

УДК 662.63

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.6.110

РАСЧЕТ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ДРЕВЕСНОГО ТОПЛИВА ПО ЭЛЕМЕНТНОМУ СОСТАВУ

Ю.В. Максимук¹, канд. хим. наук, доц.

В.С. Крук¹, канд. хим. наук, науч. сотр.

З.А. Антонова¹, канд. хим. наук, доц.

Д.А. Пономарев², д-р хим. наук, проф.

А.В. Сушкова¹, мл. науч. сотр.

¹ НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, ул. Ленинградская, д. 14, Минск, Беларусь, 220030; e-mail: maksimuk@bsu.by

² Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия, 194021; e-mail: dponomarev1@mail.ru

Главным показателем качества твердого топлива является теплота сгорания, которую можно вычислить на основе его элементного состава. Показано, что точность расчета теплоты сгорания древесного топлива по имеющимся универсальным уравнениям недостаточна (более 2 %). В работе для 43 различных образцов древесного топлива представлены результаты определения зольности (при температуре 800 °С), теплоты сгорания и элементного состава (углерод, водород, кислород, сера и азот). Проанализированы данные по элементному составу древесного топлива из других литературных источников: для данных конца XIX в. характерно более высокое содержание углерода и водорода. По 11 уравнениям представлены результаты расчета высшей теплоты сгорания древесного топлива в абсолютно сухом состоянии. Установлено, что для вычисления этого показателя наиболее оптимальными являются уравнения, учитывающие вклад основного компонента (углерода) с корректировкой его либо за счет свободного члена, либо за счет незначительного вклада водорода. Методом наименьших квадратов с использованием экспериментальных данных по 35 образцам произведен расчет коэффициентов при углероде и водороде и предложено уравнение для расчета высшей теплоты сгорания древесного топлива в абсолютно сухом состоянии. Проверка уравнения проведена на основании экспериментальных данных для 28 образцов из трех различных литературных источников. Среднее абсолютное отклонение расчетных значений от экспериментальных (погрешность расчета) составило 1,5 %, что соответствует максимальной допустимой погрешности калориметрического определения высшей теплоты сгорания. Содержание водорода и углерода целесообразно определять одновременно с помощью автоматических

Для цитирования: Максимук Ю.В., Крук В.С., Антонова З.А., Пономарев Д.А., Сушкова А.В. Расчет теплоты сгорания древесного топлива по элементному составу // Лесн. журн. 2016. № 6. С. 110–121. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.6.110

элементных анализаторов, при этом содержание водорода следует использовать для расчета низшей теплоты сгорания.

Ключевые слова: древесное топливо, высшая теплота сгорания, элементный состав.

Введение

Древесная биомасса, являясь старейшим видом топлива, до сих пор используется человеком, поэтому проблема ее эффективного использования по-прежнему остается актуальной во всем мире. Основным показателем оценки энергоэффективности топлива – теплота его сгорания, которая определяется либо непосредственно методом бомбовой калориметрии, либо косвенно, обычно расчетом на основе элементного состава топлива. Первый бомбовый калориметр был изготовлен Бертло в 1881 г., первые зависимости для расчета были предложены Дюлоном для углей (опубликовано в 1843 г.) и Д.И. Менделеевым в 1897 г. [4] для различных видов твердых и жидких топлив. Позднее на основании теоретических представлений Дюлона и Менделеева было предложено множество аналогичных зависимостей. Со второй половины XX в. начинают доминировать эмпирические зависимости, основанные на различных видах статистической обработки экспериментальных данных, появляются зависимости не только по элементному, но и компонентному, химическому и др. составам, а также по их комбинациям [9, 20]. Не понятно по какой причине, но формула Менделеева в зарубежных публикациях не упоминается, а в русскоязычной литературе, за исключением отдельных статей [1, 7], является единственным вариантом расчета теплоты сгорания по элементному составу для любых органических веществ и материалов в конденсированном состоянии. Уравнения для вычисления теплоты сгорания различных видов биомассы разрабатывались с 80-х гг. XX в. и представлены в обзоре [20]. Для расчета высшей теплоты сгорания (ВТС) с большей точностью целесообразно разработать специализированное уравнение для древесного топлива, поскольку значения ВТС для этого вида топлива варьируются в узком интервале ($\pm 10\%$).

Цель данной работы – проверка применимости различных уравнений, включая формулу Менделеева, для расчета ВТС древесного топлива по элементному составу и предложение оптимального уравнения.

