

УДК 662.736.1(553.973)

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ В ЭТАНОЛЕ САПРОПЕЛЕЙ ОЗЕР КАЧКУЛЬНЯ И БАРЧИН НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ

© *В.И. Шарыпов¹, Н.Г. Береговцова^{1*}, С.В. Барышников¹, О.П. Таран^{2,3}, В.Д. Страховенко⁴,
Б.Н. Кузнецов^{1,5}*

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50–24, Красноярск, 660036, (Россия), e-mail: sharypov@icct.ru

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 (Россия)

³Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр. академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 (Россия)

⁴Новосибирский государственный технический университет, пр. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 (Россия)

⁵Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

Изучено термическое растворение в среде этанола сапропелей озер Новосибирской области органического (озеро Качкульня) и органо-минерального (озеро Барчин) типов. Показано, что степень конверсии органического вещества сапропеля озера Качкульня увеличивается с 39,9 до 69,7 мас.%, а выход экстрагируемых продуктов уменьшается с 40,1 до 27,4 мас.%. с повышением температуры терморастворения от 200 до 400 °С. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что продукты терморастворения преимущественно состоят из этиловых эфиров одноосновных предельных карбоновых кислот с четным количеством атомов углерода в цепи (от гексадекановой до гептакозановой кислот). Также они содержат фенолы, азотсодержащие соединения, алифатические углеводороды, серосодержащие соединения, кетоны и альдегиды. С увеличением температуры терморастворения сапропеля содержание эфиров в продуктах падает от 68,1 до 8,0%, а содержание алифатических углеводородов и фенолов растет от 3,2 до 26,9% и от 14,0 до 42,3% соответственно. Одновременно увеличивается содержание веществ, включающих в свой состав азот.

Продукты термического растворения в этаноле органо-минерального сапропеля озера Барчин при 300 °С характеризуются пониженным содержанием фенолов (в 2,1 раза), азотсодержащих соединений (в 2,8 раза), повышенным (в 4,6 раза) содержанием алканов и алкенов по сравнению с продуктами из органического сапропеля озера Качкульня.

Ключевые слова: озерный сапропель, термическое растворение, этанол, жидкие продукты, хромато-масс-спектрометрия.

Введение

Сапропели являются ценным химическим сырьем, представляющим собой донные органо-минеральные отложения водоемов. Химический состав органического вещества сапропелей (ОВС) различен и определяется условиями их формирования, и в первую очередь соотношением биологического вклада различных организмов (макрофиты и планктон) в формирование сапропелей. Содержание ОВС варьируется от 15 до 95% на абсолютно сухую массу сапропелей [1]. В настоящее время сапропель используется в лечебных и косметических целях, для производства органо-минеральных удобрений, минерально-витаминных добавок для животных и т.д. [1–3].

Шарыпов Виктор Иванович – ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук, тел.: (391) 212-48-24, e-mail: sharypov@icct.ru

Береговцова Наталья Григорьевна – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, тел.: (391) 249-47-16, e-mail: nbg@icct.ru

Окончание на с. 214

Разрабатываются различные способы термической переработки сапропелей в жидкие и твердые продукты. Изучение термического разложения некоторых сапропелей Латвии [4] показало, что в процессе полукоксования можно получить до

* Автор, с которым следует вести переписку.

25–30 мас.% смолы на сухое вещество сапропеля. Выход смолы в процессе полукоксования сапропелей Омской области достигал 30 мас.% при температуре процесса 600 °С [5]. Основными компонентами жидких продуктов полукоксования сапропелей являются кислородсодержащие соединения (уксусная кислота, фенол, метил-, этилзамещенные производные фенола, прежде всего *o*-, *m*-, *p*-крезолы, ксиленолы) и азотсодержащие органические соединения (пиридины, пиразины, аминопиридины, пирролы, мочевины).

Переработка высокозольных сапропелей в жидкие продукты может быть осуществлена их термокаталитическим крекингом в среде паров воды. Этот метод позволяет совместить экстракцию водяным паром органического вещества сапропеля и его крекинг на поверхности оксидов железа, используемых в качестве катализаторов [6].

Исследованы процессы термического растворения сапропелей в различных органических растворителях, таких как антраценовое и цилиндрическое масло, мазут, нефтяной остаток (температура начала кипения 350 °С), дистиллят сапропелевого дегтя, продукты переработки древесины [2, 3, 6]. Показано, что при термическом растворении сапропелей общий выход жидких продуктов в 1,5–2,0 раза, а фенолов и пиридиновых оснований – в 3–4 раза выше, чем при полукоксовании, при этом примерно половина продуктов выкипает до 300 °С. При терморазложении сапропелей Омской области максимальная степень конверсии достигается при 450 °С и составляет в декалине 83 мас.%, в антраценовом масле – 77 мас.% [5].

