

УДК 544-971+674.02

ПИРОЛИЗ ХВОИ *PICEA OBOVATA* LEDEB.: ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ, КИНЕТИКА, МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

© С.Р. Лоскутов, Л.К. Казарян*, Г.В. Пермякова

Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50/28, Красноярск, 660036, Россия, kazaryan.lk@ksc.krasn.ru

Исследование посвящено актуальной проблеме – пиролитической переработке древесной зелени (ДЗ) хвойных деревьев на примере хвои *Picea obovata* Ledeb., которая составляет до 70% биомассы ДЗ. Целью работы было определение с помощью аналитической системы TG 209 F1 (NETZSCH, Германия) параметров процесса пиролиза послез extrакционного остатка (ПЭО) хвои, которые необходимы для создания эффективной технологии пиролиза ДЗ хвойных. На базе данных по термогравиметрии ПОЭ установлены: выход биоугля – $24.79 \pm 1.05\%$ (коэффициент вариации – 4.16%); профиль потери массы ПОЭ, зависимость энергии активации от степени конверсии с использованием изоконверсионной модели Озавы-Флинна-Уолла (ОФУ); термодинамические параметры ΔG , ΔH , ΔS . Средние значения E_a , ΔG , ΔH , ΔS составили 259.8, 158.3, 240.4 кДж/моль и 247.9 Дж/(моль·К) соответственно. Термодеструкция ПЭО протекает по механизму нуклеации и реакции, контролируемой границей раздела фаз. Полученные результаты являются новыми для такого типа растительного сырья и способа переработки и будут востребованы при создании соответствующей инновационной технологии в РФ, где научным разработкам пиролиза древесной зелени хвойных, фактически не уделяется внимание.

Ключевые слова: послез extrакционный остаток хвои ели, термогравиметрия, пиролиз, кинетика, механизмы реакций.

Для цитирования: Лоскутов С.Р., Казарян Л.К., Пермякова Г.В. Пиролиз хвои *Picea Obovata* Ledeb.: термические и термодинамические параметры, кинетика, механизмы реакций // Химия растительного сырья. 2025. №3. С. 360–367. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250315453>.

Введение

В развитии лесной и лесохимической отраслей России комплексное использование ресурсов всегда было приоритетной задачей. В настоящее время при нарастающем дефиците лесных площадей для промышленной эксплуатации повышение эффективности использования лесных ресурсов для производства широкого спектра продуктов переработки биомассы дерева, утилизации древесных отходов, образующихся в процессе заготовки древесины, по-прежнему является актуальной задачей отрасли. Вместе с тем потеря потенциального сырья, в частности, в виде древесной зелени (ДЗ) составляют от 80 до 100% по данным [1] после рубок ухода. По данным В.К. Гвоздева и А.П. Волкович [2], абсолютно сухая надземная фитомасса в 35-летних еловых культурах может достигать 9.5 т/га. Эти данные свидетельствуют о крупнотоннажности запасов хвои («урожая» ДЗ при плантационном разведении ели) как сырья для массовой переработки с целью получения различных товарных продуктов. ДЗ, представляющая собой хвою, листья, почки и неодревесневшие побеги [3], является ценным сырьем для получения различных продуктов с повышенной добавленной стоимостью. Традиционно хвоя подвергается экстракционной переработке в лесохимической отрасли для получения эфирного масла, каротиноидов, ряда биологически активных веществ, включая витаминные концентраты для изготовления бальзамов и другой косметической продукции (скрабы, лосьоны) и др. [4]. Многочисленные способы и технологии экстракционной переработки древесной зелени видов хвойных обобщены в монографиях [5, 6]. Вместе с тем сведения о физико-химических свойствах послез extrакционного остатка древесной зелени, в частности, хвои (ПЭО), и его рационального использования, весьма фрагментарны, чтобы быть основой для

* Автор, с которым следует вести переписку.

создания новых технологий. В последние ~1.5 года получили развитие исследования, направленные на создание технологий утилизации хвои с целью производства новых продуктов: твердого и жидкого биотоплива, индивидуальных компонентов пиролизной жидкости, композиционных материалов различного назначения, а также ряда продуктов биотехнологической переработки [7–10].

Для Северо-Запада России, Сибирского региона, где древесина ели по объему заготовки занимает второе место после сосновой, хвою ели (или ДЗ) целесообразно (так же, как и хвою сосны [11]) использовать для пиролитической переработки. Однако это направление лесохимии в Российской Федерации неоправданно ограничено.

Важнейшими контролируемыми параметрами любой тепловой обработки ПЭО при оценке сферы использования получаемых продуктов являются термические (термодинамические) показатели, которые могут быть установлены в результате термогравиметрии такого специфического лигноцеллюлозного сырья.

В связи с этим цель нашей работы – экспериментальное определение термических и термодинамических параметров процесса пиролиза твердого остатка хвои ели после извлечения из нее водорастворимых веществ и других соединений водно-аминоспиртовым экстрагентом. Преимущества использования нами этого экстрагента показаны в работе [12].

