

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОСЛЕЭКСТРАКЦИОННОГО ОСТАТКА ХВОИ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (*PINUS SYLVESTRIS* L.)

Л.К. Казарян^{1, 2✉}, С.Р. Лоскутов¹, О.А. Шапченкова¹,
М.А. Пляшечник¹, Г.В. Пермякова¹, Ю.С. Шимова²

¹ФГБУН «Институт леса им. В.Н. Сукачева Сибирского отделения Российской академии наук» — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Россия, 660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 28

²ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», Россия, 660049, г. Красноярск, пр. Мира, д. 82

kazaryan.lk@ksc.krasn.ru

Экстракционной переработкой хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) получают продукты, используемые для производства товаров в сельскохозяйственной, медицинской, пищевой, парфюмерно-косметической и других отраслях. При этом послеэкстракционный остаток хвои, являясь специфическим лигноцеллюлозным сырьем, пока не находит должного (эффективного) использования для получения инновационных продуктов. С помощью методов термогравиметрии (ТГ/ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии установлены показатели термического разложения (окисления) биоугля, образующегося в результате пиролиза послеэкстракционного остатка хвои. На основе результатов термического анализа по уравнениям Бройдо и Колмогорова — Ерофеева — Авраами рассчитаны кинетические параметры: кажущаяся энергия активации и константа скорости термоокислительной деструкции угля на разных стадиях. Установлены температурные диапазоны стадий и тепловые эффекты окислительной термодеструкции. По методу Криано определен механизм термического разложения (окисления) биоугля. На основе четвертой производной контура ДТГ выявлена детальная «фракционность» убыли массы при нагреве биоугля в условиях термогравиметрического теста. Приведены ИК-спектральные параметры биоугля. Зарегистрировано 46 пиков на пирограмме в результате аналитического флэш-пиролиза послеэкстракционного остатка хвои. Идентифицировано 29 компонентов пиролизата с вероятностью соответствия масс-спектральной базе данных NIST $\geq 90\%$. Среди них выявлены соединения, которые могут применяться в органическом синтезе, производстве технических и пищевых продуктов, парфюмерии, при создании медицинских товаров и т. п. Определены особенности строения частиц биоугля и элементный состав минеральных включений. Полученные результаты рекомендуется применять при проектировании объектов производства технических продуктов с повышенной добавленной стоимостью и масштабировании технологий пиролиза отходов экстракционной переработки хвои (древесной зелени) и подобного растительного сырья.

Ключевые слова: хвоя, послеэкстракционный остаток, продукты пиролиза, биоуголь, физико-химические характеристики

Ссылка для цитирования: 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 обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2023. Т. 27. № 6. С. 84–97.
DOI: 10.18698/2542-1468-2023-6-84-97

Актуальность комплексного использования лесных ресурсов обусловлена быстрым уменьшением лесных площадей в результате индустриальной эксплуатации лесов. Особенно большие потери потенциального сырья (до 80...100 %) образуются после рубок ухода [1]. Повышение эффективности использования всей биомассы дерева и утилизация древесных отходов, образующихся в процессе заготовки и переработки древесины, по-прежнему являются важными задачами для лесной отрасли [3, 4].

Ценным сырьем для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью служит древесная зелень, к которой, по ГОСТ [2], относятся хвоя, листья, почки и неодревесневшие побеги. Для заготовки древесной зелени используют све-

жесрубленные деревья и кустарники на рубках главного и промежуточного пользования, а также растущие деревья в соответствии с требованиями основ лесного законодательства.

По данным З.Я. Нагимова и др. [5], надземная фитомасса сосновых древостоев в пересчете на сухой вес составляет от 1,64 до 3,20 т/га. Запасы хвои в лишайниково-зеленомошных сосняках варьируют от 1,0 до 5,4 т/га [6]. Приведенные данные свидетельствуют о крупнотоннажности запасов хвои как сырья для массовой переработки в целях получения различной продукции.

Во второй половине XX в. были разработаны способы и технологии экстракционной переработки древесной зелени некоторых видов хвойных для производства востребованных товаров, которые обобщены в монографиях [7, 8]. Вместе с тем сведения о физико-химических свойствах

послеэкстракционного остатка древесной зелени, в частности хвои, и его рационального использования весьма фрагментарны и не могут служить основой для создания новых технологий.

Для региона Сибири, где преобладает заготовка древесины сосны, хвоя как круглогодичный ресурс является значимым лесохимическим сырьем и довольно широко используется для получения из нее путем экстракционной переработки следующих продуктов: эфирного масла; хвойной муки; бальзамов и иной косметической продукции (в частности скрабов, лосьонов) [9].

По литературным данным, в 2010–2020 гг. получили развитие исследования, направленные на создание технологий утилизации хвои в целях производства таких продуктов, как биотопливо, биосорбенты, индивидуальные компоненты пиролиза, биологически чистые композиционные материалы и различные продукты биотехнологической переработки [10–16].

Цель работы

Цель работы — определение параметров процесса термоокислительной деструкции биоугля, получаемого в результате пиролиза твердого остатка хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) после извлечения из нее водорастворимых веществ, и компонентного состава продуктов пиролиза послеэкстракционного остатка хвои, ИК-спектральных и электронно-микроскопических показателей структуры биоугля.

Материалы и методы

Хвоя сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) различного возраста была заготовлена из чистого соснового насаждения, расположенного на северо-западе зеленой зоны г. Красноярск, не подвергшегося техногенному и негативному биотическому воздействию.

Подготовку среднего образца и экстракцию горячей водой осуществляли по методикам, изложенным в работах В.И. Ягодина [7] и А.В. Оболенской и соавт. [17]. Выход водорастворимых веществ хвои сосны при экстрагировании горячей водой составил $24,68 \pm 1,01$ %. Биоуголь (biochar) был получен в результате шести параллельных экспериментов пиролиза образцов послеэкстракционного остатка хвои в атмосфере азота при нагреве до 700 °С с использованием аналитической системы TG 209 F1. Выход биоугля при этих условиях составил $22,35 \pm 0,42$ %.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) полученного биоугля осуществляли с помощью микроскопа TM-1000 («HITACHI», Япония) с рентгеноспектральным анализатором SwiftED-TM EDX («Oxford Instruments Analytical Ltd.», Великобритания).

Термические характеристики биоугля определяли методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (ТГ/ДТГ — TG 209 F1, ДСК — ДСК 204 F1 «NETZSCH», Германия) в окислительной среде (воздух). Компонентный состав продуктов флэш-пиролиза послеэкстракционного остатка хвои (в атмосфере гелия) определяли с помощью аналитической системы EGA/PY-3030D/GCMS-QP2020 (Пи-ГХ/МС, «Shimadzu», Япония). ИК-спектры биоугля записаны с помощью инфракрасного спектрометра Vertex-80V («Bruker», Германия). Методические детали измерений описаны ранее [18–20].

Кинетические параметры и механизм реакции термоокислительной деструкции биоугля определяли методами Бройдо [21], Криадо [22] и Колмогорова — Ерофеева — Авраами [23].

Результаты и обсуждение

Сканирующая электронная микроскопия является достаточно информативным методом для изучения строения материалов. Размер частиц биоугля варьирует в пределах $0,8 \dots 1,2$ мкм. На изображениях частиц биоугля, полученных с большим увеличением ($\times 300$, $\times 400$), четко различимы характерные анатомические элементы хвои (рис. 1). Покровные ткани хвои при пиролизе частично разрушаются. Через их разрывы хорошо видна трансформированная складчатая паренхима (см. рис. 1, 1). Архитектура проводящего пучка остается практически неизменной (см. рис. 1, 2). Очертания устьиц изменились по сравнению с нативной хвоей (см. рис. 1, 3).

Изображение, полученное с помощью СЭМ, показывает пористую структуру частиц биоугля. Морфология поверхности образцов биомассы существенно изменяется после пиролиза [24]. На частицах биоугля появляются трещины и отверстия, образованные в результате выделения летучих веществ в процессе пиролиза. При этом, как правило, чем выше степень конверсии биомассы при пиролизе, тем больше пористость и ниже плотность получаемого углеродного материала, используемого в производстве активированного угля (многоцелевого сорбента), нанотрубок и других инновационных материалов.

Использование СЭМ в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией показало, что в результате пиролиза послеэкстракционного остатка хвои в разных местах частиц биоугля возникают скопления минеральных агрегатов (см. рис. 1, 4). Всего в составе обнаружено 12 элементов (Al, Fe, K, Ca, Si, Mg, Na, S, Ti, P, Cl, Cr) в различных комбинациях. Результаты наших измерений согласуются с работой В.В. Тараканова и др., в которой представлены результаты изучения элементного состава хвои сосны [25].

