

УДК 544.3

Ю. В. МАКСИМУК, З. А. АНТОНОВА,  
В. С. КРУК, В. Н. КУРСЕВИЧ, В. В. ФЕСЬКО

## РАСЧЕТ ВЫСШЕЙ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ДРЕВЕСНОГО ТОПЛИВА ПО СОДЕРЖАНИЮ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

*НИИ физико-химических проблем  
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Предложено уравнение для расчета высшей теплоты сгорания при постоянном объеме древесного топлива в сухом состоянии по массовому процентному содержанию углерода и водорода, определяемых с помощью элементного анализатора. Разработку уравнения проводили методом наименьших квадратов с использованием экспериментальных данных по теплоте сгорания, зольности и элементного (углерод, водород, сера и азот) состава для 43 различных образцов древесного топлива. Проверка уравнения выполнена на основании двух массивов экспериментальных данных по 66 образцам древесного топлива из 20 литературных источников. Погрешность расчета по предложенному уравнению составляет 1,5 %, которая соответствует максимально допустимой погрешности определения теплоты сгорания твердого биотоплива калориметрическим методом.

The equation for calculation of high heating value at constant volume for wood fuels in dry state based on a content of carbon and hydrogen (in mass percentages) is proposed. The development of the equation was carried out by the least squares method based on the results of determination of high heating values, ash content and elemental composition (carbon, hydrogen, sulfur and nitrogen) for 43 different samples of wood fuels. Verification of the equation was carried out based on experimental data for 66 samples from 20 different literary sources. The average absolute deviation of the experimental values from the calculated values for the proposed equation is 1,5 %, that corresponds to the maximum error in determination of solid biofuel high heating value by bomb calorimetric method.

*Ключевые слова:* древесное топливо; высшая теплота сгорания; элементный анализ.

*Keywords:* fuelwood; gross calorific value (high heating value); ultimate analysis.

Возобновление в XXI в. широкого использования древесной биомассы в качестве топлива связано с ужесточением требований к охране окружающей среды, комплексным применением региональных топливных ресурсов и развитием новых технологий переработки древесных отходов. Наибольшее распространение получили технологичные виды древесного топлива, такие как гранулы и брикеты, которые имеют высокую плотность, как правило, 1000–1400 кг/м<sup>3</sup>, низкую влажность (не более 10 %) и, как следствие, высо-

кую низшую удельную теплоту сгорания в рабочем состоянии, составляющую 17–18 МДж/кг. Этот ряд технологичных видов в настоящее время дополнен топливом из торрефицированной древесины.

Основной показатель оценки энергоэффективности топлива — его теплота сгорания, которая определяется либо с использованием бомбового калориметра, либо расчетным путем на основании состава топлива. Первые расчетные методики были основаны на вычислении теплоты сгорания по элементному составу, и этот вид расчета и поныне остается самым используемым [1–25]. Его основы были сформулированы Пьером Луи Дюлонгом (1785–1838) для углей еще до изобретения в 1881 г. калориметрической бомбы. Широкое использование для измерений бомбовых калориметров привело к накоплению достоверных данных по теплотам сгорания, которые позволили Д. И. Менделееву (1834–1907) предложить эмпирическую формулу расчета, пригодную для всех видов твердых и жидких топлив [1]. Позднее последователями П. Л. Дюлонга и Д. И. Менделеева было предложено множество аналогичных и оригинальных зависимостей [26]. Со второй половины XX в. доминируют формулы, основанные на различных способах статистической обработки экспериментальных данных [2–6]. Этот подход привел к лавинообразному увеличению количества уравнений, исчисляемых десятками [2–35]. Поэтому целесообразен критический анализ существующих зависимостей и развитие научно обоснованных ограничений эмпирического и статистического многообразия применительно к древесному топливу.

Цель данной работы — проверка применимости различных уравнений для расчета теплоты сгорания древесного топлива по элементному составу и предложение оптимального уравнения.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных образцов использовали пробы, отобранные из промышленных партий древесного топлива различных видов (табл. 1). Древесное топливо — чаще всего древесина с содержанием коры примерно 10 %. Перед измельчением влажные пробы (щепа, дрова) подсушивали до воздушно-сухого состояния. Для измерений готовили аналитические пробы с размерами частиц не более 1 мм. Определение элементного состава, зольности и теплоты сгорания проводили для аналитических проб параллельно с измерениями влажности.

Влажность аналитических проб определяли путем высушивания навески массой 1–2 г при 105 °С в открытых алюминиевых бюксах объемом 100 см<sup>3</sup> до постоянного веса по ГОСТ 32975.3 (EN 14774-3). Перед извлечением из сушильного шкафа горячие бюксы плотно закрывали крышками, помещали в эксикатор с хлоридом кальция и через 15 мин взвешивали. Перед взвешиванием бюксы открывали на несколько секунд.

Зольность ( $A$ ) определяли путем прокаливания при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 60 мин предварительно обугленной навески массой  $\sim 1\text{ г}$  в фарфоровых тиглях. Горячие тигли после извлечения из печи выдерживали на воздухе в течение 5 мин, затем помещали в эксикатор и взвешивали через 15 мин.

При определении влажности использовали сушильные шкафы SNOI 24/200 и Binder FD 53, зольности – муфельную печь МИМП-3П. Точность поддержания температур в рабочих камерах испытательного оборудования составляла  $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При измерениях выполняли по три параллельных определения, максимальное расхождение между результатами параллельных определений не превышало 0,2 %.

