

УДК 630.812.14

## ПИРОЛИЗ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ

С. Р. Лоскутов, А. А. Анискина, Л. К. Казарян, О. А. Шапченкова, Е. А. Петрунина

Институт леса им. В. Н. Сукачева СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН  
660036, Красноярск, Академгородок, 50/28

E-mail: lsr@ksc.krasn.ru, aniskina\_a@ksc.krasn.ru, kazaryan.lk@ksc.krasn.ru, sholga@ksc.krasn.ru,  
petrunina@ksc.krasn.ru

Поступила в редакцию 19.05.2025 г.

Принята к публикации 15.08.2025 г.

Исследован пиролиз коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) как потенциального сырья для получения торрефикатов и биоугля. На основе результатов термогравиметрии и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) проанализирована кинетика процесса пиролиза, определены его термодинамические показатели. Рассмотрены базовые данные измерений: стадии убыли массы коры при нагреве, отвечающие им температурные интервалы и скорость потери массы. С учетом сложности строения, химического состава коры и связанного с этим вида пика ДТГ в термогравиметрическом тесте проведена визуализация «микростадийности» термического разложения коры по четвертой производной контура ДТГ с помощью дифференцирующего фильтра Савицкого – Голея. По изоконверсионному кинетическому методу Озавы – Флинна – Уолла рассчитана зависимость энергии активации и предэкспоненциального множителя от степени конверсии. Определены средние значения энергии активации (283.7 кДж/моль) при изменении степени термической конверсии коры ( $\alpha$ ) от 0.1 до 0.8. Полученная зависимость  $E_a = f(\alpha)$  использована для расчета термодинамических параметров ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta S$ ) и определения механизма реакций по методу Криадо, характеризующих процесс пиролиза коры. Установлен компенсационный эффект термодеструкции. Средние значения  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta S$  составляют 294.7 и 157.3 кДж/моль и 215.0 Дж/(моль  $\times$  К) соответственно. Сформулирована интегральная оценка полученных результатов, отмечены область их использования и тематика дальнейших исследований: анализ физико-химических свойств торрефикатов и биоугля получаемых из коры лиственницы.

**Ключевые слова:** кора лиственницы сибирской, пиролиз, термический анализ.

DOI: 10.15372/SJFS20250511

### ВВЕДЕНИЕ

Две масштабные проблемы побуждают проводить исследования, связанные с переработкой древесной коры как отхода предприятий лесной отрасли. Первая проблема связана с ее накоплением в отвалах, захламлением значительных территорий. В течение длительного времени разложение коры в результате биологических и химических процессов преимущественно под воздействием лигноцеллюлозных и термотолерантных микроорганизмов приводит к эмиссии углеводородов (терпенов) и парниковых газов, нанося большой вред окружающей среде и здоровью населения, проживающему на прилегающих территориях (Prinz et al., 2024).

Вторая проблема заключается в потере биомассы, являющейся сырьем для переработки и получения продукции, востребованной химической, фармакологической, пищевой и другими отраслями промышленности. Кроме того, в контексте углеродной нейтральности, стремления к устойчивому и низкоуглеродному развитию как экономики, так и общества, актуально использование биомассы в качестве частичной замены ископаемого топлива (Şen et al., 2023; Zhang et al., 2025).

В настоящее время, в связи с возникающими проблемами в мире из-за ограничения или отсутствия ископаемых энергоресурсов, получает развитие биоэнергетика. Одним из ее направлений является пиролиз биомассы, которому за

последние 15–20 лет уделяется все возрастающее внимание (Bridgwater, 2012; Aki et al., 2014; Igliński et al., 2023).

Пиролиз биомассы – это процесс, который заключается в нагреве до температуры 450–700 °С органического сырья в бескислородной среде с получением угля и, так называемой, бионефти. Изобретенный в 30-х годах прошлого столетия во Франции для производства биотоплива пиролиз, отошел на задний план в связи с интенсивной газо- и нефтедобычей.

В результате значительно возросшего в мире дефицита ископаемого топлива увеличился интерес к производству биотоплива из возобновляемого сырья. Произведенный в процессе пиролиза органического сырья биоуголь имеет важное преимущество перед другими видами сжигаемого топлива: при сжигании биоугля существенно сокращаются выбросы парниковых газов.

Биоуголь как прекурсор для изготовления различных товаров с повышенной добавочной стоимостью – экономически выгодное сырье, например для производства адсорбентов как компонентов продукции гражданского и военного назначения.

Важное место в ресурсной базе для развития биоэнергетики отводится биомассе лесных деревьев – древесной зелени, коре, отходам лесоперерабатывающей промышленности. После соответствующей термической конверсии эта биомасса превращается в углеродно-нейтральное топливо. Учитывая широкую распространенность этой биомассы на поверхности Земли, «биоэнергия из низкоуглеродного источника имеет огромный потенциал для крупномасштабного производства энергии» (Butnaru, Vrebu, 2022). Для России это весьма важно, так как 24.5 % от общей территории планеты, покрытой лесом, приходится на Россию (Оценка..., 2023).