Перспективным методом получения жидких продуктов из сапропеля является их термическое растворение в низших алифатических спиртах. Известно, что термическое разложение таких веществ, как уголь, лигнин, полисахариды, происходит преимущественно по свободнорадикальному механизму, при этом одновременно может протекать значительное количество последовательных и параллельных реакций, приводящих к образованию жидких, газообразных и твердых продуктов [7–9]. Образующиеся радикальные фрагменты могут вступать в химические реакции со спиртами, что приводит к их насыщению с получением низкомолекулярных продуктов и предотвращает их рекомбинацию друг с другом с образованием высокомолекулярных продуктов или кокса. Кроме того, спирты являются хорошими растворителями большинства продуктов термических превращений сапропелей, легко отделяются от них, доступны и могут быть получены из возобновляемого растительного сырья. Метод термического растворения в спиртах использовался для получения жидких продуктов из бурых углей, лигнина, древесины [9–11].

В настоящей работе выполнено сравнительное исследование процессов термического растворения в среде этанола сапропелей Новосибирской области органического (озеро Качкульня) и органоминерального (озеро Барчин) типов.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали образцы воздушно-сухих сапропелей озера Качкульня (С-1) и озера Барчин (С-2) Новосибирской области (фракция менее 0,2 мм), высушенные при 100 °С до влажности < 1 мас.%.

Элементный состав исходных сапропелей определяли с помощью анализатора CHNSO Vario EL Cube, Elementar Analysensystem GmbH, Germany. Инфракрасные спектры сапропелей снимали с использованием ИК-Фурье спектрометра Vektor 22, Bruker. Обработка спектральной информации проведена по программе OPUS/YR (версия 2,2). Образцы для анализа готовили в виде таблеток в матрице KBr.

Термическое растворение сапропелей в этаноле проводили во вращающемся автоклаве емкостью 0,25 л при температурах 200, 300 и 400 °С. В автоклав загружали 12 г сапропеля, 30 мл этанола. После загрузки автоклав герметично закрывали, продували десятикратным количеством аргона для удаления воздуха и нагревали. За начало процесса считали момент достижения заданной температуры. После проведения эксперимента и охлаждения печи содержимое автоклава количественно выгружали вымыванием этанолом и переносили на фильтр. Остаток на фильтре экстрагировали этанолом в течение 24–26 ч до полного

Барышников Сергей Викторович – старший научный сотрудник, кандидат химических наук,

тел.: (391) 249-47-16, e-mail: sharypov@icct.ru

Таран Оксана Павловна – старший научный сотрудник, кандидат химических наук,

тел.: (383) 330-57-63, e-mail: oxanap@catalysis.ru

Страховенко Вера Дмитриевна – старший научный сотрудник, доктор геолого-минералогических наук,

тел.: (383) 233-27-92, e-mail: strahova@igm.nsc.ru

Кузнецов Борис Николаевич – заведующий лабораторией, доктор химических наук, профессор,

тел.: (391) 249-48-94, e-mail: bnk@icct.ru

обесцвечивания экстрагента. По окончании экстракции растворитель отгоняли и экстракт доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом (0,2 мм рт. ст.) при комнатной температуре. По разности массы загружаемого образца и твердого остатка рассчитывали степень конверсии сапропеля в жидкие и газообразные продукты.

Состав растворимых в этаноле продуктов термического превращения сапропелей определяли методом хромато-масс-спектрометрии с использовани-

ем хроматографа Agilent 7890A, снабженного детектором селективных масс Agilent 7000A Triple Quad при регистрации полного ионного тока. Разделение продуктов осуществляли на капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм при программировании температуры в интервале 40–250 °С (скорость подъема температуры 3 °С/мин).

Обсуждение результатов

Результаты анализа зольности и элементного состава сапропелей приведены в таблице 1. Образцы сапропелей С-1 и С-2 существенно различаются по содержанию минеральной части и элементному составу органического вещества. Сапропель С-1 органического типа имеет зольность 16,3 мас.%. Зольность сапропеля С-2 существенно выше (43,8 мас.%), поэтому он может быть отнесен к органо-минеральному типу. Содержание органических веществ рассчитывали по разнице веса сапропеля и твердого остатка после прокаливания при 500 °С.

