

УДК 544.3

## РАСЧЕТ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

*А.Л. Бычков<sup>\*1</sup>, А.И. Денькин<sup>2</sup>, В.Д. Тихова<sup>3</sup>, О.И. Ломовский<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: bychkov.a.l@gmail.com

<sup>2</sup>Институт физиологии, биохимии и питания сельскохозяйственных животных РАСХН, Боровск, 249013 (Россия)

<sup>3</sup>Институт органической химии СО РАН, пр. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)

Для лигноцеллюлозных отходов сельского хозяйства, потенциально подходящих на роль сырья для производства биотоплива (солома кукурузы и пшеницы, рисовая лузга, костра льна, стебли тростника), а также искусственно полученных образцов с различным содержанием лигнина проведено сравнение эмпирических уравнений для расчета теплоты сгорания лигноцеллюлозных материалов, исходя из данных элементного анализа. Подобраны уравнения, позволяющие рассчитать теплоту сгорания с отличием от эталонных значений, полученных сжиганием в калориметрической бомбе, менее чем на 5–6%, и рекомендовать использование растительных материалов в качестве твердого дисперсного топлива.

*Ключевые слова:* лигноцеллюлоза, теплота сгорания, элементный анализ, лигнин, биотопливо.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Государственный контракт №14.516.11.0048) и Стипендии Президента РФ молодым ученым, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (грант №СП-724.2012.1).*

### **Введение**

На сегодняшний день в большинстве регионов мира исследуются подходящие для получения жидких и твердых видов биотоплива источники лигноцеллюлозного сырья [1], включающие лигноцеллюлозу произрастающих в регионе растений, невостребованные отходы сельского хозяйства [2], городской мусор [3]. Проводятся работы, направленные на оптимизацию сжигания гидролизованного лигнина, как в индивидуальном виде, так и в смеси с лигноцеллюлозными отходами [4–6].

В связи с этим постоянно совершенствуются методы анализа, позволяющие характеризовать исходное сырье и получаемое из него топливо – определять состав биополимеров, теплоту, скорость горения, теплофизические свойства.

Наиболее точным методом определения теплоты сгорания твердого дисперсного топлива является сжигание навески образца в калориметрической бомбе. Однако для случаев, когда это невозможно, развиваются косвенные методы расчета теплоты сгорания на основании данных химического или элементного анализа. На сегодняшний день известно более 150 эмпирических уравнений [7], позволяющих рассчитать теплоту сгорания различных видов лигноцеллюлозного сырья.

---

*Бычков Алексей Леонидович* – научный сотрудник лаборатории химии твердого тела, кандидат химических наук, e-mail: bychkov.a.l@gmail.com

*Денькин Алексей Иванович* – заведующий лабораторией энергетического питания, кандидат биологических наук, e-mail: denkin.alex-009@yandex.ru

*Тихова Вера Дмитриевна* – заведующая лабораторией микроанализа, e-mail: tihova@nioh.nsc.ru

*Ломовский Олег Иванович* – заместитель директора по науке, доктор химических наук, профессор, e-mail: lomov@solid.nsc.ru

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

Теплота сгорания связана с химическим составом биомассы, в частности, с долей основных структурных полимеров клеточных стенок (лигнина, целлюлозы, гемицеллюлозы) и экстрактивных веществ. Вследствие разнообразия используемых на практике методов определения структурных компонентов и высокой вариативности химического состава лигноцеллюлозных материалов применение уравнений, оперирующих содержанием биополимеров, не обеспечивает достижения достаточно точных результатов.

С другой стороны, при наличии брутто-формулы материала, экспериментально определяемой методом элементного анализа (с введением поправок на содержание воды и золы), необходимость в данных о химическом составе сырья на уровне вида и количества входящих в него соединений отпадает, а его вариативность не влияет на точность расчета теплоты сгорания. В связи с этим уравнения, оперирующие данными элементного анализа являются более точными и распространенными, чем связанные с химическим составом.

Эмпирические корреляции, использующие данные технического анализа (содержание летучих веществ, золы и нелетучего углерода) по точности занимают промежуточное положение между уравнениями, базирующимися на элементном и химическом анализе.

Целью данной работы был выбор и сравнение эмпирических уравнений, позволяющих, исходя из данных элементного анализа, получаемых в рутинном режиме, рассчитать теплоту сгорания для основных отечественных лигноцеллюлозных материалов, потенциально подходящих на роль сырья для производства биотоплива, а также искусственно получаемых образцов топлива с различным содержанием лигнина.

