

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ/PROCESSES AND DEVICES OF CHEMICAL TECHNOLOGIES

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.155.6>

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПАРОФАЗНОГО ГИДРОЛИЗА

Научная статья

Бахтиярова А.В.^{1,*}, Мамбетова С.Р.², Жуков В.А.³¹ORCID : 0000-0002-0480-3156;²ORCID : 0000-0003-4617-7824;^{1,2,3} Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (nyroc[at]rambler.ru)

Аннотация

Парофазный кислотный гидролиз, применяемый для извлечения гемицеллюлоз, зависит от размера частиц, которые являются одним из вариативных параметров и оказывают влияние на производительность всего технологического процесса. В данной работе изучается влияние размера частиц древесины березы на парофазный кислотный гидролиз. Пять различных фракций (0,5/0...5/3) были изучены при заданных условиях гидролиза. Основная доля древесных частиц (более 85%), получаемых на дисковом стружечном станке, приходится на группу размеров от 2,0 до 0,5 мм. Наименьший размер частиц 0,5/0 обладает большей скоростью экстракции, однако течение 3 минут извлекается более 90% растворенных веществ в частицах всех исследуемых размеров. Было выявлено, что наибольший выход сахаров приходится на фракцию 3/2 и составляет 24,0%. Частицы размером менее 0,5 мм имеют самую низкую степень извлечения гемицеллюлозной фракции древесины березы, что связано с высоким содержанием зольных элементов.

Ключевые слова: размер частиц, фракционный состав, зольность, парофазный кислотный гидролиз, древесина березы.

INFLUENCE OF PARTICLE SIZE ON THE EFFICIENCY OF VAPOUR-PHASE HYDROLYSIS

Research article

Bakhtiyarova A.V.^{1,*}, Mambetova S.R.², Zhukov V.A.³¹ORCID : 0000-0002-0480-3156;²ORCID : 0000-0003-4617-7824;^{1,2,3} St. Petersburg State Forest Technical University, Saint-Petersburg, Russian Federation

* Corresponding author (nyroc[at]rambler.ru)

Abstract

The vapour-phase acid hydrolysis used for hemicelluloses extraction depends on the particle size, which is one of the variable parameters and affects the performance of the whole process. In this work, the effect of particle size of birchwood on vapour-phase acid hydrolysis is studied. Five different fractions (0.5/0...5/3) were examined under given hydrolysis conditions. The major proportion of wood particles (more than 85%) produced by the disc chip machine is in the size group from 2.0 to 0.5 mm. The smallest particle size 0.5/0 has a higher extraction rate, however, more than 90% of dissolved substances in particles of all investigated sizes are extracted within 3 minutes. It was found that the highest yield of sugars was in the 3/2 fraction and was 24.0%. Particles smaller than 0.5 mm have the lowest extraction rate of hemicellulose fraction of birchwood, which is due to the high content of ash elements.

Keywords: particle size, fractional composition, ash content, vapour-phase acid hydrolysis, birchwood.

Введение

Обработка растительной биомассы разбавленной серной кислотой широко используется для предварительной обработки и гидролиза лигноцеллюлозных материалов для извлечения гемицеллюлоз [1]. Известно, что вид и состояние используемого сырья является критическим фактором, влияющим на скорость реакции и выход продуктов гидролиза [2], [3].

Размер частиц биомассы влияет на процессы массо- и теплопередачи, и скорость диффузии значительно зависит от вида растительной биомассы и размера частиц. В исследовании [1] установлено, что скорость перемешивания не оказывает значительного влияния на диффузию в пределах 400–700 об/мин. Скорость диффузии водного раствора серной кислоты в древесные частицы тополя с размером частиц 0,8–1,4 мм в 2,8 раз меньше, чем для багассы того же размера, а при увеличении размеров частиц до 10–20 мм время установления равновесия увеличивается более чем в 3 раза [1].

Установить оптимальный размер частиц для получения моносахаридов довольно сложно, поскольку он зависит от природы биомассы и применяемых условий обработки [4].