По данным ИК-спектроскопии, сапропель С-2 имеет высокое содержание карбоната кальция, который может входить в состав кальцита, арагонита и доломита [12, 13]. На это указывают четкие полосы поглощения при 1429, 875, 712 см⁻¹, присутствующие в его спектре (рис. 1). Наличие интенсивных полос поглощения ν (ОН) в области 3400–3500 см⁻¹, ν (С–О) в области 1036 см⁻¹, δ (ОН) в области 1250–1300 см⁻¹ указывает на высокое содержание в органическом веществе сапропеля (ОВС) кислорода, что согласуется с данными элементного состава. Широкая и сложная полоса в области 1500–1700 см⁻¹ обусловлена присутствием в продуктах алифатических и ароматических карбоновых кислот. Для образца С-1 характерна более высокая интенсивность этих полос по сравнению с образцом С-2 (рис. 1).

Установлено, что температура процесса растворения сапропелей в этаноле оказывает значительное влияние на выход и состав продуктов. Выход растворимых в этаноле веществ в процессе термоконверсии сапропеля органического типа С-1 при 200 °С практически совпадает со степенью конверсии ОВС (табл. 2). Полученные результаты указывают на отсутствие интенсивного термического превращения ОВС в газообразные и легкокипящие продукты в этих условиях. С увеличением температуры процесса степень превращения ОВС растет, а выход растворимых в этаноле продуктов падает. Наиболее значительное различие между степенью превращения ОВС и выходом растворимых в этаноле продуктов (42,3 мас.%) наблюдается в процессе термоконверсии сапропеля при 400 °С, что является следствием интенсивной деструкции ОВС с образованием газообразных и легкокипящих продуктов. Степень конверсии ОВС сапропеля С-2 и выход экстрагируемых этанолом продуктов существенно ниже по сравнению с сапропелем С-1.

По данным хромато-масс-спектрометрии, продукты, экстрагируемые этанолом из сапропеля С-1 при 200 °С, содержат в основном эфиры, большая часть которых представлена этиловыми эфирами одноосновных предельных карбоновых кислот с четным количеством атомов углерода в цепи (от гексадекановой до гептакозановой кислот). Максимальное содержание (15,2%) установлено для эфира тетракозановой кислоты. Фенольные соединения представлены фенолом, моно- и диметоксифенолами и их алкилзамещенными производными (табл. 3). Также в составе продуктов обнаружен ряд биологически активных веществ, среди которых преобладают дигидроэрготамин (0,65%), β -ситостерол (0,63%), витамин Е (0,39%).

Таблица 1. Зольность и элементный состав органического вещества сапропелей

Образец	Содержание элементов*, мас.%					Зольность, мас.% при температуре озоления		
	С	Н	S	О	N	500 °С	830 °С	950 °С
Сапропель озера Качкуля С-1	43,26	5,05	4,6	32,16	3,01	18,7	16,3	16,3
Сапропель озера Барчин С-2	22,75	3,27	3,2	18,59	1,99	58,7	42,4	43,8

*В расчете на абсолютно сухую массу сапропеля

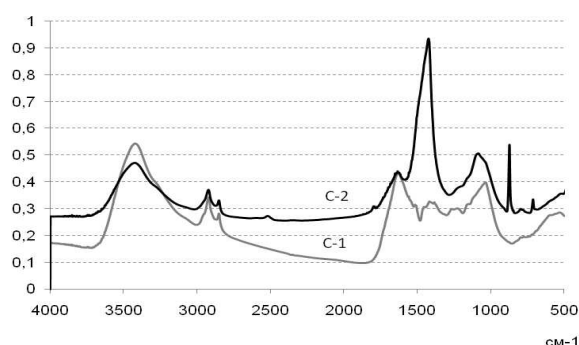


Рис.1. ИК-спектры сапропелей С-1 и С-2

Таблица 2. Влияние температуры на степень превращения сапропелей и выход растворимых в этаноле продуктов

Температура, °С	Степень превращения, процент на ОВС	Выход продуктов, растворимых в этаноле, процент на ОВС
Сапропель С-1		
200	39,9	40,1
300	65,0	32,0
400	69,7	27,4
Сапропель С-2		
300	49,3	20,5

