



А. Р. Кіндзера, Б. Я. Кшивецький

Національний лісотехнічний університет України, м. Львів, Україна

АНАЛІЗ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДАННЯ ДЕРЕВИНИ ЯСЕНЯ

На підставі аналізу останніх досліджень та публікацій з'ясовано, що одним з методів раціонального поводження з відходами термічно модифікованої деревини (ТМД), утвореними на стадії її виготовлення, та зістареної ТМД, яка нагромаджується після завершення терміну її експлуатації, є їхнє перероблення на біопаливо. Наведено дані щодо особливостей процесів термічного розкладання термічно модифікованої деревини ясеня (ТМДЯ) та експонованої в природних умовах аналогічної деревини (ТМДЯ_{експ}) викликають практичний інтерес у науковців, оскільки є цінною інформацією для реалізації практичних завдань щодо розроблення ефективного обладнання для спалювання такого виду модифікованої біомаси. Методом комплексного термічного аналізу досліджено закономірності термічного розкладання зразків ТМДЯ, ТМДЯ_{експ}, а також звичайної деревини ясеня для їх порівняння. Результати дослідження подано у вигляді термограм (де TG, DTG, DTA – профілі термогравіметричного, диференційно-термогравіметричного та диференційно-термічного аналізів відповідно), на підставі яких виявлено відмінності термічного розкладання – ідентичні стадії розкладання для кожного із зразків є дещо відмінними за температурними діапазонами та втратами маси. Порівнянням TG-профілів встановлено, що для зразків ТМДЯ та ТМДЯ_{експ} характерна вища термостійкість, порівняно із звичайною деревиною ясеня. Порівнянням профілів DTA проведено попереднє оцінювання теплотворної здатності зразків, після чого отримано значення за допомогою бомбового калориметра: 18,8 МДж/кг – для звичайної деревини ясеня, 19,9 МДж/кг – для ТМДЯ та 19,7 МДж/кг – для ТМДЯ_{експ}. Отримані дані добре узгоджуються з результатами комплексного термічного аналізу, вказуючи на вищі значення теплотворної здатності зразків термічно модифікованої деревини. З'ясовано, що ТМДЯ та ТМДЯ_{експ} можна використати як сировинні ресурси для виготовлення біопалива.

Ключові слова: термічно модифікована деревина; комплексний термічний аналіз; термограми; теплотворна здатність; біопаливо.

Вступ / Introduction

Ясен (*Fraxinus excelsior* L.) належить до твердолистяної породи деревини із високим генетичним різноманіттям популяції [24], природний ареал якого поширений на території більшості європейських країн, та є однією із основних лісоутворювальних порід України [32]. Незважаючи на доступність деревини ясеня, яка характеризується високою гнучкістю, твердістю, стійкістю до навантажень під тиском та до ударних навантажень, її використання в деревообробній та меблевій промисловості є обмеженою, що зумовлено як нестійкістю до абіотичних та біотичних руйнівних чинників, так і деякими особливостями сушіння та механічного оброблення.

Тому покращення характеристик деревини ясеня доцільно проводити методом термічного модифікування, який передбачає оброблення деревини в діапазоні температур 160-240 °C за умов обмеженої атмосфери кисню [40]. Унаслідок термічного модифікування зміню-

ється структура деревини, що призводить до зміни її фізико-механічних властивостей. Рівень змін у структурі деревини, зокрема, руйнування геміцелюлози і частково целюлози, перерозподіл компонент лігніну внаслідок реполімеризації та реакцій зшивання [10, 18] залежить від технологічних особливостей процесу термічного модифікування, а ефект оброблення дещо відрізняється для кожної породи деревини [11].