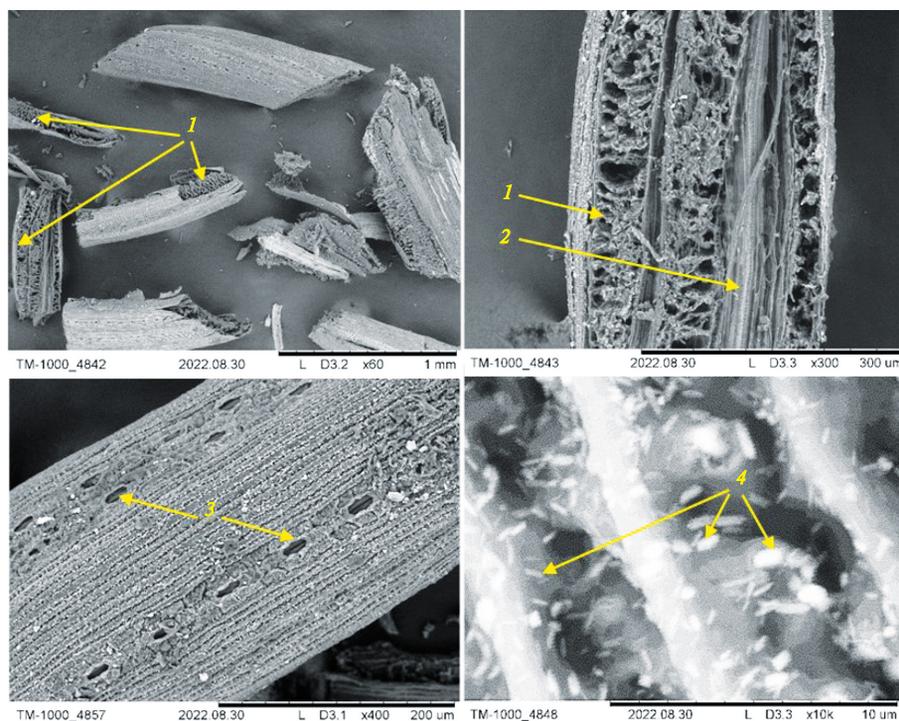


Рис. 1. Изображение частиц биоугля, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа: 1 — складчатая паренхима; 2 — проводящий пучок; 3 — устьица; 4 — скопление агрегатов минеральных частиц

Fig. 1. Scanning electron microscope images of biochar particles: 1 — folded parenchyma; 2 — conducting bunch; 3 — stomata; 4 — aggregates of mineral particles

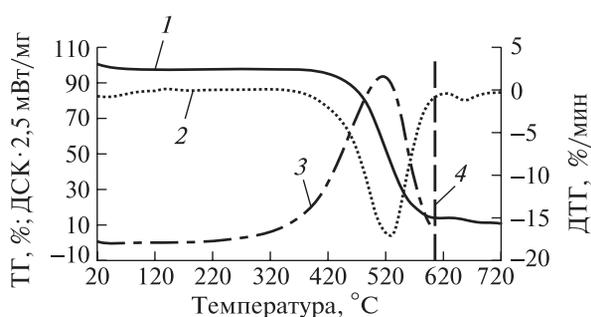


Рис. 2. Потеря массы (ТГ, 1), скорость потери массы (ДТГ, 2) и тепловой поток (ДСК, 3) биоугля при скорости нагрева 20 °С/мин в окислительной среде (на воздухе); 4 — максимальная рабочая температура сканирующего калориметра DSC 204 F1

Fig. 2. Curves of mass loss (1), mass loss rate (2) and heat flow (3) of biochar at the heating rate of 20 °C/min in an oxidizing atmosphere (air). The vertical dashed line (4) marks the maximum operating temperature of the scanning calorimeter DSC 204 F1

Термический анализ позволяет определить важные характеристики углей разного происхождения. Для определения некоторых параметров, включая кинетические, а также термоокислительной деструкции биоугля нами использованы методы ТГ и ДСК.

На рис. 2 представлены термограммы ТГ/ДТГ и ДСК термоокислительной деструкции биоугля,

а в табл. 1–3 параметры процесса термического разложения. Из этих данных следует, что убыль массы биоугля протекает в четыре стадии. На первой стадии, в температурном диапазоне от 29 до 114 °С, происходит удаление влаги — 2,68 %. На второй стадии (при температуре от 357 до 624 °С) наблюдается наибольшая потеря массы — 83,8 %. На двух заключительных стадиях (при температуре от 624 до 684 °С и от 684 до 800 °С соответственно) происходит окислительная деструкция термостабильных доменов структуры биоугля. В процессе термоокислительной деструкции пики ДТГ, отвечающие соответствующей потере массы, имеют различную температуру и амплитуду (см. рис. 2, табл. 2). При нагреве биоугля в окислительной среде со скоростью 20 °С/мин в ДСК-измерениях были зафиксированы слабовыраженная эндотерма испарения влаги и один экзотермический максимум (см. рис. 2, табл. 3).

Нами определены четвертые производные контуров ДТГ и ДСК биоугля, по которым визуализируется детальный профиль потери массы и тепловых эффектов при нагреве биоугля (рис. 3). Четвертые производные контуров ДТГ и ДСК как функции температуры были рассчитаны с использованием метода сплайн-интерполяции Савицкого — Голея (последовательно по четырем точкам свертки экспериментальных зависимостей

Т а б л и ц а 1

Убыль массы биоугля при скорости нагрева 20 °С/мин
The mass loss of biochar at the heating rate of 20 °С/min

Стадия	Температура, °С	Потеря массы, %
Первая	29...114	2,68
Вторая	357...624	83,80
Третья	624...684	2,28
Четвертая	684...800	1,12

Т а б л и ц а 2

Скорость убыли массы биоугля при скорости нагрева 20 °С/мин
The mass loss rate of biochar at the heating rate of 20 °С/min

Стадия	ДТГ _{max} %/мин	t _{max} , °С
Первая	-0,83	44
Вторая	-17,18	527
Третья	-1,20	657
Четвертая	-0,45	682

Т а б л и ц а 3

Параметры ДСК-кривой биоугля при со скорости нагрева 10 °С/мин
Parameters of the DSC-curve of biochar at the heating of 10 °С/min

Стадия	Температурный интервал, °С	t _{min} (эндо), °С	Q _{эндо} , Дж/г	t _{max} (экзо), °С	Q _{экзо} , кДж/г
Первая	23...76	48	-72,05	—	—
Вторая	260...590	—	—	514	23,63

для генерации производных) в программной среде «TableCurve 2D, V. 5.01».

Из рис. 3 следует, что контуры ДТГ и ДСК отражают суперпозицию «микростадий» термической деструкции биоугля по скорости термодеструкции (потери массы) и тепловыделению, сопровождающему этот процесс.

Кажущаяся энергия активации в процессе термоокислительной деструкции биоугля изменяется (рис. 4, табл. 4). Расчет зависимости проведен с использованием метода сплайн-интерполяции Савицкого — Голея последовательно по четырем точкам свертки экспериментальной зависимости убыли массы (ТГ, %) от температуры (t, °С) в координатах уравнения Бройдо, применяемыми для определения энергии активации E_a, затем генерации E_a = γ(α) в программной среде «TableCurve 2D, V. 5.01».

Для полного понимания процесса пиролиза очень важно знать механизм реакции. В данном исследовании он идентифицирован с помощью метода Криадо и др. [22], по которому функция (1),

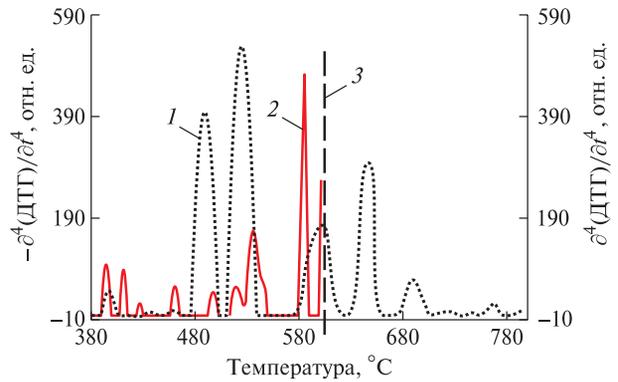


Рис. 3. Зависимости $-\partial^4(\text{ДТГ})/\partial t^4$ (1) и $\partial^4(\text{ДСК})/\partial t^4$ (2) от температуры для биоугля; максимальная рабочая температура сканирующего калориметра DSC 204 F1 (3)
Fig. 3. The dependences $-\partial^4(\text{DTG})/\partial t^4$ (1) and $\partial^4(\text{DSC})/\partial t^4$ (2) on the temperature for biochar; the maximum operating temperature of the scanning calorimeter DSC 204 F1 (3)

