



Научная статья

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)
УДК 674.87/66.092–997

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.04.027



ТОРРЕФИКАЦИЯ И ПИРОЛИЗ ХВОИ *PINUS SYLVESTRIS* L.: СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ

Лилит Кареновна Казарян ¹, Сергей Реджинальдович Лоскутов ²,
Мария Анатольевна Пляшечник ³, Юрий Яковлевич Симкин ⁴

^{1, 2, 3} Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

¹ kazaryan.lk@ksc.krasn.ru, <https://orcid.org/0009-0003-3469-9200>

² lsr@ksc.krasn.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3779-8752>

³ lilwood@ksc.krasn.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6879-0710>

⁴ simkinyurii51@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4628-0178>

^{1, 4} Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

Аннотация. Важной задачей эффективной переработки древесного сырья является поиск новых способов (технологий) получения инновационных продуктов широкого спектра использования. В нашей работе рассматривается один из перспективных вариантов – пиролиз хвои. Это новое для России направление. С помощью методов термического анализа (термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии – ТГ/ДТГ и ДСК), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) впервые получены данные об изменении строения хвои и параметров термической конверсии в неизотермических условиях: анатомо-морфологических показателей, параметров убыли и скорости потери массы, кинетики окислительной термодеструкции торрефикатов и биоугля, их удельной теплоты сгорания продуктов (от 15,2 до 26,64 МДж/кг). С помощью аналитического пиролиза (ПИ-ГХ/МС) установлен состав пиролизной жидкости исходного материала и его изменение при повторном пиролизе торрефикатов и биоугля. Обсуждается целесообразность и перспективность пиролитической переработки хвои.

Ключевые слова: хвоя сосны, торрефикация, пиролиз, свойства продуктов, пиролитическая переработка хвои.

Для цитирования: Торрефикация и пиролиз хвои *Pinus sylvestris* L.: сравнительная характеристика продуктов / Л. К. Казарян [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 4, С. 214–222. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.04.027. EDN: <https://elibrary.ru/XFYXPS>.

Original article

TORREFICATION AND PYROLYSIS OF *PINUS SYLVESTRIS* L. NEEDLES: COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF PRODUCTS

Lilit K. Kazaryan ¹, Sergey R. Loskutov ², Maria A. Plyashechnik ³,
Yuri Ya. Simkin ⁴

^{1, 2, 3} V.N. Sukachev Institute of Forest SB RAS - separate subdivision of FRC KSC SB RAS, 660036, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50/28

¹ kazaryan.lk@ksc.krasn.ru, <https://orcid.org/0009-0003-3469-9200>

² lsr@ksc.krasn.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3779-8752>

³ lilwood@ksc.krasn.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6879-0710>

⁴ simkinyurii51@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4628-0178>

^{1, 4} Siberian State University of Science and Technology named after Academician M.F. Reshetnev, Krasnoyarsk, Russia

© Казарян Л. К., Лоскутов С. Р., Пляшечник М. А., Симкин Ю. Я., 2023

Abstract. An important task of efficient processing of wood raw materials is the search for new ways (technologies) to obtain innovative products of a wide range of uses. In our work, one of the promising options is considered - pyrolysis of needles. This is a new direction for Russia. With the help of thermal analysis methods (thermogravimetry and differential scanning calorimetry - TG/DTG and DSC), scanning electron microscopy (SEM), data on changes in the structure of needles and parameters of thermal conversion under non-isothermal conditions were obtained for the first time: anatomical and morphological indicators, parameters of loss and rate of mass loss, kinetics of oxidative thermal degradation of torrefacants and biochar, their specific heat of combustion of products (from 15.2 to 26.64 MJ/kg). With the help of analytical pyrolysis (Py-GC/MS), the composition of the pyrolysis liquid of the starting material and its change during repeated pyrolysis of torrefacts and biochar. The expediency and prospects of pyrolytic processing of needles are discussed.

Keywords: pine needles, torrefaction, pyrolysis, properties of products.

For citation: Kazaryan, L. K., Loskutov, S. R., Plyashechnik, M. A. & Simkin, Yu.Ya. (2023). Torrefaction and pyrolysis of *Pinus sylvestris* L. needles: comparative characteristics of products. *Polzunovskiy vestnik*, (4), 214-222. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.04.027. EDN: <https://elibrary.ru/XFYXPS>.

ВВЕДЕНИЕ

Биомасса древесных растений является важнейшим источником возобновляемого сырья для различных промышленных отраслей, включая энергетическую. Около 10 % от годового потребления энергии во всем мире связано с переработкой отходов промышленного использования растительной биомассы (лесной комплекс, сельское хозяйство), что быстро приближается к потреблению природного газа, угля и нефти как энергетического ресурса – 21, 27 и 33 % соответственно [1]. Для более экономически эффективного использования биомассы в качестве источника энергии необходимо повышать ее топливные свойства.

Одним из технологических направлений решения этой задачи, получивших за последние 1–1,5 десятилетия интенсивное развитие, является торрефикация и пиролиз различного вида биомассы [2].

Производство биоугля (biochar), углеродистого продукта пиролиза биомассы в последнее время привлекает большое внимание исследователей из-за его потенциально широкого применения в качестве биотоплива и биосорбента [3]. Ряд индивидуальных компонентов пиролизной жидкости являются продуктами с высокой добавленной стоимостью, применяемые в органическом синтезе, медицинской, сельскохозяйственной, парфюмерно-косметической, пищевой и биотехнологической отраслях. В публикациях [4–7] отмечается, что хвоя (в частности, виды сосны) является перспективным сырьем для получения твердого и жидкого («биодизель») топлива, а также востребованных продуктов, выделяемых из пиролизной жидкости [8].