По данным Международного энергетического агентства, биоэнергетика на сегодняшний день является крупнейшим «производителем возобновляемого источника энергии», на долю которого приходится около 10 % первичного спроса на энергию в мире. Следует также отметить, что весь углерод, содержащийся в биомассе деревьев, образуется из CO<sub>2</sub> при фотосинтезе; другими словами, углерод циркулирует в атмосфере, когда биомасса используется в качестве топлива (Butnaru, Vrebu, 2022).

Кора – это многотоннажный отход деревопереработки. Из 35.5 млн м<sup>3</sup> древесных отхо-

дов, ежегодно образующихся в России, около 7.1 млн м<sup>3</sup> – это кора, утилизация которой по-прежнему является проблемой. Деревоперерабатывающие предприятия в большинстве своем вывозят кору в отвалы, нанося вред окружающей среде и людям. В производство востребованных товаров она массово не вовлекается (Володин и др., 2022).

Одним из малоразработанных, но набирающим популярность направлением массовой переработки коры является пиролиз, который позволяет получать качественные продукты для биоэнергетики: торрефицированные топливные материалы, биоуголь, бионефть и множество ценных соединений для органического синтеза, фармакологии, пищевой промышленности и других отраслей (Володин и др., 2022; Петрунина и др., 2022).

F. Lövhall (2014), обсуждая полезные свойства коры как с энергетической, так и с химической точек зрения, рассматривал свою работу как введение в пиролиз древесной коры, обосновывая необходимость пиролитических исследований. О. У. Fetisova и соавт. (2023) показано разнообразие физико-химических свойств коры требует индивидуализации подходов к ее пиролизу.

Обзор F. Lövhall (2014) в значительной степени адресован представителям лесной промышленности и компаниям, производящим химические продукты. Его практическим результатом должны стать понимание и принятие коры как ценного сырья для пиролиза с получением торрефикатов, биоугля и бионефти.

В исследовании U. Şen и соавт. (2023) утверждается, что пиролиз коры станет модной темой в ближайшие годы, особенно в связи с применением адсорбентов и производством антиоксидантов. Для этого требуются дополнительные исследования различных видов коры. Как было показано О. У. Fetisova и соавт. (2023), разнообразие физико-химических свойств коры требует индивидуализации подходов к ее пиролизу, определения технологических параметров этого процесса и оценки физико-химических показателей первичных продуктов – торрефикатов, биоугля и химического состава пиролизной жидкости.

Целью настоящей работы было исследование пиролиза коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.): определение термических, термодинамических и кинетических показателей разложения коры при пиролизе.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Кора лиственницы сибирской была любезно предоставлена ООО ДОК «Енисей». Крупные куски сушили в лабораторных условиях до равновесной влажности, затем с помощью корорубки измельчали до кусочков размером 5–10 см. Из этой массы по методу квартования выделяли средний образец, который хранили в темном месте до анализов.

В коре различают две части: внутреннюю (живую) – луб, или флоэму, и наружную (мертвую) – корку, или ритидом (что являлось объектом нашего исследования), отделенную от луба перидермой. Для аналитических исследований готовили образцы коры воздушно-сухой влажности, измельченной с помощью мелкозубчатой пилки – фракция 0.3–0.5 мм.

Пиролиз коры лиственницы осуществляли с помощью прибора TG 209 F1 (Netzsch, ФРГ) при следующих условиях: образцы массой от 1.72 до 2.15 мг нагревали от 25 до 700 °С в динамической атмосфере азота (скорость потока газа 20 мл/мин) со скоростью 10, 20 и 40 °С/мин, тигель корундовый. Измерения проводились в двукратной повторности. Термограммы ТГ/ДТГ обрабатывались в программной среде Netzsch Proteus Thermal Analysis 4.8.4.

Результаты измерений использовались для расчета зависимости энергии активации ( $E_a$ ) термического разложения от степени конверсии ( $\alpha$ ) коры по изоконверсионному кинетическому методу Озавы – Флинна – Уолла (ОФУ) (Ozawa, 1965; Mamleev et al., 2004; Baroni et al., 2016; Petrunina et al., 2021). Зависимость  $E_a = f(\alpha)$  – это основа для расчета термодинамических показателей  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta S$  (Dave et al., 2023) и определе-

ния механизма реакций термической конверсии при пиролизе по методу Криадо (Balart et al., 2019).