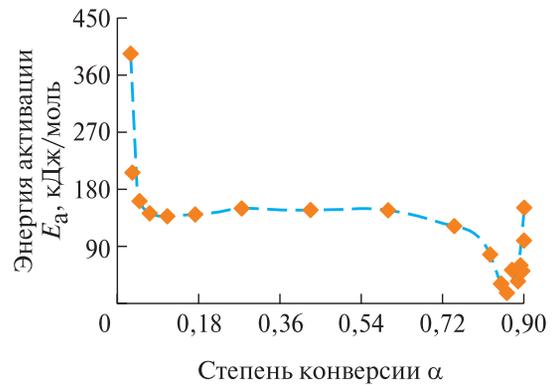


Рис. 4. Зависимость энергии активации (E_a) от степени конверсии (α) для термодеструкции биоугля
Fig. 4. The dependence of activation energy (E_a) on the degree of conversion (α) for thermal degradation of biochar

Т а б л и ц а 4

Константы скорости термоокислительной деструкции биоугля, рассчитанные по ТГ-кривым с использованием уравнения Колмогорова — Ерофеева — Авраами
The rate constants of thermal oxidative degradation of biochar calculated from TG curves using the Kolmogorov — Yerofeyev — Avraami equation

Стадия	Температура, °С	Константа скорости, K, с ⁻¹	Коэффициент детерминации R ²
Первая	372...432	1,335·10 ⁻³	0,989
Вторая	462...580	7,923·10 ⁻³	0,998
Третья	612...862	4,217·10 ⁻³	0,982

Примечание. Уравнение Колмогорова — Ерофеева — Авраами: $\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln k + n \ln t$. Константа скорости термоокислительной деструкции биоугля рассчитана по формуле Саковича: $K = n \times k^{(1/n)}$, α — степень конверсии, τ — время, n и k — параметры.

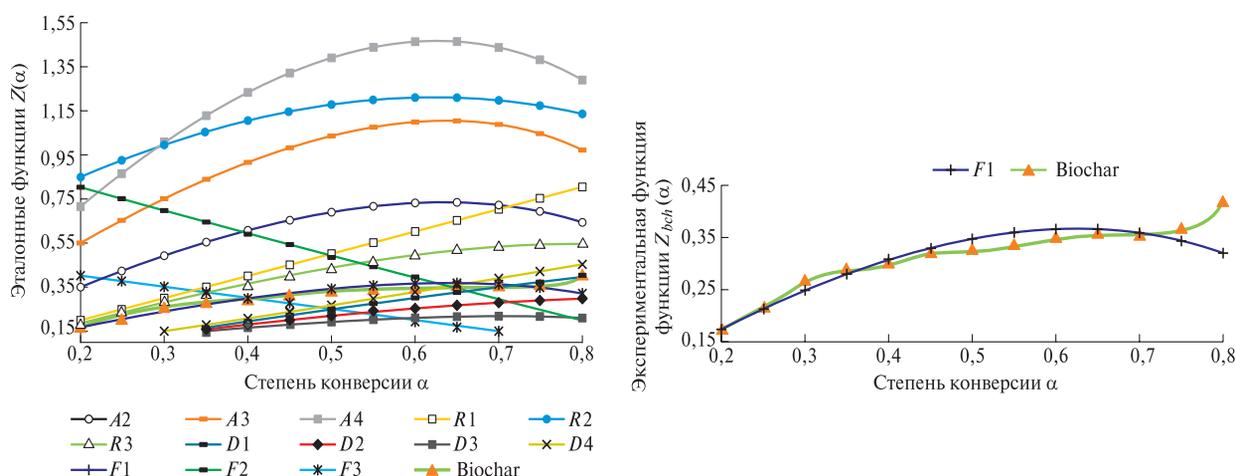


Рис. 5. Сравнение экспериментальной кривой (bch) с эталонными кривыми $Z(\alpha)$ ($A2 \dots F3$) по методу Криадо [22], отвечающим механизмам реакции: $A2, A3, A4$ — нуклеация и рост по Колмогорову — Ерофееву — Авраами; $R1$ — реакция, контролируемая границей раздела фаз, одномерное движение; $R2$ — 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); $D3$ — трехмерная диффузия (уравнение Джандера); $D4$ — трехмерная диффузия (уравнение Гинстлинга — Броунштейна); $F1$ — 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

Fig. 5. Comparison of the experimental curve (bch) with the reference curves $Z(\alpha)$ ($A2 \dots F3$) according to the Criado method [22], corresponding to the reaction mechanisms: $A2, A3, A4$ — nucleation and growth according to Kolmogorov — Erofeev — Avraami; $R1$ — interface-controlled reaction, one-dimensional motion; $R2$ — interface-controlled reaction, shrinking (shrinking) surface; $R3$ — interface-controlled reaction, shrinking (shrinking) volume; $D1$ — one-dimensional diffusion; $D2$ — two-dimensional diffusion (Valensi equation); $D3$ — three-dimensional diffusion (Jander equation); $D4$ — three-dimensional diffusion (Ginstling-Brownstein equation); $F1$ — first order, random nucleation of one nucleus on a single particle; $F2$ — second order, random nucleation of two nuclei on a single particle; $F3$ — third order, random nucleation with three nuclei on a single particle

построенная для исследуемого биоугля на основе экспериментальной зависимости $E_a = \gamma(\alpha)$ (см. рис. 4), 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; $g(\alpha)$ — интегральная кинетическая функция или интегральная модель реакции (2) [26] (рис. 5):

$$Z_{bch}(\alpha) = \left[\frac{d\alpha}{dt} \frac{E_a}{R} e^{\frac{E_a}{RT}} P(x) \right], \quad (1)$$

где $x = \frac{E_a}{RT}$, $P(x)$ — четвертое рациональное

выражение, предложенное в работе [27],

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}. \quad (2)$$

Из рис. 5 следует, что $Z_{bch}(\alpha)$ при $\sim 0,15 < \alpha < 0,75$ наиболее близка по виду к $Z(\alpha)$, отвечающей механизму реакции $F1$: разложение начинается с образования случайных точек (ядер) на биоугле, которые становятся центром для термоокислительной деструкции.

С помощью инфракрасной Фурье-спектроскопии проанализировано наличие основных функциональных групп (C–H, C=C, C–O), обычно наблюдаемых в структуре биоуглей.

Инфракрасный Фурье-спектр биоугля характеризуется довольно широкими перекрывающимися полосами поглощения, образующими как результат наблюдаемый контур. Используя вторые производные инфракрасных Фурье-спектров можно увидеть «внутреннее содержание контура» (рис. 6) [28, 29].

Спектры a – $в$ (см. рис. 6) были рассчитаны с использованием метода сплайн-интерполяции Савицкого — Голея (последовательно по четырем точкам свертки экспериментальных спектров для генерации производных) в программной среде «TableCurve 2D, V. 5.01».

Диапазон волновых чисел от 700 до 2400 см^{-1} («отпечатков пальцев») является наиболее характеристическим для оценки структурных показателей любых органических веществ, синтетических полимеров, лигноцеллюлозных материалов и т. п. В данном случае в нем наблюдаются две полосы — при 1602 и 1397 см^{-1} , отвечающие скелетным колебаниям ароматических колец и кар-

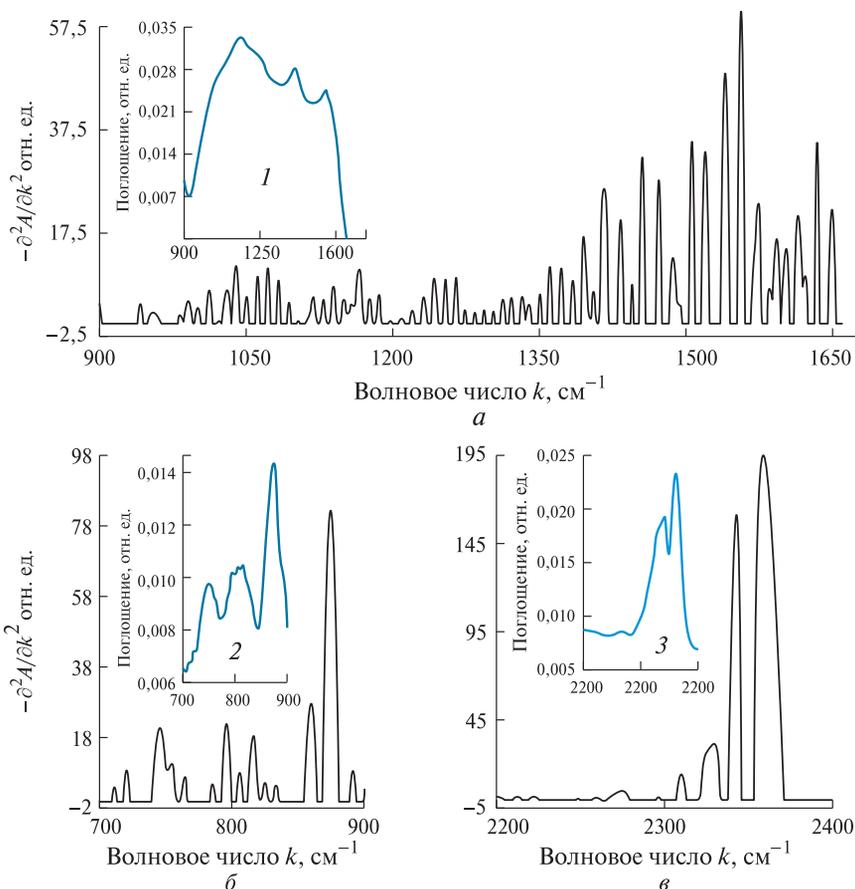


Рис. 6. Вторые производные (а–в) характеристических поддиапазонов инфракрасных Фурье-спектров поглощения биоугля (1–3).