Цель нашего исследования – определение с помощью современных методов сканирующей электронной микроскопии, термогра-

виметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и аналитического пиролиза физико-химических показателей (структурных, термических) торрефикатов и биоуглей, полученных из хвои сосны.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы хвои заготавливали в насаждении сосны (*Pinus sylvestris* L.) на северо-западе зеленой зоны г. Красноярска. Подготовка образцов для проведения термического анализа и СЭМ осуществлялись по методикам, изложенным в работах Ягодина В.И. [9] и Оболенской А.В. с соавторами [10].

Заготовленные образцы массой 177, 241, 339 г и влажностью ~7.4 % загружали в целевую реторту, с начальной температурой 20 °С. Нагревание опытных образцов до конечной температуры 300, 450, 550 °С соответственно осуществляли со средней скоростью 5.6 °С/мин; продолжительность выдержки при конечной температуре – 90 мин. Выход твердых продуктов торрефикации и пиролиза составил 68.3 (300 °С), 33.2 (450 °С), и 23.5 (550 °С) % ($\pm(4-5)$ % выхода твердых продуктов пиролиза).

Торрефикацию при 250 °С и пиролиз при 700 °С осуществляли с помощью термогравиметрического оборудования TG 209 F. Скорость нагрева 10 °С/мин; масса образца около 2.37 и 2.52 мг. Выход торрефиката и биоугля составил 73.8 и 22.4 % ($\pm(1,8-2)$ % выхода указанных продуктов) соответственно. Во всех случаях торрефикация и пиролиз проводились в атмосфере азота.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) полученных торрефикатов и биоуглей осуществляли с помощью микроскопа TM-1000 («HITACHI», Япония) с рентгеноспектральным анализатором Swift ED-TMEDX («Oxford Instruments Analytical Ltd.», Великобритания).

Термические характеристики биоугля определяли с помощью методов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии на соответствующем оборудовании фирмы «NETZSCH», (ТГ ТГ/ДТГ – TG 209 F1, ДСК – DSC 204 F1, ФРГ) в окислительной среде (воздух); компонентный состав продуктов «вторичного» анализировали на аналитической системе Пи-ГХ/МС EGA/PY-3030D/GCMS-QP2020 («Shimadzu», Япония) по методике [8].

Кинетические параметры термоокислительной деструкции биоугля рассчитывали по методу Бройдо [11], и Колмогорова–Ерофеева–Авраами [8].

Для обнаружения остатков непиролизованного материала хвои и определения компонентного состава жидких продуктов «повторного» пиролиза использовали метод, описанный авторами Лоскутовым и др. в статье – «Диагностика ранних изменений физико-химических свойств древесины под действием грибных инфекций» [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние пиролиза на строение хвои демонстрирует рисунок 1. На этом рисунке видны характерные изменения, обусловленные нагревом хвои в инертной атмосфере при термогравиметрии: покровной ткани (образование разрывов, трещин, отверстий и т.п.) деформация формы устьиц, трансформация складчатой паренхимы и др. С помощью приставки энерго-дисперсионной рентгеновской

спектроскопией к СЭМ обнаружены минеральные агрегаты, содержащие Fe, K, Ca, Si, Mg и другие элементы, характерные для хвои сосны [14].

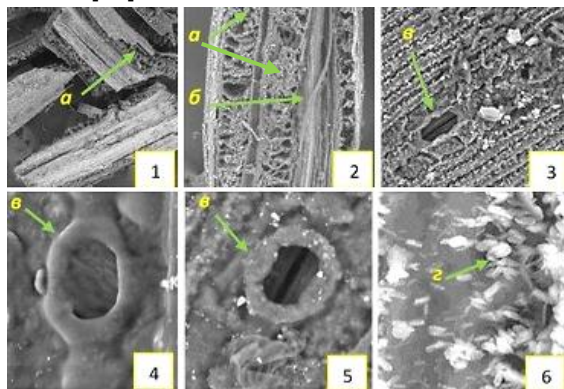


Рисунок 1 – Сканирующая электронная микроскопия торрефикатов и биоугля, полученных в результате пиролиза хвои сосны: 1–3 – частицы биоугля; 4–5 – изображение устьиц на частице торрефиката и биоугля соответственно; 6 – минеральные частицы биоугля

(а) – складчатая паренхима; (б) – проводящий пучок; (в) – устьице; (г) – минеральные частицы

Figure 1 – Scanning electron microscopy of torrefaction products and biochar obtained as a result of pyrolysis of pine needles: 1-3 – particles of biochar; 4-5 – image of stomata on a particle of torrefaction and biochar, respectively; 6 – mineral particles of biochar

(а) – folded parenchyma; (б) – conducting beam; (в) (с) – stomata; (г) – mineral particles

Примечание. Увеличение – $\times 100$ (1), $\times 300$ (2), $\times 1,0k$ (3), $\times 2,0k$ (4,5) и $\times 10k$ (6).