Экспериментальная часть

Хвоя ели (*Picea obovata* Ledeb.) различного возраста была заготовлена в Дендрарии Института леса им. В.Н. Сукачева СО РАН. Подготовка среднего образца осуществлялась по методу квартования. Свежезаготовленную хвою ели высушивали на воздухе до равновесной влажности, измельчали до размера частиц 0.5–1.0 мм. Навески по 10 г хвои экстрагировали в системе вода-МЭА (2%) при температуре 80 °C и жидкостном модуле 1 : 10 в течение 6 ч [13]. Экстракти концентрировали в ротационном испарителе при температуре 40 °C приблизительно в 10 раз, разливали в фарфоровые чашки, сушили в сушильном шкафу при 40 °C. Выход проэкстрагированных веществ составил 30.40±0.40%. (В настоящее время проводятся анализы компонентного состава экстракта, результаты которых являются предметом наших дальнейших публикаций).

Термические характеристики воздушно-сухих образцов ПЭО хвои ели определяли с помощью аналитической системы ТГ/ДТГ – TG 209 F1 («NETZSCH», ФРГ). Измерения проводили при нагреве экспериментальных образцов со скоростью 10, 20 и 40 °C×мин⁻¹ от 25 до 700 °C в атмосфере азота; скорость потока защитного и продувочного газов – 20 мл×мин⁻¹; масса образца – 5.12–5.41 мг, тигель Al₂O₃ цилиндрической формы. Калибровка прибора проведена по методике и с реагентными веществами производителя «NETZSCH». Обработка данных термического анализа осуществлялась с помощью пакета программ «NETZSCH. Proteus Thermal Analysis. 4.8.4».

Среднее значение стандартного отклонения потери массы, вычисленное для каждой регистрируемой точки в трех параллельных термогравиметрических тестах при скорости нагрева 10, 20 и 40 °C×мин⁻¹ во всем температурном интервале, варьировало от 0.2 до 4.2%.

Расчет энергии активации E_a термического разложения при пиролизе в зависимости от степени конверсии α вещества ПЭО (без учета влаги) осуществлен по изоконверсионному методу Озавы-Флинна-Уолла (ОФУ) [14]:

$$\ln(\beta) \cong \ln\left(\frac{A \cdot E_a}{R \cdot g(\alpha)}\right) - 5.3305 - 1.052 \frac{E_a}{RT}, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная; β – скорость нагрева; T (К) – температура; A – предэкспоненциальный множитель; функция $g(\alpha)$ – математическое представление кинетической модели.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 представлена характерная термограмма пиролиза ПЭО хвои ели с указанием «макростадий» 1–6 термодеструкции (конверсии) исследуемого образца, которые можно выделить по ДТГ-кривым с помощью программного обеспечения «NETZSCH. Proteus Thermal Analysis. 4.8.4».

Основная потеря массы при пиролизе ПЭО происходит в температурном интервале 250–570 °C. Температурный интервал 250–380 °C соответствует так называемому активному пиролизу преимущественно углеводного комплекса. При температуре от 380 до 570 °C происходит пассивный пиролиз (рис 1A).

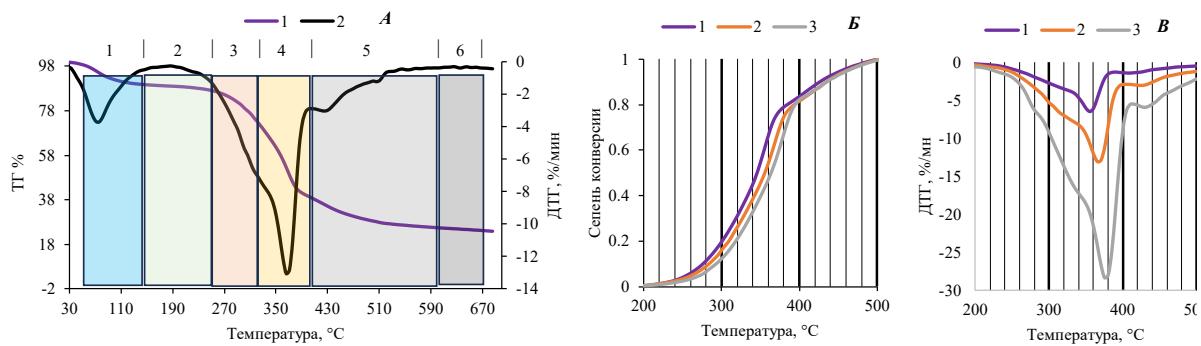


Рис. 1. А – термограмма пиролиза ПЭО хвои ели: 1 – ТГ, 2 – ДТГ, скорость нагрева 20 °С/мин в атмосфере азота; 1–6 – характеристические температурные интервалы конверсии вещества ПЭО: 1 – испарение влаги и легколетучих органических веществ (потеря массы на этом этапе не входила в расчет степени конверсии), 2 – термическое разложение непроэкстрагированных веществ (протеины, липиды и др.), 3, 4 – зона активного пиролиза, 5 – пассивный пиролиз, 6 – небольшое количество выделенных газов – CO, CO₂, H₂. Б – зависимости степени конверсии ПЭО хвои от температуры при разных скоростях нагрева; В – ДТГ-кривые ПЭО при разных скоростях нагрева. На рисунках Б и В: 1 – скорость нагрева 10 °С/мин, 2 – 20 °С/мин, 3 – 40 °С/мин