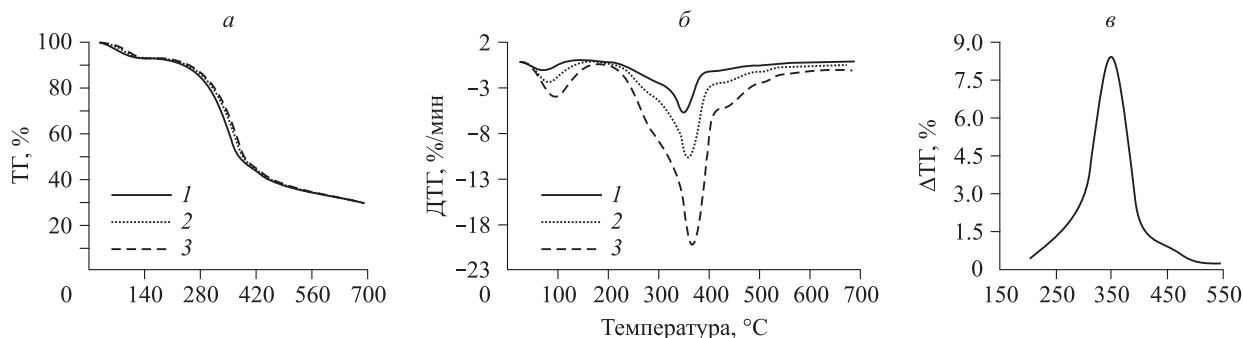
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны результаты термогравиметрии (ТГ) коры лиственницы сибирской.

Первый пик на кривой дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) (рис. 1, б) в области 100 °С обусловлен испарением гигроскопической влаги; второй, «растянутый по температуре», связан с разложением экстрактивных (низкомолекулярных) веществ, гемицеллюлоз и целлюлозы до 400 °С. Частичное разложение лигнина происходит с меньшей скоростью, без характерного пика, с основной потерей массы при температуре выше 400 °С.

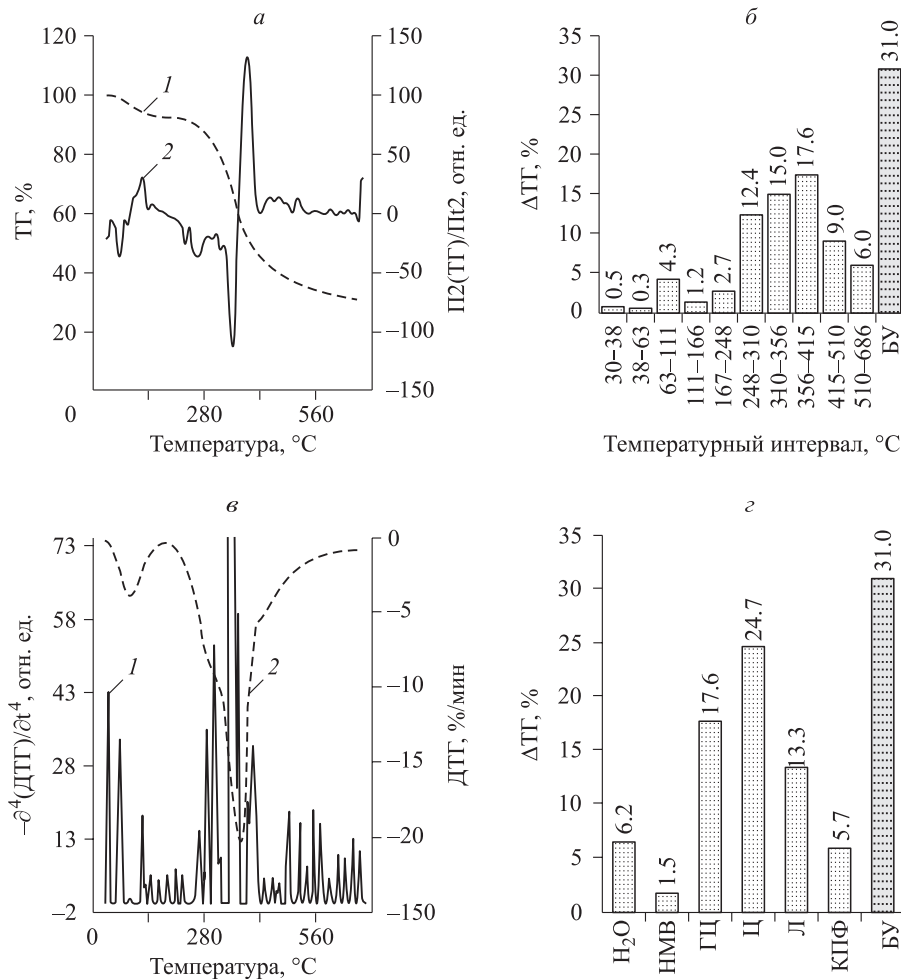
Из рисунка видно, что при увеличении скорости нагрева кривые ТГ смещаются в область более высоких температур, как и максимумы соответствующих пиков ДТГ. Не изменяется остаточная масса (с конечной температурой  $t = 700$  °С), а в температурном диапазоне от 25 до 500 °С наблюдается отставание потери массы при нагревании со скоростью 20 и 40 °С/мин от ее изменения при скорости нагрева 10 °С/мин. Максимальное значение отставания для данных образца и условий проведения термогравиметрического теста составило 8.4 % (рис. 1, в). Насколько нам известно, этот эффект зарегистрирован впервые.