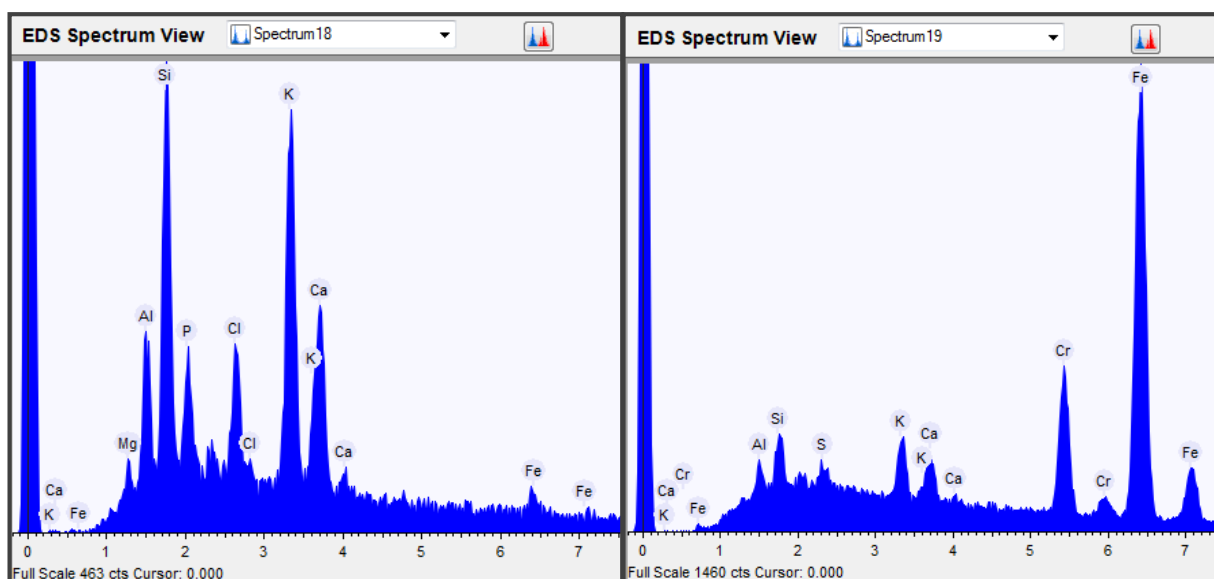


Рисунок 2 – Примеры рентгенофлуоресцентных спектров минеральных включений в частицах биоугля

Figure 2 – Examples of X-ray fluorescence spectra of mineral inclusions in biochar particles

ТОРРЕФИКАЦИЯ И ПИРОЛИЗ ХВОИ *PINUS SYLVESTRIS* L.: СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ

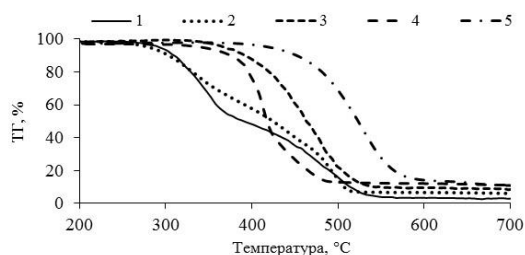


Рисунок 3 – Результаты термогравиметрии натуральной хвои, её торрефикатов и биоуглей: 1 – хвоя, 2 и 3 – торрефикаты, полученные при температуре 250 и 300 °С соответственно, 4 и 5 – биоугли (пиролиз при 450–550 °С соответственно)

Figure 3 – Results of thermogravimetry of natural needles, its torrefacats and biochar: 1 – needles, 2 and 3 – torrefacats obtained at a temperature of 250 and 300 °C, respectively, 4 and 5 – biochar (pyrolysis at 450 and 550 °C, respectively)

Примечание. Стандартное отклонение ТГ в ходе термодеструкции изменялось от 0.21 до 1.07 %, пиков ДТГ – от 0.36 до 0.84 °С; DTG_{max} – от 0.08 до 0.68 °С·мин⁻¹ ($P = 0.05$).

На рисунке 3 показаны зависимости потери массы экспериментальными образцами в опытах по термогравиметрии в окислительной среде (воздух) от температуры.

С ростом температуры в процессе пиролиза хвои наблюдается смещение ТГ-кривых в область повышенных температур, что приводит к увеличению температуры половинной

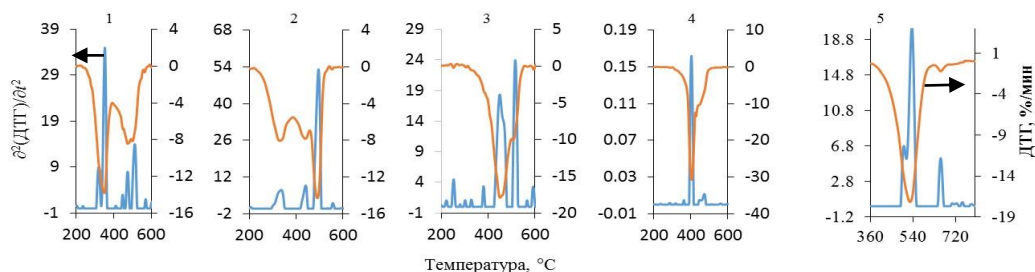


Рисунок 4 – Деконволюция ДТГ-кривых термической конверсии торрефикатов и биоугля хвои в зависимости от температуры: 1 – хвоя, 2 и 3 – торрефикаты, полученные при температуре 250 и 300 °С соответственно, 4 и 5 – биоугли (пиролиз при 450–550 °С соответственно)

Figure 4 – Deconvolution of DTG curves of thermal conversion of torrefacats and biochar needles depending on temperature: 1 – needles, 2 and 3 – torrefacats, obtained at a temperature of 250 and 300 °C, respectively, 4 and 5 – biochar (pyrolysis at 450 and 550 °C, respectively)

Установленная связь между начальной температурой деструкции твердых продуктов пиролиза хвои и остаточной массой в термогравиметрическом тесте (рис. 6) однозначного объяснения пока не имеет. В ряде исследований показано, что для анализа кинетики термодеструкции различных материалов в неизотермических условиях широко используется метод Бройдо [16–18]:

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

где y – массовая доля неразложившегося

вещества образца; E_a – энергия активации; T – температура; 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 определяется по углу наклона прямой, построенной в координатах $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{y} \right) \right]$ versus $\frac{1}{T}$.