Завдяки покращеним характеристикам термічно модифікованої деревини ясеня (ТМДЯ), таким як насиченість кольору, розміростабільність, гідрофобність, підвищена стійкість до біологічних та атмосферних факторів [18], сфера її застосування розширюється у сфері неконструкційних зовнішніх застосувань (облицювання, настили, фасадні елементи), столярно-будівельних виробів (двері, віконні рами) та інженерних дерев'яних конструкцій (садові меблі, альтанки). Однак поверхня термічно модифікованої деревини (ТМД) часто зали-

Інформація про авторів:

Кіндзера Адриан Романович, аспірант, кафедра технологій захисту навколишнього середовища і деревини та безпеки життєдіяльності. Email: adriankindzera@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0008-3047-0106>

Кшивецький Богдан Ярославович, д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри технологій захисту навколишнього середовища і деревини та безпеки життєдіяльності. Email: bogdan.kshivetskyi@nltu.edu.ua; <https://orcid.org/0000-0002-0315-3702>

Цитування за ДСТУ: Кіндзера А. Р., Кшивецький Б. Я. Аналіз закономірностей термічного розкладання деревини ясеня. Науковий вісник НЛТУ України. 2024, т. 34, № 7. С. 37–45.

Citation APA: Kindzera, A. R., & Kshyvetskyi, B. Ya. (2024). Study of patterns of ash wood thermal decomposition. *Scientific Bulletin of UNFU*, 34(7), 37–45. <https://doi.org/10.36930/40340705>

шається не покритою захисним покриттям.

Як і очікувалося, дослідження авторів [1, 14, 15, 34, 35, 36] показали, що загалом ТМД під впливом факторів навколишнього середовища зберігала кращі характеристики порівняно зі звичайною деревиною, однак за умов зовнішнього середовища вона змінювала колір (сіріла), за довготривалої експлуатації на поверхні виникали структурні зміни, що часто супроводжувались утворенням тріщин. Отже, із впевненістю можна констатувати факт, що зважаючи на тенденцію нарощування обсягів виготовлення ТМД світовими виробниками та зростання попиту на продукцію, нагромадження відходів ТМД на стадії її виготовлення та внаслідок завершення терміну експлуатації виробів (зістарена ТМД), збільшуватиметься. Тому потрібно більше уваги приділяти науково обґрунтованим підходам щодо їх утилізації.

Наразі перероблення на деревні композити, деревостружкові плити та біопаливо розглядають як шляхи поводження з деревними відходами [17, 29]. За умов зростання вартості на традиційні енергетичні ресурси, спостерігається зацікавленість щодо розширення сировинного асортименту біомаси для виготовлення біопалива, як відновлюваного джерела енергії. Тому залучення відходів ТМД в енергетичний сектор є актуальним завданням сьогодення [3].

Однією з головних переваг процесу термічного модифікування деревини є відсутність використання хімічно активних речовин, що робить ТМД екологічно чистою сировиною для виготовлення твердого біопалива, яка відповідає стандартам ISO для деревних брикетів та пелет. Використання вказаного типу сировинного матеріалу для виготовлення твердого біопалива може забезпечити багато екологічних і соціально-економічних переваг.

Для визначення придатності сировинного матеріалу для виготовлення біопалива, важливо вивчити процес його термічного розкладання. Отже, науковий інтерес становлять дослідження щодо особливостей процесів термічного розкладання ТМДЯ (відходів виготовлення), вологість та хімічний склад якої є дещо зміненим внаслідок тривалої дії високотемпературних режимів процесу термічного модифікування, а також експонованої в природних умовах аналогічної деревини (ТМДЯ-експ), оскільки процеси передбачувано відрізнятимуться втратами маси на стадії зневоднення та температурними діапазонами стадій деструкції органічних компонент з відповідними втратами маси, порівняно зі звичайною деревиною ясеня. Також важливим є визначення теплотворної здатності зазначених сировинних матеріалів, що є основною характеристикою їх енергетичної придатності для використання.

Об'єкт дослідження – розкладання термічно модифікованої деревини ясеня за дії високих температур.