Объекты и методы исследования

В качестве исходных образцов отбирали пробы из промышленных партий древесного топлива (чаще всего это древесина с содержанием коры $\sim 10\%$). Для измерений использовали аналитические пробы, имеющие частицы размерами более 1 мм. Определение элементного состава, зольности и теплоты сгорания проводили параллельно с измерениями влажности.

Влажность определяли путем высушивания (сушильный шкаф SNOL 24/200) до постоянного веса навески массой 1,0...2,0 г при температуре 105 °С в алюминиевых бюксах вместимостью 100 мл по ГОСТ 32975.3–2014 (EN 14774-3:2009). Для определения зольности (А) предварительно обугленную навеску массой ~1,0 г прокаливали в фарфоровых тиглях при 800 °С в течение 60 мин в муфельной печи МИМП-3П. Точность поддержания температур в рабочих камерах сушильного шкафа и муфельной печи составляла ± 2 °С. Измерения выполняли в трех параллельных повторностях, при этом повторяемость (сходимость) результатов не превышала 0,2 %.

ВТС определяли по ГОСТ 33106–2014 (EN 14918:2009) с использованием бомбового изопериболического калориметра В-08 МА с водяной оболочкой. Калибровку калориметра осуществляли по стандартному образцу бензойной кислоты марки К-3 (ГСО 5504–90). Образцы массой 1,0...1,2 г сжигали в виде спрессованных на воздухе таблеток в жаропрочных тиглях из нержавеющей стали. В качестве запала использовали медную проволоку диаметром 0,5 мм. Средняя сходимость результатов измерений ВТС составляла 0,05 МДж/кг, максимальная – 0,15 МДж/кг.

Для определения содержания элементов (углерода С, водорода Н, азота N) использовали инструментальный метод по ГОСТ 32985–2014 (EN 15104:2011) на анализаторах VarioEL III (Elementar Analysensysteme GmbH) и Flash 2000 (ThermoFisher Sci.). Масса навесок: 2...3 мг – для Flash 2000, 5...10 мг – для VarioEL III. В качестве стандартов для калибровки приборов использовали сертифицированные образцы сульфаниловой и бензойной кислот. Средняя сходимость результатов измерений составляла: по С – 0,5 %, по Н – 0,2 %, по N – 0,1 %. Одновременно на анализаторе VarioEL III определяли содержание серы S. Кроме того, наличие S серы контролировали гравиметрически путем осаждения хлоридом бария сульфат-ионов из промывных вод калориметрической бомбы. Содержание S для большинства образцов варьировало в пределах 0,02...0,05 %. Повышенное содержание S отмечено в образцах № 5, 41 (0,09 %) и № 3, 22, 28 (0,10 %), максимальное – в образце № 43 (0,11 %).

Данные об элементном составе и ВТС, полученные для аналитических проб, были пересчитаны на абс. сухое состояние (d) с учетом значений влажности и представлены в табл. 1. Сравнение полученных нами результатов с литературными данными приведено в табл. 2. Данные первой половины XX в. [2, 5] суммированы в монографии [6], данные из работы [8] представлены как среднее арифметическое ВТС^d хвойных и лиственных пород. Средние значения содержания элементов (С, Н, N) близки в пределах погрешности их определения, что свидетельствует о согласованности данных разных исследователей. Можно отметить, что наибольшие значения С и Н получены в конце XIX в.

Т а б л и ц а 1

Элементный состав, зольность (A^d) и ВТС древесного топлива
в пересчете на сухое вещество (d)

