

УДК 66.092.89.669.16

## ПРОГНОЗ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПО ДАННЫМ ЕГО ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

© 2021 г. Д. В. Мирошниченко<sup>1,\*</sup>, И. К. Малик<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> *Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”,  
61002 Харьков, Украина*

*\*e-mail: dvmir79@gmail.com*

*\*\*e-mail: greenpower.ukr@gmail.com*

Поступила в редакцию 27.03.2020 г.

После доработки 17.07.2020 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Выполнен анализ взаимосвязи показателей технического (содержание влаги, зольность, выход летучих веществ, содержание нелетучего углерода) и элементного (содержание углерода, водорода, азота, серы и кислорода) анализов различных видов растительного сырья (362 пробы) для производства биогаза, древесного угля и торрефицированной биомассы с величиной его высшей теплоты сгорания. Установлено, что наиболее тесно в органической массе растительного сырья связаны показатели содержания углерода и кислорода ( $R^2 = 0.898$ ). Разработаны математические зависимости, позволяющие с высокой точностью ( $R^2 > 0.849$ ) прогнозировать величину высшей теплоты сгорания растительного сырья по содержанию в нем углерода, кислорода и их атомного отношения.

Ключевые слова: *растительное сырье, технический анализ, элементный состав, теплота сгорания, математические зависимости*

DOI: 10.31857/S0023117721040058

Теплота сгорания топлива определяется как количество тепловой энергии, выделяющейся при сгорании ее определенного количества [1, 2]. Теплота сгорания является важным свойством растений, которое может отражать способность фиксировать солнечную радиацию во время фотосинтеза. Теплота сгорания также является важным показателем для оценки материального цикла и преобразования энергии в лесных экосистемах [3].

В работе [4] показано, что теплота сгорания хвойных пород древесины выше, чем лиственных, причем различные компоненты древесины, такие как, пень, ствол, вершина, кора, листва и ветви также имеют различную теплоту сгорания.

Теплота сгорания растительного сырья связана с его элементным составом, в частности содержанием углерода, водорода и кислорода. Различные виды растительного сырья характеризуются различным элементным составом и, следовательно, имеют различную величину теплоты сгорания [5–10].

В работе [7, 8] приведены уравнения (1) и (2), позволяющие прогнозировать высшую теплоту сгорания растительного сырья по данным его элементного состава:

$$Q_s^d = 0.3491 \cdot C^d + 0.1783 \cdot H^d + 0.1005 \cdot S^d - 0.1034 \cdot O^d - 0.0151 \cdot N^d - 0.0211 \cdot A^d, \quad (1)$$

$$Q_s^d = 0.2949 \cdot C^d + 0.8250 \cdot H^d, \quad (2)$$

где  $Q_s^d$  – высшая теплота сгорания на сухое состояние, МДж/кг;  $C^d$ ,  $H^d$ ,  $S^d$ ,  $O^d$ ,  $N^d$  – содержание углерода, водорода, серы, кислорода и азота на сухое состояние, %;  $A^d$  – зольность, %.

Коэффициенты в уравнениях (1) и (2) показывают, что содержание углерода, водорода и серы имеет положительное влияние на величину высшей теплоты сгорания, а содержание азота и кислорода – отрицательное.

В работе [11] в результате анализа более 150 различных уравнений, позволяющих прогнозировать величину высшей теплоты сгорания растительного сырья, показано, что только 3 уравнения (3)–(5) характеризуются наименьшей погрешностью расчета, не превышающей 5–6%:

$$Q_s^d = 0.4373 \cdot C^d - 1.6701, \quad (3)$$

$$Q_s^d = 0.00355 \cdot (C^d)^2 - 0.232 \cdot C^d - 2.230 \cdot H^d + 0.0512 \cdot C^d \cdot H^d + 0.131 \cdot N^d + 20.6, \quad (4)$$

$$Q_s^d = 0.328 \cdot C^d + 1.4306 \cdot H^d - 0.0237 \cdot N^d + 0.0929 \cdot S_t^d - \left( 1 - \frac{A^d}{100} - \frac{40.11 \cdot H^d}{C^d} \right). \quad (5)$$

Теплота сгорания растительного сырья также зависит от ее химического состава, в частности, содержания в нем целлюлозы, лигнина, гемицеллюлозы и смолистых веществ [5, 12, 13].

