

УДК 544-971+674.02

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ТОРРЕФИКАТОВ И БИОУГОЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОСЛЕЭКСТРАКЦИОННОГО ОСТАТКА ХВОИ ЕЛИ (*PICEA OBOVATA* L.)

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

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

Торрефикаты и биоуголь, впервые полученные пиролизом при 250, 350, 450, 550, 650 °С твердого остатка после водно-аминспиртовой экстракции натуральной хвои ели (*Picea obovata* Ledeb.) (ПЭОХ), исследованы с использованием методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), термогравиметрии (ТГ/ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). С помощью СЭМ установлен характер изменения тканей хвои при образовании биоугля. По энерго-дисперсионным рентгеновским спектрам элементного состава минеральных включений, хаотично распределенных на поверхности и внутренних структурах биоугля, обнаружено 8 элементов (Al, Si, Cl, K, Ca, Fe, P, Br). Деконволюцией контуров ДТГ и ДСК детально визуализирован по убыли массы и тепловым эффектам процесс окислительной термодеструкции торрефикатов и биоугля. Для каждого продукта пиролиза рассчитаны основные кинетические показатели термического разложения в окислительной среде – энергия активации (53.3–195.3 кДж/моль) и константа скорости реакций термодеструкции (0.17–0.24 мин⁻¹). Зависимость выхода торрефикатов и биоугля от температуры пиролиза ПЭОХ аппроксимируется полиномом 3 степени, R² = 0.999. Теплотворная способность биоугля (по данным ДСК) варьировала от 23.15 до 25.41 МДж/кг. Термостабильность торрефикатов и биоугля симбатна температуре пиролиза ПЭОХ. Она возростала от 370 до 476 °С. Результаты исследования могут быть использованы для разработки оптимальных композиций {древесные опилки}-{торрефикат (биоуголь)} в производстве топливных материалов с повышенной теплотворной способностью. Биоуголь может применяться как сорбент и улучшитель почвенного субстрата в тепличном хозяйстве и садово-огородном деле.

Ключевые слова: хвоя ели, послеэкстракционный остаток, торрефикаты, биоуголь, термический анализ.

Для цитирования: Казарян Л.К., Лоскутов С.Р., Пляшечник М.А., Пермякова Г.В. Термические показатели торрефикатов и биоугля, полученных из послеэкстракционного остатка хвои ели (*Picea Obovata* L.) // Химия растительного сырья. 2026. №1. С. 361–370. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260116343>.

Введение

В последние полтора десятилетия важное значение придается использованию в энергетике биотоплива, получаемого пиролизом растительной биомассы. Как отмечается в работе [1], биомасса лесных деревьев (древесная зелень и хвоя, в частности) после соответствующей термической конверсии превращается в углеродно-нейтральное топливо. Учитывая широкую распространенность этой биомассы на поверхности Земли, «биоэнергия из низкоуглеродного источника имеет огромный потенциал для крупномасштабного производства энергии». Для России это весьма важно, так как ее площадь, покрытая лесом, составляет 24.5% от общей территории планеты, покрытой лесом [2]. По данным Международного Энергетического Агентства, биоэнергетика на сегодняшний день является крупнейшим «производителем возобновляемого источника энергии», на долю которого приходится около 10% первичного спроса на энергию в мире. Следует также отметить, что весь углерод, содержащийся в биомассе деревьев, образуется из CO₂ при фотосинтезе; другими словами, углерод циркулирует в атмосфере, когда биомасса используется в качестве топлива [1].

Приоритетными видами биотоплива являются продукт пиролиза биомассы – газообразные, жидкие и твердые. Направления использования определяются выходом и свойствами этих продуктов, что в

* Автор, с которым следует вести переписку.

значительной степени определяется типом сырья. В лесохимической отрасли Российской Федерации пиролизом перерабатывается цельная древесина и в меньшей степени – отходы деревообработки. Между тем при заготовке древесины и особенно после рубок ухода теряется в виде древесной зелени (ДЗ) до 80% ценного многотоннажного, возобновляемого и круглогодично доступного сырья [3, 4].

ДЗ, представляющая собой хвою, листья, почки и неодревесневшие побеги [5], традиционно подвергается экстракционной переработке с получением востребованных продуктов различного назначения [6, 7]. Послеэкстракционный остаток (в частности, хвои – ПЭОХ) пока не находит эффективного использования. Однако лигноцеллюлозный материал для пиролитической переработки ПЭОХ является перспективным сырьем для получения товарных продуктов с повышенной добавленной стоимостью: торрефикаты, биоуголь, ряд компонентов пиролизной жидкости [8, 9].

Для эффективного использования твердых продуктов пиролиза ПЭОХ (торрефикатов и биоуголя) в качестве энергетических (топливных) материалов необходимо знать показатели их термоокислительной конверсии. Наиболее распространенными методами прямого определения таких показателей являются методы термического анализа: термогравиметрия (ТГ), дифференциальная термогравиметрия (ДТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). При анализе параметров термической конверсии торрефикатов и биоуголя с помощью этих методов определяют базовые параметры ТГ- и ДТГ-зависимостей от температуры, а также величин тепловых эффектов в ДСК тестах [10]. Экспериментальные (цифровые) данные используются для расчета кинетических показателей термодеструкции исследуемых материалов – энергии активации (E_a) и констант скорости (K) реакций термического разложения. Для определения E_a чаще других используются кинетические модели Бройдо, Озавы-Флинна-Уолла, модифицированной модели Коутса-Редферна, Фридмана, Вязовкина и др. [11–13]. Массив данных термического анализа и рассчитанные по ним показатели процесса термодеструкции материалов являются основой для создания новых и/или усовершенствования существующих технологий производства биотоплива, термического модифицирования древесины и др.