| № образца | Древесное топливо | Элементный состав, % | | | | A^d , % | ВТС ^d , МДж/кг |
|-----------|-------------------|----------------------|-------|-------|----------|-----------|---------------------------|
| | | C^d | H^d | N^d | O^{d*} | | |
| 1 | Щепа | 48,6 | 6,2 | 0,6 | 38,7 | 5,8 | 18,89 |
| 2 | « | 53,4 | 6,7 | 0,4 | 37,7 | 1,6 | 23,57 |
| 3 | « | 47,1 | 6,3 | 1,1 | 42,0 | 3,4 | 21,78 |
| 4 | Гранулы | 52,9 | 5,9 | 0,2 | 39,3 | 1,8 | 21,57 |
| 5 | Щепа | 54,2 | – | 0,4 | – | 1,0 | 21,49 |
| 6 | « | 52,9 | – | 0,2 | – | 2,3 | 20,78 |
| 7 | Дрова | 48,8 | 5,8 | 0,3 | 37,5 | 7,5 | 19,34 |
| 8 | « | 49,5 | 6,0 | 0,1 | 43,1 | 1,3 | 19,79 |
| 9 | « | 50,7 | 6,3 | 0,3 | 41,7 | 1,1 | 19,60 |
| 10 | Гранулы | 51,3 | 6,0 | 0,2 | 41,3 | 1,2 | 20,61 |
| 11 | Опилки | 49,5 | 6,3 | 0,1 | 43,0 | 1,0 | 20,12 |
| 12 | Брикеты из пыли | 49,6 | 6,0 | 0,3 | 43,7 | 0,3 | 19,64 |
| 13 | « | 49,4 | 6,0 | 0,3 | 43,8 | 0,4 | 19,55 |
| 14 | « | 49,4 | 6,0 | 0,1 | 44,2 | 0,4 | 19,74 |
| 15 | Дрова | 52,5 | 6,7 | 0,1 | 40,0 | 0,8 | 20,99 |
| 16 | « | 49,6 | 6,5 | 0,1 | 43,3 | 0,6 | 19,75 |
| 17 | Гранулы | 52,3 | 6,2 | 0,1 | 41,1 | 0,3 | 21,20 |
| 18 | Брикеты из пыли | 51,9 | 6,0 | 0,1 | 41,7 | 0,2 | 21,01 |
| 19 | Гранулы | 52,0 | 6,2 | 0,2 | 41,4 | 0,3 | 21,06 |
| 20 | « | 50,6 | 6,2 | 0,5 | 41,9 | 0,9 | 20,40 |
| 21 | Опилки | 49,8 | – | 0,03 | – | 0,2 | 19,97 |
| 22 | « | 49,9 | – | 0,1 | – | 0,5 | 20,29 |
| 23 | Гранулы | 51,3 | 6,0 | 0,05 | 42,2 | 0,4 | 20,60 |
| 24 | Щепа | 50,3 | 6,1 | 0,4 | 42,7 | 0,5 | 20,22 |
| 25 | Пыль | 48,3 | 6,4 | 5,0 | 38,4 | 2,0 | 19,79 |
| 26 | Щепа | 50,0 | 6,3 | 0,4 | 42,6 | 0,7 | 20,01 |
| 27 | Гранулы | 50,0 | 6,0 | 0,2 | 43,0 | 0,9 | 20,29 |
| 28 | « | 50,3 | 6,0 | 0,1 | 42,3 | 1,2 | 20,53 |
| 29 | Брикеты | 50,1 | 5,8 | 0,2 | 39,0 | 4,8 | 19,57 |
| 30 | « | 51,3 | 5,8 | 0,2 | 41,3 | 1,4 | 20,54 |
| 31 | « | 49,6 | 5,7 | 0,2 | 42,0 | 2,4 | 19,72 |
| 32 | « | 50,5 | 5,8 | 0,1 | 43,0 | 0,5 | 20,56 |
| 33 | Гранулы | 50,3 | 5,6 | 0,0 | 40,5 | 3,5 | 19,95 |
| 34 | « | 50,2 | 6,1 | 0,2 | 42,3 | 1,3 | 20,57 |
| 35 | Брикеты | 50,2 | 6,0 | 0,3 | 43,1 | 0,4 | 20,71 |
| 36 | « | 48,3 | 5,8 | 0,2 | 45,5 | 0,2 | 19,42 |
| 37 | Гранулы | 50,5 | 5,9 | 0,6 | 42,4 | 0,6 | 20,50 |
| 38 | « | 49,6 | 6,0 | 0,3 | 42,2 | 1,9 | 20,04 |
| 39 | Брикеты | 49,8 | 5,7 | 0,3 | 43,4 | 0,7 | 20,12 |
| 40 | « | 51,1 | 5,9 | 0,3 | 41,3 | 1,5 | 20,38 |
| 41 | Брикеты из шпалы | 52,9 | 5,9 | 0,6 | 36,9 | 3,7 | 21,15 |
| 42 | Гранулы | 49,5 | 5,8 | 0,6 | 43,2 | 0,9 | 19,41 |
| 43 | Щепа | 49,8 | – | 0,4 | – | 1,4 | 19,94 |

*Содержание кислорода рассчитывали по разности: $100\% - (C^d + H^d + N^d + S^d + A^d)$.