Дифференцированием по температуре  $DTG = f(t)$  найдена температура всех точек перегиба на ТГ-кривой 1 рис. 2, а). В этих точках происходит изменение скорости убыли массы, что, очевидно, связано со структурной и хими-



**Рис. 1.** Результаты термогравиметрии (ТГ) коры лиственницы сибирской.

а – зависимость степени конверсии коры от температуры при разных скоростях нагрева: 10 (1), 20 (2) и 40 (3) °С/мин; б – дифференциальные термогравиметрические кривые; температура пиков, °С: 1 – 335, 2 – 345, 3 – 370; в – отставание потери массы при скорости нагрева 40 °С/мин от потери массы при пиролизе коры лиственницы со скоростью нагрева 10 °С/мин. Измерения проводились в двух параллельных тестах.



**Рис. 2.** Профиль потери массы (б), рассчитанный по температурным интервалам между точками перегиба на ТГ-кривой (а, кривая 1) при пиролизе коры лиственницы сибирской; «компонентный» состав пиролиза коры при сопряженном анализе ТГ-кривой (г), четвертой производной ДТГ-контура (в, кривая 2) и литературных данных по термическому анализу коры.

БУ – биоуголь + зольные элементы, НМВ – низкомолекулярные вещества, ГЦ – гемиллюлозы, Ц – целлюлоза, Л – лигнин, КПФ – конденсированные полифенолы. Фильтр Савицкого – Голя настроен по ДТГ-кривой целлюлозы – ширина окна 7 точек, полином 4-й степени.

ческой гетерогенностью коры. Температурным интервалам между этими точками отвечает потеря массы, которую условно можно отнести к «фракциям» пиролизического разложения» (рис. 2, б).

Сложность анатомического строения и химического состава коры обуславливают частичное перекрытие (*overlapping*) температурных интервалов термического разложения основных групп веществ. Последнее, в свою очередь, определяет специфический (характеристический для данного образца коры) ДТГ-контур, «содержимое» которого может быть установлено по  $\partial^4(\text{ДТГ})/\partial t^4 = f(t)$  (рис. 2, в). В настоящее время наиболее популярным является дифференцирующий фильтр Савицкого – Голя

(Aragão, Messaddeq, 2008; Karthikeyan, Easwaran, 2013; Gallagher, 2020), который был использован и нами (рис. 2, в, 1).

С использованием функции  $(1 - \text{TГ}_{10,20,40}/100) = f(T, K)$  для ряда значений степени конверсии рассчитана кажущаяся энергия активации  $E_a$  реакций при пиролизе по уравнению изоконверсионной кинетики ОФУ (Ozawa, 1965; Mamleev et al., 2004; Baroni et al., 2016):

$$\ln(\beta) \cong \ln\left(\frac{AE_a}{RF(\alpha)}\right) - 5.3305 - 1.052 \frac{E_a}{RT}, \quad (1)$$

где  $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}$  – степень конверсии;  $m_0$  – начальная масса образца в термогравиметричес-

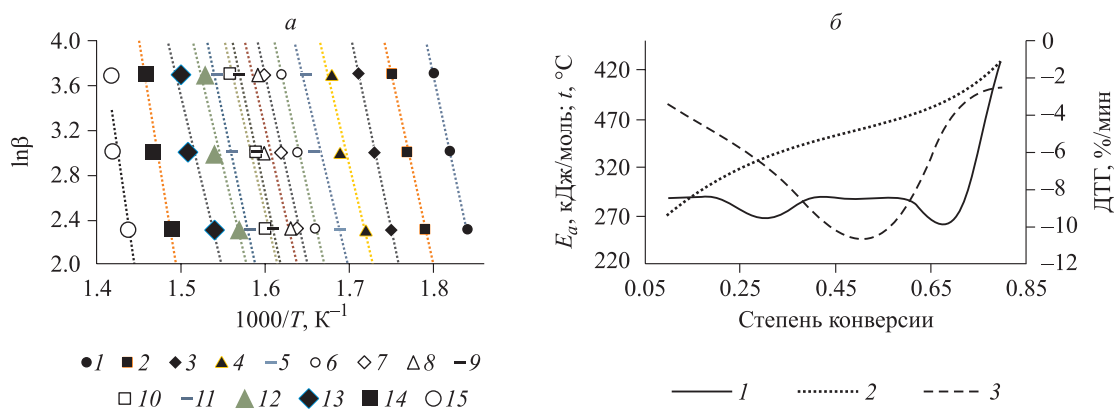


Рис. 3. Графики ОФУ (а) и связь степени конверсии с  $E_a$  (б, 1),  $t, \text{ }^\circ\text{C}$  (б, 2) и ДТГ (б, 3).