С увеличением температуры процесса терморастворения сапропеля содержание эфиров в продуктах резко падает, а содержание алифатических углеводородов и фенолов растет. В продуктах термодеструкции сапропеля С-1 при 300 °С преобладают этиловые эфиры гексадекановой (3,4%); докозановой (2,1%); тетракозановой (3,8%) кислот, а также метилового эфира 2,10-диметилпентакозановой кислоты (2,0%). Среди фенольных соединений в составе продуктов превращения сапропеля С-1 при температурах процесса 300 и 400 °С преобладают 2-этил-6-метилфенол (6,9 и 5,5%); 2,6-диэтилфенол (5,0 и 4,3%) и 2-этилфенол (3,7 и 3,5%), соответственно. Наиболее высокое содержание алифатических углеводородов обнаружено в продуктах, полученных терморастворением сапропеля С-1. Они при 400 °С представлены в основном углеводородами с числом атомов углерода в цепи от 16 до 27, среди которых в наибольшем количестве обнаружены октадекан (2,4%), генейкозан (2,6%), докозан (2,6%) и трикозан (2,8%). Вероятно, алифатические углеводороды образуются в результате термической деструкции эфиров. Одновременно увеличивается содержание азотсодержащих веществ, которые представлены в основном производными пиридина, в том числе 2-метилпиридин 1,7 (0,3%); 2-этил-5-метилпиридин (2,4–0,8%).

Продукты терморастворения органоминерального сапропеля С-2 в этаноле при 300 °С, содержат практически тот же набор органических веществ, что и продукты из органического сапропеля С-1. Основное отличие состоит в значительном различии относительного содержания (табл. 3, рис. 2).

Продукты, полученные термическим растворением сапропеля С-2 в этаноле при температуре 300 °С, характеризуются пониженным, по сравнению с продуктами из сапропеля С-1, содержанием фенолов (в 2,1 раза), азотсодержащих соединений (в 2,8 раза) и более высоким содержанием алифатических углеводородов (в 4,6 раза). Поскольку ароматические соединения накапливаются в почвах и донных осадках при разложении лигнинов высших растений, можно предположить, что сапропель С-1 имеет макрофитогенную природу, а С-2 – планктоногенную.

Таблица 3. Состав растворимых в этаноле продуктов термопревращения сапропеля (процент от суммы площадей анализируемых веществ)

Продукты	Сапропель С-1			Сапропель С-2
	200 °С	300 °С	400 °С	300 °С
Алифатические углеводороды	3,2	3,6	26,9	16,7
Кетоны, альдегиды	1,7	2,9	4,2	1,2
Спирты	–	3,9	3,7	5,6
Эфиры	68,1	36,2	8,0	41,3
Производные бензола	менее 0,1	2,3	1,1	1,5
Фенол и его производные	14,0	31,6	42,3	14,9
Азотсодержащие соединения	8,0	18,0	9,4	6,4
Серосодержащие соединения	2,3	1,6	0,1	7,8
Неидентифицированные вещества	2,6	менее 0,1	0,6	4,2

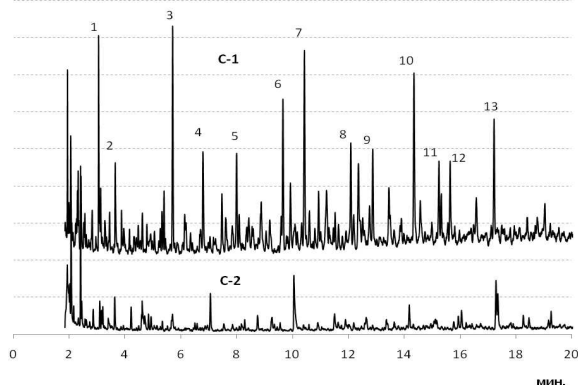


Рис. 2. Фрагменты хроматограмм продуктов термического растворения в этаноле сапропелей С-1 и С-2 при 300 °С: 1 – 2-метилпиридин, 2 – 3-метилпиридин, 3 – фенол, 4 – 2-этил-5-метилпиридин, 5 – 2-метилфенол, 6 – 2-этилфенол, 7 – 3-этилфенол, 8 – 2-этил-6-метилфенол, 9 – 2,5-диэтилфенол, 10 – 2,6-диэтилфенол, 11 – 2-этил-5-пропилфенол, 12 – 1,1-диметилбензолметанол; 13 – 2,6-бис-(1-метилэтил)фенол

Выводы

Установлено, что образцы сапропелей озер Качкульня и Барчин Новосибирской области существенно различаются по содержанию минеральной части и элементному составу органического вещества, что обуславливает различия в выходе и составе продуктов их термического растворения в этаноле.