Высшая теплота сгорания целлюлозы и гемицеллюлозы составляет 18–19 МДж/кг, лигнина – 24–27 МДж/кг, а смолистых веществ – 32–38 МДж/кг.

В работе [14] разработано следующее уравнение:

$$Q_s^d = 32.3 \cdot \text{Ext} + 24.5 \cdot L + 18.6 \cdot \text{Cell}, \quad (6)$$

где  $Q_s^d$  – высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние, МДж/кг; Ext, L и Cell – содержание смолистых веществ, лигнина и суммы целлюлозы и гемицеллюлозы в растительном сырье.

В работе [15] при анализе взаимосвязи высшей теплоты сгорания 17 проб древесного топлива и содержания в нем лигнина и смолистых веществ было получено уравнение (7):

$$Q_s^d = 14.3366 + 0.1228 \cdot L + 0.3553 \cdot \text{Ext}; \quad (7)$$

$$R^2 = 0.915,$$

где  $Q_s^d$  – высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние, МДж/кг; L и Ext – содержание лигнина и смолистых веществ в растительном сырье.

В рамках настоящего исследования анализировали взаимосвязь показателей технического ( $W_t^r$ ,  $A^d$ ,  $V^{daf}$ ) и элементного ( $C^{daf}$ ,  $H^{daf}$ ,  $N^{daf}$ ,  $S^{daf}$ ,  $O^{daf}$ ) анализов, а также атомных отношений C/H, C/N, C/S и C/O различных видов растительного сырья с величиной его высшей теплоты сгорания ( $Q_s^{daf}$ ).

Для анализа воспользовались уникальной базой данных [16], которая содержит информацию о составе и свойствах растительного сырья, которое можно использовать для производства биогаза, древесного угля и торрефицированной биомассы [17–19]. Всего было изучено 362 пробы, среди которых:

необработанная древесина, которая включала в себя свежее дерево, отходы парковых хозяйств и лесопилок; представлены пробы твердых (лиственных) и мягких (хвойных) пород древесины;

обработанная древесина – компостированная древесина, древесина под спил, консервированная древесина и ДСП;

солома – остатки зерновых культур, таких как пшеница, ячмень, рис и кукуруза, а также рапса, ржи, сорго, подсолнечника, овса, фасоли и других неопределенных сельскохозяйственных культур;

трава и растения – смеси различных (неопределенных) видов травы, а также конопли, джута, кенафа, фруктов, овощей и цветов;

шелуха, скорлупа, косточки – твердые части различных орехов (грецкий орех, миндаль, лесной орех, какао и т.д.), а также отходы оливковой промышленности;

морские водоросли – листья, стебли, корни и части сосудистой системы морских растений.

Определение показателей качества растительного сырья проводилось по следующим нормативным документам: содержание влаги ( $W_t^r$ ) по CEN/TS 14774 : 2004 “Methods for the determination of moisture content. Oven dry method”; зольность ( $A^d$ ) по CEN/TS 14775 : 2004 “Solid biofuels. Method for the determination of ash content”; выход летучих веществ ( $V^{daf}$ ) по CEN/TS 15148 : 2005 “Solid biofuels. Determination of the content of volatile matter”; содержание углерода ( $C^{daf}$ ), водорода ( $H^{daf}$ ) и азота ( $N^{daf}$ ) по CEN/TS 15104 : 2005 “Solid biofuels. Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen. Instrumental methods”; содержание серы по CEN 15289:2006 “Solid biofuels. Determination of total content of Sulphur and chlorine”; теплоту сгорания ( $Q_s^{daf}$ ) по CEN/TS 14918 : 2005 “Solid biofuels. Method for the determination of calorific value”.