убыли массы (рис. 3) по параболическому закону ($R^2 = 0.967$). Это свидетельствует о сходном течении карбонизации исследуемых образцов, что согласуется с изменением остаточной массы при конечной температуре образцов 1–5 (рис. 2, 5). ДТГ-контуры термоокислительной деструкции образцов 1–5 являются результатом частичного перекрытия процессов потери массы основными компонентами вещества хвои при разных температурах. Детальная картина «стадийности» потери массы может быть установлена в результате анализа деконволюции ДТГ-контуров (рис. 4) [8, 12, 15].

Основания пиков вторых производных ДТГ (рис. 4) указывают на температурные интервалы потери масс, по которым (с использованием ТГ-кривых) могут быть построены детальные количественные профили термодеструкции исследованных образцов [Лоскутов и др. Ранняя диагностика]. Отмечается также значительное «упрощение» деконволюционной картины в ряду 1 ... 5 на рисунке 4.

Отмечается наличие связи температуры торрефикации (пиролиза) хвои сосны с суммарной потерей массы (без учета влаги) и остаточной массой (ОМ) (рис. 5), что свидетельствует о согласованности результатов термогравиметрии экспериментальных образцов.

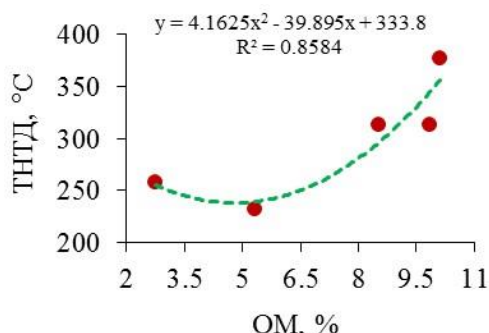


Рисунок 5 – Зависимость интегральной потери массы ($\Delta(TГ)$) и остаточной массы (ОМ) образцами торрефикатов и биоугля при окислительной термодеструкции в термогравиметрическом опыте

Figure 5 – The dependence of the integral mass ($\Delta(TГ)$) and the remaining mass (RM) by samples of torrefacts and biochar during oxidative thermal degradation in the thermogravimetric experiment

Общеизвестно, что уравнение Колмогорова–Ерофеева–Авраами (КЕА):

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n), \quad (2)$$

где k и n параметры, хорошо описывает протекание во времени различных гетерогенных процессов [17, 18, 19]. Параметры этого уравнения используются для расчета кажущейся константы скорости химической конверсии по формуле Саковича: $K = n \cdot k^{1/n}$.

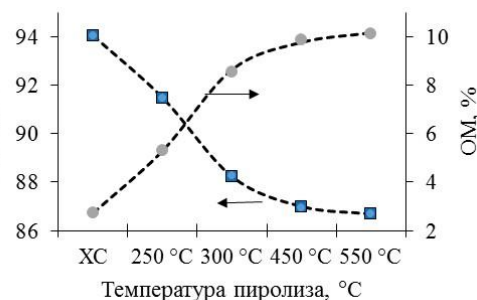


Рисунок 6 – Влияние температуры начала термодеструкции твердых продуктов пиролиза хвой на остаточную массу при нагреве до 900 °C со скоростью 20 C/мин

Figure 6 – Effect of the thermal degradation beginning temperature of needles pyrolysis solid products on the residual mass when heated to 900 °C at the rate of 20 °C/min

Применением уравнений (1) и (2) к термогравиметрическим данным (ТГ-кривым) анализа торрефикатов и биоугля хвой сосны были рассчитаны основные кинетические параметры E_a и K исследованных образцов пиролиза хвой (рис. 7).

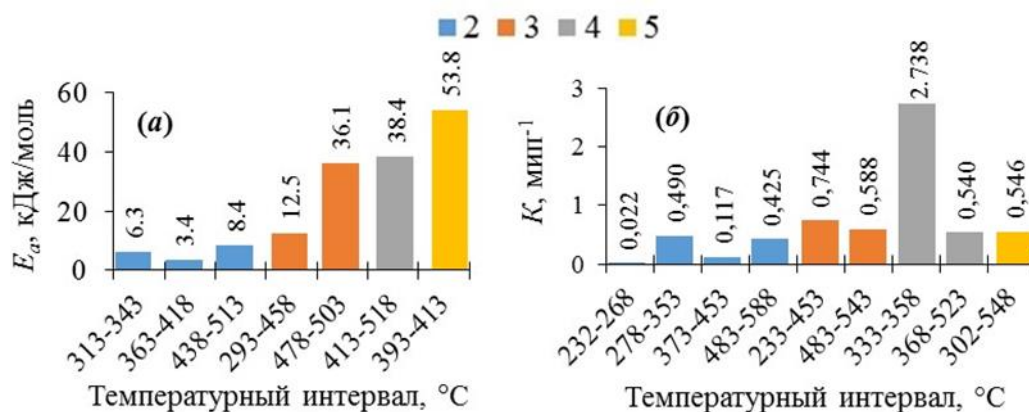


Рисунок 7 – Термокинетические показатели окислительной деструкции торрефикатов биоугля, получаемых из хвой сосны: (а) – энергия активации, (б) – константа скорости реакций термического разложения (нагрев до 900 °C со скоростью 20 °C/мин; 1 – хвоя, 2 и 3 – торрефикаты, полученные при температуре 250 и 300 °C соответственно, 4 и 5 – биоугли (пиролиз при 450–550 °C соответственно))

Figure 7 – Thermokinetic indicators of oxidative degradation of biochar/torrefacts obtained from pine needles: (a – activation energy, (b) – rate constant of thermal decomposition reactions (heating up to 900 °C at a speed of 20 °C/min; 1 – needles, 2 and 3 – torrefacts obtained at a temperature of 250 and 300 °C, respectively, 4 and 5 – biochar (pyrolysis at 450 and 550 °C, respectively))

Примечание. Стандартная погрешность расчета E_a составляла 3,5 кДж/моль, константы скорости реакции составляли 0,04 мин⁻¹.