ком опыте;  $m$  – текущее значение массы при температуре  $T$ ;  $m_f$  – масса образца после завершения процесса термодеструкции (так называемая, остаточная масса – ОМ);  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\beta$  – скорость нагрева;  $A$  – константа; функция  $F(\alpha)$  – математическое представление кинетической модели.

На рис. 3, а приведены графики ОФУ, построенные для степени конверсии 0.05, 0.15, 0.2, 0.25, .... 0.75, и рассчитанная по ним зависимость кажущейся энергии активации реакций от степени конверсии при пиролизе коры (кривая 1 на рис. 3, б).

Из рис. 3, б видно, что энергия активации снижается при увеличении степени конверсии 0.2–0.3, когда происходит разложение низкомолекулярных веществ, гемицеллюлоз, и повышается в интервале деградации целлюлозы ( $\alpha = 0.4$ –0.6). Значительное увеличение энергии активации наблюдается, когда происходит основной процесс деградации лигнина ( $\alpha > 0.7$ ). Среднее значение энергии активации в интервале  $\alpha = 0.1$ –0.75 составляет 289.07 кДж/моль.

На рис. 3, б показано изменение температуры и ДТГ в процессе термического разложения коры. Установленные в многочисленных исследованиях с помощью термогравиметрии лигноцеллюлозных материалов температурные интервалы деструкции гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина (Shen et al., 2009; Tyutkova et al., 2023; Shapchenkova et al., 2022; и др.) практически совпадают с отражением этих стадий термодеструкции зависимостью  $E_a$  от  $\alpha$  (рис. 3, б, кривая 1). Последнее обстоятельство указывает на адекватность изоконверсионной кинетической модели ОФУ пиролизу лигноцеллюлозных материалов и, в частности, коры.

Важным приложением зависимости  $E_a$  от  $\alpha$  является расчет термодинамических показате-

лей, а также определение механизма реакций пиролиза по Криадо, что служит базовой информацией при создании новых технологий термической конверсии биомассы (Poletto, 2017; Dave et al., 2023) Предэкспоненциальный множитель и термодинамические параметры пиролиза рассчитаны по формулам (Dave et al., 2023)

$$A = \frac{\beta \times E_a \times \exp\left(\frac{E_a}{RT_{\max}}\right)}{R \times T_{\max}^2}, \quad (2)$$

$$\Delta H = E_a - R \times T_{\max}, \quad (3)$$

$$\Delta G = E_a + R \times T_{\max} \times \ln\left(\frac{k_B \times T_{\max}}{h \times A}\right), \quad (4)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_{\max}}, \quad (5)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta S$  – изменение энтальпии, энергии Гиббса и энтропии соответственно;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж/(моль · К);  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $1.38 \times 10^{-23}$  Дж/К;  $h$  – постоянная Планка,  $6.63 \times 10^{-346}$  Дж · с;  $T_{\max}$  – температура пика, 639 К,  $\beta$  – скорость нагрева в термогравиметрическом тесте, 20 °С/мин.

В таблице приведены результаты расчета термодинамических параметров и предэкспоненциального множителя, характеризующих процесс пиролиза коры.

Положительные значения  $\Delta H$  указывают на эндотермичность пиролиза, т. е. на улетучивание компонентов термического разложения коры.

Изменение общей энергии  $\Delta G$  в процессе термической конверсии образца характеризует направление реакций.  $\Delta G > 0$  указывает на

Связь между термодинамическими параметрами пиролиза коры лиственницы сибирской

$\alpha$	$\log A, \text{c}^{-1}$	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta S, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
		кДж/моль		
0.1	23.8	282.7	157.5	196.0
0.2	23.8	282.7	157.5	196.0
0.3	21.9	260.5	157.9	160.5
0.4	23.8	282.7	157.5	196.0
0.5	23.8	282.7	157.5	196.0
0.6	23.8	282.7	157.5	196.0
0.7	21.9	260.5	157.9	160.5
0.8	35.4	422.8	155.3	418.6
Среднее ...		294.7	157.3	215.0

Примечание. При пиролизе коры имеет место компенсационный эффект:  $\log A = 0.0831 \times E_a - 0.134$ ,  $R^2 = 1$ ,  $E_a$  – соответствующие значения функции  $l$  на рисунке 3, б.

протекание произвольных (эндергонических) реакций, которые запускаются нагревом коры. В течение нагрева после начала термодеструкции  $\Delta G$  изменяется мало и характеризуется невысоким коэффициентом вариации – 8.11 %. Довольно высокое положительное изменение энтропии отвечает интенсивному разупорядочиванию (испарению), с одной стороны, и характеризует повышенную реакционную способность анализируемой системы – с другой.

Определение механизма реакций при пиролизе по Криадо сводится к сравнению эталонных функций  $Z(\alpha)$  (Balart et al., 2019) для известных механизмов с рассчитанной для рассматриваемого экспериментального случая  $Z(\alpha)$  по формуле (Sharma, Diwan, 2017):

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \frac{E_a}{\beta R} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) P(x), \quad (6)$$

где

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{x} \times \frac{(x+4)}{(x^2+6x+6)} \quad (7)$$

– температурный интеграл Аррениуса,  $x = E_a/RT$ .