Насколько нам известно, было проведено лишь несколько исследований, посвященных физико-химическим показателям свойств торрефикатов и биоуголя, получаемым в результате пиролиза хвои (или послеэкстракционных остатков). Целью настоящей работы было определение термических (ТГ/ДТГ, ДСК) и кинетических параметров окислительной термодеструкции торрефикатов и биоуголя как топливных продуктов, полученных из твердого остатка после водно-аминоспиртовой экстракции хвои ели сибирской (ПЭОХ) и выявление возможной коррелятивности между ними.

Экспериментальная часть

Хвоя ели (*P. obovata* L.) 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 смесью вода-моноэтаноламин (2%) при температуре 80 °С и жидкостном модуле 1 : 10 в течение 6 ч [14]. Экстракты концентрировали в ротационном испарителе при температуре 40 °С, приблизительно в 10 раз, разливали в фарфоровые чашки, сушили в сушильном шкафу при 40 °С. Выход проэкстрагированных веществ составил 30.40±0.40%. Послеэкстракционный остаток промывали деионизированной водой и высушивали при температуре 40 °С.

Торрефикаты и биоуголь были получены из ПЭОХ с помощью аналитической системы TG 209 F1 («NETZSCH», ФРГ). Температура торрефикации (250 и 350 °С – «мягкий пиролиз») и пиролиза (450, 550, 650 °С) достигалась в условиях нагрева со скоростью 10 °С/мин в динамической атмосфере азота – 20 мл/мин. Масса образцов ПЭОХ составляла 5.12–5.41 мг. Полученные в таких условиях образцы торрефикатов и биоуголя анализировались с помощью сканирующего электронного микроскопа TM-1000 («НИТАСНИ», Япония) с рентгеноспектральным анализатором SwiftED-TM EDX («Oxford Instruments Analytical Ltd.», Великобритания). Исследование термоокислительной деструкции проводили с использованием приборов TG 209 F1 и DSC 204 F1 («NETZSCH», ФРГ). Условия термогравиметрических измерений (ТГ/ДТГ): скорость нагрева до 900 °С 20 °С/мин в динамической атмосфере воздуха (20 мл/мин), масса образца 1.19–1.48 мг. Дифференциальная сканирующая калориметрия проводилась при скорости нагрева 10 °С/мин в динамической атмосфере воздуха (40 мл/мин); масса образца 0.61–0.90 мг. Первичная обработка термограмм осуществлялась в программной среде «NETZSCH Proteus Thermal Analysis 4.8.4».

Обсуждение результатов

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при различном увеличении были получены снимки биоугля (пиролиз ПЭОХ при 650 °С), которые дают наглядное представление об основных элементах его структуры. На рисунке 1 показаны СЭМ изображения частиц биоугля и энерго-дисперсионные рентгеновские спектры (ЭДРС) элементного состава минеральных включений, хаотично распределенных на поверхности и внутренних структурах биоугля (всего обнаружено 8 элементов – Al, Si, Cl, K, Ca, Fe, P, Br). В процессе пиролиза произошли растрескивания и разрывы покровных тканей хвои, в результате которых обнажилась трансформированная складчатая паренхима. Изменились очертания устьиц по сравнению с нативной хвоей. Архитектура проводящего пучка осталась практически неизменной.

В таблице 1 приведены базовые для термогравиметрии параметры термоокислительной деструкции опытных образцов. На рисунке 2 показаны дифференциальные термограммы торрефикатов и биоугля, полученных из ПЭОХ.

Из анализа представленных данных установлены связи температуры пиролиза с влажностью торрефикатов и биоугля воздушно-сухого состояния – $y = 0.011x + 2.586$, $R^2 = 0.820$; с температурой пика ДТГ, отвечающего максимальной убыли массы (рис. 2) – $y = -16.54 - 16.45x^2 + 3.33 \ln x$, $R^2 = 0.970$; с потерей массы образцом в температурном интервале этого пика – $y^2 = 7588.7 - 3.86/x^2$, $R^2 = 0.994$.

Зависимости ДТГ, (ДСК) = $f(t)$ (t – температура, °С) твердых продуктов пиролиза представляют собой контуры (свертки или суперпозиции ряда пиков), обусловленные химической гетерогенностью образцов, компоненты которых имеют перекрывающиеся в разной степени температурные интервалы конверсии. Для визуализации «содержимого» контуров, была проведена их деконволюция.