Т а б л и ц а 2

**Средние значения ВТС и элементного состава древесного топлива
в пересчете на сухое вещество (*d*) по разным литературным источникам**

| Литература | ВТС ^d , МДж/кг | A ^d , % | N ^d , % | C ^d , % | H ^d , % | S ^d , % | O ^d , % |
|------------------|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| [3] | – | | 1,3 | 50,6 | 6,2 | – | 41,9 |
| [2, 5] | 20,10 | 1,0 | 0,6 | 50,5 | 6,0 | – | 41,9 |
| [8] | 20,28±1,78 | 1,0 | | 49,5 | 6,0 | – | 43,5 |
| [11] | 20,04 | 1,3 | 0,2 | 50,4 | 6,05 | 0,02 | 42,2 |
| [10] | 19,58 | 2,9 | 0,4 | 49,0 | 5,7 | 0,10 | 41,9 |
| [18] | 19,26±0,91 | 0,7 | 0,2 | 48,3 | 5,8 | 0,03 | 45,0 |
| Данная работа | 20,35±0,75 | 1,4±1,4 | 0,3±0,2 | 50,4 ±1,5 | 6,05±0,25 | 0,04±0,03 | 41,8±1,9 |

Вычисление ВТС древесного топлива по элементному составу

Для расчета ВТС^d использовали уравнения с различным числом параметров, разработанные ранее для древесины и различных видов биомассы, а также универсальные уравнения для всех видов топлива (табл. 3). Необходимость разработки нового уравнения и обоснование вида этого уравнения основано на следующих положениях:

1) Анализ данных по элементному составу древесного топлива показывает, что содержание N и S в этом виде топлива незначительно – максимум 1,0 и 0,1 % соответственно. Поэтому учитывать вклады этих элементов в уравнениях для древесного топлива не оправдано.

2) В работе [10] авторами предложен кластерный анализ, при использовании которого для различных видов биомассы установлено, что суммарное содержание C и H в общем вкладе составляет примерно 70 %.

3) Содержание H необходимо знать также и потому, что оно используется при пересчете ВТС в низшую теплоту сгорания (НТС), имеющую практическое значение.

4) В современных аналитических анализаторах содержание C и H определяется быстро и одновременно.

5) Для уравнения (4), основанного на использовании коэффициентов при C и H, наблюдаются наибольшие отклонения расчетных значений от экспериментальных, что, на наш взгляд, связано с большим значением коэффициента при H.

6) Из девяти специализированных для биомассы уравнений только два уравнения ((6) и (8)) учитывают вклады содержания O. Несмотря на то, что содержание O в биомассе велико (порядка 40 %), это значение наименее достоверно, поскольку оно является, как правило, остатком после вычитания из 100 % массовой доли других элементов.

7) Переходы от уравнения (2) к (8) и от (3) к (6), предлагаемые одними и теми же авторами ([17] и [13, 14] соответственно), в которых число параметров изменяется от одного до трех, приводит к снижению отклонений

Таблица 3
Уравнения для вычисления $ВТС^d$ (в МДж/кг) топлив по их элементному составу и золе

| № уравнения | Правая часть уравнения | Топливо | Количество образцов | ААЕ, % | Авторы уравнения |
|-------------|--|--------------------------------|---------------------|--------|-------------------------|
| 1 | $0,4373 \cdot C^d - 1,6701$ | Биомасса | 57 | 1,52 | Tillman [19] |
| 2 | $0,293 \cdot C^d + 5,205$ | Древесина | 191 | 1,92 | Jenkins and Ebell [15] |
| 3 | $0,3259 \cdot C^d + 3,4597$ | Биомасса | 44 | 1,98 | Sheng and Azevedo [17] |
| 4 | $0,2949 \cdot C^d + 0,8250 \cdot H^d$ | « | 44 | 2,27 | Yin [21] |
| 5 | $0,4078 \cdot C^d + 0,0506 \cdot H^d$ | Древесина | 63 | 1,48 | Данная работа |
| 6 | $0,3137 \cdot C^d + 0,7009 \cdot H^d + 0,03189 \cdot O^d - 1,3675$ | Биомасса | 191 | 1,80 | Sheng and Azevedo [17] |
| 7 | $0,339 \cdot C^d + 1,256 \cdot H^d - 0,109 \cdot (O^d - S^d)$ | Твердое, жидкое | 430 | 2,39 | Д.И. Менделеев [4] |
| 8 | $0,306 \cdot C^d + 0,703 \cdot H^d + 0,016 \cdot O^d + 1,177$ | Древесина | 57 | 1,58 | Jenkins and Ebell [14] |
| 9 | $0,00355 \cdot (C^d)^2 - 0,232 \cdot C^d - 2,230 \cdot H^d + 0,0512 \cdot C^d \cdot H^d + 0,131 \cdot N^d + 0,0206$ | Биомасса | 122 | 1,56 | Friedl et al. [10] |
| 10 | $0,328 \cdot C^d + 1,4306 \cdot H^d - 0,0237 \cdot N^d + 0,0929 \cdot S^d - (1 - A^d/100) \cdot 40,11 \cdot H^d/C^d$ | « | Нет инф. | 1,60 | Graboski and Bain [12] |
| 11 | $0,3491 \cdot C^d + 1,1783 \cdot H^d - 0,0151 \cdot N^d + 0,1005 \cdot S^d - 0,1034 \cdot O^d - 0,0211 \cdot A^d$ | Твердое, жидкое и газообразное | 275 | 1,96 | Sanniwala and Pankh [9] |