Большинство зарубежных исследований кислотного гидролиза растительного сырья проводят с размерами частиц 0,1–2 мм [4], [5], [6], а для гидролиза методом парового взрыва изучены диапазоны более крупных размеров до 12 мм [7], [8], [9]. В работах 6, 7 отмечены высокий выход сахаров для частиц среднего размера 1–2 мм и сниженный выход для частиц менее 0,16 и более 2 мм. В то же время работа 8 отмечает увеличение выхода сахаров при увеличении

размера щепы до 5 см [8]. В работе 4 по гидролизу тростника отмечен одинаковый выход ксилозы для всех изучаемых фракций от 0 до 4 мм.

Kilpeläinen и др. при изучении вклада размера частиц и плотности загрузки березовых опилок размером 0,063-2 мм на проточную экстракцию отметили влияние размера частиц только при низкой плотности загрузки 0,2 кг/л, а при более высокой плотности загрузки 0,5 кг/л и 0,7 кг/л влияние размера опилок менее значительно, что может указывать на изменение лимитирующей стадии в кинетике десорбции с внешне- на внутридиффузионную [5].

Химический состав растительного сырья изменяется с размером частиц. Так содержание минеральных компонентов увеличивается с уменьшением размера частиц [5], [10], [11], [12]. Несмотря на то, что минеральные компоненты, определяемые методом озоления, в растительной биомассе составляют лишь ее небольшую часть, они отрицательно влияют на переработку, эффективность процесса, а также на выход конечного продукта.

По происхождению зола, содержащаяся в собранной биомассе, делится на внешнюю и внутреннюю. Внесенная (внешняя) зола является неорганическим загрязнением (грязь, пыль, камни) и попадает при подготовке сырья. Второй источник – это зола, изначально содержащаяся в растении – непосредственно минеральные компоненты растительного сырья. Основными элементами, содержащимися в древесной золе, являются: кальций (до 50% и более), калий (10...30%) и магний (5...10%) [10], [11], [12], [13].

Содержание минеральных веществ в древесине обусловлено рядом факторов: климатическими условиями, применяемыми удобрениями и состоянием почвы, а также методом транспортировки и хранения. Для разных частей древесной биомассы зольность меняется: так для древесины она составляет около 1%, для семян 3%, корни и стебли – до 5%, древесная кора – 7%, наибольшей зольностью обладают листья – 15% и более [12], [14].

Высокое содержание золы в сырье приводит к замедлению реакции и снижению выхода сахаров в результате нейтрализующего эффекта. Также зола способна адсорбировать на себя воду из разбавленного раствора кислоты, тем самым уменьшая гидромодуль процесса и снижая эффективность предварительной обработки кислотой [11]. Исследователями Kumar, Fitria и др. предлагается регулировать содержание зольных веществ во всей массе сырья путем фракционирования и удаления фракции с наибольшим содержанием золы.

В березе повислой содержится около 0,45% золы, она относится к светолюбивым породам и составляет отдельный подкластер по содержанию зольных элементов [15]. В зависимости от породы березы и района произрастания содержание золы варьируется от 0,14 до 0,47% [16].

Для различного растительного материала соотношение размера частиц к содержанию зольных веществ варьируется. Так, в пшеничной соломе зольность мелкой фракции в 5-8 раз выше, чем у других фракций, для льняной костры более чем в 10 раз выше, для соломы тритикале более чем вдвое выше [17].

Помимо размера частиц и плотности загрузки сырья, на гидролиз древесины также влияет время пропитки. В исследовании Sanam и др. было выявлено, что наибольший выход сахаров дают частицы размерами 1-2 мм, пропитанные в течение 20 минут. В то время как продолжительность пропитки 5 минут дает меньший выход для всех фракций сырья, что связано с менее обширной диффузией катализатора в твердое сырье [18].

В настоящей работе рассматривается влияние фракционного состава частиц гидролизующего сырья, который играет важную роль, помогая минимизировать потенциальные неоднородности и повысить эффективность обработки сырья. Изучение влияния размера частиц на кислотный гидролиз гемицеллюлоз березовой древесины является целью данного исследования.

Методы и принципы исследования

Использовалась окоренная, измельченная древесина березы Ленинградской области и серная кислота 94% (Сигма Тек, Россия). Характеристика березовой древесины: целлюлоза 42,7%, лигнин 20,0%, пентозаны 21,0%, экстрактивные вещества 0,8%. Измельчение проводили на лабораторном дисковом стружечном станке типа ЛС 100/27 (Kleinewefers GmbH) и далее с помощью электродинамического вибростенда ПЭ-6700 (Вектон, Россия) разделяли на 5 фракций, по размеру, ситами 5 мм, 3 мм, 2 мм, 1 мм, 0,5 мм и поддона (<0,50 мм). Каждая фракция была взвешена для определения процентного состава и определены длина, ширина и толщина с помощью толщиномера и микрометра для установления удельной поверхности стружки. Все фракции были проанализированы на общую зольность [19].