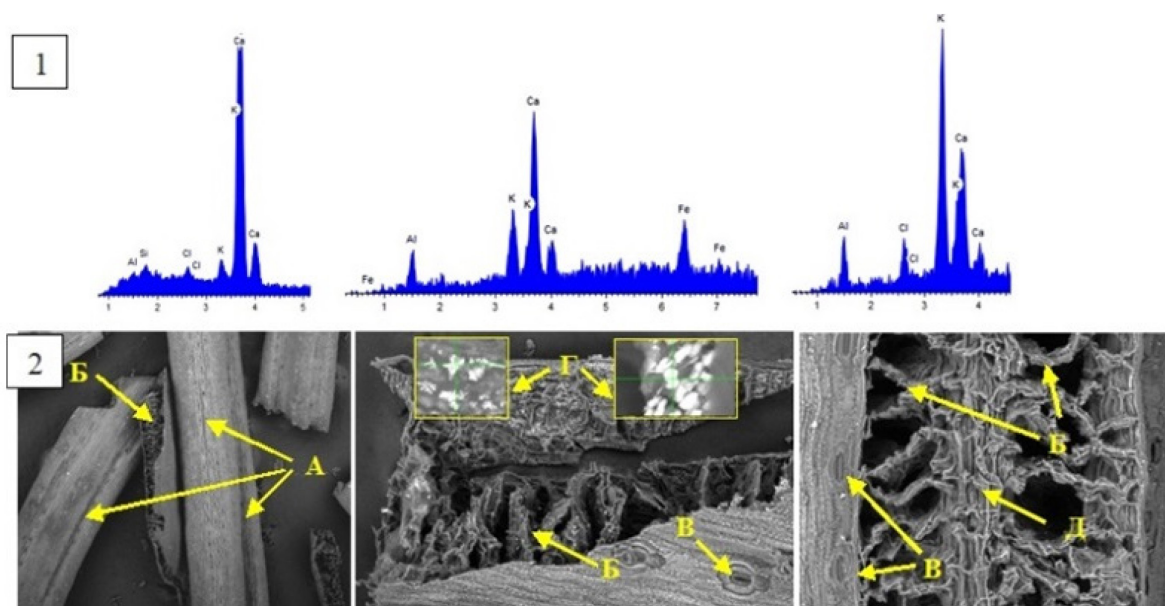


Рис. 1. ЭДРС элементного состава биоугля (1); СЭМ изображение частиц биоугля (пиролиз ПЭОХ при 650 °С): А – продольные трещины, Б – складчатая паренхима, В – устьица, Г – минеральные включения, Д – проводящий пучок (2). Увеличение: слева направо – $\times 50$, $\times 300$, $\times 400$

Таблица 1. Базовые параметры термограмм окислительной деструкции торрефикатов и биоугля

t_n , °С	Δt_1 , °С	Δm_1 , %	Δt_2 , °С	Δm_2 , %	Пик/Плечо ДТГ, °С	ДТГ, %/мин	Δt_3 , °С	Δm_3 , %	Пик ДТГ, °С	ДТГ, %/мин
250	30–240	3.2	240–405	52.9	335	6.27	405–520	37.23	474	4.5
350	30–240	2.99	240–370	18.01	370	2.756	370–520	68.05	469	7.74
450	30–309	3.63	–	–	–	–	309–580	76.53	469	7.50
650	30–346	4.44	–	–	–	–	346–585	79.83	486	9.59

Примечание. t_n – температура пиролиза, Δt_i – температурные интервалы убыли массы Δm_i .

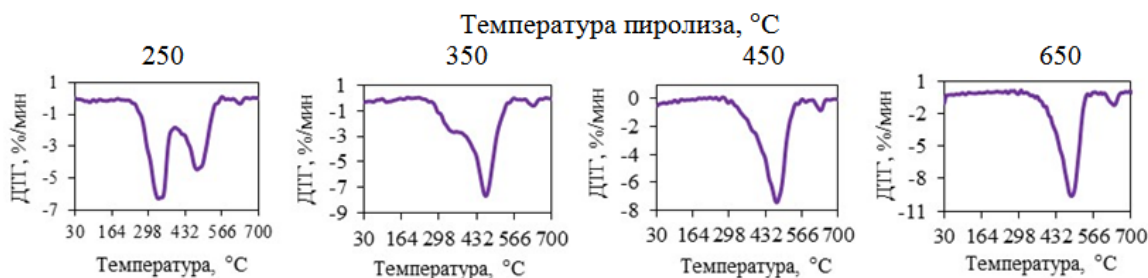


Рис. 2. ДТГ-контуры окислительной деструкции торрефикатов («мягкий» пиролиз ПЭОХ при 250 и 350 °С) и биоугля (пиролиз ПЭОХ при 450 и 650 °С)

На рисунке 3 в качестве примера представлены результаты ДТГ- и ДСК-анализа термоокислительной деструкции образца ПЭОХ, а также полученных из него торрефикатов и биоугля (1–3). По ДТГ и ДСК четко идентифицируются две «макростадии» термического разложения ПЭОХ и торрефикатов. Образец биоугля (3) характеризуется одним пиком (контуром). Четвертые производные сплайн-интерполяций экспериментальных ДТГ и ДСК зависимостей от температуры указывают на наличие «микростадий» при термоокислительной деструкции ПЭОХ, торрефикатов (1, 2) и биоугля (3), что является доказательством физической и химической микрогетерогенности исследованных образцов. По мере повышения конечной температуры пиролиза (250, 350, 450 °С) графики деконволюции 1–3 заметно «упрощаются», свидетельствуя об уменьшении химической неоднородности и повышении термостабильности анализируемого образца (рис. 3). Информативность зависимостей 1–3 (рис. 3, А и Б) заключается не только в четкой визуализации «микростадийности» процесса термоокислительной деструкции исследованных образцов, но также в возможности с их помощью по ТГ-кривым построить соответствующий подробный профиль потери массы при нагреве как было показано в работе [15].

По этому методу определен компонентный состав ПЭОХ при нагреве образца в термогравиметрическом тесте до 650 °С со скоростью 10 °С/мин в атмосфере азота (табл. 2). Из таблицы следует, что более 70% биомассы ПЭОХ – это полимеры лигноуглеводного комплекса, при конверсии которого образуются газообразные, жидкие и твердые продукты пиролиза. Лигноуглеводный комплекс (или матрикс) хвои является наименее биохимически изменчивым в жизненном цикле хвои от момента своего образования, но «приобретает» характерные физико-химические параметры, индивидуализируясь в процессе синтеза.

Другими словами, лигноуглеводный комплекс хвои – это, так сказать, некая константа в физико-химическом смысле, но при этом обладающая способностью варьировать (например, по соотношению полиозов, целлюлозы и лигнина) в зависимости от биотической и абиотической истории синтеза. Последнее обстоятельство может обусловить некоторую вариабильность физико-химических показателей продуктов пиролиза, связанную с экологическими особенностями ботанико-географического региона заготовки сырья.