Таблица 4

| № уравнения | Параметры статистической обработки расчетных и экспериментальных значений $ВТС^d$ | | | ААЕ, % | | |
|-------------|---|---------------|------------------|---------------|------------------|------------------|
| | СКО, МДж/кг | Данная работа | Другие источники | Данная работа | Другие источники | Другие источники |
| 1 | 0,30 | 0,43 | 1,22 | 1,82 | 0,61 | 0,94 |
| 2 | 0,34 | 0,49 | 1,84 | 2,00 | -1,31 | 0,34 |
| 3 | 0,33 | 0,47 | 2,07 | 1,89 | -1,75 | -0,45 |
| 4 | 0,38 | 0,45 | 2,37 | 2,18 | -2,00 | -1,28 |
| 5 | 0,30 | 0,44 | 1,17 | 1,79 | 0,03 | 0,67 |
| 6 | 0,36 | 0,46 | 1,79 | 1,81 | -1,16 | -0,03 |
| 7 | 0,50 | 0,53 | 2,09 | 2,68 | -0,64 | -2,19 |
| 8 | 0,37 | 0,44 | 1,48 | 1,67 | -0,35 | 0,26 |
| 9 | 0,31 | 0,43 | 1,37 | 1,76 | -0,77 | -0,69 |
| 10 | 0,36 | 0,42 | 1,49 | 1,71 | 0,87 | 0,57 |
| 11 | 0,46 | 0,52 | 1,70 | 2,21 | 0,53 | -0,86 |

Примечание. Для данной работы $n = 35$, для других источников $n = 28$.

между расчетными и экспериментальными значениями ВТС. Но это снижение незначительно и в среднем составляет 0,3 %, т. е. для разработки уравнения расчета ВТС^d древесного топлива целесообразно использовать максимум два параметра.

8) После уравнения (4) самые большие отклонения отмечены для универсальных уравнений (7) и (11). Это логичный результат, поскольку специализированные уравнения применительно к своим образцам дают, по определению, более точные значения.

Результаты проведенного анализа свидетельствуют о целесообразности разработки нового двухпараметрового уравнения, учитывающего содержание С и Н. Коэффициенты при С и Н рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием экспериментальных данных по элементному составу и ВТС^d (см. табл. 1). Исключение составляют образцы, для которых не было определено содержание Н (№ 5, 6, 21, 22, 43) или отклонения расчетных и экспериментальных значений превышали 5 % (№ 2, 3, 42). Для оценки применимости полученного нами уравнения (5), приведенного в табл. 3, были использованы статистические параметры из других работ [10, 14, 21]:

среднеквадратичное (стандартное) отклонение (*standard error of prediction*):

$$\text{СКО} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta(\text{ВТС}^d)_i - \Delta(\overline{\text{ВТС}^d}))^2}{n-1}},$$

где n – число образцов,

$$\Delta(\text{ВТС}^d) = \text{ВТС}_{\text{расч}}^d - \text{ВТС}_{\text{эксп}}^d;$$

$$\Delta(\overline{\text{ВТС}^d}) - \text{среднее отклонение, } \Delta(\overline{\text{ВТС}^d}) = \frac{\sum_{i=1}^n (\text{ВТС}_{\text{расч}}^d - \text{ВТС}_{\text{эксп}}^d)_i}{n};$$

среднее абсолютное отклонение расчетных значений от экспериментальных – погрешность расчета (*average absolute error*):

$$\text{AAE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\Delta(\text{ВТС}^d)_i|}{(\text{ВТС}_{\text{эксп}}^d)_i} 100 \%;$$

среднее отклонение расчетных значений от экспериментальных (*average bias error*):

$$\text{ABE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta(\text{ВТС}^d)_i}{(\text{ВТС}_{\text{эксп}}^d)_i} 100 \%.$$

Для проверки воспроизводимости статистических параметров уравнения (5) использовали экспериментальные данные по ВТС^d и составу для 28 образцов древесины, взятые из разных литературных источников: 17 об-

разцов – из [18], 8 образцов – из [15], 3 образца – из [16]. Статистические параметры отклонений экспериментальных и расчетных значений $ВТС^d$, полученные по нашим и литературным данным, представлены в табл. 4.