Содержание кислорода ( $O^{daf}$ ) рассчитывали по формуле

$$O^{daf} = 100 - C^{daf} - H^{daf} - N^{daf} - S^{daf}. \quad (8)$$

Необходимо отметить, что хотя содержание кислорода и является расчетной величиной, однако его роль в формировании величины теплоты сгорания растительного сырья можно сравнить только с содержанием углерода, так как его содержание может доходить до 50% и более.

Необходимо отметить также, что включение содержания кислорода в формулы для расчета теплоты сгорания топлива является общепринятой практикой, в частности, Д.И. Менделеев включил содержание кислорода в широко известную формулу для расчета теплоты сгорания жидкого и твердого топлива:

$$Q_s^{daf} = 0.339 \cdot C^{daf} + 0.3 \cdot H^{daf} - 0.109 \cdot (O^{daf} - S^{daf}), \quad (9)$$

где  $Q_s^{daf}$  – высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние, МДж/кг;  $C^{daf}$ ,  $H^{daf}$ ,  $S^{daf}$ ,  $O^{daf}$  – содержание углерода, водорода, серы, кислорода и азота на сухое беззольное состояние, %.

В табл. 1 приведены максимальные, минимальные, средние арифметические, а также интервал значений показателей качества растительного сырья. Анализируя данные табл. 1, можно

**Таблица 1.** Значения показателей качества исследованного растительного сырья

Показатель	Значение			
	минимальное	максимальное	интервал	среднее арифметическое
$W_t^r$ , %	0.0	75.3	75.3	13.8
$A^d$ , %	0.1	9.9	9.8	3.1
$V^{daf}$ , %	61.6	94.9	33.3	82.0
$C^{daf}$ , %	40.22	79.30	39.08	50.63
$H^{daf}$ , %	4.12	15.16	11.04	6.19
$N^{daf}$ , %	0.02	3.04	3.02	0.60
$S^{daf}$ , %	0.01	2.21	2.20	0.12
$O^{daf}$ , %	10.54	53.45	42.91	42.39
C/H	0.38	1.05	0.67	0.69
C/N	18.94	3063.57	3044.63	230.96
C/S	60.00	14710.06	14650.06	2933.09
C/O	1.00	10.02	9.02	1.64
$Q_s^{daf}$ , МДж/кг	16.25	33.82	17.57	20.21

**Таблица 2.** Коэффициенты парной корреляции исследованных взаимосвязей

	$W_t^r$	$A^d$	$V^{daf}$	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$N^{daf}$	$S^{daf}$	$O^{daf}$	C/H	C/N	C/S	C/O	$Q_s^{daf}$
$W_t^r$	1.000												
$A^d$	0.006	1.000											
$V^{daf}$	-0.101	-0.190	1.000										
$C^{daf}$	-0.047	-0.037	-0.339	1.000									
$H^{daf}$	-0.002	0.194	0.075	0.198	1.000								
$N^{daf}$	0.097	0.482	-0.283	0.013	0.125	1.000							
$S^{daf}$	-0.025	0.239	-0.165	0.017	0.098	0.222	1.000						
$O^{daf}$	0.039	-0.073	0.335	-0.947	-0.364	-0.192	-0.089	1.000					
C/H	-0.015	-0.190	-0.271	0.557	-0.661	-0.129	-0.077	-0.385	1.000				
C/N	-0.052	-0.404	0.208	0.046	-0.055	-0.464	-0.032	0.039	0.088	1.000			
C/S	-0.024	-0.338	0.141	0.036	-0.022	-0.221	-0.393	0.015	0.047	0.192	1.000		
C/O	-0.063	0.097	-0.329	0.849	0.353	0.130	0.059	-0.867	0.310	-0.028	-0.031	1.000	
$Q_s^{daf}$	-0.044	0.042	-0.375	0.896	0.341	0.116	0.080	-0.909	0.395	-0.044	-0.012	0.879	1.000

констатировать, что они характеризуются довольно широким диапазоном значений, в частности содержание рабочей влаги варьируется от 0 до 75.3%; зольность – от 0.1 до 9.9%; выход летучих веществ – от 61.6 до 94.9%. Показатели элементного состава также меняются: содержание углерода колеблется от 40.22 до 79.30%; водорода – от 4.12 до 15.16%; азота – от 0.02 до 3.04%; серы – от 0.01 до 2.21%; кислорода – от 10.54 до 53.45%.