### **Экспериментальная часть**

В работе использовалось растительное сырье: солома пшеницы (Кожевниковский район Томской области), солома кукурузы, костра льна, стебли тростника (Искитимский район Новосибирской области), рисовая лузга (Крымский район Краснодарского края).

Модельные образцы топлива с содержанием лигнина 10–80% получались смешением навесок соломы пшеницы с рассчитанным количеством чистой целлюлозы (Sigma Aldrich, CAS # 9004-34-6) и лигнина (Sigma Aldrich, CAS # 8068-05-1). Для усреднения состава смеси компонентов тщательно перемешивались и перетирались в агатовой ступке в течение 5 мин. Состав соломы пшеницы, определенный по методу [8]: лигнин – 18,3%, целлюлоза – 32,9%, гемицеллюлоза – 33,6%, экстрактивные вещества – 9,4%, влажность – 5,9%. Образцы с содержанием лигнина 0 и 100% не содержали соломы пшеницы и представляли собой  $\alpha$ -целлюлозу и лигнин соответственно.

Влажность образцов определялась при помощи автоматического определителя влажности RADWAG WPS 50SX. Для этого образец выдерживался при 130 °С до тех пор, пока изменение массы за 90 с не становилось менее 1 мг.

Содержание золы определялось гравиметрически, сжиганием образца массой 3–5 г при 600 °С, в течение 5 ч в заранее прокаленном тигле.

Содержание углерода, водорода, азота и серы определялось в навесках образца порядка 1 г автоматическом режиме на элементном анализаторе EURO EA (Италия) по программе ЦКП в ИОХ СО РАН.

Теплота сгорания (высшая теплотворная способность, HHV) определялась при помощи адиабатического калориметра АБК-1 по методике [9]. Для этого порошкообразные образцы прессовались в таблетки массой 0,7–0,8 г, помещались в калориметрический сосуд (бомбу) и сжигались в атмосфере кислорода при давлении 30 технических атмосфер. Управление работой калориметра и определение количества выделяющегося тепла осуществлялось системой управления на базе персонального компьютера.

### **Обсуждение результатов**

В качестве перспективного для нашей страны лигноцеллюлозного сырья в работе выбрана солома пшеницы, кукурузы и стебли тростника (традиционный для некоторых регионов теплоизоляционный и кровельный материал, производство которого предусматривает локальное образование большого количества отходов). Рисовая лузга выбрана как характерный представитель высокзолыного лигноцеллюлозного материала. Топливо с различным содержанием гидролизованного лигнина смоделировано при помощи искусственных смесей соломы пшеницы (базовый компонент) и рассчитанного количества добавки чистой целлюлозы или лигнина.

Результаты элементного анализа и определения зольности образцов представлены в таблице 1. Видно, что увеличение доли лигнина приводит к значительному росту основного элемента состава – углерода, в то время как увеличение зольности образца обедняет его органический состав, что должно негативно сказываться на теплотворной способности.

Таблица 1. Содержание С, Н, N, S и золы в лигноцеллюлозном сырье (в пересчете на сухое вещество)

Образец	Зола, %	С, %	Н, %	N, %	S, %
Лигноцеллюлозные отходы сельского хозяйства					
Солома пшеницы	8,55 (±0,47)	48,58 (±0,10)	5,07 (±0,02)	0,33 (±0,04)	–
Костра льна	6,84 (±0,17)	50,30 (±0,21)	4,58 (±0,01)	0,61 (±0,03)	–
Стебли тростника	7,87 (±0,98)	47,15 (±0,25)	5,46 (±0,08)	0,55 (±0,05)	–
Солома кукурузы	8,52 (±0,25)	43,56 (±0,21)	5,31 (±0,03)	2,40 (±0,11)	–
Рисовая лузга	21,91 (±0,21)	39,04 (±0,27)	4,00 (±0,24)	0,68 (±0,09)	–
Образцы с различным содержанием лигнина					
0% лигнина	0,26 (±0,03)	45,09 (±0,17)	5,28 (±0,07)	–	–
10% лигнина	6,60 (±0,41)	45,68 (±0,43)	5,02 (±0,15)	0,21 (±0,00)	–
20% лигнина	8,56 (±0,57)	46,80 (±0,09)	4,56 (±0,64)	0,45 (±0,01)	< 0,3
40% лигнина	7,91 (±0,45)	48,72 (±0,20)	5,20 (±0,29)	0,55 (±0,03)	0,84 (±0,07)
60% лигнина	6,63 (±0,42)	54,27 (±0,77)	4,85 (±0,21)	0,64 (±0,05)	1,34 (±0,46)
80% лигнина	5,35 (±0,19)	59,35 (±0,41)	4,92 (±0,07)	0,61 (±0,07)	1,75 (±0,28)
100% лигнина	4,07 (±0,04)	65,54 (±0,03)	5,21 (±0,09)	0,48 (±0,01)	1,45 (±0,12)