Fig. 6. The second derivatives (a–в) of the characteristic sub-ranges of Infrared Fourier absorption spectra of biochar (1–3)

бонильных групп соответственно, образованных, по-видимому, в результате реакций перегруппировки и циклизации органического вещества при высокой температуре [30]. Полосы в области от 700 до 1100 см^{-1} относятся преимущественно к минеральным соединениям [31]. В частности, силикаты обладают интенсивным поглощением в области 1000...1100 см^{-1} (по вторым производным выделяется восемь полос поглощения: 1012, 1029, 1039, 1051, 1061, 1073, 1082, 1094 см^{-1} , см. рис. 6, а, б). Из второй производной спектров (см. рис. 6, а–в) также можно получить дополнительную информацию о функциональных группах. В частности, полосы при 1361 и 1573 см^{-1} могут соответствовать графитовой структуре. Обычно связи С–С в графитовых кольцах не являются ИК-активными, однако замена С на N в ароматических связях нарушает симметрию структуры колец, способствуя образованию диполей и делая эти полосы ИК-активными [32]. Пики в диапазоне 1244...1253 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связей С–N и фенольных С–О, а полосу при 1695...1715 см^{-1} можно отнести к колебаниям связи С=О в кислотах, заземленных в микропорах угля.

Пик при полосе 1648 см^{-1} в образце биоугля может быть отнесен к валентным колебаниям связи С=О в ароматических кольцах. На второй производной спектра наблюдаются полосы 1588...1593 и 1382 см^{-1} , соответствующие скелетным колебаниям ароматического кольца структуры биоугля [33].

Оценка качества углей на базе метода инфракрасной Фурье-спектроскопии осуществляется по параметрам, определяемым как отношения интенсивности полос поглощения на характеристических частотах. К ним относятся: степень ароматичности углей ($I_{3040/2920}$); параметр, характеризующий долю деформационных колебаний связей С–Н в ароматических фрагментах ($I_{1600/1440}$); параметры, характеризующие количественные показатели алифатических и ароматических связей С–Н по отношению внутреннего стандарта полос поглощения скелетных колебаний ароматических колец при полосе 1600 см^{-1} ($I_{2920/1600}$ и $I_{3040/1600}$) [34] (рис. 7).

По основному показателю (степени ароматичности) биоуголь близок к древесному углю.

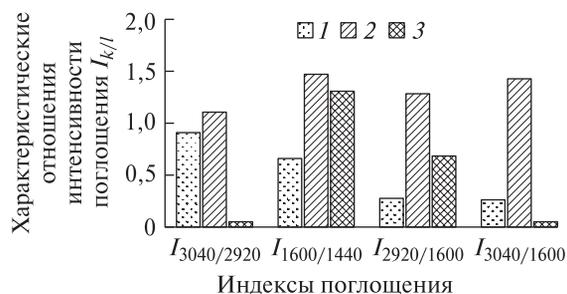


Рис. 7. Характеристические отношения интенсивности (индексы) поглощения в ИК-диапазоне для разных углей: 1 — биоуголь; 2 — древесный уголь; 3 — средние значения $I_{k/l}$ для смеси каменных углей, добываемых в Республике Тыва [34]

Fig. 7. The characteristic ratios of the absorbance intensity in the IR-range for various coals: 1 — biochar; 2 — charcoal; 3 — average values of $I_{k/l}$ for a mixture of coals mined in the Republic of Tuva [34]

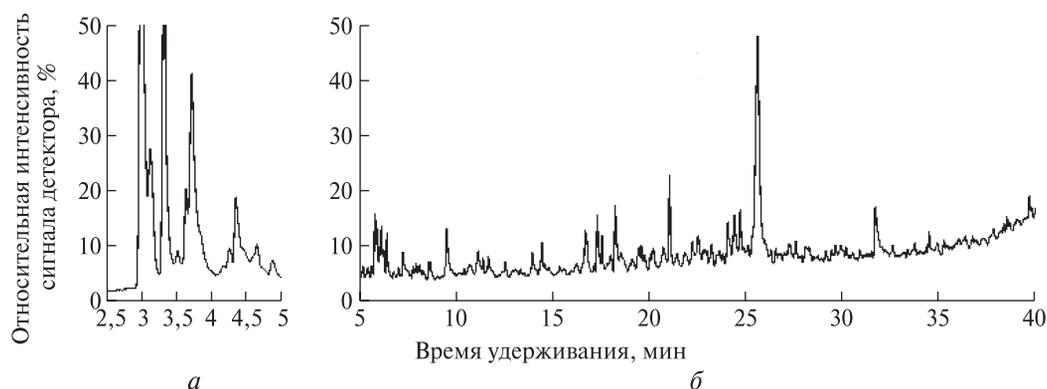


Рис. 8. Пирограмма послеэкстракционного остатка хвои: *a* — интервал времени удерживания с шагом 0,5 мин, *б* — 5 мин

Fig. 8. Pyrogram of post-extraction residue of pine needles: *a* is the retention time interval in increments of 0,5 minutes, *б* is 5 minutes

По другим параметрам все угли существенно отличаются.

Современные системы аналитического пиролиза являются мощным инструментом для характеристики биополимеров. Аналитический пиролиз используется в большинстве исследований объектов окружающей среды как метод качественного анализа, однако его можно быть использовать и для количественных измерений [35] (рис. 8, табл. 5).

В результате аналитического пиролиза (Пи) в сочетании с газовой хроматографией (ГХ) и масс-спектрометрией (МС) (Пи-ГХ/МС) послеэкстракционных остатков хвои идентифицировано 29 соединений, суммарная относительная площадь пиков которых составила 84,23%. Представленные продукты пиролиза являются производными полисахаридов, лигнина, протеинов, липидов и высокомолекулярных терпенов, характерных для хвои, содержание которых в разы превышает их массовую долю в коре и древесине сосны [5, 6, 36]. Полученные нами результаты согласуются с данными, представленными в литературе. Так, А. Трубецкая и др. [37] сообщали, что продукты пиролиза биомассы сосны обыкновенной, включающей в себя хвою, ветки, шишки, сердцевину древесины и кору, представлены кислотами, кетонами, фуранами, фенольными соединениями. Исследование хвои сосны обыкновенной и продуктов ее биоразложения (в подстилке)

с помощью аналитического пиролиза показало, что вклад органического вещества хвои в почву состоит в основном из гваяцил-лигнинных мономеров и полисахаридов, которыми обусловлен компонентный состав их пиролизата [38]. Следует отметить, что среди продуктов флэш-пиролиза послеэкстракционных остатков хвои есть соединения, которые не встречаются в составе пиролизатов коры [39] и древесины этой породы [40].

Для выделения отдельных групп соединений из пиролизной жидкости можно использовать схему (рис. 9), предложенную А.Р. Валеевой и А.И. Валиуллиной [41]. На первом этапе пиролизная жидкость (ПЖ-1) подвергается вакуумной разгонке для удаления уксусной кислоты и летучих терпеноидов. Далее полученный остаток (ПЖ-2) последовательно подвергается водной экстракции для выделения углеводных компонентов и органических растворителей для извлечения нейтральных веществ. Неэкстрагируемый остаток представляет собой фенольный комплекс (ФК).

