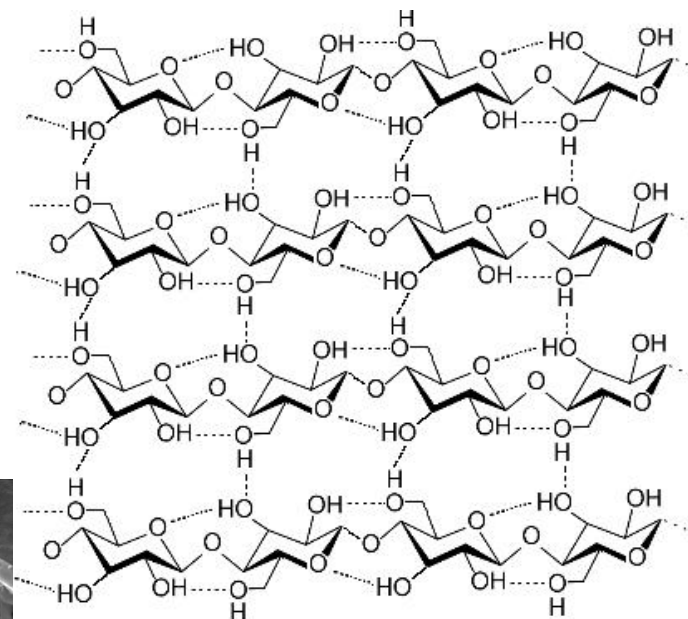
Cellulose chains can exceed 10,000 monomer units



36 chains associate to form microfibrils that stabilize the cell wall



Волокна целлюлозы



Между гидроксильными группами, соединяющими элементарные звенья, возникают слабые водородные связи, поэтому макромолекула целлюлозы образует различные конформации

Целлюлоза (клетчатка)

- **Целлюлоза** главный строительный материал растительного мира, образующий клеточные стенки деревьев и других высших растений
- В клетке целлюлоза играет роль механического каркаса
- Образуется в процессе фотосинтеза (биосинтеза) из моносахаридов:
$$6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + h\nu/\text{хлорофилл} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$$

 глюкоза → крахмал → целлюлоза
- Самая чистая природная форма целлюлозы – волокна семян хлопчатника, 93-95%
- Содержание целлюлозы в древесине 45-50%

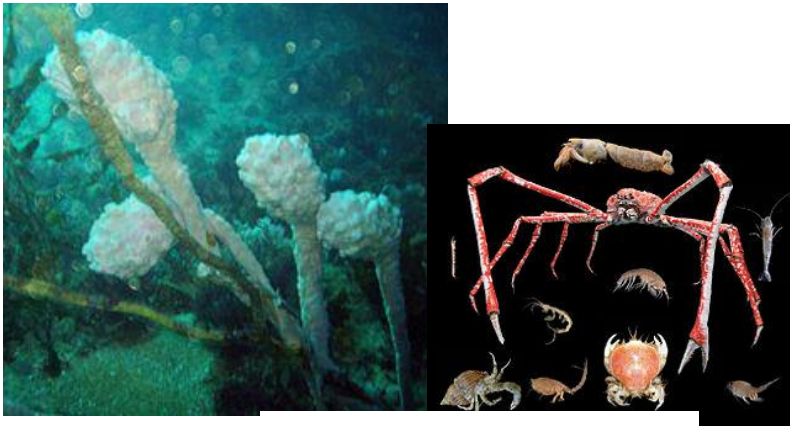


Целлюлоза (клетчатка)

- Промышленное значение имеют лишь два источника целлюлозы – хлопок и древесная масса.
- Целлюлоза - горючее вещество; температура воспламенения 275°C, температура самовоспламенения 420°C (хлопковая целлюлоза).
- По химической природе целлюлоза представляет собой полиатомный спирт. Растворяется в растворах щелочей. Гидролизуется под действием кислот.
- Целлюлозу используют для изготовления бумаги и картона, для химической переработки на искусственные волокна (ацетатные, вискозные, медноаммиачные), для получения пластмасс, полимерных пленок, кино- и фотопленки, лаков и эмалей, бездымного пороха и др.