Важными энергетическими характеристиками продуктов торрефикации и пиролиза ПЭОХ являются: 1) затраты тепла на испарение гигроскопической влаги – варьируют в пределах от 0.025 до 0.130 Дж/кг при изменении температуры пиролиза от 250 до 650 °С; 2) удельная теплота сгорания (выделение тепла при полном окислении твёрдых продуктов пиролиза) – колеблется в пределах 23.39–25.41 МДж/кг. Водосодержание испытанных торрефикатов и биоугля в воздушно-сухом состоянии не превышает 0.032 г H₂O/г сух. вещества (рис. 4). Величины названных показателей принято считать удовлетворительными для топливного материала широкого использования.

К энергетическим показателям твердых продуктов пиролиза биомассы относится также энергия активации процесса окислительной термодеструкции [12, 19]. В настоящей работе кажущаяся энергия активации термического разложения торрефикатов и биоугля была рассчитана по ТГ-кривым в координатах уравнения Бройдо (рис. 5) [11, 12]:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{y} \right) \right] = -\frac{E_a}{RT} + \ln \left(\frac{ART_m^2}{\beta E_a} \right), \quad (1)$$

где $y = TG/100$ – массовая доля неразложившегося анализируемого вещества; E_a – энергия активации; T – температура (К); R – универсальная газовая постоянная; A – предэкспоненциальный множитель (частотный фактор); β – скорость нагрева; T_m – температура, соответствующая максимуму на кривой ДТГ. Из уравнения (1) следует, что энергия активации E_a (рис. 5А) определяется по углу наклона прямой $\ln[-\ln(y)]$ versus $(1/T)$.

Другим показателем, характеризующим эффективность торрефикатов и биоугля (как топливных материалов), полученных из ПЭОХ, является кажущаяся константа скорости реакций термоокислительной деструкции, рассчитанная по уравнению Колмогорова-Ерофеева-Авраами [20, 21]:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \ln t, \tag{2}$$

где α – степень конверсии ($=1-TG/100$), t – время (мин), n и k – параметры, которые использовались для расчета кажущейся константы скорости реакций термического разложения по формуле Саковича – $K=n \cdot k^{(1/n)}$ (рис. 5Б).

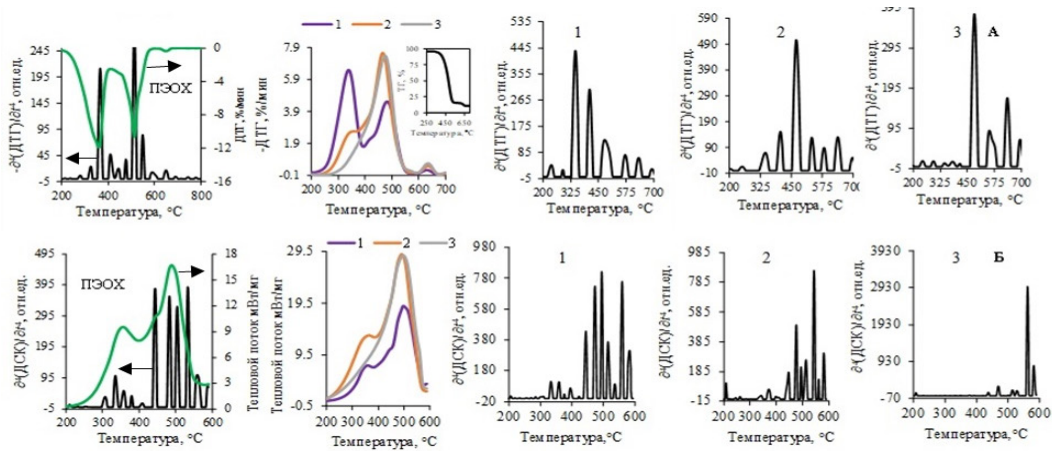
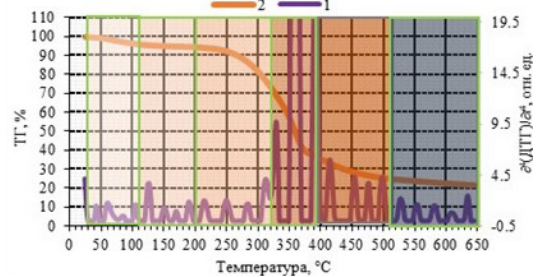


Рис. 3. Ряд А. Слева направо: ДТГ ПЭОХ; далее – ДТГ-контуры торрефикатов и биоугля (1, 2 и 3), полученных при температуре пиролиза 250, 350 и 450 °С соответственно; далее – деконволюция ДТГ-контуров (1, 2 и 3). Врезка на рисунке – характерная ТГ-кривая для всех торрефикатов и биоугля с двумя «ступеньками» потери массы. Ряд Б. Слева направо: ДСК ПЭОХ; далее – ДСК-контуры торрефикатов и биоугля (1, 2 и 3), полученных при температуре пиролиза 250, 350 и 450 °С соответственно; далее – деконволюция ДСК-контуров (1, 2 и 3). *Примечание.* Для вычисления четвертых производных ДТГ- и ДСК- контуров использовался дифференцирующий фильтр Савицкого-Голея (ширина окна фильтра – 7 точек, степень полинома – 4) [16–18]

Таблица 2. Компонентный состав ПЭОХ и рисунок-схема его определения при сопряженном анализе зависимостей ТГ и $\partial^4(DTG)/\partial t^4$ от температуры

Температурный интервал, °С	Компонент	Массовая доля, %
25–110	Влага	3.98±0.31
110–200	НЭВ	1.52±0.43
200–320	ГЦ	21.24±0.57
320–390	Ц	36.58±0.97
390–515	Л	12.18±1.63
515–650	Л, БУ	3.16±1.37
ОМ	БУ	21.24±1.01
ИТОГО:		99.90



Примечание. НЭВ – неэкстрагируемые вещества водно-аминспиртовой смесью (см. выше), ГЦ – гемицеллюлозы, Ц – целлюлоза, Л – лигнин, БУ – биоуголь, ОМ – остаточная масса по завершению программы термогравиметрического анализа. На рисунке: 1 – зависимость $\partial^4(DTG)/\partial t^4 = f(t)$, t – температура, °С; 2 – ТГ – зависимость убыли массы от температур в термогравиметрическом тесте, по которой рассчитываются скорость потери массы ДТГ, затем $\partial^4(DTG)/\partial t^4 = f(t)$ с использованием дифференцирующего фильтра Савицкого-Голея (см. Примечание к рис. 3).