На рис. 4 показаны графики для десяти эталонных механизмов конверсии биомассы и экспериментальная  $Z(\alpha)$ .

При изменении степени конверсии от ее начала до 0.45 (рис. 4, «кора»), при термодеструкции преимущественно низкомолекулярных веществ и гемицеллюлоз, экспериментальная  $Z(\alpha)$  совпадает с кривой R2, отвечающей топохимической реакции по механизму Авраами – Ерофеева. В дальнейшем ( $0.45 < \alpha < 0.70$ ) нельзя установить преимущественный механизм реакций термодеструкции коры при пиролизе, так как  $Z(\alpha)$  для коры пересекает несколько эталон-

ных кривых. На заключительном этапе пиролиза ( $\alpha > 0.70$ ) реализуется преимущественно нуклеационный механизм реакций (F1), когда термическому разложению подвергается лигнин.

Подобный «набор» механизмов реакций характерен для пиролиза лигноцеллюлозной биомассы (Poletto et al., 2011, 2012; Sharma, Diwan, 2017).

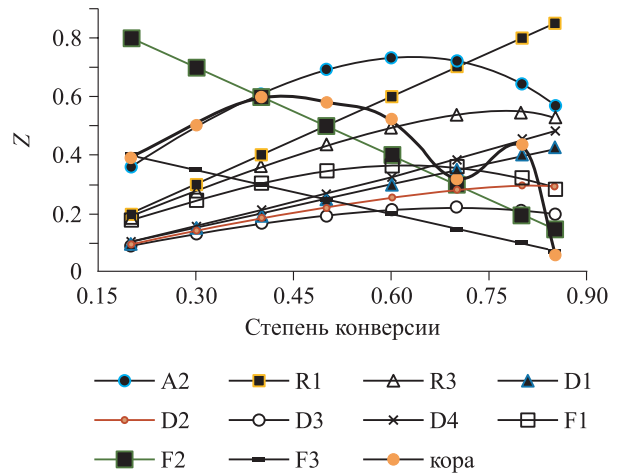


Рис. 4. Сравнение экспериментальной кривой (в легенде – «кора») для определения механизма реакций при пиролизе коры с эталонными кривыми (A2 – F3) по методу Криадо.

Механизмы реакции: A2 – нуклеация и рост по Колмогорову – Ерофееву – Авраами; R1 – реакция, контролируемая границей раздела фаз, одномерное движение; 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 – Браунштейна); 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.

Предварительные результаты по дифференциальной сканирующей калориметрии термоокислительной деструкции биоугля, полученного в результате пиролиза коры лиственницы при разных скоростях нагрева, свидетельствуют о весьма привлекательных для биоэнергетики топливных свойствах твердых продуктов пиролитической переработки коры лиственницы, а состав пиролизной жидкости (Петрунина и др., 2022) содержит ряд компонентов с повышенной добавленной стоимостью.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пиролиз биомассы – это основной промышленный метод получения карбонизированного материала из биомассы и/или органического сырья с различными физико-химическими свойствами. В данной работе определен комплекс параметров пиролиза коры лиственницы сибирской при нагревании на трех скоростях (10, 20 и 40 °С/мин) в динамической атмосфере азота. Продемонстрированные способы расчета показателей пиролиза коры могут использоваться не только для усовершенствования технологий пиролиза, но и при создании новых процессов термического модифицирования (карбонизации) древесины.

Впервые на примере термогравиметрии коры показано использование дифференцирующего фильтра Савицкого – Голея, настроенного для визуализации по четвертой производной ДТГ-кривой пиролиза коры «микростадийности» потери массы. Сравнение зависимостей ДТГ и энергии активации от степени термического разложения коры указывает на адекватность применения метода ОФУ для расчета важнейших энергетических (термодинамических) параметров процесса пиролиза коры и подобных материалов. Установлено, что остаточная масса пиролиза коры при температуре 700 °С практически не зависит от скорости нагрева в интервале 10–40 °С/мин, оставаясь равной в среднем 31,0 % (коэффициент вариации 0,52 %). Вместе с тем в температурном диапазоне от 25 до 500 °С наблюдалось отставание потери массы при нагреве со скоростью 20 и 40 °С/мин от ее изменения при скорости нагрева 10 °С/мин. Максимальное значение отставания для данного образца коры и условий проведения термогравиметрического теста составило 8,4 % и характеризует известный эффект «повышения» термостабильности исследуемого материала при увеличении скорости нагрева (часто определяемый по температуре 50 % потери массы).

Дальнейшие исследования термической конверсии коры будут связаны с методами пиролиза и анализом свойств получаемых карбонизированных материалов из коры хвойных пород.