Гидролиз проводили в пробирках вместимостью 15 мл в лабораторном гидролизаторе (ГА). Для проведения гидролиза брали навески воздушно-сухих стружек фракций от 5/3 до 0,5/0 массой 2 г, равномерно пропитывали 0,6% раствором серной кислоты при соотношении жидкость: твердое вещество=1,0. Оставляли на 1 час для полной пропитки древесины. Подготовленные пробирки загружали в ГА, где проводили гидролиз при технологическом режиме: $T=160^{\circ}\text{C}$, $\tau=30$ мин. Данный режим соответствует параметрам гемицеллюлозного гидролиза или предгидролиза при ферментативной переработке растительного сырья [20].

Полученный в результате гидролиза твердый остаток подвергали экстракции и отбирали пробу во времени от 1 до 30 минут, далее анализировали экстракт на содержание редуцирующих веществ (РВ) эбулиостатическим методом.

Основные результаты и обсуждение

Наибольшее количество стружки (табл. 1) задерживается на ситах с диаметром отверстий 1,0 мм (55,1%), то есть фракция 2/1 мм составляет средний размер всей массы. Предыдущие исследования, также подтверждают, что наибольшее количество стружки задерживается на ситах среднего размера [17]. Наименьший процент от фракционного состава 2,9 составила самая крупная стружка, задерживающаяся на ситах с диаметром отверстий 3,0 мм (2,9%). Основная доля древесных частиц приходится на группу размеров от 2,0 до 0,5 мм.

Таблица 1 - Фракционный состав и размеры частиц по фракциям и в целом по стружке

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.155.6.1>

Размер ячеек сит, мм	Фракционный состав, %	Размер частиц, мм			Удельная поверхность, м ² /кг
		длина	ширина	толщина	
5/3	2,9	27,3	2,1	0,231	15,1
3/2	20,3	14,6	0,333	0,192	25,9
2/1	55,3	13,5	0,159	0,107	49,1
1/0,5	11,9	6,5	0,089	0,077	76,2
0,5/0	9,6	4,0	0,035	0,031	190,9
Ср. размеры стружки	–	13,2	0,543	0,128	60,2

На основе проведённого фракционирования определили удельную поверхность древесных частиц для каждой фракции и стружки в целом. Удельная поверхность стружки увеличивается с ее уменьшением в размерах, и наибольшая удельная поверхность приходится на стружку, остающуюся на последнем сите, далее называемой пылевидной фракцией.

После проведения гидролиза повторили рассев полученной гидролизат-массы (рис. 1). В процессе гидролиза происходит уменьшение размера частиц и соответственно увеличивается их удельная поверхность. Выход водорастворимых веществ при гидролизе составил 24%. Потери массы по фракциям составили: 82% для фракции 5/3 мм, 87% для фракции 3/2 мм, 69% для фракции 2/1 мм, а для фракции 1/0,5 мм и 0,5/- наблюдается прирост массы 196% и 113% соответственно.