Учитывая «многообразие» интерпретаций величины «теплота сгорания», следует дать четкое определение этого термина в соответствии с действующими стандартами и общепринятыми определениями термодинамических функций. Так, в данной работе мы будем рассматривать высшую теплоту сгорания при постоянном объеме (далее – ВТС) в соответствии с ГОСТ 147, ГОСТ 33106, ГОСТ 33108. ВТС – это теплотехнический термин, которому в химической термодинамике эквивалентен термин «энергия сгорания» (*energy of combustion*). Англоязычным эквивалентом ВТС является *gross calorific value at constant volume (GCV)* в соответствии с международным стандартом ISO 1928 или европейскими стандартами EN 14918, EN 15400, а также *gross heat of combustion at constant volume* в соответствии с американскими стандартами ASTM D 240, ASTM D 4809. В англоязычной научно-технической литературе ВТС часто называют *high heating value at constant volume (HHV)*.

ВТС аналитических проб топлива определяли с использованием двух бомбовых изопериболических калориметров с водяной оболочкой: В-08 МА и БИК 100 [36] в соответствии с ГОСТ 33106 (EN 14918). Калибровку калориметров осуществляли по стандартному образцу бензойной кислоты марки К-3 (ГСО 5504-90). Образцы массой 1,0–1,2 г взвешивали с погрешностью 0,1 мг и сжигали в виде спрессованных на воздухе таблеток в жаропрочных тиглях из нержавеющей стали. В качестве запала использовали медную проволоку диаметром 0,5 мм. Расчет ВТС проводили в соответствии с ГОСТ 147. Повторяемость (СТБ ИСО 5725-2) результатов измерений составила в среднем 0,05 МДж/кг, что не превышает требований ГОСТ 33106 (0,12 МДж/кг).

Содержание углерода (С), водорода (Н) и азота (N) определяли инструментальным методом по ГОСТ 32985 (EN 15104) в массовых процентах с использованием анализаторов VarioEL III (Elementar Analysensysteme GmbH) и Flash 2000 (ThermoFisher Sci.). Масса навесок составляла 2–3 мг для Flash 2000 и 5–10 мг для VarioEL III. В качестве стандартов для калибровки приборов использовали сертифицированные образцы сульфаниловой и бензойной кислот. Повторяемость результатов измерений составляла в среднем по С – 0,5 %, по Н – 0,2 % и N – 0,1 %. Одновременно на анализаторе VarioEL III определяли содержание серы (S). Кроме того, наличие серы контролировали гравиметрически путем осаждения сульфат-ионов из промывных вод калориметрической бомбы хлоридом бария. Содержание S для большинства

образцов варьировалось в пределах 0,02–0,05 %. Повышенное содержание S наблюдали в образцах № 5, 41 – 0,09 %, в № 3, 22, 28 – 0,10 % и максимально для № 43 – 0,11 %.

Значения величин ВТС и  $A$ , полученные для аналитических проб, были пересчитаны на сухое состояние ( $d$ ) – ВТС $^d$  и  $A^d$ . Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 1. Сравнение полученных значений с литературными данными приведено в табл. 2. Данные XIX в. обобщены Д. И. Менделеевым и приведены в статье [40], данные первой половины XX в. [37; 38] представлены в монографии [26], последнее обобщение сделано в работе [20]. Средние значения содержания элементов незначительно различаются, что свидетельствует об общей согласованности данных, полученных разными исследователями.

Таблица 1

Элементный состав, зольность и ВТС древесного топлива на сухое состояние ( $d$ )

№ образца	Вид древесного топлива	C $^d$ , масс. %	H $^d$ , масс. %	N $^d$ , масс. %	O $^d$ , масс. %	A $^d$ , масс. %	ВТС $^d$ , МДж/кг
1	Щепа	48,6	6,2	0,6	38,7	5,8	18,89
2	Щепа	53,4	6,7	0,4	37,7	1,6	23,57
3	Щепа	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	Щепа	52,9	–	0,2	–	2,3	20,78
7	Дрова	48,8	5,8	0,3	37,5	7,5	19,34
8	Дрова	49,5	6,0	0,1	43,1	1,3	19,79
9	Дрова	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	Брикеты из пыли	49,4	6,0	0,3	43,8	0,4	19,55
14	Брикеты из пыли	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	Дрова	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



Окончание табл. 1

№ образца	Вид древесного топлива	C <sup>d</sup> , масс. %	H <sup>d</sup> , масс. %	N <sup>d</sup> , масс. %	O <sup>d</sup> , масс. %	A <sup>d</sup> , масс. %	ВТС <sup>d</sup> , МДж/кг
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	Гранулы	50,6	6,2	0,5	41,9	0,9	20,40
21	Опилки	49,8	—	0,03	—	0,2	19,97
22	Опилки	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	Гранулы	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	Брикеты	51,3	5,8	0,2	41,3	1,4	20,54
31	Брикеты	49,6	5,7	0,2	42,0	2,4	19,72
32	Брикеты	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	Гранулы	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	Брикеты	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	Гранулы	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	Брикеты	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

Примечание. Содержание кислорода (O<sup>d</sup>) рассчитано по разности  $100 - C^d - H^d - N^d - S^d - A^d$ .

Таблица 2

Средние значения состава (в масс. %) и ВТС древесного топлива  
на сухое состояние (*d*)

ВТС <sup>d</sup> , МДж/кг	A <sup>d</sup> , масс. %	N <sup>d</sup> , масс. %	C <sup>d</sup> , масс. %	H <sup>d</sup> , масс. %	S <sup>d</sup> , масс. %	O <sup>d</sup> , масс. %	Лит.
—	1,3		50,6	6,2	—	41,9	[40]
20,10	1,0	0,6	50,5	6,0	—	41,9	[37,38]
20,28 ± 1,78	1,0	—	49,5	6,0	—	43,5	[39]
20,04	1,3	0,2	50,4	6,05	0,02	42,2	[41]
19,58	2,9	0,4	49,0	5,7	0,1	41,9	[3]
19,26 ± 0,91	0,7	0,2	48,3	5,8	0,03	45,0	[4]
19,95 ± 0,48	1,0 ± 0,7	0,2 ± 0,1	50,8 ± 1,0	5,9 ± 0,1	0,02 ± 0,01	40,8 ± 1,3	[20]
20,35 ± 0,75	1,4 ± 1,4	0,3 ± 0,2	50,4 ± 1,5	6,0 ± 0,2	0,04 ± 0,03	41,8 ± 1,9	Эта работа

Примечание. Данные из работы [39] представлены как среднее арифметическое ВТС<sup>d</sup> хвойных и лиственных пород.