По термограмме (рис. 1A) убыли массы компонентов образца ПЭО хвои ели рассчитаны основные «фракции» вещества ПЭО: вода + легколетучая органика + минеральные вещества – 10.9%, гемицеллюлозы – 19.6%, целлюлоза – 29.9%, лигнин – 15.7%. Увеличение скорости нагрева приводит к сдвигу зависимостей Б и В (рис. 1) в область более высоких температур и увеличению максимальной скорости термодеструкции анализируемого образца.

Следует отметить, что для термического разложения лигноцеллюлозных материалов характерно наличие перекрывающихся (overlapping) температурных интервалов термодеструкции основных полимерных компонентов. Другими словами, ДТГ-кривая (контур) представляет собой суперпозицию ряда перекрывающихся пиков. «Содержимое» контура может быть выявлено вычислением четвертой производной (деконволюцией) «подходящей» сплайн-интерполяции зависимости ДТГ от температуры с помощью дифференцирующего фильтра Савицкого-Голея [15–17] (рис. 2A).

Осуществление описанной процедуры позволяет «разглядеть» детали термического разложения пиролизующегося материала, с одной стороны, и охарактеризовать термодеструкцию количественно профилем потери массы постадийно для каждого температурного интервала «микростадий» (рис. 2Б), которому «отвечает свой пик» зависимости $\partial^4(\text{ДТГ})/\partial t^4 = f(t, °\text{C})$ – с другой. Такая детализация, по нашему мнению, будет востребована при разработке не только технологий пиролиза лигноцеллюлозных материалов, но и для создания иных технологий, связанных с термодеструкцией полимерного сырья, включая многотоннажные отходы сельскохозяйственной и пищевой отраслей.

На рисунке 3 показана последовательность обработки данных термогравиметрии ($\text{TГ} = f(T)$) для определения механизмов реакций термического разложения ПОЭ хвои ели. По графикам ОФУ (рис. 3A) рассчитывается $E_a = f(\alpha)$ (рис. 3Б), которая используется для расчета функции $Z_{\text{ПЭО}}(\alpha)$ по методу Криадо [18] (рис. 3В). Сравнением последней с эталонными зависимостями $Z(\alpha)$, отвечающими определенному механизму реакции [19], определяются механизмы реакции исследуемого процесса, как ясно видно из рисунка 3В.

На основе результатов термогравиметрии ПЭО хвои ели (рис. 1), проведенных расчетов (рис. 2, 3), а также литературных данных о температурных интервалах термодеструкции основных полимерных компонентов лигноцеллюлозного материала [11] можно охарактеризовать пиролиз ПЭО следующим образом. При изменении степени конверсии от 0.10 до 0.28 преимущественно происходит пиролиз гемицеллюлоз (рис. 1–3). Затем после небольшого (по температурному интервалу) переходного процесса разлагается преимущественно целлюлоза (0.39 < α < 0.52) и, наконец, при $\alpha > 0.60$ происходит деструкция полифенольного комплекса, включающего лигнин и другие высоконденсированные полифенолы. Такой характер термодеструкции отражает механизм реакций термического разложения (рис. 3В): до степени конверсии около 0.28 механизм реакции А2 – нуклеация и рост по Колмогорову-Ерофееву-Авраами. Затем наблюдается переходный

процесс до величины α , равной 0.38–0.40. После этого механизм реакции преимущественного разложения целлюлозы определяется как R1 – реакция, контролируемая границей раздела фаз, одномерное движение (рис. 4Б). По завершении переходного процесса при $\alpha > 0.60$ реакция термодеструкции полифенольного комплекса протекает по механизму A2.

Сходные данные были получены авторами исследований по пиролизу натуральной хвои сосны [20–22]. Заметные отличия соответствующих параметров пиролиза хвои сосны в цитируемых работах от представленных нами для ПЭО хвои ели связаны в основном с видовой принадлежностью натуральных (без предварительной экстракции) экспериментальных образцов и, как следствие, существенно неодинаковым химическим составом, морфолого-анатомическим строением и другими показателями, обусловленными, среди прочего, ботанико-географической приуроченностью объектов исследования.