Предмет дослідження – методи і засоби встановлення закономірностей термічного розкладання (горіння) термічно модифікованої деревини ясеня, експонованої в природних умовах аналогічної деревини та звичайної деревини ясеня, що дасть змогу встановити їхню термічну стійкість та порівняти теплотворну здатність.

Мета роботи – дослідити закономірності термічного розкладання модифікованих матеріалів на підставі деревини ясеня, що дасть змогу прийняти науково обґрунтовані рішення щодо їх використання як сировинних матеріалів для виготовлення твердого біопалива.

Для досягнення зазначеної мети визначено такі основні завдання дослідження:

1. Підготувати зразки дрібнодисперсної деревини ясеня, термічно модифікованої деревини ясеня та аналогічної деревини, експонованої в природних умовах, що дасть змогу провести їх дослідження методами комплексного термічного аналізу та калориметричного.
2. Провести комплексний термічний аналіз зразків звичайної деревини ясеня, термічно модифікованої деревини ясеня та експонованої в природних умовах аналогічної деревини, що дасть можливість виявити відмінності у їх термічному розкладанні.
3. Визначити теплотворну здатність термічно модифікованої деревини ясеня та експонованої в природних умовах аналогічної деревини, що дасть змогу оцінити їх придатність для використання як сировинних матеріалів для виготовлення твердого біопалива.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Комплексний термічний аналіз є швидким та надійним методом дослідження термічного розкладання різних типів біомаси в середовищі згорання, тому його часто використовують дослідники. Автори роботи [38] методом комплексного термічного аналізу досліджували вплив віку верби (*Salix viminalis*) на величину теплотворної здатності та вплив ступеня її подрібнення на ефективність процесу горіння. Поява більш виражених екзотермічних ефектів на кривих диференційного термогравіметричного аналізу DTA (англ. *Differential Thermogravimetric Analysis*) для трирічної верби вказали на її більшу теплотворну здатність порівняно з однорічною. Інтенсивніша втрата маси зразків на всіх стадіях розкладання та зростання екстремумів на кривих DTA дали змогу зробити висновки про зростання ефективності процесу горіння із збільшенням ступеня подрібнення зразків.

У роботі авторів [20] наведено результати дослідження дериватографічним методом термічних властивостей деревини сосни. Поведінку зразків досліджували в інертній, киснево-дефіцитній, повітряній та збагаченій киснем атмосферах для встановлення впливу на кінетику термічного розкладання органічних речовин деревини. За результатами досліджень встановлено, що інертна та киснево-дефіцитна атмосфера істотно знижує інтенсивність процесу термічного розкладання зразків і, відповідно, розширює температурний інтервал розкладання, водночас як збагачення зони розкладання киснем сприяє інтенсифікації процесів розкладання із звуженням температурного інтервалу термічного розкладання речовин.

Автори роботи [28] досліджували термічне розкладання зразків деревини осики, берези, дуба та сосни в окислювальній атмосфері за різних швидкостей їх нагрівання. Загалом встановлено, що процес термічного розкладання деревини відбувався двостадійно: перша стадія відповідала за випаровування речовин внаслідок їх розкладання під дією високих температур, а друга стадія – за спалювання залишку (вугілля). Досліджені кінетичні закономірності термічного розкладання різних порід деревини сприяли розробленню ефективного обладнання для спалювання біомаси.

Оскільки як спосіб модифікування деревини застосовують також хімічне модифікування, то особливості термічного розкладання хімічно модифікованої деревини дослідники також вивчали. Так, у роботі [37] методом термогравіметричного аналізу TGA (англ. *ThermoGravimetric Analysis*) досліджували закономірності

термічного розкладання зразків деревини бука та аналогічних зразків просочених NaCl, KCl та $MgCl_2$ за різних швидкостей їх нагрівання. Вказаний метод дав змогу дослідити вплив каталітичних ефектів, зумовлених присутністю сполук NaCl, KCl та $MgCl_2$ у хімічно модифікованих зразках деревини, на кінетику піролізу. На підставі аналізу отриманих результатів, учені зробили висновки про те, що сполуки лужних і лужноземельних металів позитивно впливають на термічне розкладання деревної біомаси, що проявляється у зниженні початкової та максимальної температур піролізу, а каталітичний ефект, зумовлений присутністю сполук лужноземельних металів у зразках, є більш вираженим, ніж за присутності сполук лужних металів.