ОСНОВЫ МЕТОДА РАСЧЕТА ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ  
ПО ЭЛЕМЕНТНОМУ СОСТАВУ

Учитывая многообразие и важность этой темы, подробно рассмотрим базовые положения метода расчета теплоты сгорания по элементному составу. Исторически первые формулы предложены для теплоты сгорания углей на основании анализа записей известного французского химика П. Л. Дюлонга, которые опубликованы после его смерти. Сформулированные им положения реализованы в виде конкретных уравнений другими исследователями. К тому же Дюлонг в то время не имел достоверных значений теплот сгорания.

Основное положение Дюлонга заключается в том, что «теплота горения видов топлива определяется содержанием сгорающих углерода и водорода и их теплопроизводительностью, наблюдаемую при сжигании их в свободном виде» [1, с. 88]. Другими словами, считается, что углерод топлива горит как «чистый углерод» (графит) по реакции  $C (тв.) + O_2 (г) = CO_2 (г)$  с выделением  $Q_C$  теплоты, а водород топлива горит как газообразный водород по реакции  $H_2 (г) + O_2 (г) = H_2O (ж)$  с выделением  $Q_H$  теплоты. Следовательно, теплота сгорания топлива равна:

$$ВТС = Q_C \cdot C + Q_H \cdot H, \quad (1)$$

где C и H — содержание углерода и водорода в топливе, масс. %.

Затем Дюлонг предположил, что «если в топливе есть кислород, то его надо считать соединенным с частью водорода в воду» [1]. Это означает уменьшение выделяемой теплоты за счет снижения количества сгорающего водорода. Величина этого снижения определяется соотношением молярных масс водорода и кислорода в молекуле воды: для образования воды одна часть кислорода топлива забирает 8 частей водорода. Поэтому «эту часть водорода должно считать уже сгоревшей» и отнять ее от количества водорода в топливе. «Таким образом, гипотеза Дюлонга выражается формулой» [1, с. 88]

$$ВТС = Q_C \cdot C + Q_H \cdot (H - O/8). \quad (2)$$

Данное выражение, в котором  $O$  – содержание кислорода в топливе, по-видимому, можно назвать базовой формулой Дюлонга ввиду невозможности найти оригинальные источники. Учитывая наличие в углях горючей (органической) серы (содержанием  $S$ ), которая в свободном состоянии горит по реакции  $S$  (тв.) +  $O_2$  (г) =  $SO_2$  (г) с выделением тепла  $Q_S$  во времена Д. И. Менделеева в формулу Дюлонга был добавлен этот вклад:

$$ВТС = Q_C \cdot C + Q_H \cdot (H - O/8) + Q_S \cdot S. \quad (3)$$

В литературных источниках, например, в работах [1; 2; 19; 20; 26; 33] представлено множество вариантов этого уравнения, которые могут незначительно различаться величинами коэффициентов  $Q_C$ ,  $Q_H$ ,  $Q_S$ . Наиболее часто приводится выражение

$$ВТС = 81 \cdot C + 345 (H - O/8) + 25 \cdot S \text{ (ккал/кг)}. \quad (4)$$

Встречается формула Дюлонга, дополненная вкладом азота ( $+Q_N \cdot N$ ), например в [42], или вкладом хлора ( $-Q_{Cl} \cdot Cl$ ), например в [43]. Кроме того, существуют модифицированные формулы Дюлонга, например авторами статей [44; 45], а также формулы Дюлонга – Бергло [2] или Дюлонга – Пти [12]. По приблизительной оценке в литературе представлено не менее 20 различных выражений, приписываемых Дюлонгу.

С одной стороны, формула Дюлонга основана на положении, согласно которому топливо представляет собой «механическую смесь» элементов, что не соответствует действительности. С другой стороны, это положение «по своей великой простоте» [1, с. 89] стало прекрасным базисом для развития новых подходов, в которых косвенно учитывается теплота распада соединений топлива. Это обстоятельство и обуславливает сохранение интереса к формулам типа Дюлонга и в настоящее время [8; 11].

В 1892 г. Г. Малер эмпирически получил уравнение, базирующееся, по мнению Д. И. Менделеева, на теоретическом положении, согласно которому весь кислород топлива связан не с водородом в воду, как предполагал Дюлонг, а с углеродом в углекислый газ. Тогда из соотношения молекулярных весов углерода и кислорода в молекуле  $CO_2$ , равного 1,00 : 2,67, количество сгорающего углерода меньше на эту часть:

$$ВТС = Q_C \cdot (C - O/2,67) + Q_H \cdot H. \quad (5)$$

Если раскрыть скобки, добавить к кислороду азот и присвоить коэффициентам  $Q_C$  и  $Q_H$  численные значения, то получим уравнение Малера в оригинальной форме

$$ВТС = 81,4 \cdot C + 345 \cdot H - 30 \cdot (O + N) \text{ (ккал/кг)}. \quad (6)$$