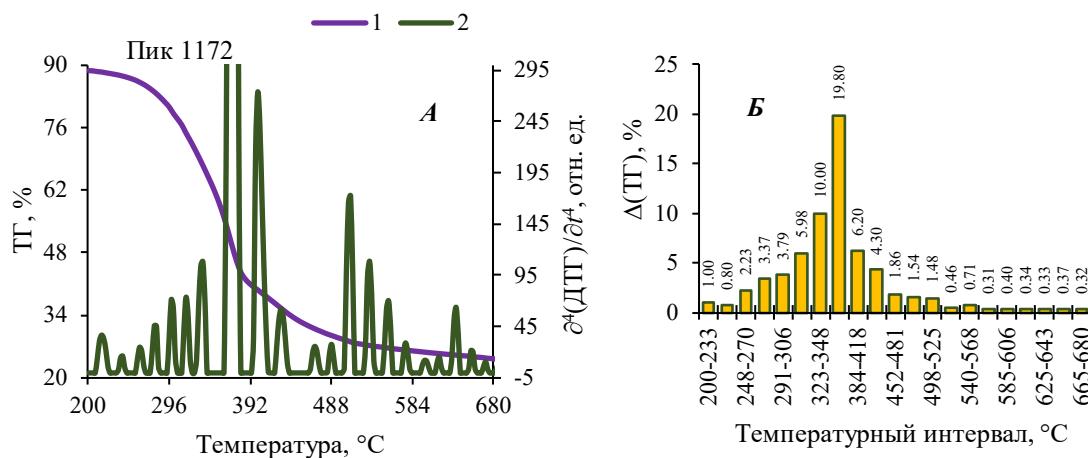


Рис. 2. А – детальное отображение «микростадийного» характера убыли массы ПЭО хвои с помощью четвертой производной, соответствующей зависимости ДТГ по температуре; Б – профиль потери массы ПЭО, вычисленный по зависимостям ТГ и $\delta^4(\text{DTG})/\delta t^4$ от температуры.

Примечание. Структура потери массы в термогравиметрическом опыте при скорости нагрева образца ПЭО хвои 20 °C/мин: влага 8.3%; (25–110 °C); легколетучие вещества 2.1% (110–200 °C); потеря массы при пиролизе 65.6% (200–680 °C); остаточная масса – биоуголь+зола 24.0%.

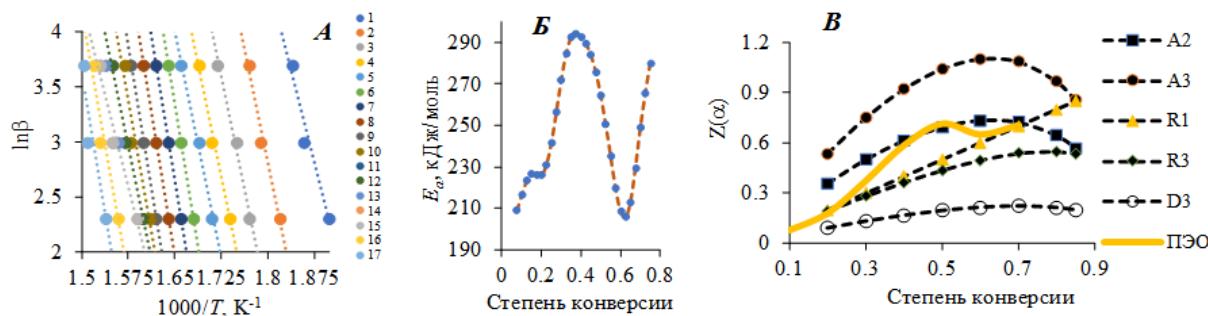


Рис. 3. А – графики ОФУ (1, 2, 3, …, 17 – соответствуют степеням конверсии 0.05, 0.10, 0.15, …, 0.85); Б – зависимость кажущейся энергии активации реакций термодеструкции от степени конверсии при пиролизе (аппроксимация рассчитанных значений в «TableCurve 2D Version 5.01»); В – определение механизма реакций термодеструкции ПЭО хвои ели при пиролизе: кривые А2–Д3 – эталонные зависимости $Z(\alpha)$ Криадо; $Z_{\text{ПЭО}}(\alpha)$ – рассчитана по экспериментальным данным пиролиза ПЭО [11]

Как отмечалось в работе [23], для эффективного проектирования и требуемого масштабирования процессов термической обработки и пиролиза растительного сырья, важное значение имеет знание термодинамических показателей – ΔH , ΔG и ΔS – предоставляющих информацию о теплосодержании, осуществимости процесса, протекании непроизвольных реакций и т.п. Эти параметры могут быть рассчитаны по методу [24] (формулы (2)–(5)) на основе зависимости энергии активации от степени конверсии материала $E_a = f(\alpha)$ (рис. 4Б):

$$A = \frac{\beta \cdot E_a \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT_m}\right)}{R \cdot T_m^2} \quad (2)$$

$$\Delta H = E_a - R \cdot T_m^2 \quad (3)$$

$$\Delta G = E_a + R \cdot T_m \cdot \ln\left(\frac{k_B \cdot T_m}{h \cdot A}\right) \quad (4)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (5)$$