Животная и бактериальная целлюлозы

- Туницин –животная целлюлоза, находится в тунике оболочников, ракообразных и улиток; по свойствам идентичен растительной целлюлозе



- Бактериальная целлюлоза была получена из мембран, образованных бактериями *Acetobacter xylinum*, культивированных на растворах глюкозы, фруктозы, сахарозы, маннита, глицерина.
- Под влиянием ферментов, вырабатываемых этими бактериями, сахара превращаются в целлюлозу со степенью полимеризации 3000-6000



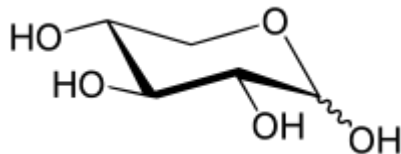
Полиозы (гемицеллюлозы)

- Группа полисахаридов, содержащаяся в клеточных стенках древесины
- Отличаются от целлюлозы бóльшей гидролизуемостью в кислотах и растворимостью в щелочах
- Макромолекулы полиоз построены из пентоз (пентозаны) и гексоз (гексозаны)

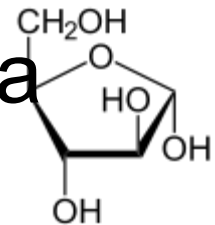
Полиозы (гемицеллюлозы)

- Пентозаны $(C_5H_8O_4)_n$ - полисахариды, построенные из остатков пентоз
- Пентозы содержат 5 атомов углерода в составе элементарного звена
- Основными структурными элементами растительных пентоз являются

ксилоза

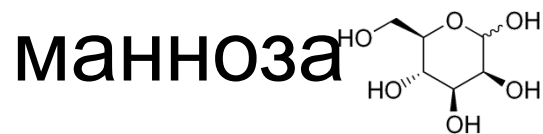


и арабиноза

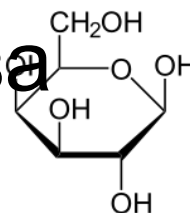


Полиозы (гемицеллюлозы)

- Гексозаны $(C_6H_{10}O_5)_n$ – полисахариды, построенные из остатков гексоз
- Гексозы содержат 6 атомов углерода в составе элементарного звена
- Основными структурными элементами растительных гексоз являются



, галактоза ,



Полиозы (гемицеллюлозы)

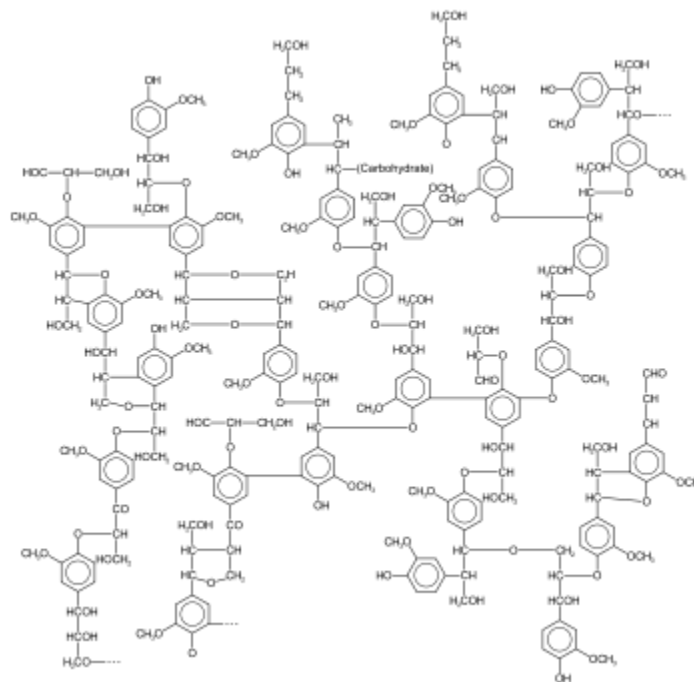
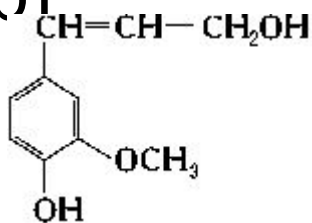
- Степень полимеризации полиоз $n=50-300$
- Содержание полиоз в древесине 13-43%
- Гемицеллюлозы придают клеточной стенке дополнительную прочность и являются запасными веществами

Лигнин

- Сложное полимерное соединение, содержащееся в клетках сосудистых растений
- Относится к инкрустирующим веществам оболочки растительной клетки
- Отложение лигнина в клеточных оболочках вызывает одревеснение клеток и увеличивает их прочность
- Древесина лиственных пород содержит 20—30% лигнина, хвойных — до 50%
- Одревесневшие клеточные оболочки обладают ультраструктурой, которую можно сравнить со структурой железобетона: микрофибриллы целлюлозы по своим свойствам соответствуют арматуре, а лигнин, обладающий высокой прочностью на сжатие, — бетону
- Химическое строение лигнина не установлено окончательно