Атомные отношения показывают еще большее относительное изменение: C/H – от 0.38 до 1.05;

C/N – от 18.94 до 3063.57; C/S – от 60.00 до 14710.06; C/O – от 1.00 до 10.02.

Указанные изменения показателей технического и элементного анализов отразились на величине высшей теплоты сгорания ( $Q_s^{daf}$ ) изученных проб: она варьировалась от 16.25 до 33.82 МДж/кг.

Для исследованной выборки рассчитывали коэффициенты парной корреляции между различными показателями качества растительного сырья (табл. 2).

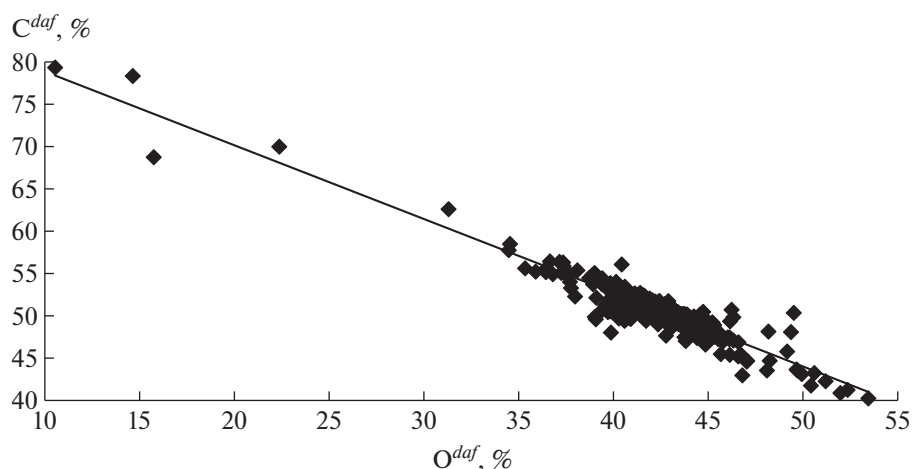


Рис. 1. Зависимость между  $C^{daf}$  и  $O^{daf}$ .

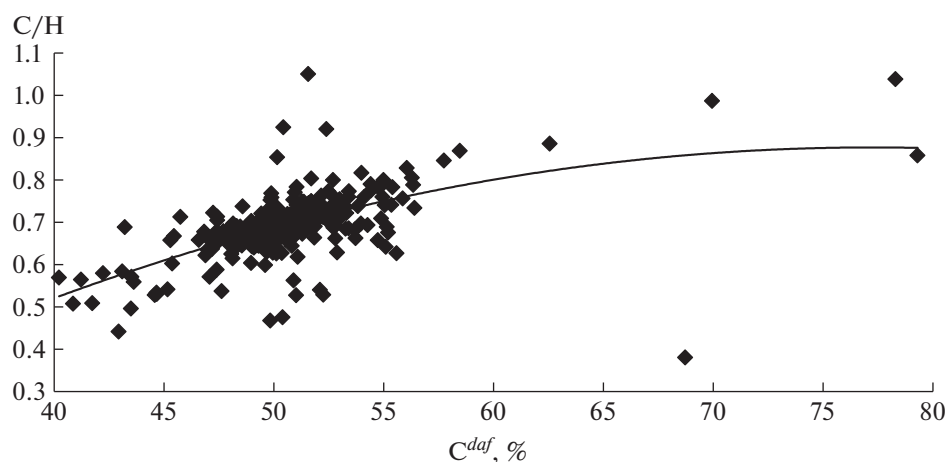


Рис. 2. Зависимость между  $C/H$  и  $C^{daf}$ .

Значимость коэффициентов корреляции проверяли путем сравнения абсолютной величины произведения  $|r|\sqrt{n-1}$  с его критическим значением ( $H$ ) при заданной надежности вывода ( $P$ ) [20]. Критическое значение  $H$  при вероятности  $P = 0.999$  для 362 проб составляет 3.291.