*Исследование выполнено по государственному заданию FWES-2024-0028.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Володин В. В., Шубаков А. А., Володина С. О., Шергина Н. Н., Васильев Р. Г. Тенденции в развитии методов утилизации коры и кородревесных отходов длительного хранения (обзор) // *Агр. наука Евро-Северо-Востока*. 2022. Т. 23. № 5. С. 611–632.
- Оценка лесов Сибири в условиях глобальных изменений / В. А. Соколов, С. К. Фарбер, Д. Г. Щепашенко, Л. В. Мухортова, Н. В. Соколова, Л. В. Кривобоков, С. А. Астапенко, Т. А. Буренина, О. П. Втюрина, Е. А. Корягина, Н. С. Кузьмик, М. Д. Ложенко, А. А. Люто, А. А. Мартынов, Р. Т. Мурзакматов, А. А. Онучин, О. Э. Пашкеева, О. В. Сергеева, Е. А. Гютькова, Л. А. Хиневич. СПб.: Научное издание, 2023. 326 с.
- Петрунина Е. А., Лоскутов С. Р., Рязанова Т. В., Анискина А. А., Пермьякова Г. В., Стасова В. В. Сравнительный анализ физико-химических свойств коры лиственницы и сосны: термический анализ и аналитический пиролиз // *Сиб. лесн. журн.* 2022. № 4. С. 35–49.
- Aki U., Ryohei E., Taku K., Ken O., Yoshiaki K., Yasuo K. Pyrolysis of barks from three Japanese softwoods // *J. Jap. Inst. Energy*. 2014. V. 93. N. 10. P. 953–957.
- Aragão B. J. G. de, Messaddeq Y. Peak separation by derivative spectroscopy applied to FTIR analysis of hydrolyzed silica // *J. Brazil. Chem. Soc.* 2008. V. 19. P. 1582–1594.
- Balart R., Garcia-Sanoguera D., Quiles-Carrillo L., Montanes N., Torres-Giner S. Kinetic analysis of the thermal degradation of recycled acrylonitrile-butadiene-styrene by non-isothermal thermogravimetry // *Polymers*. 2019. V. 11. N. 2. Article 281. 23 p.
- Baroni E. D. G., Tannous K., Rueda-Ordonez Y. J., Tinoco-Navarro L. K. The applicability of isoconversional models in estimating the kinetic parameters of biomass pyrolysis // *J. Therm. Anal. Calorimetry*. 2016. V. 123. P. 909–917.
- Bridgwater A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading // *Biomass & Bioenergy*. 2012. V. 38. P. 68–94.
- Butnaru E., Brebu M. Torrefaction process of needles, cones and bark of spruce (*Picea abies* (L.) Karst) and pine (*Pinus sylvestris* L.) // *Rev. Chim.* 2022. V. 73. N. 3. P. 28–37.
- Dave A., Gupta G. K., Mondal M. K. Study on thermal degradation characteristics, kinetics, thermodynamic, and reaction mechanism analysis of *Arachis hypogaea* shell pyrolysis for its bioenergy potential // *Biomass Convers. Biorefin.* 2023. V. 13. N. 10. P. 9289–9304.
- Fetisova O. Y., Mikova N. M., Chudina A. I., Kazachenko A. S. Kinetic study of pyrolysis of coniferous bark wood and modified fir bark wood // 2023. *Fire*. V. 6. N. 2. Article 59. 13 p.