Довольно высокое содержание 1,6-ангидро- β -D-глюкопиранозы (левоглюкозана) и метилглиоксаля (17,2 и 9,2% соответственно) делает выгодным их выделение из пиролизата. Трудноразделяемые компоненты могут быть получены с помощью современной препаративной флэш-хроматографии. Целесообразность выделения ряда индивидуальных компонентов из пиролизной жидкости обусловлена их востребо-



Рис. 9. Принципиальная схема фракционирования жидких продуктов пиролиза
Fig. 9. Scheme of liquid pyrolysis products fractionation

Т а б л и ц а 5

Продукты пиролиза послеэкстракционного остатка хвои

Pyrolysis products of pine needles post-extraction residue

Номер пика	Время удерживания, мин	Относительная площадь пика A, %	Компонент
1	2,986	16,58	Диоксид углерода
2	3,305	9,16	Метилглиоксаль
3	3,620	1,55	2-бутен-1,4-диол, (Z)-
4	3,701	4,25	Этанон, 1-оксианил-
5	4,243	0,50	Бутанал, 3-гидрокси-
6	4,327	1,86	2-пропанон, 1-гидрокси-
7	4,629	0,52	Муравьиная кислота, гептиловый эфир
8	5,739	1,68	2-пропанон, 1-гидрокси-
9	5,833	0,97	1,3,5-циклогептатриен
10	5,990	0,40	Янтарный диальдегид
11	6,087	0,79	Бутаненилтрил, 2,3-диоксо-, диоксим, O,O'-диацетил
12	6,369	1,07	Октаналь
13	7,193	1,00	3-диметиламиноакрилонитрил
14	7,886	0,15	2,5-циклооктадиен-1-ол, ацетат
15	8,533	0,50	3-децин-2-ол
16	9,472	1,62	Азиридин, 2-(1,1-диметилметил)-метил,-транс
17	11,358	0,47	1-децен
18	13,908	0,86	Фенол, 3-метил-(м-крезол)
19	14,407	1,13	Фенол, 2-метокси- (о-гваякол)
20	17,283	2,12	Гептаналь
21	17,527	1,20	2-метокси-4-метилфенол (креозол)
22	18,209	3,69	Бензофуран, 2,3 - дигидро-
23	21,033	2,92	2-метокси-4-винилфенол (4-винилгваякол)
24	23,210	1,13	Октадекановая кислота, 2-оксо -, метил
25	24,049	2,88	3-(децилокси)-2-(триметилсилил)окси-пропан-1-амин
26	24,382	2,38	3,4-альтросан (3,4-ангидрогексопираноза)
27	24,702	1,66	Фенол, 2-метокси-4-(1-пропенил)-
28	25,598	17,15	1,6-ангидро-β-D-глюкопираноза (левоглюкозан)
29	31,700	4,04	(E)-4-(3-гидроксипроп-ен-1-ил)-

Примечание. Относительная площадь пика прямо пропорциональна массовой доле компонента. Вероятность соответствия с базой данных «NIST» ≥ 90 %.

ванностью и сравнительно высокой добавленной стоимостью. Так, 1,6-ангидро-β-D-глюкопираноза используется в синтезе хиральных полимеров, производстве флуоресцентных пигментов для рекламных и печатных красок. Стоимость 25 г 1,6-ангидро-β-D-глюкопиранозы составляет 3989 руб. [42]. Метилглиоксаль впервые был обнаружен в меде мануки, где он является мощным антибактериальным веществом. Чем выше концентрация метилглиоксаля, тем сильнее антибактериальные качества. Благодаря антибактериальным свойствам метилглиоксаля мед мануки

полезен для дыхательной и иммунной систем при борьбе с простудой, гриппом и более опасными заболеваниями [43].

1,3-циклопентадиен используется для получения инсектицидов (альдрин, изодрин и др.), металлоценов, циклопентана, циклопентена, гексахлорциклопентадиена, соединений норборненового ряда и др. [44]. 2-бутен-1,4-диол, (Z) находит применение для получения некоторых важных средств защиты растений, фармацевтических средств и промежуточных продуктов [45].

Октаналь применяется для синтеза альфа-гексилкоричного альдегида, является компонентом пищевых эссенций, используется, как и гептаналь, в производстве парфюмерных композиций [44]. Стоимость 5 мл октанала составляет 130 руб., 100 мл гептанала — 344 руб. [42].

Эпоксидциклопропаны, являющиеся этерифицированными продуктами циклопропилкарбинолов, обладают ценными технологическими и эксплуатационными свойствами, что позволяет использовать их при изготовлении полимерных материалов, клеев и герметиков, покрытий [46]. Стоимость 250 мл циклопропилкарбинола составляет 25 357 руб. [42].

2-метокси-4-винилфенол находит свое применение в качестве ароматизатора. Это один из компонентов, отвечающих за естественный аромат гречки [47]. Стоимость 5 г 2-метокси-4-винилфенола составляет 5824 руб. [42].

Бензофуран, 2,3-дигидро- и другие производные бензофурана используют как отбеливатели в бумажной промышленности, как сцинтилляционные материалы, антиоксиданты в получении каучуков, в качестве лекарственных препаратов [44].

Характеризуя продукты флэш-пиролиза послеэкстракционных остатков хвой по сравнению с составом пиролизатов древесины и коры сосны обыкновенной, следует отметить наличие около 30 уникальных компонентов с повышенной добавленной стоимостью, имеющих промышленное значение.

При сравнении компонентного состава пиролизатов послеэкстракционных остатков хвой (*Pinus silvestris* L.) с составом пиролизата хвой сосны, произрастающей в Индии [48] (авторы не указывают вид дерева), оказывается, что более 50 % компонентов не встречается в составе пиролизата хвой, приведенном в цитируемой работе. Это обстоятельство указывает на возможность использования метода Пи-ГХ/МС в хемотаксономии.

Выводы

Исследование свойств основных продуктов пиролиза послеэкстракционного остатка хвой сосны обыкновенной — биоугля и пиролизата показали, что выход биоугля при нагреве послеэкстракционных остатков хвой до 700 °С со скоростью 10 °С/мин, с учетом минерального остатка, составил $22,35 \pm 0,42$ %. Сгорание биоугля происходит в температурном диапазоне 357...800 °С. Экзотермический тепловой эффект этого процесса при ДСК-измерении составил 23,63 МДж/кг, что близко к значению удельной теплоты сгорания древесного угля. Механизм реакции термического разложения биоугля при изменении степени конверсии α от ~0,15 до 0,75 отвечает реакции слу-

чайной нуклеации и последующим развитием термоокислительной деструкции. Компонентный состав продуктов пиролиза послеэкстракционного остатка хвой свидетельствует об уникальности и высокой добавленной стоимости некоторых индивидуальных соединений, которые могут быть выделены ректификацией или препаративной флэш-хроматографией пиролизной жидкости.

Полученные новые данные могут найти применение при разработке способов (режимов) тепловой обработки растительных материалов, аналогичных хвое (послеэкстракционным остаткам); создании технологии пиролиза хвой (древесной зелени хвойных видов) как возобновляемого круглогодично доступного растительного сырья с целью получения востребованных химических соединений, а также биоугля как биотоплива и/или сорбента.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0287-2021-0011, Рег. НИОКТР № 121031500335-2. В исследовании использовалось оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы

- [1] Медников Ф.А. Комплексное использование древесной зелени для получения лечебных препаратов и кормовых продуктов // ИзВУЗ Лесной журнал, 1976. № 3. С. 116–118.
- [2] ГОСТ 21769–84. Государственный стандарт. Зеленая древесная. Технические условия. Введ. 23.03.84. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1984. 7 с.
- [3] Бондарев В.Я., Гусева Л.М. Особенности подготовки сырья для пиролиза древесины // Вестник Нижегородской государственной сельскохозяйственной академии, 2014. Т. 4. С. 106–110.
- [4] Ерохина О.А., Пекарец А.А., Сандимирова А.Г., Кузнецов А.Г., Аким Э.Л. Изучение упруго-релаксационных свойств пластифицированной древесины лиственницы и сосны // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы VI Междунар. науч.-техн. конф., посвященной памяти профессора В.И. Комарова, Архангельск, 09–11 сентября 2021 г. Архангельск: Изд-во Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, 2021. С. 92–98.
- [5] Нагимов З.Я., Артемьева И.Н., Шевелина И.В., Нагимов В.З. Видовой состав и запасы фитомассы живого напочвенного покрова в сосняках лишайниковых ХМАО – Югры // Леса России и хозяйство в них, 2022. № 1 (80). С. 48–56.
- [6] Загидуллина А.Т. Пространственная структура, динамика и продуктивность лишайниково-зеленомошных сосняков (Карельский лесной район): дис. ... канд. биол. наук: 1.5.15. Санкт-Петербург, 2021. 171 с.
- [7] Ягодин В.И. Основы химии и технологии переработки древесной зелени / под ред. Ю.И. Холькина. Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. 224 с.
- [8] Левин Э.Д., Репях С.М. Переработка древесной зелени. М.: Лесная пром-сть, 1984. 120 с.
- [9] Сибирский хвойный доктор. URL: <https://pk-ecovit.ru/katalog/> (дата обращения: 20.06.2022).