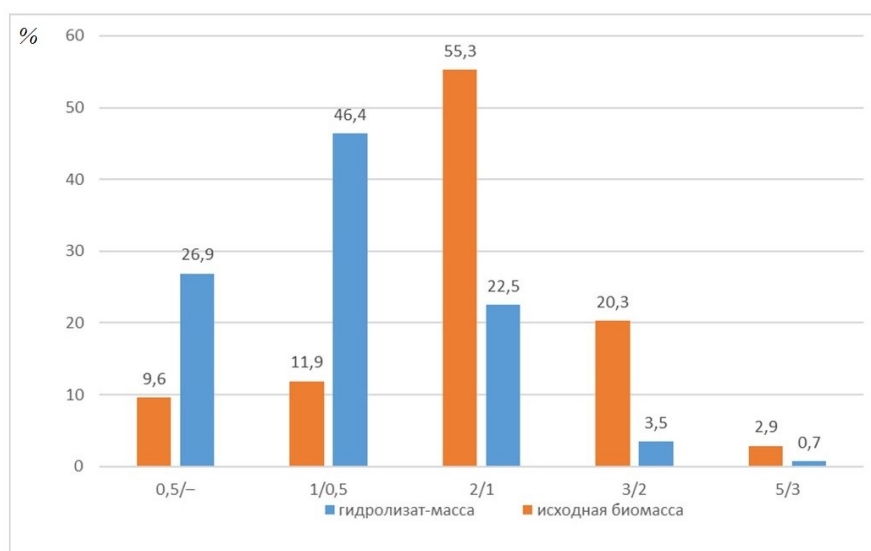


Рисунок 1 - Фракционный состав исходного и прогидролизованного сырья

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.155.6.2>

Фракционированную стружку после проведения гидролиза подвергали экстрагированию 100 мл дистиллированной воды при кипячении. В процессе экстракции пробы отбирали через 1, 3, 5, 10, 30 минут. Характеристика проб по содержанию РВ приведена в таблице 2.

Таблица 2 - Выход редуцирующих веществ различных фракций при экстракции

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.155.6.3>

Продолжительность, мин	Выход РВ, %				
	5/3, мм	3/2, мм	2/1, мм	1/0,5, мм	0,5/0, мм
1	20,1	21,1	19,5	20,1	16,7
3	21,7	22,3	19,8	20,4	17,0
5	21,9	22,6	20,6	20,6	17,2

Продолжительность, мин	Выход РВ, %				
	5/3, мм	3/2, мм	2/1, мм	1/0,5, мм	0,5/0, мм
10	22,4	23,1	20,7	20,7	17,4
30	22,8	24,0	21,2	21,3	17,5

При изучении влияния размера частиц (рис. 2) установлено, что наименьший размер частиц обладает большим коэффициентом диффузии и, соответственно, большей скоростью экстракции. Однако за 30 минут экстракция прошла полностью во всех образцах, а в течение 3 минут извлекается более 90% растворенных веществ.

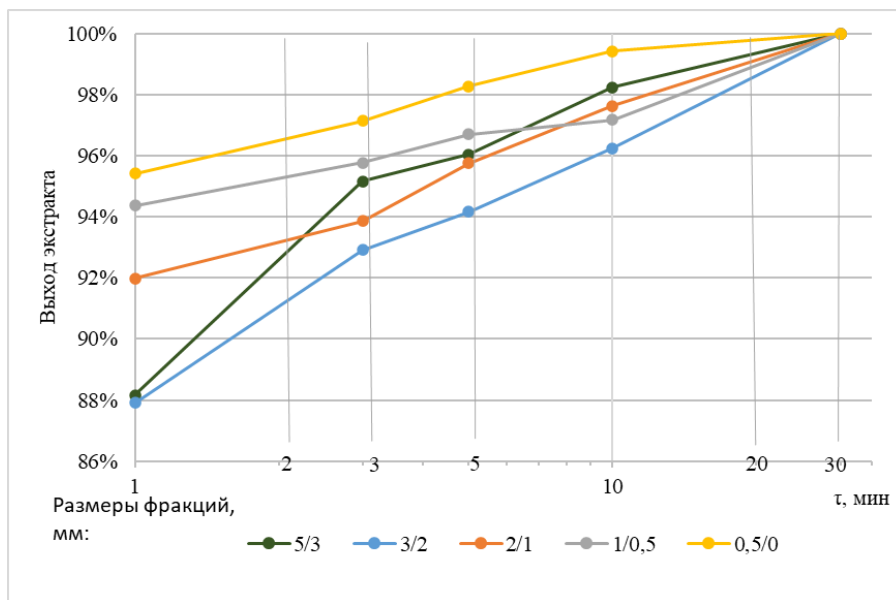


Рисунок 2 - Зависимость выхода РВ (ордината) от размера частиц и продолжительности экстракции (абсцисса, шкала логарифмическая)

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.155.6.4>

При определении влияния размера частиц, на глубину гидролиза полисахаридов, выявлено, что наибольший выход РВ – 24,0% достигнут при гидролизе фракции 3/2. У фракций 2/1 и 1/0,5 выход сахаров практически одинаковый. Выход углеводов в не фракционированной стружке составил 21,2%, что совпадает с содержанием углеводов с 2/1 фракцией, составляющей более 50% (табл. 2). Таким образом, частицы размером менее 0,5 мм имеют более низкую степень извлечения гемицеллюлозной фракции древесины березы, что отражается в низком выходе РВ. Аналогично в работе 21 при предварительной обработке пшеничной соломы установили отсутствие существенной разницы между группами частиц, за исключением группы менее 0,25 мм, в которой было немного меньше целлюлозы, но выше содержание золы. Следовательно, при гидролизе растительного сырья пылевидную фракцию необходимо исключать из процесса.