В формулах (2)–(5): A – предэкспоненциальный множитель; ΔH , ΔG и ΔS – изменение энталпии, энергии Гиббса и энтропии соответственно; R – универсальная газовая постоянная, $8.31 \text{ Дж/(моль}\times\text{К)}$; k_B – постоянная Больцмана, $1.38\times 10^{-23} \text{ Дж/К}$; h – постоянная Планка, $6.63\times 10^{-34} \text{ Дж}\times\text{с}$. В таблице представлены зависимости термодинамических параметров термодеструкции вещества ПЭО хвои ели от степени конверсии, рассчитанные по уравнениям (2)–(5).

Обсуждение характера изменения термодинамических параметров и наличие компенсационного эффекта ($\log A = 0.084 \cdot E_a - 0.326$, $R^2 = 0.999$) для пиролиза ПЭО хвои ели (как для пиролиза ПЭО хвои сосны [22]) исчерпывающе изложено в работах [25–29]. К сожалению, для сравнительного анализа полученных результатов с данными других исследователей по пиролизу ПЭО хвои ели не удалось найти ни в отечественной, ни в зарубежной литературе.

Связь между термодинамическими параметрами пиролиза ПЭО хвои ели и степенью конверсии

Степень конверсии	$\log A, \text{ с}^{-1}$	$\Delta H, \text{ кДж/моль}$	$\Delta G, \text{ кДж/моль}$	$\Delta S, \text{ Дж/(моль}\times\text{К)}$
0.1	18.7	222.1	158.7	248.4
0.2	18.7	222.1	158.7	248.4
0.3	23.8	282.7	157.4	/246.4
0.4	23.8	282.7	157.4	246.4
0.5	22.0	260.5	157.8	247.1
0.6	18.7	222.1	158.7	248.4
0.7	22.0	260.5	157.8	247.1
0.8	14.4	170.8	160.1	250.6
Среднее		240.4	158.3	247.9

Заключение

Впервые проведен термический анализ послеэкстракционного остатка хвои ели как потенциального многотоннажного сырья для пиролитической переработки. Получены новые данные о термических параметрах пиролиза ПОЭ хвои, проведенного при разных скоростях нагрева, которые, несомненно, будут вос требованы при создании новых технологий пиролитической переработки древесной зелени (хвои) хвойных пород. Выход биоугля при пиролизе ПЭО составил 23.9%.

В результате деконволюции контура ДТГ по методу Савицкого-Голея визуализирована «микростадийность» термодеструкции ПЭО при пиролизе, которая охарактеризована профилем потери массы с учетом всех температурных интервалов «микростадий».

Кинетика пиролиза ПЭО хорошо описывается изоконверсионной моделью Озавы-Флинна-Уолла (коэффициент детерминации графиков ОФУ для интервала степени конверсии от 0.05 до 0.85 изменялся в пределах от 0.923 до 1.000). Зависимость энергии активации от степени конверсии, рассчитанная по этой модели, указывает на три стадии процесса пиролиза, отвечающих последовательной конверсии гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина. С использованием этой зависимости рассчитано изменение энталпии, энергии Гиббса и энтропии как функций степени конверсии. Средние значения E_a , ΔH , ΔG , ΔS составили 259.8, 240.4, 158.3 кДж/моль и 247.9 Дж/(моль·К) соответственно.

Перспективы дальнейших исследований связаны с наработкой торрефиков и биоугля из ПЭО хвои ели сибирской, определением физико-химических свойств этих продуктов и анализом компонентного состава пиролизной жидкости.