Интересно, что практически такую же формулу получил В. Штойер в 1926 г. [46; 47], дополняя гипотезу Дюлонга. Понятно, что предположение Дюлонга о том, что весь кислород в топливе связан с водородом, заведомо неверно. Поэтому В. Штойер принял, что половина содержащегося в топливе кислорода связана с водородом, т. е.  $(H - O/16)$ , а другая половина кислорода связана с углеродом, но не в  $CO_2$ , а в  $CO$ . В этой группе массовая доля углерода относится к кислороду как 3 : 4, а поскольку в  $CO$  связана только половина кислорода, то эта часть уменьшается в 2 раза и составляет  $3/8$  кислорода, т. е.  $C - 3/8O$ . Учитывая, что монооксид углерода горит по реакции  $CO + 1/2O_2 = CO_2$  с теплотой  $Q_{CO}$ , получаем выражение

$$ВТС = Q_C \cdot (C - 3/8O) + Q_{CO} \cdot 3/8O + Q_H \cdot (H - O/16) + Q_S \cdot S, \quad (7)$$

которое на основании справочных значений коэффициентов, если раскрыть скобки и привести подобные, в итоге преобразуется в

$$ВТС = 81 \cdot C + 345 \cdot H - 30,6 \cdot O + 25 \cdot S \text{ (ккал/кг)}. \quad (8)$$

В 1897 г. Д. И. Менделеев предложил свою эмпирическую формулу для расчета теплоты сгорания по элементному составу [1]. В качестве экспериментальных величин он использовал данные по теплоте сгорания и элементному составу «сухой чистой клетчатки», «чистого угля», 70 углей (среднее значение) и 7 нефтяных топлив (среднее значение). «Из этих 4-х данных, принимая во внимание возможную погрешность опытов и отбрасывая мелкие дробы (ради легкости применения формулы), получаем вообще для всех видов твердого и жидкого топлива» [1, с. 90]:

$$ВТС = 81 \cdot C + 300 \cdot H - 26 \cdot (O - S) \text{ (ккал/кг)}. \quad (9)$$

В серии рассуждений, предваряющих эту формулу, Д. И. Менделеев показал, что теплота сгорания водорода, входящего в состав топлива, меньше, чем теплота сгорания газообразного молекулярного водорода. Поэтому «главное отличие предлагаемой мной эмпирической формулы... от Дюлонга и Малера состоит в коэффициенте при водороде» [1, с. 90], который на 15 % меньше, чем  $Q_H$  для ВТС газообразного водорода.

Д. И. Менделеев справедливо полагал, что в топливе кислород входит в состав химических соединений с углеродом и водородом. На основании анализа экспериментальных данных для серии веществ с различным содержанием кислорода он установил, что один процент содержания кислорода уменьшает теплоту сгорания топлива на 26 ккал. Затем Д. И. Менделеев, также на основании экспериментальных данных, решил, что если принять значение теплоты сгорания одного процента серы также 26 ккал, то «мы не сделаем большой по-

грешности, тем более что количество серы мало». Эти положения Д. И. Менделеева относительно кислорода и серы в топливе отражены в его формуле в виде вклада  $-26 \cdot (O - S)$ .

Формула Менделеева практически не упоминается в англоязычных источниках ни в XX [26], ни в XXI вв. за исключением работы, написанной земляком Д. И. Менделеева на английском языке [48]. В русскоязычной литературе, кроме отдельных статей [49; 50], она — единственный вариант для расчета теплот сгорания органических веществ и материалов в конденсированном состоянии.

С начала XX в. и по настоящее время предложено множество уравнений для расчета ВТС различных видов топлива по элементному составу, анализ которых требует отдельной публикации для их рассмотрения. Соотношения для углей, предложенные до середины XX в., проанализированы в обзорах [26; 51], со второй половины XX в. и до наших дней — в обзоре [7]. Уравнения для вычисления ВТС различных видов биомассы и отходов разрабатывались с 80-х гг. XX в. и представлены в обзоре [5]. Полученные с начала и до середины XX в. уравнения можно упрощенно рассматривать как один вариант с незначительными корректировками коэффициентов  $Q_C$ ,  $Q_H$ ,  $Q_O$  относительно значений, теоретически обоснованных П. Л. Дюлонгом, Г. Малером и Д. И. Менделеевым. Со второй половины XX в. развитие компьютерных технологий приводит к доминированию эмпирических зависимостей, полученных разными способами статистической обработки экспериментальных данных. Выведенные в результате таких обработок уравнения, например в работах [3; 6; 25], имеют большую точность расчета, но коэффициенты в уравнениях утрачивают физический смысл. Например, в формуле ((19), табл. 3) А. Фридля и сотрудников [3] основу составляет свободный член 20,6 МДж/кг. Остальные пять коэффициентов, учитывающие содержание элементов, только незначительно его корректируют. О величине корректировки можно судить из того факта, что значение ВТС<sup>d</sup> для биомассы варьируется в интервале 18,4–20,4 МДж/кг [20]. Наиболее известной стала расчетная формула ((20), см. табл. 3), которую предложили С. А. Чанивала и П. П. Парик в 2002 г. на основании анализа 275 образцов твердых, жидких и газообразных топлив [2]. Полученное ими универсальное уравнение имеет коэффициенты, близкие к коэффициентам уравнения Менделеева ((16), см. табл. 3).

Таблица 3

Уравнения для вычисления ВТС<sup>d</sup> (в МДж/кг) топлив

Номер и вид уравнения	Вид топлива	Лит.
(10) $0,4373 \cdot C^d - 1,6701$	Биомасса	[56]
(11) $0,293 \cdot C^d + 5,205$	Древесина	[57]
(12) $0,3259 \cdot C^d + 3,4597$	Биомасса	[25]
(13) $0,2949 \cdot C^d + 0,8250 \cdot H^d$	Биомасса	[6]