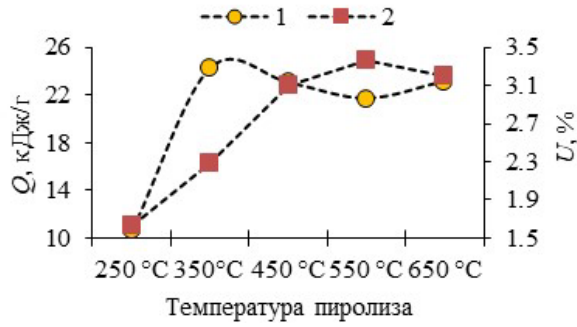


Рис. 4. Зависимость интегрального экзотермического эффекта окисления (сгорания) торрефикатов и биоугля (1) и водосодержания от температуры пиролиза (2).

Примечание. Погрешность определения тепловых эффектов методом ДСК не превышает 5%

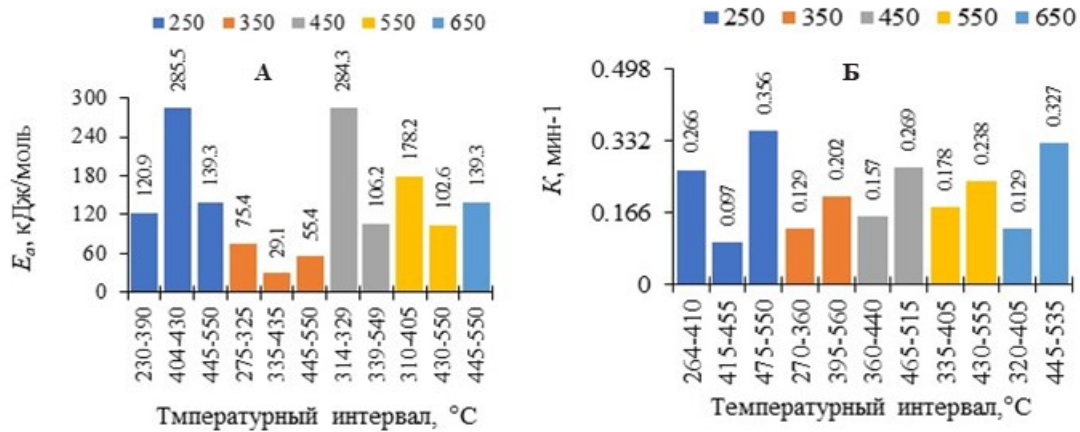


Рис. 5. Основные кинетические параметры термоокислительной деструкции торрефикатов и биоугля, полученных при пиролизе ПЭОХ – кажущаяся энергия активации (А) и кажущаяся константа скорости реакций термического разложения (Б)

Из рисунка 5 следует, что число «стадий» термодеструкции торрефикатов и биоугля, определяемое по графикам Бройдо, не совпадает со «стадийностью», выявляемой по константам скорости реакций в этом процессе. Отметим, что термин «стадийность» в данном изложении – это условное определение. Он употребляется в тексте статьи для обозначения температурных интервалов, которым отвечают пики деконволюции ДТГ- и ДСК-контуров исследованных образцов и определяемые при расчете E_a и K .

При увеличении температуры пиролиза ПЭОХ установлено уменьшение выхода твердого остатка (торрефикатов и биоугля) и увеличение его термостабильности, определяемой температурой 50%-ной потерей массы (без учета влаги) при окислительной термодеструкции (рис. 6).

Следует отметить, что изменение температуры максимальной скорости потери массы (пиков ДТГ) при разложении торрефикатов и биоугля симбатно температуре пиролиза ($R^2 = 0.960$). Максимум ДТГ окислительной деструкции остается на уровне $\sim 7.60\%/мин$ для торрефикатов и биоугля, полученных при 250, 350 и 450 °C. Затем для биоугля (550 и 650 °C) резко возрастает до $9.59\%/мин$ (табл. 1)

На всех термограммах окислительной деструкции продуктов пиролиза регистрируется пик ДТГ при температуре ~ 635 °C, являющийся суперпозицией двух пиков скорости потери массы на заключительном этапе термодеструкции торрефикатов и биоугля (рис. 7). В таблице 2 приведены параметры этого процесса по аналогии с рассмотрением термического разложения основной массы торрефикатов и биоугля (см., например, на рис. 5 температурный интервал 300–550 °C).

Из таблицы 2 следует, что потеря массы с ростом температуры пиролиза ПЭОХ монотонно увеличивается (аппроксимирующее уравнение: $y^{0.5} = -4.708 + 0.04x - 9.064x^2 + 6.731x^3$, $R^2 = 0.999$). Вероятно, это связано с образованием доменной структуры биоугля, в которой с повышением температуры пиролиза увеличивается массовая доля доменов с уплотненным графитоподобным строением. Зависимости энергии активации и константы скорости реакций термодеструкции биоугля от температуры пиролиза ПЭОХ, как и следовало ожидать, симбатны. Сочетанием этих факторов, по-видимому, обусловлен рост скорости потери массы в максимуме ДТГ от температуры пиролиза ПЭОХ (аппроксимирующее уравнение: $y = 0.0021x - 0.2155$, $R^2 = 0.894$).