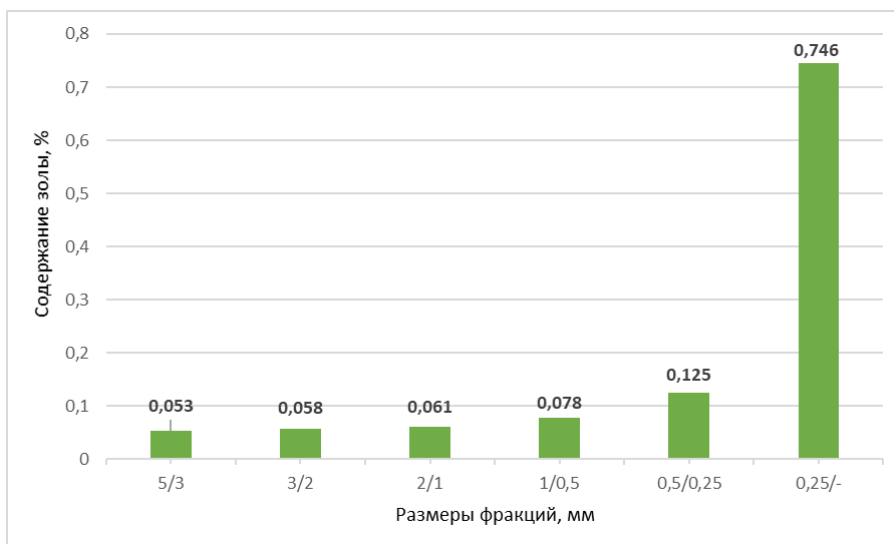


Рисунок 3 - Зависимость содержания золы от размера древесных частиц

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.155.6.5>

По всей вероятности, при гемицеллюлозном гидролизе березовой древесины снижение выхода РВ связано с высоким содержанием минеральных компонентов. Из рисунка 3 видно, что содержание золы увеличивается с уменьшением размера частиц, возрастая в 14 раз, что согласуется с работой 21. Среднее содержание золы по всей выборке составило 0,187 %, что соответствует литературным данным [14], [16].

Самое большое содержание золы, как представлено на рисунке 3, обнаружено во фракции 0,25/–, дальше именуемой пылевой. Низкий выход РВ (17,5%) в пылевой фракции (табл.2) скорее всего связан с высоким содержанием золных компонентов, которые могут нейтрализовать применяемый катализатор. Эти результаты должны быть справедливы для большинства отходов лесозаготовки и лесопиления, поскольку основными источниками золы являются механические загрязнения и кора.

От размера частиц также зависит водоудерживающая способность фракций, что следует из данных, полученных после мокрого рассева целлолигнина (рисунке 4). Достаточно близкие значения для фракций различного размера показывают незначительное влияние размера частиц на их водоудерживающую способность.