Окончание табл. 3

Номер и вид уравнения	Вид топлива	Лит.
(14) $0,4078 \cdot C^d - 0,0506 \cdot H^d$	Древесина	[58]
(15) $0,3137 \cdot C^d + 0,7009 \cdot H^d + 0,03189 \cdot O^d - 1,3675$	Биомасса	[25]
(16) $0,339 \cdot C^d + 1,256 \cdot H^d - 0,109 \cdot (O^d - S^d)$	Твердые, жидкие	[1]
(17) $0,306 \cdot C^d + 0,703 \cdot H^d - 0,016 \cdot O^d + 1,177$	Древесина	[59]
(18) $0,00355 \cdot (C^d)^2 - 0,232 \cdot C^d - 2,230 \cdot H^d +$ $+ 0,0512 \cdot C^d \cdot H^d + 0,131 \cdot N^d + 20,6$	Биомасса	[3]
(19) $0,328 \cdot C^d + 1,4306 \cdot H^d - 0,0237 \cdot N^d + 0,0929 \cdot S^d -$ $- (1 - A^d/100) \cdot 40,11 \cdot H^d/C^d$	Биомасса	[60]
(20) $0,3491 \cdot C^d + 1,1783 \cdot H^d - 0,0151 \cdot N^d + 0,1005 \cdot S^d -$ $- 0,1034 \cdot O^d - 0,0211 \cdot A^d$	Твердые, жидкие и газ	[2]

Примечание. Уравнение (20) в оригинальном виде [60] имеет свободный член, который в расчете не использовался, так же как и в [20; 49].

В XXI в. к разным методам регрессионного анализа, например [10; 13; 30], добавились метод Монте-Карло [27] и множество методик, использующих искусственные нейронные сети, например [28; 29; 31; 32]. В результате такого анализа получены мультивариантные соотношения с большим числом коэффициентов, сочетающие данные по различным составам топлива. Исследования интересны больше новаторским подходом, нежели предсказательной способностью полученных уравнений, поэтому простые лаконичные формулы продолжают разрабатываться [52].

В литературе имеет место тенденция, когда наборы экспериментальных данных по одним и тем же образцам используются для анализа имеющихся уравнений, например в [4; 53] или [12; 54; 55]. На наш взгляд, применение большого числа уравнений для вычисления ВТС в работах [12; 14] необходимо для анализа согласованности и достоверности имеющихся экспериментальных данных.

### РАЗРАБОТКА УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ВЫСШЕЙ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ДРЕВЕСНОГО ТОПЛИВА ПО ЭЛЕМЕНТНОМУ СОСТАВУ

Поскольку значения ВТС<sup>d</sup> древесного топлива варьируются в узком интервале ( $\pm 10\%$ ), то для расчета ВТС<sup>d</sup> по элементному составу с удовлетворительной точностью (погрешность менее 2%) представляется целесообразным разработать специализированное уравнение. Для сравнительного анализа использовали 11 уравнений (см. табл. 3): 9 уравнений с различным числом параметров, разработанных для древесины или для различных видов биомассы, а также 2 универсальных уравнения.

Необходимость разработки нового уравнения и обоснование его вида основаны на следующих положениях.

1. Анализ данных по составу древесного топлива показывает, что содержание N и S в этом виде топлива незначительно – максимум 1,0 и 0,1 масс. % соответственно. Поэтому учет данных элементов в уравнениях для древесного топлива не оправдан.

2. В работе [3] авторами предложен кластерный анализ, при использовании которого для различных видов биомассы установлено, что суммарное содержание C и H составляет примерно 70 масс. %.

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

4. В современных аналитических анализаторах содержание C и H определяется одновременно и, как правило, для сухого состояния образцов.

5. Для уравнения ((13), см. табл. 3), основанного на использовании содержания C и H, наблюдаются наибольшие отклонения расчетных значений от экспериментальных, что, на наш взгляд, связано с большим значением коэффициента при H ( $Q_H$ ).

6. Из девяти специализированных для биомассы уравнений (см. табл. 3) только два уравнения (15) и (17) учитывают вклад O. Несмотря на то что доля кислорода в биомассе велика (порядка 40 %), значение O наименее достоверно, поскольку является, как правило, остатком после вычитания из 100 % массовой доли других элементов.

7. Переходы от уравнения (11) к (17) и от (12) к (15) (см. табл. 3), предлагаемые одними и теми же авторами в работах [25] и [57; 59] соответственно, в которых число параметров изменяется от одного до трех, приводят к снижению отклонений между расчетными и экспериментальными значениями ВТС<sup>d</sup>. Это снижение незначительно и составляет в среднем 0,3 %, т. е. для разработки уравнения расчета ВТС<sup>d</sup> древесного топлива целесообразно использовать максимум два параметра.

8. Помимо уравнения (13), самые большие отклонения наблюдаются для универсальных уравнений (16) и (20) (см. табл. 3).

Результаты проведенного анализа свидетельствуют о целесообразности разработки нового двухпараметрового уравнения, учитывающего содержание C и H. Расчет коэффициентов  $Q_C$ ,  $Q_H$  проводили методом наименьших квадратов с использованием экспериментальных данных по элементному составу и ВТС<sup>d</sup>, представленных в табл. 1. Исключение составляли образцы, для которых не было определено содержание H (№ 5, 6, 21, 22, 43), или величины отклонений расчетных и экспериментальных величин превышали 5 % (№ 2, 3, 42). Полученное нами уравнение (14) приведено в табл. 3. Для оценки применимости уравнений мы выбирали статистические параметры, широко используемые в аналогичных исследованиях [3; 6; 59]:



• СКО – среднеквадратичное (стандартное) отклонение (*standard error of prediction*):

$$\text{СКО} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left( \Delta(\text{ВТС}^d)_i - \Delta(\overline{\text{ВТС}^d}) \right)^2}{n-1}}, \quad (21)$$

где  $n$  – число образцов;

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

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

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

$$\text{AAE} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{|\Delta(\text{ВТС}^d)_i|}{(\text{ВТС}_{\text{эксп}}^d)_i} \cdot 100\%. \quad (22)$$

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

$$\text{ABE} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\Delta(\text{ВТС}^d)_i}{(\text{ВТС}_{\text{эксп}}^d)_i} \cdot 100\%. \quad (23)$$