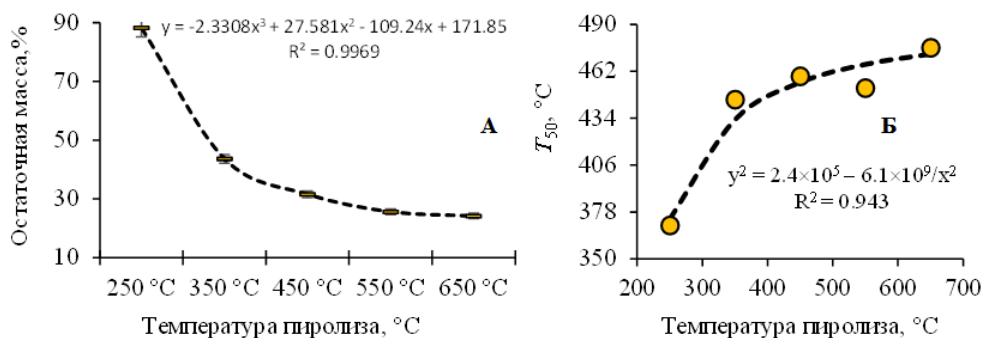


Рис. 6. Изменение выхода торрефиката и биоугля при пиролизе ПЭОХ в динамической атмосфере азота и нагреве со скоростью 10 °С/мин до конечной температуры (А); влияние температуры пиролиза ПЭОХ на термостабильность торрефикатов и биоугля, T_{50} – температура 50% деструкции твердых продуктов пиролиза ПЭОХ при нагревании со скоростью 20 °С/мин до 900 °С в окислительной среде (Б)

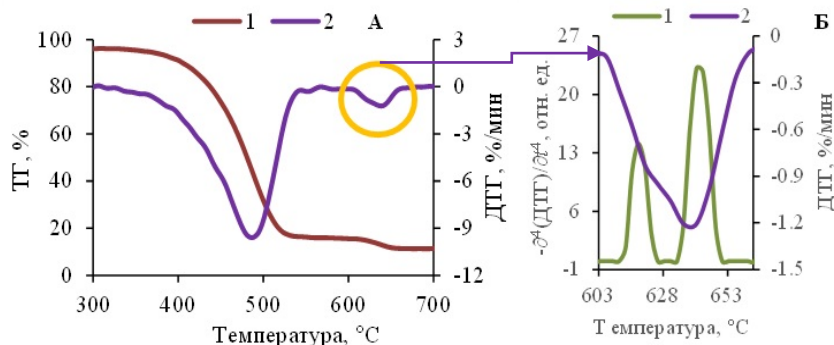


Рис. 7. ТГ(1)/ДТГ(2) термоокислительной деструкции биоугля, полученного при температуре пиролиза ПЭОХ 650 °С (А). Окружностью выделен пик ДТГ, деконволюция которого представлена на рисунке Б, 1

Таблица 2. Показатели высокотемпературной стадии окислительной термодеструкции торрефикатов и биоугля (рис. 7).

Температура пиролиза, °С	Температурный интервал, °С	Убыль массы, %	E_a , кДж/моль	K , мин ⁻¹	Пик ДТГ, °С	ДТГ _{макс.} , %/мин
250	615–655	0.80	924.5	0.888	634.7	0.383
350	605–665	1.90	563.7	0.600	634.7	0.383
450	620–670	2.13	704.5	0.715	634.4	0.882
550	610–655	2.40	698.0	0.995	634.6	0.869
650	620–670	4.18	196.2	0.687	635.9	1.207

При поиске публикаций по пиролизу хвои ели удалось найти только одну статью [1]. В ней рассматривается торрефикация при 250 °С хвои, шишек и коры ели и сосны. Данных по термическому анализу не приводится. Поэтому для предметной дискуссии по теме настоящей статьи имеющейся в литературе информации недостаточно.

Заключение

Древесная зелень ели *Picea obovata* Ledeb. является важным ресурсным компонентом Сибири для экстракционной и пиролитической переработки. В настоящем исследовании впервые получены торрефикаты и биоуголь из твердого остатка после водно-амноспиртовой экстракции хвои ели сибирской (ПЭОХ) при температуре пиролиза 250, 350, 450, 550, и 650 °С.

С помощью сканирующей электронной микроскопии показаны основные структурные особенности биоугля и хаотически распределенные в нем частицы минеральных агрегатов, содержащие в разных комбинациях Al, Si, Cl, K, Ca, Fe, P, Br.

По результатам термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и деконволюции контуров ДТГ и ДСК всех твердых продуктов пиролиза ПЭОХ охарактеризованы их термические свойства; определены кинетические показатели (энергия активации и константы скорости реакций), тепловые эффекты термоокислительной деструкции. Эти данные, а также ряд выявленных зависимостей параметров ТГ и ДСК от температуры пиролиза могут быть использованы при создании эффективных технологий термической переработки древесной зелени ели.

Торрефикаты и биоуголь могут найти применение как топливные компоненты в производстве пеллет, получаемых из отходов деревообработки, так как они (твердые продукты пиролиза) имеют более высокую теплотворную способность, чем древесина. Биоуголь может быть использован как улучшитель почвенных субстратов в растениеводстве и/или в производстве сорбента.

Описанная количественная характеристика термодеструкции ПЭОХ в неизотермических условиях может быть востребована при создании технологий термической конверсии природных и синтетических полимеров, либо в исследовательских целях.