Рассмотрены более чем 150 уравнений, позволяющих рассчитать теплоту сгорания лигноцеллюлозных материалов исходя из элементного (содержание С, Н, N, O, S, Cl, P), технического (летучие вещества, нелетучий углерод, зольность), химического (лигнин, целлюлоза, экстрактивные вещества) анализа, данных о плотности и вязкости. Часть из этих формул универсальна и подходит для работы практически с любыми видами лигноцеллюлозного сырья, но обладает меньшей точностью, часть – предназначена для некоторых групп сырья (например для муниципальных отходов, отходов сельского хозяйства, донных осадков, угольного и торфяного топлива) или даже для отдельных типов биомассы (древесина, солома злаковых, растительные масла и т.д.).

В связи с этим отбор уравнений для дальнейшей работы был проведен согласно следующим требованиям:

- уравнения должны быть предназначены для работы с лигноцеллюлозными материалами;
- спектр лигноцеллюлозных материалов должен быть достаточно широк;
- в качестве переменных должны использоваться данные о содержании элементов С, Н, N, S, получаемые экспериментально и в рутинном режиме, а также зольность материала;
- неоднозначно трактуемые уравнения (при недостатке необходимой информации, предоставляемой авторами) должны быть исключены.

Перечисленные требования позволили убрать из рассмотрения уравнения, предназначенные для работы с угольным и торфяным топливом, специфическими видами сырья. Ограничение элементов углеродом, водородом, азотом и серой позволило отбросить кислород, хлор и фосфор, либо присутствующие в биомассе в незначительных количествах, либо точное определение которых в рутинном режиме затруднено.

Отобранные уравнения представлены в таблице 2 по возрастанию сложности. Уравнения (1) и (2) предполагают, что в среднем обеззоленная лигноцеллюлоза выделяет при горении 19,91 и 18,96 МДж/кг соответственно, а добавление золы линейно снижает количество энергии.

Таблица 2. Отобранные уравнения для расчета теплоты сгорания

Номер уравнения (автор)	Уравнение	Ссылка
<i>Уравнения, учитывающие только зольность сырья</i>		
1 (Sheng)	$Q = 19,914 - 0,2324 \cdot Ash$	[10]
2 (Huang)	$Q = 18,96016 - 0,22527 \cdot Ash$	[11]
<i>Уравнения, учитывающие только содержание углерода и водорода</i>		
3 (Tilman)	$Q = 0,4373 \cdot C - 1,6701$	[7, 12]
4 (Jenkins)	$Q = 0,293 \cdot C + 5,205$	[7, 13]
5 (Sheng)	$Q = 0,3259 \cdot C + 3,4597$	[10]
6 (Yin)	$Q = 0,2949 \cdot C + 0,8250 \cdot H$	[14]
<i>Уравнения, учитывающие комплекс параметров</i>		
7 (Friedl)	$Q = 0,00355 \cdot C^2 - 0,232 \cdot C - 2,230 \cdot H + 0,0512 \cdot C \cdot H + 0,131 \cdot N + 20,600$	[15]
8 (Grabovsky)	$Q = 0,328 \cdot C + 1,4306 \cdot H - 0,0237 \cdot N + 0,0929 \cdot S - \left(1 - \frac{Ash}{100} \cdot \frac{40,11 \cdot H}{C}\right)$	[7, 16]

Таблица 3. Измеренные и вычисленные значения теплоты сгорания лигноцеллюлозных материалов