ТОРРЕФИКАЦИЯ И ПИРОЛИЗ ХВОИ *PINUS SYLVESTRIS* L.: СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ

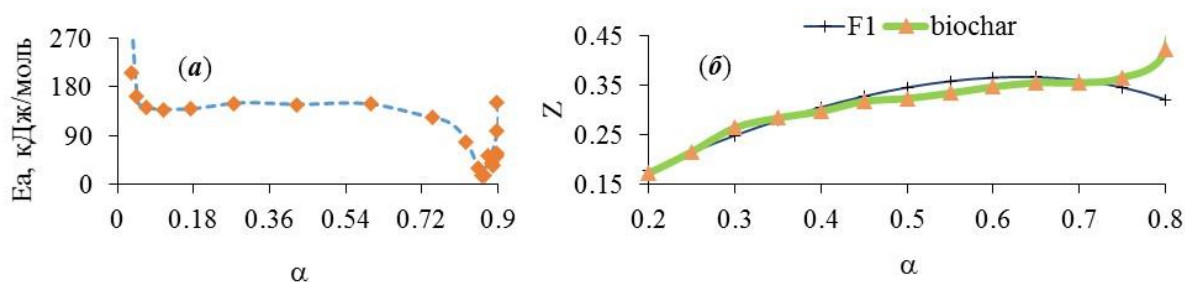


Рисунок 8 – (а) – зависимость энергии активации (E_a) от степени конверсии (α) при термодеструкции биоугля; (б) – сравнение экспериментальной кривой $Z_{biochar}(\alpha)$ (уравнение (3)) с наиболее близкой к эталонной кривой (F1) по методу Криадо

Figure 8 – (a) – dependence of the activation energy (E_a) on the degree of conversion (α) during thermal degradation of biochar; (b) – comparison of the experimental curve $Z_{biochar}(\alpha)$ (equation (3)) with the closest to the reference curve (F1) using the Criado method

Примечание. Протестированы следующие механизмы реакции: A2, A3, A4 – нуклеация и рост по Колмогорову–Ерофееву–Авраами; R1 – реакция, контролируемая границей раздела фаз, одномерное движение; R2 – реакция, контролируемая границей раздела фаз, сжимающаяся (стягивающаяся) поверхность; R3 – реакция, контролируемая границей раздела фаз, сжимающийся (стягивающийся) объем; D1 – одномерная диффузия; D2 – двумерная диффузия (уравнение Валенси); 3 – трехмерная диффузия (уравнение Джандера); D4 – трехмерная диффузия (уравнение Гинстлинга–Брунштейна); F1 – первый порядок, случайное зарождение одного ядра на отдельной частице; F2 – второй порядок, случайное зарождение двух ядер на отдельной частице; F3 – третий порядок, случайное зарождение с тремя ядрами на отдельной частице [22].

Рисунок 7, (а) и (б) отражает многостадийность процесса окислительной термодеструкции торрефикатов и биоугля по величине энергии активации и константе скорости реакции термического разложения. Отмечается закономерное уменьшение числа стадий по мере повышения химической однородности образцов. В целом тенденция изменения E_a и K (рис. 7) и «динамика» деконволюции ДТГ-контуров (рис. 4) согласуются друг с другом.

Зависимости E_a от степени конверсии при термодеструкции (рис. 8, (а)) сравнивается с эталонными зависимостями $Z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha)$ для различных механизмов реакции: $f(\alpha)$ – математическая модель реакции, которая описывает зависимость скорости реакции от степени конверсии. Для полного понимания процесса термоокислительной деструкции биоугля очень важно знание механизма реакции. Механизм реакции определен по методу Криадо и др. [22], согласно которому функция (3), построенная для исследуемого биоугля (biochar) на основе экспериментальной зависимости конверсии.

$g(\alpha)$ – интегральная кинетическая функция или интегральная модель реакции (4) [23]:

$$Z_{biochar}(\alpha) = \left[\frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{E_a}{R} \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \cdot P(x) \right], \quad (3)$$

где $x = E_a/RT$, а $P(x)$ – четвертое рациональное выражение, предложенное в работе Перес–Македа и др. [24].

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}. \quad (4)$$

Дифференциальная сканирующая калориметрия всех твердых продуктов пиролиза хвои сосны выявила существенное увеличение теплового эффекта сгорания образцов в ряду хвоя...торрефикаты... биоуголь от 8.2 до 26.4 МДж/кг. Наибольшая величина указывает на возможность использования биоугля из хвои в качестве компонента для получения топливных композиций: пеллетов, брикетов и т.п.

В работе [8] представлены продукты, характерные для хвои сосны, а также известная на сегодняшний день стоимость этих продуктов, свидетельствующая об экономической целесообразности их получения. На рис. 9 представлены пирограммы хвои (после удаления водорастворимых веществ) и «вторичного» пиролиза торрефиката и биоуглей.