Приоритетными задачами дальнейшего исследования хвои ели являются исследования компонентного состава водно-аминоспиртового экстракта хвои *P. obovata*, пиролизной жидкости и сорбционных свойств биоугля.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института леса имени В.Н. Сукачева. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

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. Butnaru E., Brebu M. Torrefaction Process of Needles, Cones and Bark of Spruce (*Picea Abies* (L.) Karst) and Pine (*Pinus Sylvestris* L.) // Rev. Chim. 2022. Vol. 73, no. 3. Pp. 28–37. <https://doi.org/10.37358/rc.22.3.8532>.
2. Соколов В.А., Фарбер С.К., Щепашенко Д.Г. и др. Оценка лесов Сибири в условиях глобальных изменений. СПб, 2023. 326 с.
3. Медников Ф.А. Комплексное использование древесной зелени для получения лечебных препаратов и кормовых продуктов // Известия вузов. Лесной журнал. 1976. №3. С. 116–118.
4. Гвоздев В.К., Волкович А.П. Лесоводственное обоснование оптимальной густоты посадки лесных культур ели европейской // Труды БГТУ. Серия 1. 2021. №2. С. 66–72.
5. ГОСТ 21769-84. Государственный стандарт. Зелень древесная. Технические условия. М., 1984. 7 с.
6. Ягодин В.И. Основы химии и технологии переработки древесной зелени / под ред. Ю.И. Холькина. Л., 1981. 224 с.
7. Левин Э.Д., Репях С.М. Переработка древесной зелени. М., 1984. 120 с.
8. Singh P., Singh T.P., Sharma R.K., Negi Y.K., Ramesh Pal. Potential of Pine Needle Biomass as an Alternative Fuel to Mitigate Forest Fire in Uttarakhand Himalayas – A Review // Journal of Agricultural Engineering. 2021. Vol. 58, no. 2. Pp. 192–203.
9. 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>.
10. Уэндландт У., Степанов В.А., Бернштейн В.А. Термические методы анализа. М., 1978. 528 с.
11. Broido A. A Simple, Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data // Journal of polymer science. 1969. Vol. 7. Pp. 1761–1773.
12. Ming G., Qiu-ju D. Studies on Thermal Degradation of Cellulosic Fibers Treated with Flame Retardants // The Chinese Journal of Process Engineering. 2006. Vol. 6, no. 2. Pp. 242–246.
13. Baroni É.G., Tannous K., Rueda-Ordóñez Y.J., Tinoco-Navarro L.K. The applicability of isoconversional models in estimating the kinetic parameters of biomass pyrolysis // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. Vol. 123. Pp. 909–917.
14. Лоскутов С.Р., Пермякова Г.В., Анискина А.А., Перишкина Г.И. Влияние добавок моноэтаноламина на экстракцию коры *Larix sibirica* Ledeb. // Растительные ресурсы. 1997. Т. 33, №2. С. 74–78.
15. Loskutov S.R., Shapchenkova O.A., Petrunina E.A., Plyashechnik M.A., Tyut'kova E.A., Pashenova N.V., Grodnitskaya I.D., Aniskina A.A., Senashova V.A. Diagnostics of Early Changes in the Physicochemical Properties of Wood

- under the Influence of Fungal Infections // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2023. Vol. 49, no. 7. Pp. 1614–1623. <https://doi.org/10.1134/s1068162023070762>.
16. Savitzky A., Golay M.J.E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures // Analytical Chemistry. 1964. Vol. 36, no. 8. Pp. 1627–1639.
 17. Luo J., Ying K., He P., Bai J. Properties of Savitzky-Golay digital differentiators // Digital Signal Processing. 2005. Vol. 15. Pp. 22–136.
 18. Казарян Л.К., Лоскутов С.Р., Шапченко О.А., Пляшечник М.А., Шимова Ю.С. Характеристика продуктов пиролиза послеэкстракционного остатка хвой сосны обыкновенной (*Pinus Sylvestris* L.) // Лесной вестник. 2023. Т. 27, №6. С. 84–97. <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2023-6-84-97>.
 19. Guida M.Y., Lanaya S., Rbihi Z., Hannioui A. Thermal degradation behaviors of sawdust wood waste pyrolysis kinetic and mechanism // Environ. Sci. 2019. Vol. 10 (8). Pp. 742–755.
 20. Ярусова С.Б., Макаренко Н.В., Гордиенко П.С., Карпенко М.А., Новикова Е.С. Влияние температуры на кинетику сорбции ионов Co^{2+} и Ni^{2+} сорбентом на основе производного инозитгексафосфорной кислоты // Журнал физической химии. 2018. Т. 92, №3. С. 451–456. <https://doi.org/10.7868/S0044453718030354>.
 21. Водолазов Л.И., Шарапов Б.Н., Шарапова Н.А., Ласкорин Б.Н. Изучение процессов сорбции церия методом математического планирования эксперимента // ДАН СССР. 1989. Т. 307, №1. С. 139–143.

Поступила в редакцию 20 ноября 2024 г.

После переработки 4 декабря 2024 г.

Принята к публикации 18 января 2026 г.

Kazaryan L.K. *, *Loskutov S.R.*, *Plyashechnik M.A.*, *Permyakova G.V.* THERMAL PARAMETERS OF TORREFACTS AND BIOCHAR OBTAINED FROM THE POST-EXTRACTION RESIDUE OF SPRUCE NEEDLES

V.N. Sukachev Institute of Forest SB RAS – a separate division of the Federal Research Center KSC SB RAS, Akademgorodok, 50/28, Krasnoyarsk, 660036, Russia, kazaryan.lk@ksc.krasn.ru