Лигнин

- Молекула лигнина состоит из продуктов полимеризации ароматических спиртов; основной мономер — кониферилловый спирт



Лигнин

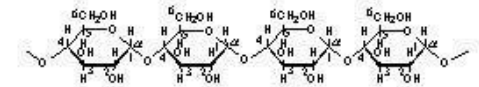
- Лигнин — аморфное вещество жёлто-коричневого цвета; нерастворим в воде и органических растворителях; окрашивается основными красителями и даёт цветные реакции, характерные для фенолов
- В промышленности получают как отход при производстве целлюлозы
- Ценное химическое сырьё: может применяться как наполнитель для полимерных материалов, как компонент клеев, в качестве пластификатора в керамическом производстве, для получения лигнинового угля, активного угля, при производстве пористого кирпича и др.
- Может служить котельным топливом

Второстепенные полимерные вещества

- Крахмал

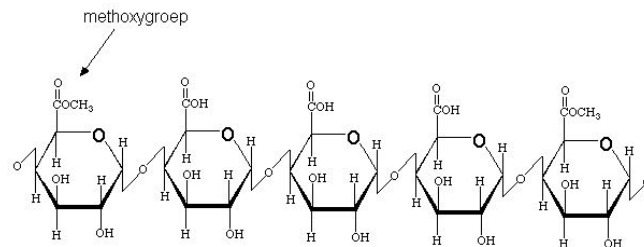
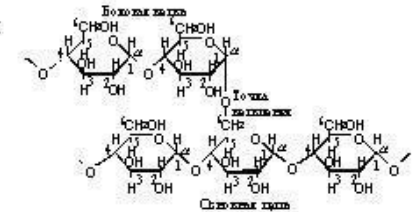
Составляющие компоненты крахмала -
амилоза и амилопектин

амилоза



- Пектиновые вещества

амилопектин



пектин

- Белки
- Содержатся в очень малых количествах

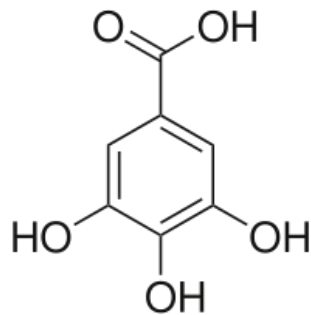
Низкомолекулярные вещества

- Составляют несколько процентов от массы древесины
- Не оказывают большого влияния на ее свойства
- Органические и неорганические вещества
- Органические низкомолекулярные вещества называют экстрактивными веществами
- Неорганические вещества выделяются в виде золы

Основные группы низкомолекулярных соединений

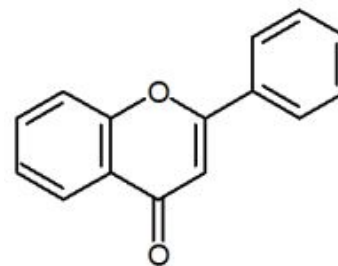
- **Ароматические (фенольные) соединения**
- Наиболее важное значение имеют таниды (дубильные вещества)

Структурные элементы танидов



Галловая кислота

Танины (гидролизуемые)

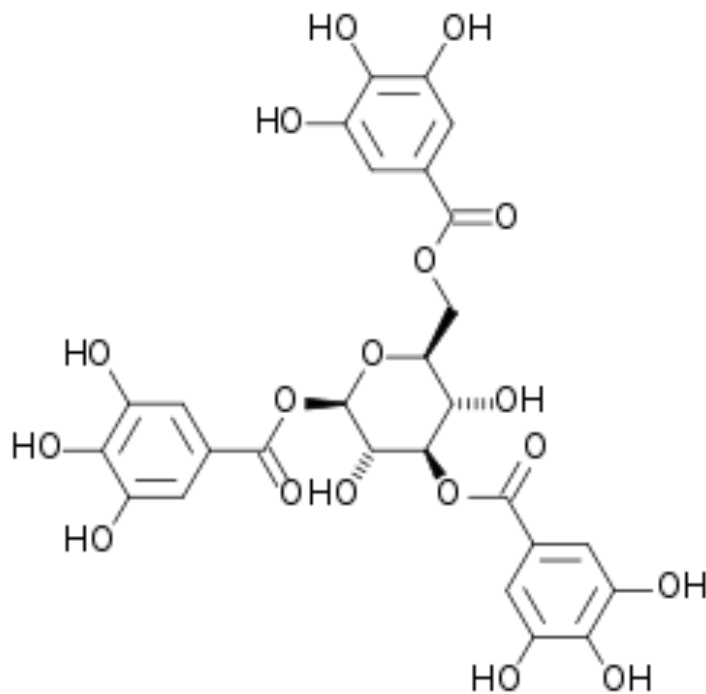


Флаван

Флобатанниды
(конденсированные)