Подставляя значение 3.291 в выражение  $|r|\sqrt{n-1}$ , находим, что зависимость между показателями качества растительного сырья, которая характеризуется величиной коэффициента корреляции  $|r| > 0.173$ , является значимой.

На рис. 1–8 приведены графические, а в табл. 3 математические зависимости между показателями качества растительного сырья, которые характеризуются коэффициентами корреляции, превышающими величину  $r > 0.5$ .

Анализ указанных взаимосвязей позволяет констатировать, что они носят преимущественно квадратичный характер. Исключение составляют лишь взаимосвязь  $C^{daf}$  с  $O^{daf}$ , для которой отмечается линейная зависимость.

Интересно отметить график на рис. 8, на котором наблюдается рост величины высшей теплоты сгорания одновременно с увеличением атомного отношения  $C/O$  растительного сырья до  $\sim 6$  ед. После достижения этой величины дальнейшего увеличения величины высшей теплоты сгорания не происходит.

Статистический анализ исследованных зависимостей показывает, что они, в основном, характеризуются удовлетворительной точностью, о чем свидетельствуют высокие значения коэффи-

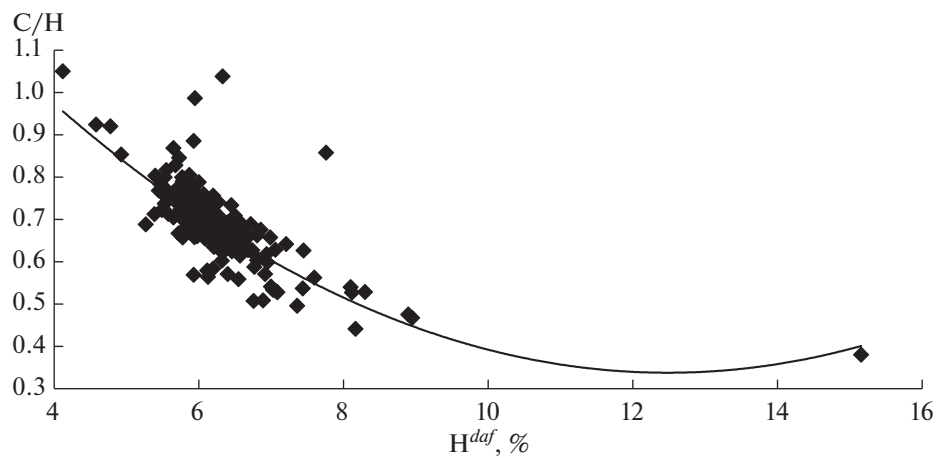


Рис. 3. Зависимость между C/N и H<sup>daf</sup>.

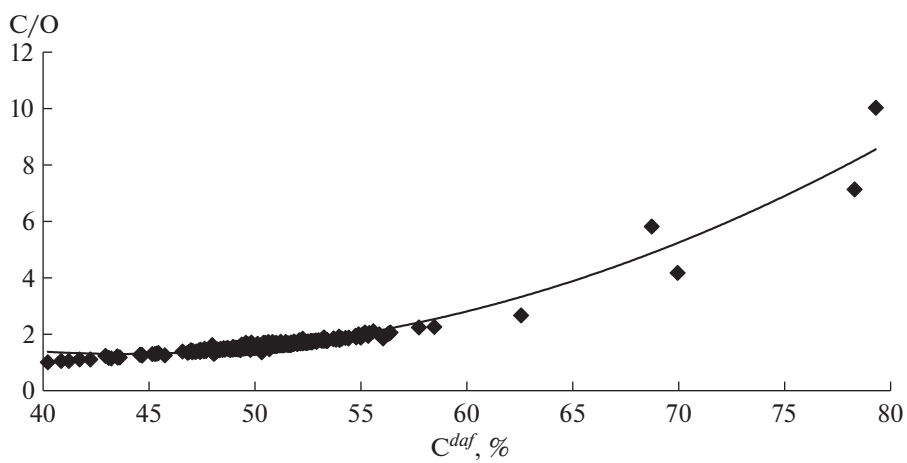


Рис. 4. Зависимость между C/O и C<sup>daf</sup>.