Для получения параметров (21), (22), (23) проводили расчеты по уравнениям из табл. 3 с использованием набора (I) экспериментальных данных по  $\text{ВТС}^d$  и элементному составу для 28 образцов древесины, взятых в основном из одного литературного источника [4] (17 образцов), а также из [61] (8 образцов) и [62] (3 образца). Затем проводили аналогичные расчеты с использованием другого набора данных (из [21]), но применяя методику предварительного отбора. Ранее А. Фридл с сотрудниками [3] показал целесообразность предварительной оценки согласованности литературных данных перед разработкой уравнения, которую он провел на основании кластерного (по видам биомассы) анализа, в результате чего число образцов было уменьшено со 154 до 122. В этой работе мы провели оценку данных [21], собранных из 20 различных литературных источников, путем анализа величины расхождений экспериментальных значений  $\text{ВТС}_{\text{эксп}}^d$  и рассчитанных по 11 уравнениям из табл. 3 значений  $\text{ВТС}_{\text{расч}}^d$  для каждого образца. Если величина *AAE* превышала 5 % по всем уравнениям, то такие образцы исключали из тестового набора. В результате из 47 образцов [21] для дальнейшей работы использовали данные по 38 образцам, которые и составили набор (II). Результаты проверки уравнений в виде статистических параметров отклонений экспериментальных и расчетных значений

ВТС<sup>d</sup>, полученные по нашему набору и двум наборам (I и II) из литературных данных, представлены в табл. 4. Сравнение значений параметров *AAE*, вычисленных по нашим и литературным данным, приводит к выводу о том, что погрешность расчета незначительно зависит от вида применяемого уравнения и варьируется от 1,2 до 2,7 %, или в среднем по наборам – от 1,4 до 2,1 %, причем минимальное значение 1,4 % получено для уравнения ((14), см. табл. 3). Если не учитывать универсальные уравнения (16) и (20) (см. табл. 3), то значения СКО изменяются в узких интервалах 0,30–0,38 и 0,29–0,49 МДж/кг для данных этой работы и литературных данных соответственно, что свидетельствует о надежности используемых уравнений. Кроме того, из анализа значений параметра *ABE* видно, что число уравнений, имеющих положительные и отрицательные отклонения расчетных значений ВТС<sup>d</sup> от экспериментальных, примерно одинаково, что косвенно свидетельствует о достоверности использованных экспериментальных величин.

Выполненный анализ значений погрешности расчета (*AAE*) по всем уравнениям из табл. 4 показывает, что для вычисления значений ВТС<sup>d</sup> древесного топлива по элементному составу предпочтительным является уравнение ((14), см. табл. 3), которое учитывает содержание углерода и водорода, причем величина вклада водорода ( $Q_H$ ) значительно меньше вклада углерода ( $Q_C$ ). Данный факт соответствует утверждению Д. И. Менделеева о том, что в дровах «горит почти исключительно углерод» [40, с. 374].

Таблица 4

Параметры статистической обработки расчетных и экспериментальных значений ВТС<sup>d</sup>

Номер уравнения	СКО, МДж/кг			<i>AAE</i> , %			<i>ABE</i> , %		
	Эта работа	Набор (I)	Набор (II)	Эта работа	Набор (I)	Набор (II)	Эта работа	Набор (I)	Набор (II)
(10)	0,30	0,43	0,31	1,22	1,82	2,07	0,61	0,94	1,83
(11)	0,34	0,49	0,31	1,84	2,00	1,31	-1,31	0,34	0,07
(12)	0,33	0,47	0,29	2,07	1,89	1,26	-1,75	-0,45	-0,43
(13)	0,38	0,45	0,46	2,37	2,18	1,74	-2,00	-1,28	-0,91
<b>(14)</b>	<b>0,30</b>	<b>0,44</b>	<b>0,30</b>	<b>1,17</b>	<b>1,79</b>	<b>1,20</b>	<b>0,03</b>	<b>0,67</b>	<b>0,03</b>
(15)	0,36	0,46	0,43	1,79	1,81	1,50	-1,16	-0,03	-0,10
(16)	0,50	0,53	0,61	2,09	2,68	1,61	-0,64	-2,19	0,25
(17)	0,37	0,44	0,42	1,48	1,67	1,51	-0,35	0,26	0,79
(18)	0,31	0,43	0,31	1,37	1,76	1,18	-0,77	-0,69	0,33
(19)	0,36	0,42	0,39	1,49	1,71	2,16	0,87	0,57	1,95
(20)	0,46	0,52	0,58	1,70	2,21	1,96	0,53	-0,86	1,42