- [10] 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, v. 9, no. 10, pp. 3675–3690.
- [11] Медведев С.О., Терентьев И.И. Анализ технологий производств топливных гранул на основе древесного сырья // *Научный журнал КубГАУ*, 2019. № 149. С. 1–8.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Мамышов А.А. Методы получения активированного угля из растительного сырья // *Бюл. науки и практики*, 2020. № 12. С. 268–273.
- [15] Слюсарский К.В., Ларионов К.Б., Ивашкина Е.Н., Заворин А.С., Губин В.Е. Технологические решения по утилизации жидких продуктов медленного пиролиза древесной биомассы // *Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 2021. № 12. С. 173–188.
- [16] Pandey D., Daverey A., Dutta K., Yata V.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, v. 25, pp. 8–12.
- [17] Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
- [18] Лоскутов С.Р., Шапченко О.А., Анискина А.А. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород Средней Сибири // *Сибирский лесной журнал*, 2015. № 6. С. 17–30.
- [19] Кондрашева Н.К., Еремеева А.М. Получение биодизельного топлива из растительного сырья // *Записки Горного института*, 2023. Т. 260. С. 248–256.
- [20] Petrunina E.A., Loskutov S.R., Ryazanova T.V., Aniskina A.A., Permyakova G.V., Stasova V.V. Comparative analysis of physico-chemical properties of larch and pine bark: thermal analysis and analytical pyrolysis // *Siberian Forest J.*, 2022, no. 4, pp. 35–49.
- [21] Broido A. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data // *J. Polym. Sci.*, 1969, part A-2, v. 7, pp. 1761–1773.
- [22] Criado J., Malek J., Ortega A. Applicability of the master plots in kinetic analysis of nonisothermal data // *Thermochim Acta*, 1989, v. 147, pp. 377–385.
- [23] 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.
- [24] Ray A. Characterization of Biochars from Various Agricultural ByProducts Using FTIR Spectroscopy, SEM focused with image Processing // *International J. of Agriculture, Environment and Biotechnology*, 2020, v. 13(4), pp. 423–430.
- [25] Тараканов В.В., Милютин Л.И., Куценогий К.П., Ковальская Г.А., Игнатьев Л.А., Самсонова А.Е. Элементный состав хвои в разных клонах сосны обыкновенной // *Лесоведение*, 2007. № 1. С. 28–35.
- [26] Sharma P., Diwan P.K. Study of thermal decomposition process and the reaction mechanism of the eucalyptus wood // *Wood Sci Technol.*, 2017, v. 51, pp. 1081–1094.
- [27] Pérez-Maqueda L.A., Criado J.M. The accuracy of Senum and Yang's approximations to the Arrhenius integral // *J. Therm Anal Calorim*, 2000, v. 60, pp. 909–915.
- [28] Baldassarre M., Li C., Eremina N., Goormaghtigh E. Simultaneous Fitting of Absorption Spectra and Their Second Derivatives for an Improved Analysis of Protein Infrared Spectra // *Molecules*, 2015, v. 20, pp. 12599–12622.
- [29] Лоскутов С.Р., Тютькова Е.А., Плященик М.А., Петрунина Е.А., Шапченко О.А., Анискина А.А. Ранняя инструментальная диагностика грибных инфекций в древесине // *Сибирский лесной журнал*, 2021. № 6. С. 39–45.
- [30] Fuente E., Menéndez J.A., Díez Díaz-Estébanez M.A., Suárez D. Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds // *J. Phys. Chem.*, 2003, v. 107, pp. 6350–6359.
- [31] Тарасевич Б.Н. Основы ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК-спектроскопии. М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 22 с.
- [32] Rodil S.E., Ferrari A.C., Robertson J., Muhl S. Infrared spectra of carbon nitride films // *Thin Solid Films*, 2002, no. 420–421, pp. 122–131.
- [33] Bornemann L. Rapid assessment of black carbon in soil organic matter using mid-infrared spectroscopy // *Organic Geochemistry*, 2008, v. 39(11), pp. 1537–1544.
- [34] Монгуш Г.Р. Исследование изменения технических показателей и химических свойств (методом ИК-спектрального анализа) угольных смесей тувинских месторождений // *Международ. журн. прикладных и фундаментальных исследований. Химические науки*, 2019. № 12. С. 157–162.
- [35] Parsi Z., Hartog N., Górecki T., Poerschmann J. Analytical pyrolysis as a tool for the characterization of natural organic matter – A comparison of different approaches // *J Anal Appl Pyrolysis*, 2007, v. 79, iss. 1–2, pp. 9–15.
- [36] Fengel D., Grosse D. Chemische Zusammensetzung von Nadel- und Laubhölzern // *Holz Roh Werkst*, 1975, v. 33, no. 1, pp. 32–34.
- [37] Trubetskaya A., Attard T.M., Budarin V., Hunt A. Supercritical extraction of biomass – a green and sustainable method to control the pyrolysis product distribution // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering is a Transformative Journal*, 2021, v. 9, pp. 5278–5287.
- [38] Dijkstra E.F., Boon J.J., van Mourik J.M. Analytical pyrolysis of a soil profile under Scots pine // *European J. of Soil Science*, 1998, v. 49, pp. 295–304.
- [39] Петрунина Е.А., Рязанова Т.В., Анискина А.А., Пермякова Г.В., Стасова В.В. Сравнительный анализ физико-химических свойств коры лиственницы и сосны: термический анализ и аналитический пиролиз // *Сибирский лесной журнал*, 2022. № 4. С. 35–49.
- [40] Лоскутов С.Р., Шапченко О.А., Петрунина Е.А., Плященик М.А., Тютькова Е.А., Пашенова Н.В., Гродницкая И.Д., Анискина А.А., Сенашова В.А. Диагностика ранних изменений физико-химических свойств древесины под действием грибных инфекций // *Химия растительного сырья*, 2022. № 2. С. 61–72.
- [41] Валеева А.Р., Валиуллина А.И., Бикбулатова Г.М., Башкиров В.Н. Уменьшение массовой доли свободного формальдегида в фенолоформальдегидных смолах с замещением фенола жидкими продуктами пиролиза древесины // *Деревообрабатывающая промышленность*, 2021. № 3. С. 94–102.
- [42] Реарус. Материалы для лаборатории. URL: <https://rearus.ru/> (дата обращения 24.06.2022).
- [43] Лазу. URL: <https://lazu-newzealand.com/med-manuka> (дата обращения 29.06.2022).
- [44] Химия во всех проявлениях — химический портал. URL: <https://chemport.ru/> (дата обращения 29.06.2022).
- [45] Пат. 2154527 Российская Федерация. Способ получения бутен-2-диола-1,4 / Маттиас Ирганг, 20.08.00. 2021. 8 с.
- [46] Гулиев А.М. Модификация эпоксициановой смолы эпоксиалкени-циклопропанами // *Журнал прикладной химии*, 1978. № 2. С. 417–420.
- [47] Wikiето.ru. URL: <https://wikiето.ru/wiki/a-2-Methoxy-4-vinylphenol> (дата обращения 30.06.2022).
- [48] Varma A.K., Mondal P. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products // *Industrial Crops and Products*, 2017, v. 95, pp. 704–717.

Сведения об авторах

Казарян Лилит Кареновна [✉] — инженер, ФГБУН «Институт леса им. В.Н. Сукачева Сибирского отделения Российской академии наук» — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, kazaryan.lk@ksc.krasn.ru

Лоскутов Сергей Реджинальдович — д-р. хим. наук, академик IAWS, зав. лабораторией физ.-хим. биологии древесных растений, ФГБУН «Институт леса им. В.Н. Сукачева Сибирского отделения Российской академии наук» — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, lsr@ksc.krasn.ru

Шапченкова Ольга Александровна — канд. биол. наук, ст. науч. сотр., ФГБУН «Институт леса им. В.Н. Сукачева Сибирского отделения Российской академии наук» — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, sholga@ksc.krasn.ru

Пляшечник Мария Анатольевна — науч. сотр., ФГБУН «Институт леса им. В.Н. Сукачева Сибирского отделения Российской академии наук» — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, lilwood@ksc.krasn.ru

Шимова Юлия Сергеевна — канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии древесины и биотехнологии, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», shimovays@mail.sibsau.ru

Пермякова Галина Васильевна — науч. сотр., ФГБУН «Институт леса им. В.Н. Сукачева Сибирского отделения Российской академии наук» — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, permyakova.gv.@ksc.krasn.ru

Поступила в редакцию 28.12.2022.

Одобрено после рецензирования 18.04.2023.

Принята к публикации 27.09.2023.