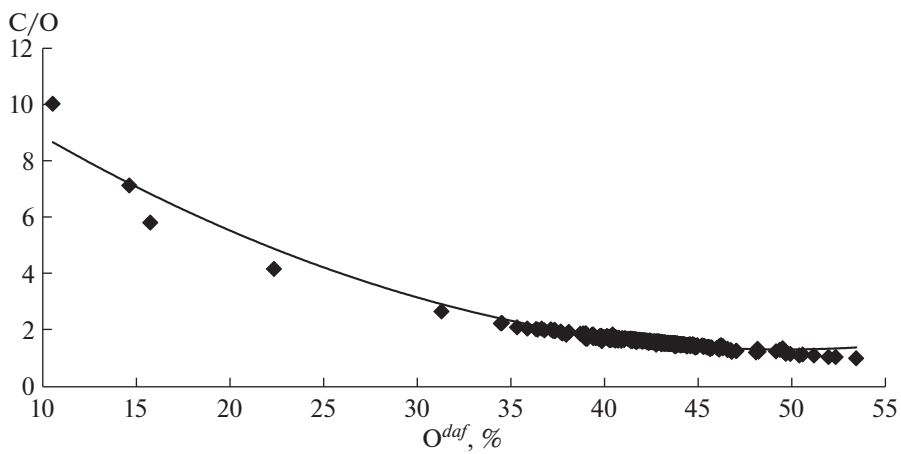


Рис. 5. Зависимость между C/O и O<sup>daf</sup>.

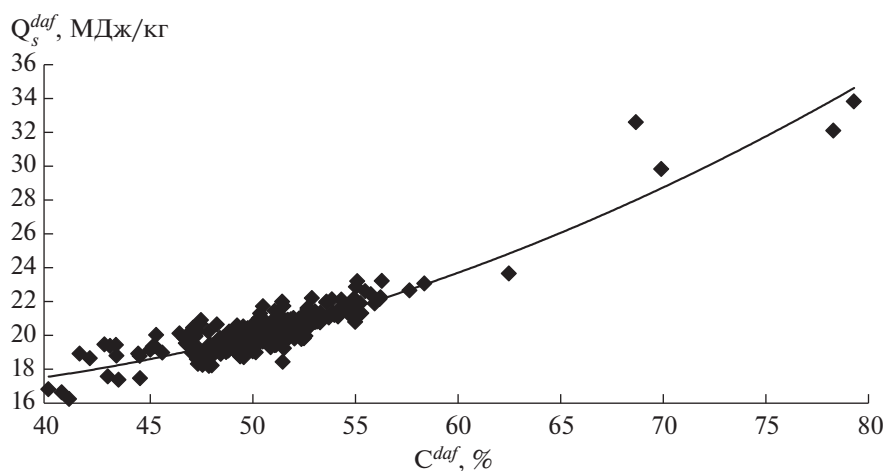


Рис. 6. Зависимость между  $Q_s^{daf}$  и  $C^{daf}$ .

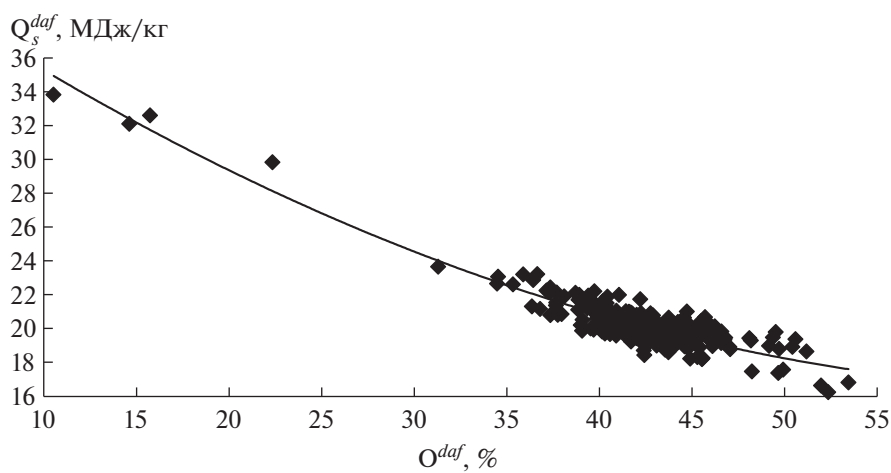


Рис. 7. Зависимость между  $O^{daf}$  и  $Q_s^{daf}$ .