На примере сапропеля органического типа озера Качкульня показано, что температура процесса терморастворения оказывает значительное влияние на выход и состав растворенных продуктов. Их выход снижается от 40,1 мас.% до 27,4 мас.% при увеличении температуры терморастворения от 200 до 400 °С. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что продукты терморастворения сапропеля органического типа при 200 °С преимущественно состоят из этиловых эфиров одноосновных карбоновых кислот (от гексадекановой до гептакозановой). В меньшем количестве присутствуют фенольные, азот- и серосодержащие соединения, парафины, олефины, кетоны и альдегиды. С ростом температуры терморастворения сапропелей от 200 до 400 °С снижается от 68,1 до 8,0% содержание эфиров в продуктах и увеличивается концентрация алифатических углеводородов, фенолов и производных пиридина.

Продукты терморастворения сапропеля органоминерального типа озера Барчин в этаноле при 300 °С содержат больше алифатических углеводородов (в 4,6 раза), но меньше фенолов (в 2,1 раза) и азотсодержащих соединений (в 2,8 раза), чем продукты терморастворения сапропеля органического типа озера Качкульня.

ИК-спектроскопические исследования образцов сапропеля осуществлены с использованием ИК-Фурье спектрометра Vector 22 (Bruker). Состав растворимых в этаноле продуктов термического превращения сапропелей определяли на хроматографе Agilent 7890A, снабженном детектором селективных масс Agilent 7000A Triple Quad Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Список литературы

1. Косов В.И. Сапропель. Ресурсы, технологии, геоэкология. СПб., 2007. 224 с.
2. Жуков Т.А., Гамзиков Г.П. Перспективы вовлечения природных агрохимических ресурсов в земледелие Сибири // Ресурсы и проблемы использования агрохимического сырья Западной Сибири. Новосибирск, 1988. С. 30–39.
3. Лопотко М.З., Евдокимова Г.А. Сапропели и продукты на их основе. Минск, 1986. 192 с.
4. Бракш Н.А. Сапропелевые отложения и пути их использования. Рига, 1971. 279 с.
5. Плаксин Г.В., Кривонос О.И. Термохимическая переработка озерных сапропелей: состав и свойства // Российский химический журнал. 2007. Т. LI, №4. С. 140–147.
6. Барышников С.В., Береговцова Н.Г., Шарыпов В.И., Соколенко В.А., Кузнецов Б.Н. Термические превращения сапропеля в среде водяного пара в присутствии железорудных катализаторов // Химия растительного сырья. 2006. №1. С. 21–23.
7. Кислицын А.Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. М, 1990. 312 с.
8. Кузнецов Б.Н., Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Береговцова Н.Г., Шарыпов В.И., Милошенко Т.П., Плаксин Г.В. Исследование процессов окисления и терморастворения озерного сапропеля // Химия растительного сырья. 2004. №1. С. 35–39.
9. Кузнецов Б.Н., Шендрик Т.Г., Щипко М.Л., Чесноков Н.В., Шарыпов В.И., Осипов А.М. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов: отв. ред. Г.И. Грицко. Новосибирск, 2012, 211 с.
10. Kleinert M., Barth T. Towards a Lignocellulosic Biorefinery: Direct One-Step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel // Energy & Fuels. 2008. N22. Pp. 1371–1379.
11. Jun Yamazaki, Eiji Minami, Shiro Saka. Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols // J. Wood Sci. 2006. Vol. 52. Pp. 527–532.
12. Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов А.В. Вяжущие, керамика и стекло-кристаллические материалы. Структура и свойства: справочное пособие. М. 1995. 575 с.
13. Gunasekaran S., Anbalagan G. Thermal decomposition of natural dolomite // Bull. Mater. Sci. 2007. Vol. 30, N4. Pp. 339–344.

Поступило в редакцию 1 апреля 2013 г.

Sharypov V.I.¹, Beregovtsova N.G.^{1*}, Baryshnikov S.V.¹, Taran O.P.^{2,3}, Strakhovenko V.D.⁴, Kuznetsov B.N.^{1,5} STUDY OF THERMAL DISSOLUTION IN ETHANOL OF SAPROPELS FROM KACHKULNYA AND BARCHIN LAKES OF NOVOSIBIRSK REGION

¹Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036 (Russia), e-mail: sharypov@icct.ru

²Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, pr. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 (Russia)

³V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Ave. Koptyuga, 3, Novosibirsk, 630090 (Russia)

⁴Novosibirsk State Technical University, K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073 (Russia)