Уравнение	Образец											
	солома пшеницы	костра льна	стебли тросника	солома кукурузы	рисовая лузга	0% лигнина	10% лигнина	20% лигнина	40% лигнина	60% лигнина	80% лигнина	100% лигнина
	Измеренная теплота сгорания, МДж/кг (в скобках приведен доверительный интервал)											
	18,55 (±0,10)	19,65 (±0,04)	18,46 (±0,07)	16,65 (±0,09)	15,33 (±0,08)	17,44 (±0,05)	18,13 (±0,06)	18,55 (±0,10)	19,74 (±0,05)	22,24 (±0,08)	24,34 (±0,11)	26,87 (±0,09)
	Вычисленная теплота сгорания, МДж/кг (в скобках приведено отличие вычисленного значения от измеренного)											
1 (Sheng)	17,93 (-3,3%)	18,33 (-6,7%)	18,09 (-2,0%)	17,93 (7,7%)	14,82 (-3,3%)	19,85 (13,9%)	18,38 (1,4%)	17,93 (-3,3%)	18,08 (-8,4%)	18,37 (-17,4%)	18,67 (-23,3%)	18,97 (-29,4%)
2 (Huang)	17,03 (-8,2%)	17,42 (-11,3%)	17,19 (-6,9%)	17,04 (2,4%)	14,03 (-8,5%)	18,90 (8,4%)	17,47 (-3,6%)	17,03 (-8,2%)	17,18 (-13,0%)	17,47 (-21,4%)	17,76 (-27,1%)	18,04 (-32,9)
3 (Tilman)	19,57 (5,5%)	20,32 (3,4%)	18,95 (2,6%)	17,38 (4,4%)	15,40 (0,4%)	18,05 (3,5%)	18,30 (1,0%)	18,79 (1,3%)	19,63 (-0,6%)	22,06 (-0,8%)	24,28 (-0,2%)	26,99 (0,4%)
4 (Jenkins)	19,44 (4,8%)	19,94 (1,5%)	19,02 (3,0%)	17,97 (7,9%)	16,64 (8,5%)	18,42 (5,6%)	18,59 (2,5%)	18,92 (2,0%)	19,48 (-1,3%)	21,10 (-5,1%)	22,59 (-7,2%)	24,41 (-9,2%)
5 (Sheng)	19,29 (4,0%)	19,85 (1,0%)	18,83 (2,0%)	17,66 (6,1%)	16,18 (5,5%)	18,16 (4,1%)	18,35 (1,2%)	18,71 (0,9%)	19,34 (-2,1%)	21,14 (-4,9%)	22,80 (-6,3%)	24,82 (-7,6%)
6 (Yin)	18,51 (-0,2%)	18,61 (-5,3%)	18,41 (-0,3%)	17,22 (3,5%)	14,82 (-3,4%)	17,65 (1,2%)	17,61 (-2,8%)	17,56 (-5,3%)	18,66 (-5,5%)	20,01 (-10,0%)	21,56 (-11,4%)	23,62 (-12,1%)
7 (Friedl)	19,05 (2,7%)	19,57 (-0,4%)	18,63 (0,9%)	17,55 (5,4%)	16,12 (5,1%)	17,77 (1,9%)	17,98 (-0,8%)	18,33 (-1,1%)	19,17 (-2,9%)	21,21 (-4,6%)	23,39 (-3,9%)	26,57 (-1,1%)
8 (Grabovsky)	19,35 (4,3%)	19,63 (-0,1%)	18,98 (2,8%)	17,35 (4,2%)	15,31 (-0,2%)	17,66 (1,3%)	18,04 (-0,5%)	18,29 (-1,4%)	19,54 (-1,0%)	21,50 (-3,3%)	23,51 (-3,4%)	26,01 (-3,2%)

Уравнения (3–6) учитывают лишь долю углерода и водорода – основных горючих элементов растительного топлива. Зависимости от перечисленных элементов линейные и различаются лишь коэффициентами, подобранными авторами эмпирически.

Многочисленные уравнения (7) и (8) включают в качестве переменных не только основные горючие элементы – углерод и водород, но и учитывают долю азота (7 и 9), серы (8), а также содержат поправку на содержание золы (8).

При подстановке в уравнения данных элементного анализа и зольности (табл. 1) рассчитаны значения теплоты сгорания, представленные в таблице 3. Сравнение полученных результатов с теплотами сгорания, экспериментально определенными с помощью калориметрической бомбы, позволяет сделать вывод о применимости каждого из уравнений к различным видам лигноцеллюлозного сырья.

Уравнения (1) и (2), содержащие только зольность в качестве переменной, можно признать недостаточно точными для работы с лигноцеллюлозными материалами. Особенностью данных уравнений является чрезмерное (до 30%) занижение теплоты сгорания для высоколигнифицированных образцов. С некоторой долей допущения можно использовать уравнение (1) в экспериментах с отходами сельского хозяйства для получения полуколичественных оценочных значений.