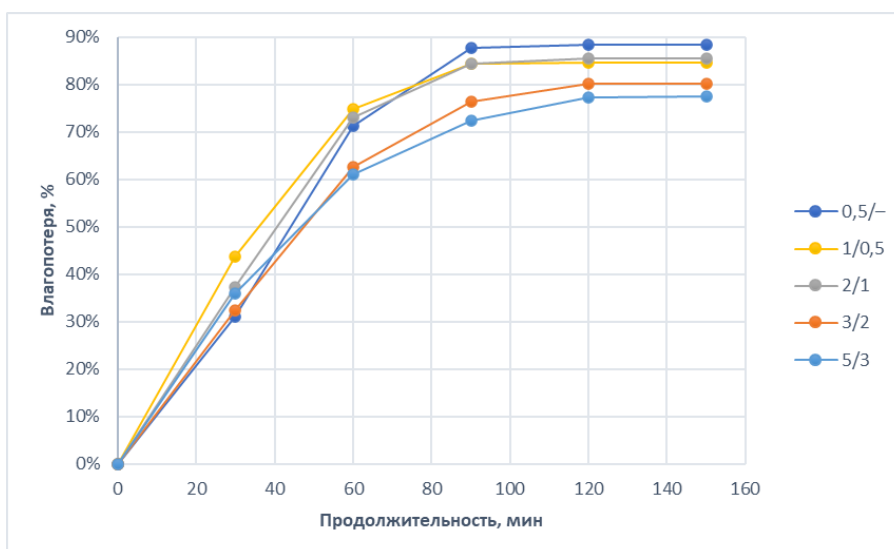


Рисунок 4 - Зависимость водоудерживающей способности от размера древесных частиц

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.155.6.6>

Заключение

За исключением пылевидной фракции, содержащей в 14 раз больше золных веществ, нейтрализующих варочную кислоту, размер частиц растительного сырья оказывает незначительное влияние на скорость парового гидролиза и последующего экстракционного извлечения образующихся сахаров. При значительном колебании содержания золных веществ по фракциям, среднее значение показателя золы соответствует литературным данным и составляет 0,19%. Максимальный выход редуцирующих веществ наблюдается для фракции размером 2/3 мм.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Шкиндеров М.С., Казанский национальный
исследовательский технический университет им. А.Н.
Туполева – КАИ, Казань Российская Федерация
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.155.6.7>

Conflict of Interest

None declared.

Review

Shkinderov M.S., Kazan National Research Technical
University named after A.N. Tupolev – KAI, Kazan Russian
Federation
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.155.6.7>

Список литературы / References

1. Kim S.-B. Diffusion of sulfuric acid within lignocellulosic biomass particles and its impact on dilute-acid pretreatment. / S.-B. Kim, Y.Y. Lee // *Bioresource Technology*. — 2002. — 83. — P. 165–171. — DOI: 10.1016/S0960-8524(01)00197
2. Vidal B. Influence of Feedstock Particle Size on Lignocellulose Conversion—A Review. / B. Vidal, B. Dien, K. Ting et al. // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. — 2011. — 164. — P. 1405–1421. — DOI: 10.1007/s12010-011-9221-3.
3. Zhang H. Statistical Optimization of Tween-80-Assisted Potassium Hydroxide Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis for Enhancing Sugar Yields from Corn Cob. . 9. 1009.. / H. Zhang, J. Wu // *Fermentation*. — 2023. — 9. — P. 1009. — DOI: 10.3390/fermentation9121009.
4. Torrado I. The Impact of Particle Size on the Dilute Acid Hydrolysis of Giant Reed Biomass. / I. Torrado, F. Bandeira, A. Shatalov et al. // *Electronic Journal of Energy and Environment*. — 2014. — 1. — P. 1–9. — DOI: 10.7770/ejee-V0N0-art598
5. Kilpeläinen P. Pressurized hot water flow-through extraction of birch sawdust – Effects of sawdust density and sawdust size. / P. Kilpeläinen, V. Kitunen, A. Pranovich et al. // *NordicPulp and Paper Research Journal*. — 2014. — 29(4). — P. 547–556. — DOI: 10.3183/npprij-2014-29-04-p547-556
6. Zamudio M. Optimization of particle size for hydrolysis of pine wood polysaccharides and its impact on milling energy / M. Zamudio, A. Montoya, R. Maya-Yescas et al. // *International Journal of Renewable Energy Research*. — 2014. — 4. — P. 338–348.
7. Simangunsong E. Steam Explosion of Beech Wood: Effect of the Particle Size on the Xylans Recovery. / E. Simangunsong, I. Ziegler-Devin, L. Chrusciel et al. // *Waste and Biomass Valorization*. — 2020. — 11. — P. 1–14. — DOI: 10.1007/s12649-018-0522-4