Примечание. Эта работа ( $n = 35$ ), литературные данные: набор (I) ( $n = 28$ ), набор (II) ( $n = 38$ ), где  $n$  – число образцов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных экспериментальных значений содержания углерода, водорода и высшей теплоты сгорания для 43 образцов древесного топлива предложено уравнение ((14), см. табл. 3) для расчета ВТС<sup>d</sup> с погрешностью 1,5 %, соответствующей максимально допустимой погрешности калориметрического определения ВТС<sup>d</sup> для твердого биотоплива. Точность уравнения подтверждена проверкой по двум массивам экспериментальных данных для 66 образцов древесного топлива из 20 литературных источников.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Менделеев Д. И. Основы фабрично-заводской промышленности. СПб. : Тип. В. Демакона, 1897. Вып. 1.
2. Channiwala S. A., Parikh P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels // Fuel. 2002. Vol. 81, Iss. 8. P. 1051–1063.
3. Friedl A., Padouvas E., Rotter H., Varmuza K. Predicting of heating values of biomass fuels from elemental composition // Anal. Chim. Acta. 2005. Vol. 544. P. 191–198.
4. Telmo C., Lousada J., Moreira N. Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood // Bioresour. Technol. 2010. Vol. 101. P. 3808–3815.
5. Vargas-Moreno J. M., Callejón-Ferre A. J., Perez-Alonso J., Velázquez-Martí B. A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials // Renew. Sustain. Energy Rev. 2012. Vol. 16. P. 3065–3083.
6. Yin C. Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses // Fuel. 2011. Vol. 90. P. 1128–1132.
7. Mathews J. P., Krishnamoorthy V., Louw E. [et al.]. A review of the correlations of coal properties with elemental composition // Fuel Process. Technol. 2014. Vol. 121. P. 104–113.
8. Nzihou J. F., Hamidou S., Bouda M. [et al.]. Using Dulong and Vandreak formulas to estimate the calorific heating value of a household waste model // Int. J. Sci. Eng. Res. 2014. Vol. 5, Iss. 1. P. 1878–1883.
9. Choi H. L., Sudiarto S. I. A., Renggaman A. Prediction of livestock manure and mixture higher heating value based on fundamental analysis // Fuel. 2014. Vol. 116. P. 772–780.
10. Nwankwo C. A., Amah V. E. Estimating energy content of municipal solid waste by multiple regression analysis // Int. J. Sci. Res. 2016. Vol. 5, Iss. 6. P. 687–691.
11. Hosokai S., Matsuoka K., Kuramoto K., Suzuki Y. Modification of Dulong's formula to estimate heating value of gas, liquid and solid fuels // Fuel Process. Technol. 2016. Vol. 152. P. 399–405.
12. García R., Pizarro C., Lavín A. G., Bueno J. L. Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data // Fuel. 2014. Vol. 117. P. 1130–1138.
13. Setyawati W., Damanhuri E., Lestari P., Dewi K. Correlation equation to predict HHV of tropical peat based on its ultimate analyses // Procedia Engineering. 2015. Vol. 125. P. 298–303.
14. Sakleshpur Nagaraja S., Czarnowska L., Bogacka M. The influence of compositions of alternative fuels on higher heating values – A review // Archives of Waste Management and Environmental Protection. 2015. Vol. 17, Iss. 1. P. 141–148.

15. *Elneel R., Anwa S., Ariwahjoed B.* Prediction of heating values of oil palm fronds from ultimate analysis // *J. Appl. Sci.* 2013. Vol. 13, № 3. P. 491–496.
16. *Uemura Y., Wissam N. O., Tsutsu T.* [et al.]. Relationship between calorific value and elementary composition of torrefied lignocellulosic biomass // *J. Appl. Sci.* 2010. Vol. 10, № 24. P. 3250–3256.
17. *Sciazko M.* Rank-dependent formation enthalpy of coal // *Fuel.* 2013. Vol. 114. P. 2–9.
18. *Lasek J., Głód K., Kazalski K.* [et al.]. Ocena modeli do określenia właściwości kalorycznych paliw stałych pod kątem ich zastosowania w bilansowaniu obiektów energetyki zawodowej – Cz. I. Modelowanie oraz analiza procedur wyznaczania wartości opałowej biomasy // *Rynek Energii.* 2013. Vol. 104, № 1. P. 95–103.
19. *Kieseler S., Neubauer Y., Zobel N.* Ultimate and proximate correlations for estimating the higher heating value of hydrothermal solids // *Energy Fuels.* 2013. Vol. 27. P. 908–918.
20. *Peduzzi E., Boissonnet G., Marécha F.* Biomass modelling: Estimating thermodynamic properties from the elemental composition // *Fuel.* 2016. Vol. 181. P. 207–217.
21. *Zhang Y., Gao X., Li B.* [et al.]. An expeditious methodology for estimating the exergy of woody biomass by means of heating values // *Fuel.* 2015. Vol. 159. P. 712–719.
22. *Acar S., Ayanoglu A.* Determination of higher heating values (HHVs) of biomass fuels // *EEST. Part A: Energy Science and Research.* 2012. Vol. 28, Iss. 2. P. 749–758.
23. *Callejón-Ferre A. J., Velázquez-Martí B., López-Martínez J. A., Manzano-Agugliaro F.* Greenhouse crop residues: Energy potential and models for the prediction of their higher heating value // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2011. Vol. 15. P. 948–955.
24. *Alsheyab M. A. T., Schingnitz D., Al-Shawabkeh A. F., Kusch S.* Analysis of the potential use of major refuse-derived fuels in Jordan as supplementary fuel // *J. Air Waste Manage. Assoc.* 2013. Vol. 63, № 8. P. 902–908.
25. *Sheng C., Azevedo J. L. T.* Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data // *Biomass Bioenergy.* 2005. Vol. 28, Iss. 5. P. 499–507.
26. *Павуч М. Б.* Эффективность использования топлива. М. : Наука, 1977.
27. *Christoforou E. A., Fokaides P. A., Kyriakides I.* Monte Carlo parametric modeling for predicting biomass calorific value // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. Vol. 118. P. 1789–1796.
28. *Ghugare S., Tiwary S., Elangovan V., Tambe S. S.* Prediction of higher heating value of solid biomass fuels using artificial intelligence formalisms // *Bioenergy Res.* 2014. Vol. 7, Iss. 2. P. 681–692.
29. *Lin S., Chen X., Zhu X.* [et al.]. Prediction of heat value of chongqing municipal solid waste using artificial neural networks / In: Edited by B. Cao, T. F. Li, C. Y. Zhang. *Fuzzy Information and Engineering.* Vol. 2. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2009. AISC 62. P. 1519–1528.
30. *Liu J., Paode R. D., Holsen T. M.* Modeling the energy content of municipal solid waste using multiple regression analysis // *J. Air Waste Manage. Assoc.* 1996. Vol. 46. P. 650–656.
31. *Patel S. U., Kumar B. J., Badhe Y. P.* [et al.]. Estimation of gross calorific value of coals using artificial neural networks // *Fuel.* 2007. Vol. 86. P. 334–344.
32. *Ogwueleka T. Ch., Ogwueleka F. N.* Modelling energy content of municipal solid waste using artificial neural network // *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.* 2010. Vol. 7, № 3. P. 259–266.
33. *Kathiravale S., Yunus M. N. M., Sopian K.* [et al.]. Modeling the heating value of municipal solid waste // *Fuel.* 2003. Vol. 82. P. 1119–1125.