Если сравнивать массивы экспериментальных данных, взятых из данной работы и других источников, то погрешность расчета (ААЕ) по ним слабо зависит от вида применяемого уравнения: для уравнений (3) и (4) она уменьшается на 0,19 %, для остальных – увеличивается в среднем на 0,37 %. Если не учитывать универсальные уравнения (7) и (11), предложенные для всех видов топлива, то СКО изменяется для нашей работы и других источников в узких интервалах: 0,3...0,4 и 0,4...0,5 МДж/кг соответственно, что свидетельствует о надежности используемых уравнений. Кроме того, из результатов статистической обработки данных, полученных по уравнениям (1) – (11) (табл. 4), видно, что число уравнений, имеющих положительные и отрицательные отклонения расчетных значений $ВТС^d$ от экспериментальных (АВЕ), примерно одинаково. Так, положительные отклонения наблюдались для четырех и пяти, отрицательные – для семи и шести уравнений (по данным этой работы и по литературным данным) соответственно, что косвенно свидетельствует о достоверности использованных при анализе экспериментальных величин.

Выполненный анализ значений погрешности расчета (ААЕ) по всем уравнениям (1) и (11) (см. табл. 3) показывает, что для вычисления $ВТС^d$ древесного топлива по элементному составу наиболее предпочтительными (точными) являются уравнения, которые учитывают содержание С (основной вклад) с корректировкой этого вклада либо свободным членом (уравнение (1)), либо вкладом, учитывающим содержание Н (уравнение (5)). В последнем случае вклад Н невелик по сравнению с вкладом С. Полученный результат можно наглядно интерпретировать следующим образом. По мнению Д.И. Менделеева «...как топливо дерево или дрова отличаются тем, что содержат много элементов воды (кислорода и водорода) ..., так что горит почти исключительно углерод» [3, с. 374]. Элементами воды и соответственно основными компонентами древесины в современной трактовке являются углеводы (соединения «углерода и воды»), представленные в виде целлюлозы и гемицеллюлоз. Следующим по значимости и количеству компонентом древесины является лигнин, в составе которого содержится меньше кислорода, из-за чего горит не только углерод, но и часть «свободного» водорода.

Выводы

На основании экспериментальных значений содержания С и Н, получаемых одновременно с помощью элементного анализатора (для большого числа образцов является более удобным, чем использование бомбового калориметра), можно рассчитать $ВТС^d$ древесного топлива с погрешностью 1,5 %, которая соответствует максимально допустимой погрешности калориметрического определения $ВТС^d$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бычков А.Л., Денькин А.И., Тихова В.Д., Ломовский О.И. Расчет теплоты сгорания лигноцеллюлозы на основании данных элементного состава // Химия растит. сырья. 2014. № 3. С. 99–104.
2. Котельные установки: в 2 т. / под ред. М.В. Кирпичева, Э.И. Ромма, Т.Т. Усенко. Т. 1. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1941. 280 с.
3. Менделеев Д.И. Горючие материалы // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона. Санкт-Петербург: Тип. И.А. Ефрона, 1893. Т. IX. С. 372–383.
4. Менделеев Д.И. Основы фабрично-заводской промышленности. Вып. 1. Санкт-Петербург: Тип. В. Демакона, 1897. С. 90.
5. Нормы теплового расчета котельного агрегата. М.:Л.: Госэнергоиздат, 1952. 237 с.
6. Равич М.Б. Эффективность использования топлива. М.: Наука, 1977. 344 с.
7. Стрижакова Ю.А., Рыжов А.Н., Чуваева И.В., Смоленский Е.А., Ланидус А.Л. Зависимость теплоты сгорания горючих сланцев от их химического состава // Химия твердого топлива. 2011. № 5. С. 11–15.
8. Baldwin S.F. Boimass Stoves: Engineering Desigh, Development and Dissemination. *Volunteers in Technical Assistance (VITA)*. Arlington, 1987. 382 p.
9. Channiwala S.A., Parikh P.P. A Unified Correlation for Estimating HHV of Solid, Liquid and Gaseous Fuels. *Fuel*, 2002, vol. 81, no. 8, pp. 1051–1063.
10. Friedl A., Padouvas E., Rotter H., Varmuza K. Prediction of Heating Values of Biomass Fuels from Elemental Composition. *Analytica Chimica Acta.*, 2005, vol. 544, pp. 191–198.
11. Gaur S., Reed T.B. *Thermal Data for Natural and Synthetic Fuels*. New York, 1998. 280 p.
12. Graboski M., Bain R. Properties of Biomass Relevant to Gasification. *Biomass Gasification – Principles and Technology*. Ed. by T.B. Reed. New Jersey, 1981, pp. 41–70.
13. Jenkins B.M., Ebellling J.M. Correlation of Physical and Chemical Properties of Terrestrial Biomass with Conversion. *Symposium Energy from Biomass and Waste IX IGT*, 1985, p. 371.
14. Jenkins B.M., Ebellling J.M. Physical and Chemical Properties of Biomass Fuels. *Trans. ASAE*, 1985, vol. 28, no. 3, pp. 898–902.
15. Jenkins B.M., Ebellling J.M. Thermochemical Properties of Biomass Fuels. *California agriculture*, 1985, May–June, pp. 14–16.
16. Sebestyen Z., Lezsovits F., Jakab E., Varhegyi G. Correlation between Heating Values and Thermogravimetric Data of Sewage Sludge, Herdaceous Crops and Wood Samples. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, vol. 110, pp. 1501–1509.
17. Sheng C., Azevedo J.L.T. Estimating the Higher Heating Value of Biomass Fuels from Basic Analysis Data. *Biomass and Bioenergy*, 2005, vol. 28, no. 5, pp. 499–507.
18. Telmo C., Lousada J., Moreira N. Proximate Analysis, Backwards Stepwise Regression between Gross Calorific Value, Ultimate and Chemical Analysis of Wood. *Biore-source Technology*, 2010, vol. 101, no. 11, pp. 3808–3815.
19. Tillman D.A. *Wood as an Energy Resource*. New York, 1978. 252 p.