Полученные данные указывают на степень термодеструкции вещества хвои в зависимости от конечной температуры пиролиза (торрефикации) и согласуются с результатами деконволюции ДТГ-контуров (рис. 4).

Получаемые продукты пиролизной жидкости востребованы в органическом синтезе, в производстве технических и пищевых продуктов, парфюмерии, медицинских товаров и т.п.

Так, например, 2-бутен-1,4-диол, (Z)- находится применение для получения некоторых важных средств защиты растений, фармацевтических средств и промежуточных продуктов [25].

Октаналь применяется для синтеза альфа-гексилкоричного альдегида, является

компонентом пищевых эссенций; используется, как и гептаналь, в производстве парфюмерных композиций [26]. Стоимость 5 мл октанала составит 130 рублей, 100 мл гептанала – 344 рублей [27].

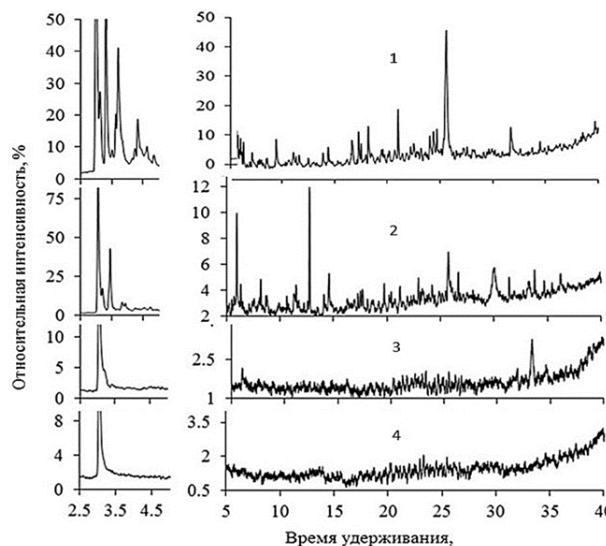


Рисунок 9 – Пирограммы пиролизатов флэш пиролиза хвои после экстракции горячей водой (1) [8], торрефиката хвои, полученного при температуре 300 °С (2), и биоуглей, полученных при 450 (3), и 550 (4) °С соответственно. При температуре термической обработки хвои выше 300 °С в ней практически не остается органического материала, пиролизующегося при 600 °С. Об этом наглядно свидетельствуют пирограммы рис. 8 и данные таблицы

Figure 9 – Pyrograms of pyrolyzates from the pyrolysis of needles after extraction with hot water (1) [8], pine needles torreficats obtained at the temperature of 300 °С (2), and biochar obtained at 450 (3) and 550 (4) °С, respectively. At the temperature of heat treatment of needles above 300 °С, there is practically no organic material pyrolyzing at 600 °С. This is clearly evidenced by the pyrograms of Fig. 8 and the data in the table

2-Метокси-4-винилфенол находит свое применение в качестве ароматизатора. Это один из компонентов, отвечающих за естественный аромат гречки [28]. Стоимость 5 граммов 2-метокси-4-винилфенола составляет 5824 рублей [27].

Бензофуран, 2,3-дигидро- и другие производные бензофурана используют как отбеливатели в бумажной промышленности, так и сцинтилляционные материалы, антиоксиданты в получении каучуков, в качестве лекарственных препаратов [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя полученные результаты исследования хвойных торрефикатов и биоугля,

следует отметить, что хвоя (древесная зелень) сосны обыкновенной является важным ресурсным компонентом лесов Сибири для пиролитической переработки с получением продуктов высокой добавленной стоимости, с одной стороны, и повышения эффективности промышленного использования биомассы дерева – с другой.

Результаты анализа данных СЭМ, ТГ/ДТГ, ДСК свидетельствуют о потенциально высокой востребованности продуктов пиролитической переработки хвои (древесной зелени) сосны: как биотоплива с высокой теплотворной способностью (около 27 МДж/кг), прекурсоров для получения сорбентов различного назначения (биоуголь) и различных продуктов для органического синтеза в химической, пищевой, медицинской и парфюмерно-косметической отраслях производства товаров (пиролизаты).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen W.H., Lu K.M., Tsai C.M. An experimental analysis on property and structure variations of agricultural wastes undergoing torrefaction // *Applied Energy*. 2012. № 100. P. 318–325.
2. Исследование технологических параметров торрефикации древесины в горизонтальном шнековом реакторе в интенсивных режимах / А.А. Макаров [и др.] // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. № 13. С. 177–179.
3. А.Ю. Крылова, Е.Г. Горлов, А.В. Шумовский. Получение биоугля пиролизом биомассы // *Химия твердого топлива*. 2019. № 6. С. 55–64.
4. A. Kumain, T.K. Bhattacharya, H.K. Sharma. 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. № 9(10). P. 3675–3690.
5. Valorization of waste pine needle biomass into biosorbents for the removal of methylene blue dye from water: Kinetics, equilibrium and thermo-dynamics study / D. Pandey [et al.] // *Environmental Technology & Innovation*. 2022. № 25. P. 8–12.
6. Havilah P.R., Sharma P.K., Sharma A.K. Characterization, thermal and kinetic analysis of *Pinus roxburghii* // *Environment, Development and Sustainability: A Multidisciplinary Approach to the Theory and Practice of Sustainable Development*. 2021. № 23. P. 8872–8894.
7. Varma A.K., P. Mondal. Pyrolysis of pine needles: effects of process parameters on products yield and analysis of products // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. № 13. P. 1057–2072.
8. Термический анализ и пиролиз хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* Ledeb.) / С.Р. Лоскутов [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2023. № 1. С. 49–59.
9. Ягодин В.И. Основы химии и технологии переработки древесной зелени : учебник / под ред. Ю.И. Холькина. Л. : Изд-во ЛГУ, 1981. 224 с.
10. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леоно-

ТОРРЕФИКАЦИЯ И ПИРОЛИЗ ХВОИ *PINUS SYLVESTRIS* L.: СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ

вич А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы : учеб. пособие для вузов / М. : Экология, 1991. 320 с.