Финансирование

Работа выполнена в рамках базового проекта «Биоразнообразие лесов Сибири: эколого-динамический, генетико-селекционный, физико-химический и ресурсно-технологический аспекты» (2024–2026 гг.) FWES-2024-0028.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Медников Ф.А. Комплексное использование древесной зелени для получения лечебных препаратов и кормовых продуктов // Известия вузов. Лесной журнал. 1976. №3. С. 116–118.
2. Гвоздев В.К., Волкович А.П. Лесоводственное обоснование оптимальной густоты посадки лесных культур ели европейской // Труды БГТУ. 2021. №2. С. 66–72.
3. ГОСТ 21769-84. Государственный стандарт. Зелень древесная. Технические условия. М., 1984. 7 с.
4. Сибирский хвойный доктор [Электронный ресурс]. URL: <https://pk-ecovit.ru/katalog/>.
5. Ягодин В.И. Основы химии и технологии переработки древесной зелени. Л., 1981. 224 с.
6. Левин Э.Д., Репях С.М. Переработка древесной зелени. М., 1984. 120 с.
7. Kumain A., Bhattacharya T.K., Sharma H.K. Physico-chemical and Thermal Characteristics of Pine Needle Biochar Briquetted Fuel using Soil, Lime and Cement as a Binder // Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci. 2020. Vol. 9, no. 10. Pp. 3675–3690. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2020.910.425>.
8. Graciela I., Bolzon de Muniz G.I., Lengowski E.C., Nisgoski S. Characterization of Pinus spp needles and evaluation of their potential use for energy // Cerne, Lavras. 2014. Vol. 20, no. 2. Pp. 245–250.
9. Li W., Chen T., Zhang Z., Du C., Wang G. Study on adsorption performance of pine needle biochar on rhodamine B // 2019 International Conference on Applied Chemistry and Industrial Catalysis. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 729. 012076. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/729/1/012076>.
10. Pandey D., Daverey A., Dutta K., Yata V.K., Arunachalam K. Valorization of waste pine needle biomass into biosorbents for the removal of methylene blue dye from water: Kinetics, equilibrium and thermo-dynamics study // Environmental Technology & Innovation. 2022. Vol. 25. 102200. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102200>.
11. Казарян Л.К., Лоскутов С.Р., Шапченкова О.А., Пляшечник М.А., Пермякова Г.В., Шимова Ю.С. Характеристика продуктов пиролиза послеэкстракционного остатка хвои сосны (*Pinus sylvestris* L.) // Лесной вестник. 2023. Т. 27, №6. С. 84–97.
12. Лоскутов С.Р., Семенович А.В., Анискина А.А., Пермякова Г.В., Пляшечник М.А. Продукты технического назначения из коры хвойных пород. Новосибирск, 2010. 113 с.
13. Лоскутов С.Р., Пермякова Г.В., Анискина А.А., Перышкина Г.И. Влияние добавок моноэтаноламина на экстракцию коры *Larix sibirica* Ledeb. // Растительные ресурсы. 1997. Т. 33, №2. С. 74–78.
14. Godois Baroni É., Tannous K., Rueda-Ordóñez Y.J., Tinoco K. The applicability of isoconversional models in estimating the kinetic parameters of biomass pyrolysis // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2015. Vol. 123, no. 2. Pp. 909–917.
15. Savitzky A., Colay M.J.E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures // Analytical Chemistry. 1964. Vol. 36, no. 8. Pp. 1627–1639.
16. Luo J., Ying K., He P., Bai J. Properties of Savitzky-Golay digital differentiators // Digital Signal Processing. 2005. Vol. 15. Pp. 122–136. <https://doi.org/10.1016/j.dsp.2004.09.008>.
17. Казарян Л.К., Лоскутов С.Р., Пляшечник М.А., Симкин Ю.Я. Торрефикация и пиролиз хвои *Pinus Sylvestris* L.: сравнительная характеристика продуктов // Ползуновский вестник. 2023. №4. С. 214–222. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2023.04.027>.
18. Poletto M. Thermogravimetric analysis and kinetic study of pine wood pyrolysis // Brazilian Journal of Wood Science. 2016. Vol. 7, no 2. Pp. 111–118. <https://doi.org/10.12953/2177-6830/rcom.v7n2p111-118>.
19. Elshafie M., Taha M.G., Elhamamsy S.M., Moustafa Y., Elazab W.I.M. Thermal analysis of the prepared lignin /graphene oxide/ polyurethane composite // Egyptian Journal of Petroleum. 2020. Vol. 29. Pp. 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2020.04.001>
20. Varma A.K., Mondal P. Pyrolysis of pine needles: effects of process parameters on products yield and analysis of products // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. Vol. 31. Pp. 2057–2072. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6727-0>.

21. Azad D., Pateriya R.N., Sharma R.K. Feasibility study of pine needles as a potential source of bio-energy // Pantnagar Journal of Research. 2022. Vol. 20, no 3. Pp. 519–523.
22. Zhang D., Pan R., Chen R., Xu X. Pyrolysis Characteristics and Reaction Mechanisms of Pine Needles // Applied Biochemistry and Biotechnology. 2019. Vol. 189. Pp. 1056–1083. <https://doi.org/10.1007/s12010-019-03057-3>.
23. Лоскутов С.Р., Казарян Л.К., Петрунина Е.А., Анискина А.А. Термический анализ и пиролиз хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* Ledeb.) // Химия в интересах устойчивого развития. 2023. №31. С. 49–59. <https://doi.org/10.15372/KhUR2023438>.
24. Dave A., Gupta G.K., Mondal M.K. Study on thermal degradation characteristics, kinetics, thermodynamic, and reaction mechanism analysis of *Arachis hypogaea* shell pyrolysis for its bioenergy potential // Biomass Conversion and Biorefinery. 2023. Vol. 10. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01749-7>.
25. Медведев С.О., Терентьев И.И. Анализ технологий производства топливных гранул на основе древесного сырья // Научный журнал КубГАУ. 2019. №149. С. 102–109. <https://doi.org/10.21515/1990-4665-149-018>.
26. Крысанова К.О., Крылова А.Ю., Пудова Я.Д., Борисов А.В. Исследование минеральных компонентов биоуглей из опила, полученных низкотемпературными методами // Уголь. 2021. №12. С. 41–43. <https://doi.org/10.18796/0041-5790-2021-12-41-43>.
27. Саввов С.И., Маркова Е.Б., Фоминых Ю.Г., Чередниченко А.Г. Исследование процесса пиролиза образцов хвойных пород древесины // Успехи в химии и химической технологии. 2018. №8. С. 8–11.
28. Мамышов А.А. Методы получения активированного угля из растительного сырья // Бюллетень науки и практики. 2020. №12. С. 268–273. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/61/28>.
29. Слюсарский К.В., Ларионов К.Б., Ивашикина Е.Н., Заворин А.С., Губин В.Е. Технологические решения по утилизации жидких продуктов медленного пиролиза древесной биомассы // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. №12. С. 173–188. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/12/3439>.