Из законов, оперирующих содержанием основных горючих элементов, можно рекомендовать уравнение (3), дающее расхождение с эталонным значением 5,5% и менее. Причем с увеличением степени лигнификации (доли углерода) точность расчета увеличивается, и отличие от эталона снижается до величины менее 1%. Уравнения (4–6), как и в случае с (1), удовлетворительно описывают обыкновенное растительное сырье, но для образцов с повышенной долей лигнина занижают результаты на 7–12%.

Выбранные из литературы многочисленные уравнения (7) и (8) можно, наравне с (3), признать подходящими для всех видов лигноцеллюлозного топлива. Отличия от эталона для (7), несмотря на отсутствие зависимости от содержания серы и поправки на зольность, не превышают 5% даже для высокозольных и серосодержащих образцов. Уравнение (8), оперирующее наибольшим количеством переменных, включая серу и зольность, позволяет рассчитывать теплоту сгорания с отличием от эталона менее чем на 4%.

### Выводы

Таким образом, на основании представленных данных можно заключить, что для расчета теплоты сгорания изученных видов лигноцеллюлозных материалов подходят следующие уравнения:

$$Q = 0,4373 \cdot C - 1,6701$$

$$Q = 0,00355 \cdot C^2 - 0,232 \cdot C - 2,230 \cdot H + 0,0512 \cdot C \cdot H + 0,131 \cdot N + 20,600$$

$$Q = 0,328 \cdot C + 1,4306 \cdot H - 0,0237 \cdot N + 0,0929 \cdot S - \left(1 - \frac{Ash}{100} \cdot \frac{40,11 \cdot H}{C}\right),$$

где  $C$ ,  $H$ ,  $N$ ,  $S$  и  $Ash$  – содержание (в процентах) углерода, водорода, азота, серы и золы, соответственно, в пересчете на сухое вещество.

Остальные рассмотренные уравнения обладают меньшей точностью при работе с отходами сельского хозяйства, не подходят для высоколигнифицированных образцов (в ряде случаев вычисленные теплоты сгорания отличаются от эталона более чем на 30%) и не могут служить для получения количественных результатов.

### Список литературы

1. Godin B., Imaudiere S., Agneessens R., Schmit T., Goffart J.-P. Chemical composition and biofuel potentials of a wide diversity of plant biomasses // *Energy & Fuels*. 2013. Vol. 27. Pp. 2588–2598.
2. Iye E.L., Bilsborrow P.E. Assessment of the availability of agricultural residues on a zonal basis from medium – to large-scale bioenergy production in Nigeria // *Biomass and Bioenergy*. 2013. Vol. 48. Pp. 66–74.
3. Постникова М.В., Митракова М.Е. Макулатура – сырье для производства биоэтанола // *Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология*. 2012. № 14. С. 148–155.
4. Бурдуков А.П., Попов В.А., Чернецкий М.Ю., Дектерев А.А., Ломовский О.И., Бычков А.Л. Использование мелкодисперсного лигноцеллюлозного сырья в качестве твердого топлива // *Ползуновский вестник*. 2013. №4/3. С. 16–27.
5. Патент 2144559 (РФ). Состав для получения топливных брикетов / Уфимцев А.В., Малюченко А.А., Елисеева Н.И., Заусаев В.В. 20.01.2000.
6. Патент 2109216 (РФ). Способ сжигания гидролизного лигнина в топке котла / Владимиров В.И., Кожевникова Л.М., Дементьев С.Ю. 20.04.1998.

7. Vargas-Moreno J.M., Callejon-Ferre A.J., Perez-Alonso J., Velazquez-Marti 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.
8. Bychkov A.L., Ryabchikova E.I., Korolev K.G., Lomovsky O.I. Ultrastructural changes of cell walls under intense mechanical treatment of selective plant raw material // *Biomass and Bioenergy*. 2012. Vol. 47. Pp. 260–267.
9. Методы биохимического анализа. Справочное пособие. Боровск, 1997. 356 с.
10. Sheng C, Azevedo J.L.T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data // *Biomass and Bioenergy*. 2005. Vol. 28. Pp. 499–507.
11. Huang C.J., Han L.J., Liu X., Yang Z. Models predicting calorific value of straw from the ash content // *International Journal of Green Energy*. Vol. 5. Pp. 533–539.
12. Tillman D.A. *Wood as an energy resource*. New York: Academic Press, 1978. 252 p.
13. Ebeling J.M., Jenkins B.M. Physical and chemical properties of biomass // *Transactions of the ASAE*. 1985. Vol. 28. Pp. 898–902.
14. Yin C-Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses // *Fuel*. 2011. Vol. 90. Pp. 1128–1132.
15. Friedl A., Padouvas E., Rotter H., Varmuza K. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition // *Analytica Chimica Acta*. 2005. Vol. 544. Pp. 191–198.
16. Grabovsky M., Bain R. Properties of biomass relevant to gasification // *Biomass gasification – principles and technology*. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1981. Pp. 41–69.