20. Vargas-Moreno J.M., Callejón-Ferre A.J., Perez-Alonso J., Velázquez-Martí B. A Review of the Mathematical Models for Predicting the Heating Value of Biomass Materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, vol. 16, pp. 3065–3083.

21. Yin C.-Y. Prediction of Higher Heating Values of Biomass from Proximate and Ultimate Analyses. *Fuel*, 2011, vol. 90, pp. 1128–1132. Поступила 07.07.16

Поступила 07.07.16

UDC 662.63

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.6.110

Calculation of the Heating Value of Wood Fuel from the Elemental Composition

Yu.V. Maksimuk¹, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

V.S. Kruk¹, Candidate of Chemical Sciences, Research Officer

Z.A. Antonova¹, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

D.A. Ponomarev², Doctor of Chemical Sciences, Professor

A.V. Sushkova¹, Research Assistant

¹Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Leningradskaya ul., 14, Minsk, 220030, Belarus; e-mail: maksimuk@bsu.by

²Saint Petersburg State Forest Technical University under name of S.M. Kirov, Institutskiy per., 5, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation; e-mail: dponomarev1@mail.ru

The heating value is the main quality indicator of solid fuel, which can be calculated on the basis of its elemental composition. The accuracy of the heating value calculation of wood fuel by the available universal equations is insufficient (over 2 %). The article presents the results of the determination of ash (at 800 °C), heating value and elemental composition (carbon, hydrogen, oxygen, sulfur and nitrogen) for 43 different samples. The elemental composition data of wood fuel from different literary sources are analyzed: the higher content of carbon and hydrogen is characteristic for the data of the end of the 19th century. According to 11 equations the paper presents the results of the calculation of the high heat value of wood fuel in an absolutely dry state. The equations, which take into account the main component contribution (carbon) with the adjustment by a free member or by a minor contribution of hydrogen, are the most optimal for the calculation of this index. By the method of minimum squares and with the use of the experimental data of 35 samples we perform the coefficients calculation of carbon and hydrogen and propose an equation to calculate the high heat value of wood fuel in a completely dry state. The test of equation is carried out on the basis of the experimental data for 28 samples from three different literary sources. The average absolute deviation of the calculated and experimental values (calculation error) is 1.5 %, which corresponds to the peak error of the calorimetric test of the high heat value.

For citation: Maksimuk Yu.V., Kruk V.S., Antonova Z.A., Ponomarev D.A., Sushkova A.V. Calculation of the Heating Value of Wood Fuel from the Elemental Composition. *Lesnoy zhurnal*, 2016, no. 6, pp. 110–121. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.6.110

The hydrogen and carbon content is advisable to determine simultaneously using the automatic elemental analyzers; and the hydrogen content should be used to calculate a low heat value.

Keywords: wood fuel, high heat value, elemental composition.