PYROLYSIS PRODUCTS CHARACTERISTICS OF PINE NEEDLES (*PINUS SYLVESTRIS* L.) POST-EXTRACTION RESIDUE

L.K. Kazaryan^{1, 2✉}, S.R. Loskutov¹, O.A. Shapchenkova¹,
M.A. Plyashechnik¹, Yu.S. Shimova², G.V. Permyakova¹

¹Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center» SB RAS, 50, build. 28, Akademgorodok, 660036, Krasnoyarsk, Russia

²Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 82 Mira Ave., Krasnoyarsk, Russia

kazarya.lk@ksc.krasn.ru

Extraction processing of pine needles (*Pinus sylvestris* L.) gives products used for the manufacturing goods for agriculture, medicine, food, perfumery and cosmetics and other industries. At the same time, the post-extraction residue of pine needles, being a specific lignocellulose raw material, has not yet found wide application for obtaining innovative products. Thermogravimetry (TG/DTG) and differential scanning calorimetry (DSC) methods were used to establish parameters of thermal oxidative degradation of biochar obtained by pyrolysis of the post-extraction residue of pine needles. Considering the results of thermal analysis, we used the Broido and Kolmogorov — Yerofeyev — Avraami equations to calculate kinetic parameters: the apparent activation energy and the rate constant of oxidative degradation of biochar at different stages. The temperature ranges of the stages, the thermal effects of thermal oxidative degradation, as well as the IR spectral parameters for biochar were established. By the method of the fourth derivative of the DTG contour, a detailed «fractionality» of the biochar mass loss was established. A pyrogram of post-extraction residue of pine needles showed 46 peaks, among which them 29 compounds were identified with a 90 % probability of matching the NIST mass spectral database. Many of the identified compounds can be used in organic synthesis, in the production of technical and food products, perfumes, medical products, etc. Using a scanning electron microscope with an X-ray spectral analyzer (TM-1000-Swift-TM EDX), the structural features of biochar particles were observed; the mineral inclusions consisted of Al, Fe, K, Ca, Si, Mg, Na, S, Ti, P, Cl, Cr. The results obtained can be used to design the production of technical products with increased added value and to scale up the pyrolysis technology of waste extraction processing of pine needles and, possibly, similar plant raw materials.

Keywords: needles, post-extraction residue, pyrolysis products, bio-coal, physico-chemical characteristics

Suggested citation: Kazaryan L.K., Loskutov S.R., Shapchenkova O.A., Plyashechnik M.A., Permyakova G.V., Shimova Yu.S. *Kharakteristika produktov piroliza posleekstraktsionnogo ostatka khvoi sosny obyknovennoy (Pinus sylvestris L.)* [Pyrolysis products characteristics of pine needles (*Pinus sylvestris* L.) post-extraction residue]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2023, vol. 27, no. 6, pp. 84–97. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-6-84-97

References

- [1] Mednikov F.A. *Kompleksnoe ispol'zovanie drevesnoy zeleni dlya polucheniya lechebnykh preparatov i kormovykh produktov* [Complex use of woody greens for the production of medicinal preparations and feed products]. *Lesnoy Zhurnal* (Russian Forestry Journal), 1976, no. 3, pp. 116–118.
- [2] GOST 21769–84 *Gosudarstvennyy standart. Zelen' drevesnaya. Tekhnicheskie usloviya* [State standard. Woody greens. Technical conditions]. Enter. 23.03.84. Moscow: USSR State Committee for Standards, 1984, 7 p.
- [3] Bondarev V.Ya., Guseva L.M. *Osobennosti podgotovki syr'ya dlya piroliza drevesiny* [Features of the preparation of raw materials for wood pyrolysis]. *Vestnik Nizhegorodskoy gosudarstvennoy sel'skokhozyaystvennoy akademii* [Bulletin of the Nizhny Novgorod State Agricultural Academy], 2014, t. 4, pp. 106–110.
- [4] Erokhina O.A., Pekarets A.A., Sandimirova A.G., Kuznetsov A.G., Akim E.L. *Izuchenie uprugorelaksatsionnykh svoystv plastifitsirovannoy drevesiny listvennitsy i sosny* [Study of elastic-relaxation properties of plasticized larch and pine wood]. *Problemy mekhaniki tsellyulozno-bumazhnykh materialov: mater. VI Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, posvyashchennoy pamyati professora V.I. Komarova* [Problems of mechanics of pulp and paper materials: material. VI International Scientific and Technical Conference dedicated to the memory of Professor V.I. Komarova], Arkhangelsk, September 09–11, 2021. Arkhangelsk: Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, 2021, pp. 92–98.
- [5] Nagimov Z.Ya., Artem'eva I.N., Shevelina I.V., Nagimov V.Z. *Vidovoy sostav i zapasy fitomassy zhiivogo napochvennogo pokrova v sosnyakh lishaynikovyykh KhMAO – Yugry* [Species composition and phytomass reserves of living ground cover in lichen pine forests of the Khanty-Mansi Autonomous Okrug – Yugra]. *Lesa Rossii i khozyaystvo v nikh* [Forests of Russia and management in them], 2022, no. 1 (80), pp. 48–56.
- [6] Zagidullina A.T. *Prostranstvennaya struktura, dinamika i produktivnost' lishaynikovo-zelenomoshnykh sosnyakov (Karel'skiy lesnoy rayon)* [Spatial structure, dynamics and productivity of lichen-green moss pine forests (Karelian forest region)]. *Dis. Cand. Sci. (Biol.): 1.5.15. St. Petersburg, 2021, 171 p.*
- [7] Yagodin V.I. *Osnovy khimii i tekhnologii pererabotki drevesnoy zeleni* [Fundamentals of chemistry and technology for processing woody greens]. Ed. Yu.I. Kholkina. Leningrad: Leningrad State University Publishing House, 1981, 224 p.
- [8] Levin E.D., Repyakh S.M. *Pererabotka drevesnoy zeleni* [Processing of woody greens]. Moscow: Lesnaya prom-st' [Forest industry], 1984, 120 p.
- [9] *Sibirskiy khvoynyy doktor* [Siberian coniferous doctor]. Available at: <https://pk-ecovit.ru/katalog/> (accessed 20.06.2022).
- [10] 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, v. 9, no. 10, pp. 3675–3690.
- [11] Medvedev S.O., Terent'ev I.I. *Analiz tekhnologiy proizvodstv toplivnykh granuly na osnove drevesnogo syr'ya* [Analysis of technologies for the production of fuel pellets based on wood raw materials]. *Nauchnyy zhurnal KubSAU* [Scientific J. of KubSAU], 2019, no. 149, pp. 1–8.
- [12] Krysanova K.O., Krylova A.Yu., Pudova Ya.D., Borisov A.V. *Issledovanie mineral'nykh komponentov biougley iz opila, poluchennykh nizkoterperaturnymi metodami* [Study of the mineral components of biochars from sawdust obtained by low-temperature methods]. *Ugol' [Coal]*, 2021, no. 12, pp. 41–43.
- [13] Savvov S.I., Markova E.B., Fominykh Yu.G., Cherednichenko A.G. *Issledovanie protsessa piroliza obraztsov khvoynnykh porod drevesiny* [Study of the pyrolysis process of softwood samples]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2018, no. 8, pp. 8–11.
- [14] Mamyshev A.A. *Metody polucheniya aktivirovannogo uglya iz rastitel'nogo syr'ya* [Methods for producing activated carbon from plant raw materials]. *Byulleten' nauki i praktiki* [Bulletin of Science and Practice], 2020, no. 12, pp. 268–273.
- [15] Slyusarskiy K.V., Larionov K.B., Ivashkina E.N., Zavorin A.S., Gubin V.E. *Tekhnologicheskie resheniya po utilizatsii zhidkikh produktov medlennogo piroliza drevesnoy biomassy* [Technological solutions for the disposal of liquid products slow pyrolysis of woody biomass]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov* [News of Tomsk Polytechnic University. Georesource Engineering], 2021, no. 12, pp. 173–188.
- [16] Pandey D., Daverey A., Dutta K., Yata V.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, v. 25, pp. 8–12.
- [17] Obolenskaya A.V., El'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy* [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow: Ecology, 1991, 320 p.
- [18] Loskutov S.R., Shapchenkova O.A., Aniskina A.A. *Termicheskii analiz drevesiny osnovnykh lesoobrazuyushchikh porod Sredney Sibiri* [Thermal analysis of wood of the main forest-forming species of Central Siberia]. *Sibirskiy lesnoy zhurnal* [Siberian Forest Journal], 2015, no. 6, pp. 17–30.
- [19] Kondrasheva N.K., Ereemeeva A.M. *Poluchenie biodizel'nogo topliva iz rastitel'nogo syr'ya* [Production of biodiesel fuel from plant raw materials]. *Zapiski Gornogo instituta* [Notes of the Mining Institute], 2023, t. 260, pp. 248–256.
- [20] Petrunina E.A., Loskutov S.R., Ryazanova T.V., Aniskina A.A., Permyakova G.V., Stasova V.V. Comparative analysis of physico-chemical properties of larch and pine bark: thermal analysis and analytical pyrolysis. *Siberian Forest J.*, 2022, no. 4, pp. 35–49.
- [21] Broido A. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. *J. Polym. Sci.*, 1969, part A-2, v. 7, pp. 1761–1773.
- [22] Criado J., Malek J., Ortega A. Applicability of the master plots in kinetic analysis of nonisothermal data. *Thermochim Acta*, 1989, v. 147, pp. 377–385.
- [23] Yarusova S.B., Makarenko N.V., Gordienko P.S., Karpenko M.A., Novikova E.S. *Vliyanie temperatury na kinetiku sorbtсии ionov Co^{2+} i Ni^{2+} sorbentom na osnove proizvodnogo inozitgeksafosfornoj kisloty* [The influence of temperature on the kinetics of sorption of Co^{2+} and Ni^{2+} ions by a sorbent based on a derivative of inositol hexaphosphoric acid]. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [J. of Physical Chemistry], 2018, v. 92, no. 3, pp. 451–456.
- [24] Ray A. Characterization of Biochars from Various Agricultural ByProducts Using FTIR Spectroscopy, SEM focused with image Processing. *International J. of Agriculture, Environment and Biotechnology*, 2020, v. 13(4), pp. 423–430.