8. Cullis I.F. Effect of initial moisture content and chip size on the bioconversion efficiency of softwood lignocellulosics. / I.F. Cullis, J.N. Saddler, S.D. Mansfield // *Biotechnology and Bioengineering*. — 2004. — 85(4). — P. 413–421.
9. Ballesteros I. Effect of chip size on steam explosion pretreatment of softwood. / I. Ballesteros, J.M. Oliva, A.A. Navarro et al. // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. — 2000. — 84-6. — P. 97–110. — DOI: 10.1385/ABAB:84-86:1-9:97
10. Lacey J. Ash reduction strategies in corn stover facilitated by anatomical and size fractionation. / J. Lacey, R. Emerson, D. Thompson et al. // *Biomass and Bioenergy*. — 2016. — 90. — P. 173–180. — DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.04.006.
11. Kumar A. Understanding the Effects of Ash Content on Various Pretreatment Technologies / A. Kumar, L. Zhang, J. Liu et al. // *Research Square*. — 2024. — DOI: 10.21203/rs.3.rs-4565889/v1
12. Fitria F. Roles of mineral matter in biomass processing to biofuels. / F. Fitria, J. Liu, B. Yang // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. — 2023. — 17(3). — DOI: 10.1002/bbb.2468
13. Евстигнеев Э.И. Химия древесины : учебное пособие для студентов / Э.И. Евстигнеев. — Санкт-Петербург : Изд-во Политехнического ун-та, 2007. — 147 с.
14. Брагина О.М. Особенности химического состава фитомассы некоторых дикорастущих и культивируемых древесных растений: к оценке зольного компонента / О.М. Брагина, Н.В. Власова, А.П. Кравцева и др. // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. — 2014. — 16. — С. 724–727.
15. Демаков Ю.П. Зольный состав древесины различных пород деревьев в пойменном биотопе / Ю.П. Демаков, С.М. Швецов // *Актуальные проблемы лесного комплекса*. — 2012. — 31.
16. Азаров В.И. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для вузов / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 620 с.
17. Yukihiro T. Measurement of structural carbohydrates, lignins, and micro-components of straw and shives: Effects of extractives, particle size and crop species / T. Yukihiro, M. Giuseppe // *Industrial Crops and Products*. — 2010. — 31. — P. 534–541. — DOI: 10.1016/j.indcrop.2010.02.004
18. Monavari S. Impact of impregnation time and chip size on sugar yield in pretreatment of softwood for ethanol production / S. Monavari, M. Galbe, G. Zacchi // *Bioresource Technology*. — 2009. — 100. — P. 6312–6316. — DOI: 10.1016/j.biortech.2009.06.097
19. Sluiter A.D. Determination of ash in biomass (NREL/TP-510-42622) / A.D. Sluiter, B. Hames, R.O. Ruiz et al. // *National Renewable Energy Laboratory, Golden*. — 2005. — 19.
20. Deng W. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels / W. Deng, Y. Feng, J. Fu et al. // *Green Energy & Environment*. — 2022. — 8(1). — DOI: 10.1016/j.gee.2022.07.003