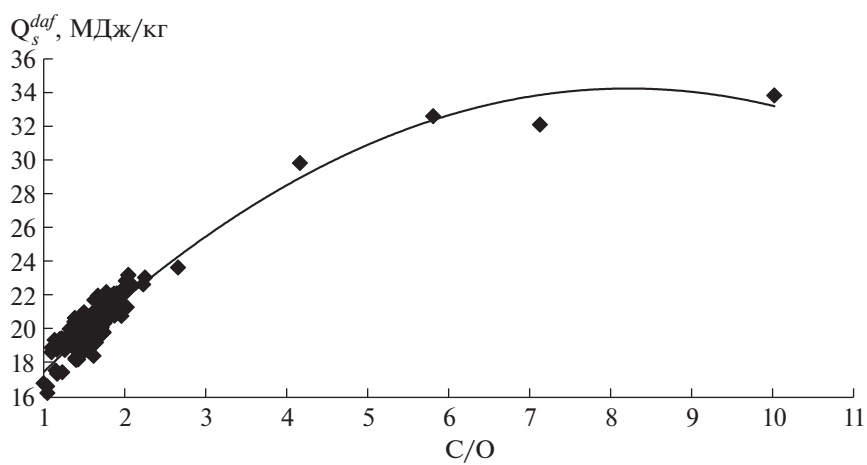


Рис. 8. Зависимость между  $C/O$  и  $Q_s^{daf}$ .

Таблица 3. Математические уравнения и их статистическая оценка

№	Уравнение	Статистическая оценка	
		$r$	$R^2$
(10)	$C^{daf} = -0.8711 \cdot O^{daf} + 87.557$	0.948	0.898
(11)	$\frac{C}{H} = -0.0003 \cdot (C^{daf})^2 + 0.0397 \cdot C^{daf} - 0.6564$	0.587	0.345
(12)	$\frac{C}{H} = -0.0088 \cdot (H^{daf})^2 - 0.2205 \cdot H^{daf} + 1.7138$	0.750	0.562
(13)	$\frac{C}{O} = 0.0058 \cdot (C^{daf})^2 - 0.5051 \cdot C^{daf} + 12.365$	0.973	0.946
(14)	$\frac{C}{O} = 0.0048 \cdot (O^{daf})^2 - 0.4785 \cdot O^{daf} + 13.175$	0.982	0.965
(15)	$Q_s^{daf} = 0.0066 \cdot (C^{daf})^2 - 0.3549 \cdot C^{daf} + 21.124$	0.921	0.849
(16)	$Q_s^{daf} = 0.0055 \cdot (O^{daf})^2 - 0.569 \cdot O^{daf} + 42.294$	0.932	0.869
(17)	$Q_s^{daf} = -0.3215 \cdot \left(\frac{C}{O}\right)^2 + 5.2847 \cdot \left(\frac{C}{O}\right) + 12.53$	0.939	0.882

циента детерминации ( $R^2 > 0.849$ ). Исключение составляют лишь математические зависимости, описывающие взаимосвязь между показателем C/H и  $C^{daf}$  ( $R^2 = 0.345$ ), а также C/H и  $H^{daf}$  ( $R^2 = 0.562$ ).

### ВЫВОДЫ

1. Выполнен статистический анализ взаимосвязи показателей технического и элементного анализов, а также высшей теплоты сгорания 362 проб растительного сырья для производства биогаза, древесного угля и торрефицированной биомассы.