REFERENCES

1. Bychkov A.L., Den'kin A.I., Tikhova V.D., Lomovskiy O.I. Raschet teploty sgoraniya lignotsellyulozy na osnovanii dannykh elementnogo sostava [The Lignocellulose Heating Value Calculation Based on the Elemental Composition Data]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Material], 2014, no. 3, pp. 99–104.
2. *Kotel'nye ustanovki* [Boilers]. Ed. by M.V. Kirpichev, E.I. Romm, T.T. Usenko. Moscow; Leningrad, 1941. vol. 1. 280 p.
3. Mendelev D.I. Goryuchie materialy [Combustible Materials]. *Entsiklopedicheskiy slovar' Brokgauza i Efrona* [Brockhaus and Efron Encyclopedic Dictionary]. St. Petersburg, 1893, vol. IX, pp. 372–383.
4. Mendelev D.I. *Osnovy fabrichno-zavodskoy promyshlennosti* [Fundamentals of the Manufacturing Industry]. St. Petersburg, 1897, p. 90.
5. *Normy teplovogo rascheta kotel'nogo agregata* [The Norms of Heat Calculation for Boiler Units]. Moscow; Leningrad, 1952. 237 p.
6. Ravich M.B. *Effektivnost' ispol'zovaniya topliva* [Fuel Efficiency]. Moscow, 1977. 344 p.
7. Strizhakova Yu.A., Ryzhov A.N., Chuvaeva I.V., Smolenskiy E.A., Lapidus A.L. Zavisimost' teploty sgoraniya goryuchikh slantsev ot ikh khimicheskogo sostava [The Dependence of the Combustion Heat of Oil Shale on Their Chemical Composition]. *Khimiya tverdogo topliva* [Solid Fuel Chemistry], 2011, no. 5, pp. 11–15.
8. Baldwin S.F. Biomass Stoves: Engineering Design, Development and Dissemination. *Volunteers in Technical Assistance (VITA)*. Arlington, 1987. 382 p.
9. Channiwala S.A., Parikh P.P. A Unified Correlation for Estimating HHV of Solid, Liquid and Gaseous Fuels. *Fuel*, 2002, vol. 81, no. 8, pp. 1051–1063.
10. Friedl A., Padouvas E., Rotter H., Varmuza K. Prediction of Heating Values of Biomass Fuels from Elemental Composition. *Analytica Chimica Acta.*, 2005, vol. 544, pp. 191–198.
11. Gaur S., Reed T.B. *Thermal Data for Natural and Synthetic Fuels*. New York, 1998. 280 p.
12. Graboski M., Bain R. Properties of Biomass Relevant to Gasification. *Biomass Gasification – Principles and Technology*. Ed. by T.B. Reed. New Jersey, 1981, pp. 41–70.
13. Jenkins B.M., Ebell J.M. Correlation of Physical and Chemical Properties of Terrestrial Biomass with Conversion. *Symposium Energy from Biomass and Waste IX IGT*, 1985, p. 371.
14. Jenkins B.M., Ebell J.M. Physical and Chemical Properties of Biomass Fuels. *Trans. ASAE*, 1985, vol. 28, no. 3, pp. 898–902.
15. Jenkins B.M., Ebell J.M. Thermochemical Properties of Biomass Fuels. *California agriculture*, 1985, May–June, pp. 14–16.
16. Sebestyen Z., Lezsovits F., Jakab E., Varhegyi G. Correlation between Heating Values and Thermogravimetric Data of Sewage Sludge, Herdaceous Crops and Wood Samples. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, vol. 110, pp. 1501–1509.

17. Sheng C., Azevedo J.L.T. Estimating the Higher Heating Value of Biomass Fuels from Basic Analysis Data. *Biomass and Bioenergy*, 2005, vol. 28, no. 5, pp. 499–507.

18. Telmo C., Lousada J., Moreira N. Proximate Analysis, Backwards Stepwise Regression between Gross Calorific Value, Ultimate and Chemical Analysis of Wood. *Biore-source Technology*, 2010, vol. 101, no. 11, pp. 3808–3815.

19. Tillman D.A. *Wood as an Energy Resource*. New York, 1978. 252 p.

20. Vargas-Moreno J.M., Callejón-Ferre A.J., Perez-Alonso J., Velázquez-Martí B. A Review of the Mathematical Models for Predicting the Heating Value of Biomass Materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, vol. 16, pp. 3065–3083.

21. Yin C.-Y. Prediction of Higher Heating Values of Biomass from Proximate and Ultimate Analyses. *Fuel*, 2011, vol. 90, pp. 1128–1132.

Received on July 07, 2016