Поступила в редакцию 3 июля 2024 г.

После переработки 3 сентября 2024 г.

Принята к публикации 23 сентября 2025 г.

Loskutov S.R., Kazaryan L.K., Permyakova G.V. PYROLYSIS OF NEEDLES *PICEA OBOVATA* LEDEB.: THERMAL AND THERMODYNAMIC PARAMETERS, KINETICS, REACTION MECHANISMS*

Forest Institute named after. V.N. Sukacheva SB RAS, Federal Research Center KSC SB RAS, Akademgorodok, 50/28, Krasnoyarsk, 660036, Russia, kazaryan.lk@ksc.krasn.ru

The study is devoted to an urgent problem – pyrolytic processing of woody greens (WG) of conifers, using the example of needles *Picea obovata* Ledeb., which makes up to 70% of the biomass of WG. The aim of the work was to determine, using the analytical system TG 209 F1 (NETZSCH, Germany), the parameters of the pyrolysis process of the post-extraction residue (PER) of needles, which are necessary to create an effective pyrolysis technology for conifers. On the basis of PER thermogravimetry data, biochar yield $24.79 \pm 1.05\%$ (coefficient of variation 4.16%); mass loss profiles of PER; dependence of activation energy on the conversion degree using the Ozawa-Flynn-Wall (OFW) isoconversion model; thermodynamic parameters ΔG , ΔH , ΔS were determined. The average values of E_a , ΔG , ΔH , ΔS were 259.8, 158.3, 240.4 kJ/mol and 247.9 J/(mol·K), respectively. Thermal decomposition of PER proceeds by the mechanism of nucleation and the reaction controlled by the phase boundary. The results obtained are new for this type of plant raw materials and processing method and will be in demand when creating an appropriate innovative technology in the Russian Federation, where scientific developments in pyrolysis of coniferous woody greens are actually paid no attention. Previously, we investigated the chemical composition of pyrolysis liquid of pine needles PER. The market price analysis for a number of individual components indicates the expediency of studying the composition of pyrolysis liquid of pine needles PER, which is the subject of our further research based on the modern analytical system Py-GC/MS.

Keywords: post-extraction residue of spruce needles, thermogravimetry, pyrolysis, kinetics, wind mechanisms.

For citing: Loskutov S.R., Kazaryan L.K., Permyakova G.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 3, pp. 360–367. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250315453>.

References

1. Mednikov F.A. *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal*, 1976, no. 3, pp. 116–118. (in Russ.).
2. Gvozdev V.K., Volkovich A.P. *Trudy BGTU*, 2021, no. 2, pp. 66–72. (in Russ.).
3. GOST 21769-84. Gosudarstvennyy standart. Zelen' drevesnaya. Tekhnicheskiye usloviya. [GOST 21769-84. State standard. Wood greenery. Specifications]. Moscow, 1984, 7 p. (in Russ.).
4. Sibirskiy khvoynyy doktor [Siberian conifer doctor]. URL: <https://pk-ecovit.ru/katalog/>. (in Russ.).
5. Yagodin V.I. *Osnovy khimii i tekhnologii pererabotki drevesnoy zeleni*. [Fundamentals of chemistry and technology of processing wood greenery]. Leningrad, 1981, 224 p. (in Russ.).

* Corresponding author.