⁵Siberian Federal University, Ave. Svobodny, 79, Krasnoyarsk, 660041 (Russia)

The thermal dissolution in ethanol of organic type sapropele (Kachkulnya lake) and organo-mineral type sapropele (Barchin lake) from Novosibirsk region was studied. It was shown that the rising of the temperature of thermal dissolution process from 200 to 400 °C results in an increase the conversion of sapropele organic matter of Lake Kachkulnya from 39,9 wt.% to 69,7 wt.% and in a decrease of extractable products yield from 40,1 wt. % to 27,4 wt.%. According to GC-MS data the extractable products obtained at 200°C mainly (up to 68,1%) consist of ethyl esters of monobasic aliphatic saturated carboxylic acids with an even number of carbon atoms in the chain (from hexadecanoic to heptacosanoic acids). In addition, they contain phenols, nitrogen and sulfur compounds, aliphatic hydrocarbons, ketones and aldehydes.

The rise of the temperature of sapropele dissolution reduces the ester content in the extractable products from 68,1 to 8,0%, and increases the content of aliphatic hydrocarbons and phenols from 3,2 to 26,9% and from 14,0 to 42,3%, respectively.

Products of thermal dissolution in ethanol of organo-mineral sapropele (Barchin lake) at 300°C have a higher content of alkanes and alkenes (by 4.6 times), lower content of phenols (by 2,1 times) and nitrogencontaining compounds (by 2,8 times) as compare to products from organic sapropele (Kachkulnya lake).

Keywords: lake sapropele, thermal dissolution, ethanol, liquid products, GC-MS.

References

1. Kosov V.I. *Sapropele'. Resursy, tekhnologii, geoekologii* [Sapropele. Resources, technology, geo.]. St. Petersburg, 2007, 224 p. (in Russ.).
2. Zhukov T.A., Gamzikov G.P. *Resursy i problemy ispol'zovaniia agrokhimicheskogo syr'ia Zapadnoi Sibiri*. [Resources and problems of the use of agrochemical raw materials in Western Siberia]. Novosibirsk, 1988, pp. 30–39. (in Russ.).
3. Lopotko M.Z., Evdokimova G.A. *Sapropeli i produkty na ikh osnove*. [Sapropele and products based on them]. Minsk, 1986, 192 p. (in Russ.).
4. Braksh N.A. *Sapropel'nye otlozheniia i puti ikh ispol'zovaniia*. [Sapropele deposits and how to use them.]. Riga, 1971, 279 p. (in Russ.).
5. Plaksin G.V., Krivonos O.I. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*, 2007, vol. LI, no. 4, pp. 140–147. (in Russ.).
6. Baryshnikov S.V., Beregovtsova N.G., Sharypov V.I., Sokolenko V.A., Kuznetsov B.N. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2006, no. 1, pp. 21–23. (in Russ.).
7. Kislytsyn A.N. *Piroliz drevesiny: khimizm, kinetika, produkty, novye protsessy*. [Pyrolysis of wood: chemistry, kinetics, products, new processes.]. Moscow, 1990, 312 p. (in Russ.).
8. Kuznetsov B.N., Taraban'ko V.E., Cherniak M.Iu., Beregovtsova N.G., Sharypov V.I., Miloshenko T.P., Plaksin G.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2004, no. 1, pp. 35–39. (in Russ.).
9. Kuznetsov B.N., Shendrik T.G., Shchipko M.L., Chesnokov N.V., Sharypov V.I., Osipov A.M. *Glubokaia pererabotka burykh uglei s polucheniem zhidkikh topliv i uglerodnykh materialov*. Ed. G.I. Gritsko. [Deep processing of brown coal to obtain liquid fuels and carbon materials]. Novosibirsk, 2012, 211 p. (in Russ.).
10. Kleinert M., Barth T. *Energy & Fuels*, 2008, no. 22, pp. 1371–1379.
11. Jun Yamazaki, Eiji Minami, Shiro Saka. *J. Wood Sci.*, 2006, vol. 52, pp. 527–532.
12. Gorshkov V.S., Savel'ev V.G., Abakumov A.V. *Viazhushchie, keramika i steklo-kristallicheskie materialy. Struktura i svoistva. Spravochnoe posobie*. [Knitting, ceramics and glass-crystalline materials. The structure and properties. Handbook]. Moscow, 1995, 575 p. (in Russ.).
13. Gunasekaran S., Anbalagan G. *Bull. Mater. Sci.*, 2007, vol. 30, no. 4, pp. 339–344.

Received April 1, 2013

* Corresponding author.