2. Установлено, что наиболее тесно в органической массе растительного сырья связаны показатели содержания углерода и кислорода. Показано, что зависимость содержания углерода от содержания кислорода носит линейный характер ( $R^2 = 0.898$ ), а зависимость атомного отношения углерода к кислороду (C/O) от содержания углерода и кислорода – квадратичный ( $R^2 = 0.946$  и  $R^2 = 0.965$ ).

3. Разработаны математические и графические зависимости, позволяющие с высокой точностью ( $R^2 > 0.849$ ) прогнозировать величину высшей теплоты сгорания растительного сырья по данным его элементного анализа, а именно: по содержанию углерода, кислорода и атомному отношению углерода к кислороду.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балаева Я.С., Мирошниченко Д.В., Кафтан Ю.С. // ХТТ. 2018. №5. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 52. № 5. P. 279].  
<https://doi.org/10.3103/S0361521918030023>  
<https://doi.org/10.1134/S0023117718040138>
2. Балаева Я.С., Мирошниченко Д.В., Кафтан Ю.С. // ХТТ. 2017. №3. С. 10. [Solid Fuel Chemistry, 2017. V. 51. № 3. P. 141].  
<https://doi.org/10.3103/S0361521917030028>  
<https://doi.org/10.7868/S0023117717030021>
3. Bao Y.J., Li Z.H., Han X.G., Song G.B., Yang X.H., Lu H.Y. // Chinese J. Ecology. 2006. V. 25. № 9. P. 1095.
4. Singh T., Kostecky M.M. // Canadian J. Forest Research. 1986. V. 16. P. 1378.
5. Demirbas A. // Energy, Explorations and Exploitation. 2002. V. 20. № 1. P. 105.
6. Gaur S., Reed T.B. An atlas of thermal data for biomass and other fuels. NREL/TB-433-7965. National renewable Energy Laboratory. Golden. Colorado. USA. 1995.
7. Channival S.A., Parikh P.P. // Fuel. 2001. V. 81. P. 1051.
8. Yin C. // Fuel. 2011. V. 90. № 3. P. 1128.
9. Demirbas A., Demirbas A.H. // Energy, Exploration and Exploitation. 2004. V. 22. № 2. P. 135.
10. Jover J., Antal K., Zsembeli J., Blasko L., Tamas J. // Research in Agricultural Engng. 2018. V. 64. № 3. P. 121.
11. Bychkov A.L., Denkin A.I., Tikhova V.D., Lomovsky O.I. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2017. V. 130. № 3. P. 1399.
12. Рустамов Н.А., Зайцев С.И., Чернова Н.И. // Энергия. 2005. № 6. С. 20.

13. *White R.H.* // Wood and Fiber Science. 1987. V. 19. № 4. P. 446.
14. *Rhen C.* // Scandinavian J. Forest Research. 2004. V. 19. № 1. P. 72.
15. *Akpinar A., Komurcu M.I., Kaukal M., Ozoker I.H., Kaygusuz K.* // Renewable Sustainable Energy Reviews. 2008. V. 12. P. 2013.
16. Database for the physico-chemical composition of (treated) lignocellulosic biomass, micro- and macroalgae, various feedstocks for biogas production and biochar//<https://phyllis.nl/>
17. *Камбарова Г.Б., Сарымсаков Ш.* // ХТТ. 2008. № 3. С. 42 [Solid Fuel Chemistry, 2008. V. 42. № 3, p. 183]. <https://doi.org/10.3103/S0361521908030129>
18. *Крылова А.Ю., Горлов Е.Г., Шумовской А.В.* // ХТТ. 2019. № 6. С. 55. [Solid Fuel Chemistry, 2019. V. 53. № 6. P. 369]. <https://doi.org/10.3103/S0361521919060107>  
<https://doi.org/10.1134/S0023117719060100>
19. *Крылова А.Ю., Зайченко В.М.* // ХТТ. 2018. № 2. С. 36. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 52. P. 91]. <https://doi.org/10.3103/S0361521918020076>  
<https://doi.org/10.7868/S002311771802007X>
20. *Румшинский Л.З.* Математическая обработка результатов эксперимента: справочное пособие. М.: Наука, 1971. 192 с.