*Поступило в редакцию 5 сентября 2013 г.*

*После переработки 19 сентября 2013 г.*

*Bychkov A.L.<sup>1\*</sup>, Denkin A.I.<sup>2</sup>, Tihova V.D.<sup>3</sup>, Lomovsky O.I.<sup>1</sup>* PREDICTION OF HIGHER HEATING VALUES OF LIGNOCELLULOSE FROM ELEMENTAL ANALYSIS

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630128 (Russia), e-mail: bychkov.a.l@gmail.com*

<sup>2</sup>*Institute of Physiology, Biochemistry and Nutrition of Farm Animals RAAS, Borovsk, 249013 (Russia)*

<sup>3</sup>*Institute of Organic Chemistry SB RAS, pr. Lavrenteva 9, Novosibirsk, 630090 (Russia)*

In the work a comparison of several empirical equations for prediction the calorific value of lignocellulosic materials from elemental analysis are illustrated. Selected equations successfully applied conformably to agricultural waste, potentially suitable for the role of raw material for the production of biofuels (corn and wheat straw, rice husks, stalks of reed) and artificially obtained samples with different lignin content. The best difference from the reference values received in the adiabatic calorimeter, less than 5-6%.

*Keywords:* lignocellulose, higher heating value, elemental analysis, lignin, biofuel.

### References

1. Godin B., lamaudiere S., Agneessens R., Schmit T., Goffart J.-P. *Energy & Fuels*, 2013, vol. 27, pp. 2588–2598.
2. Iye E.L., Billsborrow P.E. *Biomass and Bioenergy*, 2013, vol. 48, pp. 66–74.
3. Postnikova M.V., Mitrakova M.E. *Vestnik PNIPU. Himicheskaja tehnologija i biotehnologija*, 2012, no. 14, pp. 148–155. (in Russ.).
4. Burdukov A.P., Popov V.A., Cherneckij M.Ju., Dekterev A.A., Lomovskij O.I., Bychkov A.L. *Polzunovskij vestnik*, 2013, no. 4/3, pp. 16–27. (in Russ.).
5. Patent 2144559 (RU). 20.01.2000. (in Russ.).
6. Patent 2109216 (RU). 20.04.1998. (in Russ.).
7. Vargas-Moreno J.M., Callejon-Ferre A.J., Perez-Alonso J., Velazquez-Marti B. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, vol. 16, pp. 3065–3083.
8. Bychkov A.L., Ryabchikova E.I., Korolev K.G., Lomovsky O.I. *Biomass and Bioenergy*, 2012, vol. 47, pp. 260–267.
9. *Metody biohimicheskogo analiza. Spravochnoe posobie*. [Methods of biochemical analysis. Reference manual]. Borovsk, 1997, 356 p. (in Russ.).
10. Sheng C, Azevedo J.L.T. *Biomass and Bioenergy*, 2005, vol. 28, pp. 499–507.
11. Huang C.J., Han L.J., Liu X., Yang Z. *International Journal of Green Energy*, vol. 5, pp. 533–539.
12. Tillman D.A. *Wood as an energy resource*. New York: Academic Press, 1978, 252 p.
13. Ebeling J.M., Jenkins B.M. *Transactions of the ASAE*, 1985, vol. 28, pp. 898–902.
14. Yin C-Y. *Fuel*, 2011, vol. 90, pp. 1128–1132.
15. Friedl A., Padouvas E., Rotter H., Varmuza K. *Analytica Chimica Acta*, 2005, vol. 544, pp. 191–198.
16. Grabovsky M., Bain R. *Biomass gasification – principles and technology*. New Jersey, 1981, pp. 41–69.

*Received September 5, 2013*

*Revised September 19, 2013*

---

\* Corresponding author.