- [25] Tarakanov V.V., Milyutin L.I., Kutsenogiy K.P., Koval'skaya G.A., Ignat'ev L.A., Samsonova A.E. *Elementnyy sostav khvoi v raznykh klonakh sosny obyknovennoy* [Elemental composition of needles in different clones of Scots pine]. *Lesovedenie*, 2007, no. 1, pp. 28–35.
- [26] Sharma P., Diwan P.K. Study of thermal decomposition process and the reaction mechanism of the eucalyptus wood. *Wood Sci Technol.*, 2017, v. 51, pp. 1081–1094.
- [27] Pérez-Maqueda L.A., Criado J.M. The accuracy of Senum and Yang's approximations to the Arrhenius integral. *J. Therm Anal Calorim.*, 2000, v. 60, pp. 909–915.
- [28] Baldassarre M., Li C., Eremina N., Goormaghtigh E. Simultaneous Fitting of Absorption Spectra and Their Second Derivatives for an Improved Analysis of Protein Infrared Spectra. *Molecules*, 2015, v. 20, pp. 12599–12622.
- [29] Loskutov S.R., Tyut'kova E.A., Plyashechnik M.A., Petrunina E.A., Shapchenkova O.A., Aniskina A.A. *Rannaya instrumental'naya diagnostika gribnykh infektsiy v drevesine* [Early instrumental diagnosis of fungal infections in wood]. *Sibirskiy lesnoy zhurnal* [Siberian Forest J.], 2021, no. 6, pp. 39–45.
- [30] Fuente E., Menéndez J.A., Díez Díaz-Estébanez M.A., Suárez D. Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds. *J. Phys. Chem.*, 2003, v. 107, pp. 6350–6359.
- [31] Tarasevich B.N. *Osnovy IK-spektroskopii s preobrazovaniem Fur'e. Podgotovka prob v IK-spektroskopii* [Fundamentals of Fourier transform IR-spectroscopy. Sample preparation in IR-spectroscopy]. Moscow: Moscow State University named after M.V. Lomonosova, 2012, 22 p.
- [32] Rodil S.E., Ferrari A.C., Robertson J., Muhl S. Infrared spectra of carbon nitride films. *Thin Solid Films*, 2002, no. 420–421, pp. 122–131.
- [33] Bornemann L. Rapid assessment of black carbon in soil organic matter using mid-infrared spectroscopy. *Organic Geochemistry*, 2008, v. 39(11), pp. 1537–1544.
- [34] Mongush G.R. *Issledovanie izmeneniya tekhnicheskikh pokazateley i khimicheskikh svoystv (metodom IK-spektral'nogo analiza) ugol'nykh smesey tuvinskikh mestorozhdeniy* [Study of changes in technical indicators and chemical properties (using the method of IR-spectral analysis) of coal mixtures of Tuvan deposits]. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy. Khimicheskie nauki* [International J. of Applied and Fundamental Research. Chemical Sciences], 2019, no. 12, pp. 157–162.
- [35] Parsi Z., Hartog N., Górecki T., Poerschmann J. Analytical pyrolysis as a tool for the characterization of natural organic matter – A comparison of different approaches. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2007, v. 79, iss. 1–2, pp. 9–15.
- [36] Fengel D., Grosser D. Chemische Zusammensetzung von Nadel- und Laubhölzern. *Holz Roh Werkst*, 1975, v. 33, no. 1, pp. 32–34.
- [37] Trubetskaya A., Attard T.M., Budarin V., Hunt A. Supercritical extraction of biomass – a green and sustainable method to control the pyrolysis product distribution. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering is a Transformative Journal*, 2021, v. 9, pp. 5278–5287.
- [38] Dijkstra E.F., Boon J.J., van Mourik J.M. Analytical pyrolysis of a soil profile under Scots pine. *European J. of Soil Science*, 1998, v. 49, pp. 295–304.
- [39] Petrunina E.A., Ryazanova T.V., Aniskina A.A., Permyakova G.V., Stasova V.V. *Sravnitel'nyy analiz fiziko-khimicheskikh svoystv kory listvennitsy i sosny: termicheskiy analiz i analiticheskiy piroliz* [Comparative analysis of the physicochemical properties of larch and pine bark: thermal analysis and analytical pyrolysis]. *Sibirskiy lesnoy zhurnal* [Siberian Forest J.], 2022, no. 4, pp. 35–49.
- [40] 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. *Diagnostika rannikh izmeneniy fiziko-khimicheskikh svoystv drevesiny pod deystviem gribnykh infektsiy* [Diagnostics of early changes in the physical and chemical properties of wood under the influence of fungal infections]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2022, no. 2, pp. 61–72.
- [41] Valeeva A.R., Valiullina A.I., Bikbulatova G.M., Bashkirov V.N. *Umen'shenie massovoy doli svobodnogo formal'degida v fenoloformal'degidnykh smolakh s zameshcheniem fenola zhidkimi produktami piroliza drevesiny* [Reducing the mass fraction of free formaldehyde in phenol-formaldehyde resins by replacing phenol with liquid products of wood pyrolysis]. *Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost'* [Woodworking industry], 2021, no. 3, pp. 94–102.
- [42] Rearus. Available at: <https://rearus.ru/> (accessed 24.06.2022).
- [43] Lazu. Available at: <https://lazu-newzealand.com/med-manuka> (accessed 29.06.2022).
- [44] *Khimicheskii portal* [Chemical portal]. Available at: <https://chemport.ru/> (accessed 29.06.2022).
- [45] Pat. 2154527 Russian Federation. *Sposob polucheniya buten-2-diola-1,4* [Method for producing butene-2-diol-1,4]. Matthias Irgang, publ. 20.08.00, 2021, 8 p.
- [46] Guliev A.M. *Modifikatsiya epoksidianovoy smoly epoksidalkeni-tsiklopropanami* [Modification of epoxy resin with epoxyalkene-cyclopropanes]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 1978, no. 2, pp. 417–420.
- [47] Wikiето.ru. Available at: <https://wikiето.ru/wiki/a-2-Methoxy-4-vinylphenol> (accessed 30.06.2022).
- [48] Varma A.K., Mondal P. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. *Industrial Crops and Products*, 2017, v. 95, pp. 704–717.

The work was performed within the framework of the state assignment No. 0287-2021-0011, Reg. RESEARCH AND DEVELOPMENT CENTRE NO. 121031500335-2.

The equipment of the Krasnoyarsk Regional Centre for Collective Use of FIC KSC SB RAS was used in the study.

Author's information

Kazaryan Lilit Karenovna  — Engineer, Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS», kazaryan.lk@ksc.krasn.ru

Loskutov Sergey Redzhinaldovich — Dr. Sci. (Chemistry), Fellow of the IAWS, Head of the Laboratory of Physicochemical Biology of Woody Plants, Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS», lsr@ksc.krasn.ru

Shapchenkova Olga Aleksandrovna — Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher, Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center» SB RAS, sholga@ksc.krasn.ru

Plyashechnik Mariya Anatol'evna — Research Assistant, Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS», lilwood@ksc.krasn.ru

Shimova Yuliya Sergeevna — Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Chemical technology of wood and biotechnology, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, shimovays@mail.sibsau.ru

Permyakova Galina Vasil'evna — Research Assistant, Sukachev Institute of Forest SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» permyakova.gv.@ksc.krasn.ru

Received 28.12.2022.

Approved after review 18.04.2023.

Accepted for publication 27.09.2023.

Вклад авторов: все авторы в равной доле участвовали в написании статьи

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article

The authors declare that there is no conflict of interest