11. Broido A.A. simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data // *J. Polym. Sci.* 1969. № 7. P. 1761–1773.

12. Диагностика ранних изменений физико-химических свойств древесины под действием грибных инфекций / С.Р. Лоскутов [и др.] // *Химия растительного сырья*. 2022. № 2. С. 61–72.

13. Characterization of Biochars from Various Agricultural By Products Using FTIR Spectroscopy, SEM focused with image Processing / A. Ray [et al.] // *International Journal of Agriculture, Environment and Biotechnology*. 2020. № 13(4). P. 423–430.

14. Элементный состав хвои в разных клонах сосны обыкновенной / В.В. Тараканов [и др.] // *Лесоведение*. 2007. № 1. С. 28–35.

15. Гигроскопические свойства древесины лиственных пород / Лоскутов С.Р. [и др.] // *Лесной вестник Forestry Bulletin*. 2022. № 2. С. 92–102.

16. Gao M., Sun C.Y., Wang C.X. Thermal degradation of wood treated with flame retardants // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006. № 3. P. 765–769.

17. Muralidhara K.S., Sreenivasan S. Thermal degradation kinetic data of polyester, cotton and polyester-cotton blended textile material // *World Appl. Sci. J.* 2010. № 2. P. 184–189.

18. Saiyed B.A. The study of thermal stability and decomposition in cadmium oxalate single crystals // *IJERT*. 2012. № 1. P. 1–5.

19. Влияние температуры на кинетику сорбции ионов Co^{2+} и Ni^{2+} сорбентом на основе производного инозитгексафосфорной кислоты / Ярусова С.Б. [и др.] // *Журнал физической химии*. 2018. № 3. С. 451–456.

20. Изучение процессов сорбции церия методом математического планирования эксперимента / Водолазов Л.И. [и др.] // *ДАН СССР*. 1989. № 1. С. 139–143.

21. Лоскутов С.Р. Взаимодействие древесины с физически активными низкомолекулярными веществами. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2004. 171 с.

22. Applicability of the master plots in kinetic analysis of nonisothermal data / J.M. Criado [et al.] // *Thermochem Acta*. 1989. № 147. P. 377–385.

23. Sharma P., Diwan P.K. Study of thermal decomposition process and the reaction mechanism of the eucalyptus wood // *Wood Sci Technol*. 2017. № 51. P. 1081–1094.

24. Perez-Makeda L.A., Criado J.M. Accuracy of Senum and Yang approximations to the Arrhenius integral // *J Thermal Calorim.* 2000. № 60. P. 909–915.

25. Способ получения бутен-2-диола-1,4: Пат. : RU2154527C2 Рос. Федерация № 97101900/04; заявл. 04.07.1995 ; опубл. 20.08.2000.

26. Химический портал: официальный сайт. Москва. URL : <https://chemport.ru/> (дата обращения: 19.01.2023).

27. Реарус Материалы для лаборатории : официальный сайт. Москва. URL : <https://rearus.ru/> (дата обращения: 20.01.2023).

28. La Parfumerie: официальный сайт. URL:<https://www.laparfumerie.org/parfumedia/article/95100-vinylguaiaicol/> (дата обращения: 10.01.2023).

Информация об авторах

Л. К. Казарян – инженер лаб. физ.-хим. биологии древесных растений Института леса им. В.Н. Сукачева СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, магистрант кафедры хим. технологии древесины и биотехнологии Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева.

С. Р. Лоскутов – д-р. хим. н., академик IAWS, зав. лаб. физ.-хим. биологии древесных растений, Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН.

М. А. Пляшечник – науч. сотрудник лаб. физ.-хим. биологии древесных растений Института леса им. В.Н. Сукачева СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН.

Ю. Я. Симкин – к.т.н., доцент кафедры безопасности жизнедеятельности Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева.

REFERENCES

1. Chen, W.H., Lu, K.M., Tsai, C.M. (2012). An experimental analysis on property and structure variations of agricultural wastes undergoes torrefaction. *Applied Energy*. (100) 318-325. doi : 10.1016/j.apenergy.2012.05.056.

2. Makarov, A.A. [et al.]. (2013). Investigation of technological parameters of wood torrefication in a horizontal screw reactor in intensive modes. *Bulletin of Kazan Technological University*. (13) 177-179. (In Russ.).

3. Krylova, A.Y., Gorlov, E.G., Shumovsky, A.V. (2019). Obtaining bio-coal by pyrolysis of biomass. *Chemistry of solid fuel*. (6) 55-64. (In Russ.).

4. Kumain, A., Bhattacharya, T.K., Sharma, H.K. (2020). Physico-chemical and Thermal Characteristics of Pine Needle Biochar Briquetted Fuel using Soil, Lime and Cement as a Binder. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* (10). 3675-3690.

5. Pandey, D. [et al.]. (2022). Valorization of waste pine needle biomass into biosorbents for the removal of methylene blue dye from water: Kinetics, equilibrium and thermodynamic study. *Environmental Technology & Innovation*. (25) 8-12. doi :10.1016/j.eti.2021.102200.