Torrefacts and biochar were first obtained as a result of pyrolysis at 250, 350, 450, 550, 650 °C of the natural spruce needles (*Picea obovata* Ledeb.) post-extraction by water-amino alcohol solid residue. They were studied using scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TG/DTG) and differential scanning calorimetry (DSC). The change of the needles natural tissues during the biochar formation was established by SEM. According to the energy-dispersive X-ray spectra of the elemental composition of mineral inclusions randomly distributed on the surface and internal structures of biochar 8 elements were found – Al, Si, Cl, K, Ca, Fe, P, Br. By deconvolution of the DTG and DSC contours, the process of oxidative thermal degradation of torrefacts and biochar is visualized in detail. For each pyrolysis product, the main kinetic parameters of thermal decomposition in an oxidizing medium are calculated: the activation energy (varies between 53.3–195.3 kJ/mol) and the rate constant of thermal degradation reactions (varies from 0.17 to 0.24 min⁻¹). The dependence of the yield of torrefacts and biochar on the pyrolysis temperature of PERN is approximated by a polynomial of the 3rd degree, R² = 0.999. The calorific value of biochar (according to DSC data) varies from 23.15 to 25.41 MJ/kg. The thermal stability of torrefacts and biochar is symbate with the pyrolysis temperature of PERN and increases from 370 to 476 °C when they are heated at a rate of 20 °C/min to 900 °C. The results of the study can be used to develop optimal compositions {sawdust}-{torreficate (biochar)} in the production of fuel materials with increased calorific value. Biochar will find application as a sorbent and soil substrate improver in greenhouses and horticulture.

Keywords: spruce needles, post-extraction residue, torrefacts, biochar, thermal analysis.

For citing: Kazaryan L.K., Loskutov S.R., Plyashechnik M.A., Permyakova G.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2026, no. 1, pp. 361–370. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260116343>.

References

1. Butnaru E., Brebu M. *Rev. Chim.*, 2022, vol. 73, no. 3, pp. 28–37. <https://doi.org/10.37358/rc.22.3.8532>.
2. Sokolov V.A., Farber S.K., Shchepashchenko D.G. i dr. *Otsenka lesov Sibiri v usloviyakh global'nykh izmeneniy*. [Assessment of Siberian forests in the context of global changes]. St. Petersburg, 2023, 326 p. (in Russ.).
3. Mednikov F.A. *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal*, 1976, no. 3, pp. 116–118. (in Russ.).
4. Gvozdev V.K., Volkovich A.P. *Trudy BGTU. Seriya 1*, 2021, no. 2, pp. 66–72. (in Russ.).
5. *GOST 21769-84. Gosudarstvennyy standart. Zelen' drevesnaya. Tekhnicheskiye usloviya*. [GOST 21769-84. State standard. Wood greenery. Specifications]. Moscow, 1984, 7 p. (in Russ.).

* Corresponding author.

6. Yagodin V.I. *Osnovy khimii i tekhnologii pererabotki drevesnoy zeleni* [Fundamentals of chemistry and technology of processing wood greenery], ed. Yu.I. Khol'kin. Leningrad, 1981, 224 p. (in Russ.).
7. Levin E.D., Repyakh S.M. *Pererabotka drevesnoy zeleni*. [Processing of wood greenery]. Moscow, 1984, 120 p. (in Russ.).
8. Singh P., Singh T.P., Sharma R.K., Negi Y.K., Ramesh Pal. *Journal of Agricultural Engineering*, 2021, vol. 58, no. 2, pp. 192–203.
9. 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.).
10. Uendlandt U., Stepanov V.A., Bernshteyn V.A. *Termicheskiye metody analiza*. [Thermal methods of analysis]. Moscow, 1978, 528 p. (in Russ.).
11. Broido A. *Journal of polymer science*, 1969, vol. 7, pp. 1761–1773.
12. Ming G., Qiu-ju D. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2006, vol. 6, no. 2, pp. 242–246.
13. Baroni É.G., Tannous K., Rueda-Ordóñez Y.J., Tinoco-Navarro L.K. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, vol. 123, pp. 909–917.
14. 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.).
15. Loskutov S.R., Shapchenkova O.A., Petrunina E.A., Plyashechnik M.A., Tyut'kova E.A., Pashenova N.V., Grodnitskaya I.D., Aniskina A.A., Senashova V.A. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2023, vol. 49, no. 7, pp. 1614–1623. <https://doi.org/10.1134/s1068162023070762>.
16. Savitzky A., Golay M.J.E. *Analytical Chemistry*, 1964, vol. 36, no. 8, pp. 1627–1639.
17. Luo J., Ying K., He P., Bai J. *Digital Signal Processing*, 2005, vol. 15, pp. 22–136.
18. Kazaryan L.K., Loskutov S.R., Shapchenkova O.A., Plyashechnik M.A., Shimova Yu.S. *Lesnoy vestnik*, 2023, vol. 27, no. 6, pp. 84–97. <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2023-6-84-97>. (in Russ.).
19. Guida M.Y., Lanaya S., Rbihi Z., Hannioui A. *Environ. Sci.*, 2019, vol. 10 (8), pp. 742–755.
20. Yarusova S.B., Makarenko N.V., Gordiyenko P.S., Karpenko M.A., Novikova Ye.S. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2018, vol. 92, no. 3, pp. 451–456. <https://doi.org/10.7868/S0044453718030354>. (in Russ.).
21. Vodolazov L.I., Sharapov B.N., Sharapova N.A., Laskorin B.N. *DAN SSSR*, 1989, vol. 307, no. 1, pp. 139–143. (in Russ.).

Received November 20, 2024

Revised December 4, 2024

Accepted January 18, 2026

Сведения об авторах

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

Лоскутов Сергей Реджинальдович – доктор химических наук, академик IAWS, главный научный сотрудник лаборатории физико-химической биологии древесных растений, lsr@ksc.krasn.ru

Пляшечник Мария Анатольевна – научный сотрудник,
lilwood@ksc.krasn.ru

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

Information about authors

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

Loskutov Sergey Reginaldovich – Doctor of Chemical Sciences, IAWS Academician, Chief Researcher, Laboratory of Physicochemical Biology of Woody Plants, lsr@ksc.krasn.ru

Plyashechnik Maria Anatolyevna – Researcher,
lilwood@ksc.krasn.ru

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