Список литературы на английском языке / References in English

1. Kim S.-B. Diffusion of sulfuric acid within lignocellulosic biomass particles and its impact on dilute-acid pretreatment. / S.-B. Kim, Y.Y. Lee // *Bioresource Technology*. — 2002. — 83. — P. 165–171. — DOI: 10.1016/S0960-8524(01)00197
2. Vidal B. Influence of Feedstock Particle Size on Lignocellulose Conversion—A Review. / B. Vidal, B. Dien, K. Ting et al. // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. — 2011. — 164. — P. 1405–1421. — DOI: 10.1007/s12010-011-9221-3.
3. Zhang H. Statistical Optimization of Tween-80-Assisted Potassium Hydroxide Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis for Enhancing Sugar Yields from Corn Cob. . 9. 1009.. / H. Zhang, J. Wu // *Fermentation*. — 2023. — 9. — P. 1009. — DOI: 10.3390/fermentation9121009.
4. Torrado I. The Impact of Particle Size on the Dilute Acid Hydrolysis of Giant Reed Biomass. / I. Torrado, F. Bandeira, A. Shatalov et al. // *Electronic Journal of Energy and Environment*. — 2014. — 1. — P. 1–9. — DOI: 10.7770/ejee-V0N0-art598
5. Kilpeläinen P. Pressurized hot water flow-through extraction of birch sawdust – Effects of sawdust density and sawdust size. / P. Kilpeläinen, V. Kitunen, A. Pranovich et al. // *NordicPulp and Paper Research Journal*. — 2014. — 29(4). — P. 547–556. — DOI: 10.3183/npprj-2014-29-04-p547-556
6. Zamudio M. Optimization of particle size for hydrolysis of pine wood polysaccharides and its impact on milling energy / M. Zamudio, A. Montoya, R. Maya-Yescas et al. // *International Journal of Renewable Energy Research*. — 2014. — 4. — P. 338–348.
7. Simangunsong E. Steam Explosion of Beech Wood: Effect of the Particle Size on the Xylans Recovery. / E. Simangunsong, I. Ziegler-Devin, L. Chrusciel et al. // *Waste and Biomass Valorization*. — 2020. — 11. — P. 1–14. — DOI: 10.1007/s12649-018-0522-4
8. Cullis I.F. Effect of initial moisture content and chip size on the bioconversion efficiency of softwood lignocellulosics. / I.F. Cullis, J.N. Saddler, S.D. Mansfield // *Biotechnology and Bioengineering*. — 2004. — 85(4). — P. 413–421.
9. Ballesteros I. Effect of chip size on steam explosion pretreatment of softwood. / I. Ballesteros, J.M. Oliva, A.A. Navarro et al. // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. — 2000. — 84-6. — P. 97–110. — DOI: 10.1385/ABAB:84-86:1-9:97
10. Lacey J. Ash reduction strategies in corn stover facilitated by anatomical and size fractionation. / J. Lacey, R. Emerson, D. Thompson et al. // *Biomass and Bioenergy*. — 2016. — 90. — P. 173–180. — DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.04.006.
11. Kumar A. Understanding the Effects of Ash Content on Various Pretreatment Technologies / A. Kumar, L. Zhang, J. Liu et al. // *Research Square*. — 2024. — DOI: 10.21203/rs.3.rs-4565889/v1
12. Fitria F. Roles of mineral matter in biomass processing to biofuels. / F. Fitria, J. Liu, B. Yang // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. — 2023. — 17(3). — DOI: 10.1002/bbb.2468
13. Yevstigneev E.I. *Khimiya drevesini [Wood chemistry] : a textbook for undergraduates* / E.I. Yevstigneev. — Saint Petersburg : Izd-vo Politekhnikeskogo un-ta, 2007. — 147 p. [in Russian]
14. Bragina O.M. Osobennosti khimicheskogo sostava fitomassi nekotorykh dikorastushchikh i kultiviruemikh drevesnikh rastenii: k otsenke zolnogo komponenta [Peculiarities of chemical composition of phytomass of some wild and cultivated woody plants: to the estimation of ash component] / O.M. Bragina, N.V. Vlasova, A.P. Kravtseva et al. // *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk [Proceedings of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences]*. — 2014. — 16. — P. 724–727. [in Russian]
15. Demakov Yu.P. Zolnii sostav drevesini razlichnykh porod derevov v poimennom biotope [Ash composition of wood of different tree species in floodplain biotope] / Yu.P. Demakov, S.M. Shvetsov // *Aktualnie problemi lesnogo kompleksa [Topical Problems of the Forest Complex]*. — 2012. — 31. [in Russian]
16. Azarov V.I. *Khimiya drevesini i sinteticheskikh polimerov [Chemistry of Wood and Synthetic Polymers] : textbook for universities* / V.I. Azarov, A.V. Burov, A.V. Obolenskaya. — Saint Petersburg : Lan, 2021. — 620 p. [in Russian]
17. Yukihiro T. Measurement of structural carbohydrates, lignins, and micro-components of straw and shives: Effects of extractives, particle size and crop species / T. Yukihiro, M. Giuseppe // *Industrial Crops and Products*. — 2010. — 31. — P. 534–541. — DOI: 10.1016/j.indcrop.2010.02.004
18. Monavari S. Impact of impregnation time and chip size on sugar yield in pretreatment of softwood for ethanol production / S. Monavari, M. Galbe, G. Zacchi // *Bioresource Technology*. — 2009. — 100. — P. 6312–6316. — DOI: 10.1016/j.biortech.2009.06.097
19. Sluiter A.D. Determination of ash in biomass (NREL/TP-510-42622) / A.D. Sluiter, B. Hames, R.O. Ruiz et al. // *National Renewable Energy Laboratory, Golden*. — 2005. — 19.
20. Deng W. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels / W. Deng, Y. Feng, J. Fu et al. // *Green Energy & Environment*. — 2022. — 8(1). — DOI: 10.1016/j.gee.2022.07.003