- Gallagher N. B. Savitzky-golay smoothing and differentiation filter // *Eigenvector Res. Incorp.*, 2020. 2 p.
- Igliński B., Kujawski W., Kielkowska U. Pyrolysis of waste biomass: technical and process achievements, and future development – a review // *Energies*. 2023. V. 16. N. 4. Article 1829. 26 p.
- Karthikeyan S., Easwaran R. Analysis of a curve fitting model in the amide region applied to the muscle tissues of an edible fish: *Labeo rohita* fingerlings // *JBPC*. 2013. V. 13. P. 125–130.
- Lövhall F. A review of pyrolysis of bark towards bio-oil. Gothenburg, Sweden: Dep. Chem. Engineer. Chalmers Univ. Technol., 2014. 20 p.
- Mamleev V., Bourbigot S., Bras M. L., Lefebvre J. Three model-free methods for calculation of activation energy in TG // *J. Therm. Anal. Calorimetry*. 2004. V. 78. P. 1009–1027.
- Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1965. V. 38. N. 11. P. 1881–1886.
- Petrunina E. A., Shapchenkova O. A., Loskutov S. R. Physico-chemical parameters of Siberian larch (*larix sibirica* L.) bark extracted with water-amino-alcoholic extractants // *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya* (Chem. Plant Raw Materials). 2021. N. 2. P. 103–107.
- Poletto M., Pistor V., Zeni M., Zattera A. J. Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes. // *Polymer Degrad. Stabil.* 2011. V. 96. N. 4. P. 679–685.
- Poletto M., Zattera A. J., Santana R. M. C. Thermal decomposition of wood: kinetics and degradation mechanisms // *Bioresource Technol.* 2012. V. 126. P. 7–12.
- Poletto M. Assessment of the thermal behavior of lignins from softwood and hardwood species // *Maderas Cien. tecnol.* 2017. V. 19. N. 1. P. 63–74.
- Prinz R., Kärkönen A., Alm J., Liski E., Tienaho J., Kilpeläinen P., Brännst H., Sikanen L., Routa J. Dynamics of decomposition gases and release of volatile organic substances in long-term storage stockpiles of pine bark: Focus on mono- and sesquiterpenes // *Industr. Crops & Prod.* 2024. V. 222. Part 1. Article 119457.
- Şen U., Esteves B., Pereira H. Pyrolysis and extraction of bark in a biorefineries context: a critical review // *Energies*. 2023. V. 16. N. 13. Article 4848. 23 p.
- Sharma P., Diwan P. K. Study of thermal decomposition process and the reaction mechanism of the eucalyptus wood // *Wood Sci. Technol.* 2017. V. 51. P. 1081–1094.
- Shapchenkova O., Loskutov S., Aniskina A., Börcsök Z., Pásztor Z. Thermal characterization of wood of nine European tree species: thermogravimetry and differential scanning calorimetry in an air atmosphere // *Europ. J. Wood & Wood Prod.* 2022. V. 80. N. 2. P. 409–417.
- Shen D. K., Gua S., Luo K. H., Bridgwater A. V., Fang M. X. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment // *Fuel*. 2009. V. 88. N. 6. P. 1024–1030.
- Тюткова Е., Лоскутов С., Петров И., Доржиев Д. Seasonal biochemical changes in *Betula tortuosa* Ledeb. annual rings in Alpine forest-tundra of Kuznetsk Alatau Mountains // *Wood Sci. Technol.* 2023. V. 57. N. 1. P. 289–306.
- Zhang J., Gu J., Shan R., Yuan H., Chen Y. Advances in thermochemical valorization of biomass towards carbon neutrality // *Res. Conserv. Recycl.* 2025. V. 212. Article 107905.

## **PYROLYSIS OF SIBERIAN LARCH BARK**

**S. R. Loskutov, A. A. Aniskina, L. K. Kazaryan, O. A. Shapchenkova, E. A. Petrunina**

*V. N. Sukachev Institute of Forest, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch*

*Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch*

*Akademgorodok, 50/28, Krasnoyarsk, 660036 Russian Federation*

---

E-mail: [lsl@ksc.krasn.ru](mailto:lsl@ksc.krasn.ru), [aniskina\\_a@ksc.krasn.ru](mailto:aniskina_a@ksc.krasn.ru), [kazaryan.lk@ksc.krasn.ru](mailto:kazaryan.lk@ksc.krasn.ru), [sholga@ksc.krasn.ru](mailto:sholga@ksc.krasn.ru), [petrunina@ksc.krasn.ru](mailto:petrunina@ksc.krasn.ru)

The aim of the work was to study the pyrolysis of Siberian larch bark (*Larix sibirica* Ledeb.) as a potential raw material for the production of torrefacts and biochar. Based on the results of thermogravimetry and differential thermogravimetry (DTG), the kinetics of the pyrolysis process were analysed and its thermodynamic parameters were determined. The basic measurement data were analysed: stages of mass loss during heating, temperature intervals corresponding to them and mass loss rate. Taking into account the complexity of the structure and chemical composition of bark and the related appearance of the DTG peak in the thermogravimetric test, the ‘microstages’ of bark thermal decomposition were visualized by forth derivative of the DTG contour using the Savitsky-Golei differentiating filter. The dependence of the activation energy and the pre-exponential multiplier on the degree of conversion was calculated, using the isoconversion kinetic method of Ozawa-Flynn-Wall. The average value of activation energy is 283.7 kJ/mol when the degree of thermal conversion of bark ( $\alpha$ ) changes from 0.1 to 0.8. The obtained dependence  $E_a = f(\alpha)$  was used to calculate thermodynamic parameters ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$  and  $\Delta S$ ) and to determine the mechanism of reactions according to the Criado method characterising the bark pyrolysis process. The compensatory effect of thermodestruction was established. The mean values of  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  and  $\Delta S$  are 294.7, 157.3, kJ/mol and 215.0 J/(mol  $\times$  K), respectively. The conclusions formulate an integral evaluation of the obtained results, point out the area of their use and the subject of further research: analysis of physicochemical properties of torrefacts and biochar obtained from larch bark.

**Keywords:** *Siberian larch bark, pyrolysis, thermal analysis.*

**How to cite:** *Loskutov S. R., Aniskina A. A., Kazaryan L. K., Shapchenkova O. A., Petrunina E. A. Pyrolysis of Siberian larch bark // Sibirskij Lesnoj Zurnal (Sib. J. For. Sci.). 2025. N. 5. P. 100–108 (in Russian with English abstract and references).*