6. Levin E.D., Repyakh S.M. *Pererabotka drevesnoy zeleni.* [Processing of wood greenery]. Moscow, 1984, 120 p. (in Russ.).
7. Kumain A., Bhattacharya T.K., Sharma H.K. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.*, 2020, vol. 9, no. 10, pp. 3675–3690. <https://doi.org/10.20546/ijemas.2020.910.425>.
8. Graciela I., Bolzon de Muniz G.I., Lengowski E.C., Nisgoski S. *Cerne, Lavras*, 2014, vol. 20, no. 2, pp. 245–250.
9. Li W., Chen T., Zhang Z., Du C., Wang G. *2019 International Conference on Applied Chemistry and Industrial Catalysis. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 729, 012076. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/729/1/012076>.
10. Pandey D., Daverey A., Dutta K., Yata V.K., Arunachalam K. *Environmental Technology & Innovation*, 2022, vol. 25, 102200. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102200>.
11. Kazaryan L.K., Loskutov S.R., Shapchenkova O.A., Plyashechnik M.A., Permyakova G.V., Shimova Yu.S. *Lesnoy vestnik*, 2023, vol. 27, no. 6, pp. 84–97. (in Russ.).
12. Loskutov S.R., Semenovich A.V., Aniskina A.A., Permyakova G.V., Plyashechnik M.A. *Produkty tekhnicheskogo naznacheniya iz kory khvoynykh porod.* [Technical products from the bark of coniferous trees]. Novosibirsk, 2010, 113 p. (in Russ.).
13. Loskutov S.R., Permyakova G.V., Aniskina A.A., Peryshkina G.I. *Rastitel'nyye resursy*, 1997, vol. 33, no. 2, pp. 74–78. (in Russ.).
14. Godois Baroni É., Tannous K., Rueda-Ordóñez Y.J., Tinoco K. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, vol. 123, no. 2, pp. 909–917.
15. Savitzky A., Colay M.J.E. *Analytical Chemistry*, 1964, vol. 36, no. 8, pp. 1627–1639.
16. Luo J., Ying K., He P., Bai J. *Digital Signal Processing*, 2005, vol. 15, pp. 122–136. <https://doi.org/10.1016/j.dsp.2004.09.008>.
17. Kazaryan L.K., Loskutov S.R., Plyashechnik M.A., Simkin Yu.Ya. *Polzunovskiy vestnik*, 2023, no. 4, pp. 214–222. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2023.04.027>. (in Russ.).
18. Poletto M. *Brazilian Journal of Wood Science*, 2016, vol. 7, no. 2, pp. 111–118. <https://doi.org/10.12953/2177-6830/rcom.v7n2p111-118>.
19. Elshafie M., Taha M.G., Elhamamsy S.M., Moustafa Y., Elazab W.I.M. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2020, vol. 29, pp. 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2020.04.001>
20. Varma A.K., Mondal P. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, vol. 31, pp. 2057–2072. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6727-0>.
21. Azad D., Pateriya R.N., Sharma R.K. *Pantnagar Journal of Research*, 2022, vol. 20, no. 3, pp. 519–523.
22. Zhang D., Pan R., Chen R., Xu X. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2019, vol. 189, pp. 1056–1083. <https://doi.org/10.1007/s12010-019-03057-3>.
23. Loskutov S.R., Kazaryan L.K., Petrunina Ye.A., Aniskina A.A. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2023, no. 31, pp. 49–59. <https://doi.org/10.15372/KhUR2023438>. (in Russ.).
24. Dave A., Gupta G.K., Mondal M.K. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, vol. 10. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01749-7>.
25. Medvedev S.O., Terent'yev I.I. *Nauchnyy zhurnal KubGAU*, 2019, no. 149, pp. 102–109. <https://doi.org/10.21515/1990-4665-149-018>. (in Russ.).
26. Kryanova K.O., Krylova A.Yu., Pudova Ya.D., Borisov A.V. *Ugol'*, 2021, no. 12, pp. 41–43. <https://doi.org/10.18796/0041-5790-2021-12-41-43>. (in Russ.).
27. Savvov S.I., Markova Ye.B., Fominykh Yu.G., Cherednichenko A.G. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2018, no. 8, pp. 8–11. (in Russ.).
28. Mamyshev A.A. *Byulleten' nauki i praktiki*, 2020, no. 12, pp. 268–273. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/61/28>. (in Russ.).
29. Slyusarskiy K.V., Larionov K.B., Ivashkina Ye.N., Zavorin A.S., Gubin V.Ye. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring*, 2021, no. 12, pp. 173–188. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/12/3439>. (in Russ.).

Received July 3, 2024

Revised September 3, 2024

Accepted September 23, 2025

Сведения об авторах

Лоскутов Сергей Реджинальдович – доктор химических наук, академик IAWS, главный научный сотрудник, lsr@ksc.krasn.ru

Казарян Лилит Кареновна – инженер, kazaryan.lk@ksc.krasn.ru

Пермякова Галина Васильевна – научный сотрудник, permyakova.gv@ksc.krasn.ru

Information about authors

Loskutov Sergey Reginaldovich – Doctor of Chemical Sciences, IAWS Academician, Chief Researcher, lsr@ksc.krasn.ru

Kazaryan Lilit Karenovna – Engineer, kazaryan.lk@ksc.krasn.ru

Permyakova Galina Vasilievna – Researcher, permyakova.gv@ksc.krasn.ru