6. Havilah, P.R., Sharma, P.K., Sharma, A.K. (2021). Characterization, thermal and kinetic analysis of Pinus roxburghii. *Environment, Development and Sustainability* (23) 8872-8894. doi : 10.1007/s10668-020-01001-8.

7. Varma, A.K., Mondal, P. (2018). Pyrolysis of pine needles: effects of process parameters on products yield and analysis of products. *J. Therm. Anal. Calorim.* (13). 1057-2072. doi : 10.1007/s10973-017-6727-0.

8. Loskutov, S.R. [et al.]. (2023). Thermal analysis

and pyrolysis of pine needles (*Pinus sylvestris* Ledeb.). *Chemistry in the interests of sustainable development*. (1) 49-59. (In Russ.). doi : 10.15372/KhUR2023438.

9. Yagodin, V.I., Kholkin, Yu.I. (1981). Fundamentals of chemistry and technology of processing wood greens: textbook Publishing House of LSU (In Russ.).

10. Obolenskaya, A.V., Yelnitskaya, Z.P., Leonovich, A.A. (1991). Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose: a textbook for teachers. M. : Ecology. (In Russ.).

11. Broido, A. (1969). A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. *Journal of Polymer Science*. (7) 1761-1773.

12. Loskutov, S.R. [et al.]. (2022). Diagnostics of early changes in the physico-chemical properties of wood under the influence of fungal infections. *Chemistry of plant raw materials*. (2). 61-72. (In Russ.).

13. Ray, A. [et al.]. (2020). Characterization of Biochars from Various Agri-cultural By Products Using FTIR Spectroscopy, SEM focused with image Processing. *International Journal of Agriculture, Environment and Biotechnology*. (4) 423-430.

14. Tarakanov, V.V. [et al.]. (2007). The elemental composition of needles in different clones of scots pine. *Forestry*. (1) 28-35. (In Russ.).

15. Hygroscopic properties of sheet wood / Loskutov S.R [et al.] // Forest Bulletin Forestry Bulletin. 2022. No. 2. 92-102. (In Russ.).

16. Gao, M., Sun, C.Y., Wang, C.X. (2006). Thermal degradation of wood treated with flame retardants. *J. Therm. Anal. Calorim*, (3), 765-769.

17. Muralidhara, K.S., Sreenivasan, S. (2010). Thermal degradation kinetic data of polyester, cotton and polyester-cotton blended textile material. *World Appl. Sci. J.*, (2), 184-189.

18. Saiyed, B.A. (2012). The study of thermal stability and decomposition in cadmium oxalate single crystals. *IJERT*, (1), 1-5.

19. Yarusova, S.B. [et al.]. (2018). The effect of temperature on the kinetics of sorption of Co²⁺ and Ni²⁺ ions by a sorbent based on aqueous inositolhexaphosphoric acid. *Journal of Physical Chemistry*, (3), 451-456. (In Russ.).

20. Vodolazov, L.I. [et al.]. (1989). The study of cerium sorption processes by the method of mathematical experiment planning. *DAN USSR*, (1), 139-143. (In Russ.).

21. Loskutov, S.R. (2004). Interaction of wood with physically active low molecular weight substances. Novosibirsk : Publishing House SB RAS. (In Russ.).

22. J. Criado, J. Malek and A. Ortega. (1989).

Applicability of the master plots in kinetic analysis of nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, (147), 377-385.

23. Sharma, P., Diwan, P.K. (2017). Study of thermal decomposition process and the reaction mechanism of the eucalyptus wood. *Wood Sci Technol*, (51), 1081-1094.

24. Perez-Makeda, L.A., Criado, J.M. (2000). Accuracy of Senum and Yang approximations to the Arrhenius integral. *J. Therm. Anal. Calorim*, (60), 909-915.

25. Method of obtaining butene-2-diol-1,4: Pat. : RU2154527C2 Russian Federation, published on 20.08.2000. (In Russ.).

26. Chemical portal: official website. Moscow. URL : <https://chemport.ru/> (date of issue: 19.01.2023).

27. Rearus Materials for the laboratory: official website. Moscow. URL : <https://rearus.ru/> (date of access: 20.01.2023).

28. La Parfumerie: official website. URL : <https://www.laparfumerie.org/parfumedia/article/95100-vinylguaicol/> (date of access: 10.01.2023).

Information about the authors

L. K. Kazaryan - engineer lab. phys.-chemical. *Biology of Woody Plants of the V.N. Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center Krasnoyarsk Science Center SB RAS, a magistrant of the Department of Chemical Technology of Wood and Biotechnology of the Siberian State University of Science and Technology named after Academician M.F. Reshetnev.*

S. R. Loskutov - Dr. Chemical. N., Academician of IAWS, Head of the Laboratory of Physics and Chemistry. *biology of Woody Plants, V.N. Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center Krasnoyarsk Science Center SB RAS.*

M. A. Plyashechnik - scientific. employee of the lab. phys.-chemical. *biology of woody plants of the Institute of Forest named after V.N. Sukachev SB RAS, Federal Research Center Krasnoyarsk Science Center SB RAS.*

Yu. Ya. Simkin - Ph.D., Associate Professor of the Department of Life Safety of the Siberian State University of Science and Technology named after Academician M.F. Reshetnev.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 26 марта 2023; одобрена после рецензирования 18 сентября 2023; принята к публикации 20 ноября 2023.

The article was received by the editorial board on 26 Mar 2023; approved after editing on 18 Sep 2023; accepted for publication on 20 Nov 2023.