34. *Thipkhunthod P., Meeyoo V., Rangsunvigit P.* [et al.]. Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses // *Fuel*. 2005. Vol. 84. P. 849–857.
35. *Meraz L., Dominguez A., Kornhauser I., Rojas F.* A thermochemical concept-based equation to estimate waste combustion enthalpy from elemental composition // *Fuel*. 2003. Vol. 82. P. 1499–1507.
36. *Максимук Ю. В., Антонова З. А., Крук В. С.* [и др.]. Метрологические характеристики бомбовых калориметров в реальных условиях эксплуатации // *Приборы и методы измерений*. 2016. Т. 7, № 1. С. 95–103.
37. *Котельные установки* : в 2 т. / под ред. М. В. Кирпичева, Э. И. Ромма, Т. Т. Усенко. М. ; Л. : Госэнергоиздат, 1941. Т. 1.
38. *Нормы теплового расчета котельного агрегата*. М. ; Л. : Госэнергоиздат, 1952.
39. *Baldwin S. F.* Biomass stoves: Engineering design, development and dissemination. Volunteers in technical assistance (VITA). Arlington, 1987.
40. *Менделеев Д. И.* Горючие материалы / *Энцикл. словарь Брокгауза и Ефрона*. СПб. : Тип. И. А. Ефрона, 1893. Т. IX. С. 372–383.
41. *Gaur S., Reed T. B.* Thermal data for natural and synthetic fuels. N. Y. : Marcel Dekker Inc., 1998.
42. *Kiely G.* Environmental engineering. N. Y. : McGraw Hill International Editions, 1998.
43. *Theodore L., Reynolds J.* Introduction to hazardous waste incineration. N. Y. : John Wiley & Sons, 1987.
44. *Demirbas A., Gullu D., Caglar A., Akdeniz F.* Estimation of calorific values of fuels from lignocellulosics // *Energy Sources*. 1997. Vol. 19, № 8. P. 765–770.
45. *Stimely G. L., Blankenhorn P. R.* Effects of species, specimen size, and heating rate on char yield and fuel properties // *Wood and Fiber Science*. 1985. Vol. 17, № 4. P. 477–489.
46. *Зикеев Т. А., Корелин А. И.* Анализ энергетического топлива. М. ; Л. : Госэнергоиздат, 1948.
47. *Steuer W.* Allgemeine Formel zur Berechnung des Heizwertes von festen und Brennstoffen aus der Elementaranalyse // *Brennstoff-Chemie*. 1926. № 22. S. 344–347.
48. *Ponomarev D. A., Mettee H. D., Miller J.* Empirically estimated heats of combustion of oxygenated hydrocarbon bio-type oils // *Bioresources*. 2015. Vol. 10, № 2. P. 3638–3656.
49. *Бычков А. Л., Денькин А. И., Тихова В. Д., Ломовский О. И.* Расчет теплоты сгорания лигноцеллюлозы на основании данных элементного состава // *Химия растительного сырья*. 2014. № 3. С. 99–104.
50. *Стрижакова Ю. А., Рыжов А. Н., Чуваева И. В.* [и др.]. Зависимость теплот сгорания горючих сланцев от их химического состава // *Химия твердого топлива*. 2011. № 5. С. 11–15.
51. *Selvig W. A., Gibson F. H.* Calorific value of coal // In *Chemistry of coal utilization*. Vol. 1. Edited by H. H. Lowry. N. Y. : John Wiley & Sons, 1945. P. 132–144.
52. *Han J., Yao X., Zhan Y.* [et al.]. A method for estimating higher heating value of biomass-plastic fuel // *J. Energy Institute*. 2017. Vol. 90, Iss. 2. P. 331–335.
53. *Telmo C., Lousada J.* The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood // *Biomass Bioenergy*. 2011. Vol. 35. P. 1663–1667.
54. *Álvarez A., Pizarro C., García R., Bueno J. L.* Spanish biofuels heating value estimation based on structural analysis // *Ind. Crops Prod*. 2015. Vol. 77. P. 983–991.
55. *García R., Pizarro C., Lavín A. G., Bueno J. L.* Spanish biofuels heating value estimation. Part II : Proximate analysis data // *Fuel*. 2014. Vol. 117. P. 1139–1147.

56. *Tillman D. A.* Wood as an energy resource. N. Y. : Academic Press, 1978.

57. *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.

58. *Максимук Ю. В., Крук В. С., Антонова З. А.* [и др.]. Расчет теплоты сгорания древесного топлива по элементному составу // Лесной журн. 2016. № 6. С. 110–121. (Изв. высш. учеб. заведений).

59. *Jenkins B. M., Ebellling J. M.* Physical and chemical properties of biomass // Trans. ASAE. 1985. Vol. 28. P. 898–902.

60. *Graboski M., Bain R.* Properties of biomass relevant to gasification / In Survey of biomass gasification. Vol. II. Biomass gasification – principles and technology. Edited by T. B. Reed. New Jersey : Noyes Data Corporation, 1981. P. 41–70.

61. *Jenkins B. M., Ebellling J. M.* Thermochemical properties of biomass fuels // California agriculture. 1985. May – June. P. 14–16.

62. *Sebestyen Z., Lezsovits F., Jakab E., Varhegyi G.* Correlation between heating values and thermogravimetric data of sewage sludge, herbaceous crops and wood samples // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. Vol. 110. P. 1501–1509.

Поступила в редакцию 21.03.2017