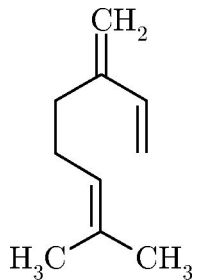
Основные группы низкомолекулярных соединений

Галлотанин

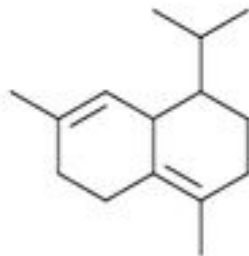


Основные группы низкомолекулярных соединений

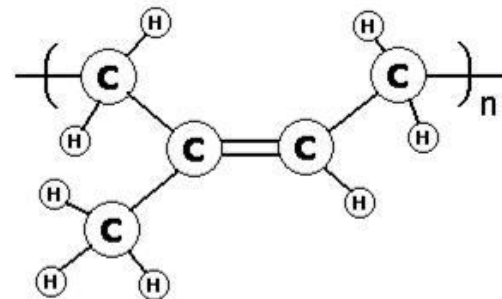
- **Терпены**
- По числу терпеновых групп различают монотерпены $C_{10}H_{16}$, сескви- (полуторные), ди-, три-, тетра- и политерпены



монотерпен,
мирцен



сесквитерпен,
кадинен



политерпен,
каучук

Основные группы низкомолекулярных соединений

- **Алифатические кислоты.** В древесине содержатся насыщенные и ненасыщенные высшие жирные кислоты, главным образом, в форме эфиров с глицерином (жиры и масла) или с высшими спиртами (воски). Содержится и уксусная кислота в виде сложных эфиров.
- **Спирты.** Алифатические спирты присутствуют в виде сложных эфиров. Присутствуют и ароматические и алициклические спирты в виде стероидов и гликозидов.
- **Неорганические вещества.** В минеральных веществах древесины умеренного климатического пояса основными элементами являются калий, кальций, магний. В тропических древесных породах главными могут быть и другие элементы, например, кремний. Полностью остаются в золе.

Экстрактивные вещества

- Фенолы

- Углеводороды

- Лигнины

- Экстракция эфиром
- Жиры,
- Малеиновые кислоты
- Это вещества, которые могут быть извлечены из древесины и коры путем экстракции водой и органическими растворителями

- Воски

- Смолы

- Смоляные

- кислоты

- Стерины

- Экстракция спиртом

- Красящие

- вещества

- Флобатаниды

- Танины

- Стильбены

- (стероиды)

Экстрактивные вещества

- Водой экстрагируются дубильные и красящие вещества, камеди.
- **Дубильные вещества** обладают вяжущим действием, используются для выделки кож (дубления) из сырых шкур животных. Основную, активную часть дубителей составляют таннины – производные многоатомных фенолов.



Экстрактивные вещества

- **Камеди** представляют собой водорастворимые смолообразные вещества, состоящие в основном из полисахаридов. Используются для изготовления медицинских препаратов (таблеток от кашля), для обработки тканей, соломы и др.
- **Красящие вещества** желтого, коричневого, красного и синего цвета содержатся в полостях клеток древесины (особенно в ядре) и коры.

Экстрактивные вещества

- Органическими растворителями из древесины выделяют смоляные и жирные кислоты, воски, стерины и др.
- **Смолы.** В смоле хвойных пород содержится около 40% терпенов и смоляных кислот.
- Терпены составляют основу технического продукта - скипидара
- **Живица** – жидкость, выделяющаяся при ранении ствола. Содержит жидкую, легко подвижную и летучую с водяным паром часть и смоляную часть, содержащую смоляные кислоты. При уваривании смоляных кислот образуется технический продукт – канифоль.



Экстрактивные вещества

- Жирные кислоты (олеиновая, линолевая и др.)
- Жиры
- Стерины
- Алкалоиды – хинин, стрихнин (входят в состав коры)
- Витамины (С, В₁, В₂ и др.)
- Ядовитые вещества (содержатся в древесине тропических пород)