Як зазначено вище, науковий інтерес становлять дослідження щодо особливостей процесів високотемпературного розкладання термічно модифікованої деревини, яка на етапі процесу модифікування вже втратила певну масу внаслідок виділення води та низки сполук (вуглекислого газу, метанолу, оцтової кислоти та мурашиної кислоти) із зруйнованих аморфних полісахаридів клітинної стінки (геміцелюлоз) [5]. Встановлено, що розкладання геміцелюлоз залежить від їх складу, тому геміцелюлози твердих листяних порід деревини (наприклад, арабіноксилан) розкладаються швидше, ніж м'яких порід (наприклад, галактоглокоманан) [39]. Окрім цього, більша втрата маси спостерігається за підвищених температурних режимів термічної модифікації та/або за більшої тривалості процесу [40]. Автори роботи [4] зазначають, що термогравіметричний аналіз (TGA) можна використовувати для визначення ступеня термічного модифікування різних порід деревини, оскільки процеси розкладання компонентів деревини, які не були реалізовані під час термічного модифікування за умов низькотемпературних режимів, продовжуються у високотемпературних режимах. Визначення ступеня термічного модифікування деревини є можливим у разі наявності калібрувальних кривих, отриманих на підставі TGA-вимірювань стандартних зразків деревини, термічно модифікованих за певних температурних режимів, і втрати маси в процесі модифікування для яких є відомими. Тому вчені провели TGA-дослідження стандартних зразків модифікованої деревини дуба для встановлення втрат маси в різних температурних інтервалах (130-270, 130-280 і 130-290 °C) і, як результат, отримано калібрувальні криві, використання яких дає змогу визначати ступінь термічного модифікування інших зразків аналогічної деревини, модифікованих у межах зазначених температурних режимів.

Як показав аналіз останніх досліджень та публікацій, особливості процесів термічного модифікування

багатьох порід деревини, реалізованих за різних технологічних режимів, є достатньо добре вивченими, тому є інформація стосовно змін складу основних структуровірних компонентів (геміцелюлози, целюлози та лігніну) в термічно модифікованій деревині, а також стосовно характеристик цільового продукту [2, 7, 8, 9, 21, 23]. Однак бракує даних стосовно особливостей процесів високотемпературного розкладання термодифікованої деревини, зокрема і породи ясеня. Тому виникає потреба у проведенні досліджень термічного розкладання деревини ясеня, модифікованої термічним методом, а також експонованої в природних умовах аналогічної деревини, внаслідок виконання яких будуть отримані дані щодо температурних меж окремих стадій процесу та відповідних втрат маси на кожному етапі, а також щодо термічної стійкості зазначених зразків. Результати комплексного термічного аналізу будуть також використані для попереднього оцінювання теплотворної здатності термічно модифікованої деревини ясеня.

Матеріали та методи дослідження. Комплексний термічний аналіз проводили за допомогою дериватографа Q-1500 системи Паулік-Паулік-Ердей, під'єданого до комп'ютера для реєстрації аналітичних сигналів втрат маси та теплових ефектів. Дрібнодисперсні зразки деревини ясеня, ТМДЯ та ТМДЯ_{експ} масою 50 мг поміщали у платиновий тигель та нагрівали зі швидкістю 5 °C/хв від кімнатної температури до 600 °C в атмосфері повітря. Оксид алюмінію слугував інертною речовиною в тиглі порівняння. Теплотворну здатність зразків визначали за допомогою бомбового калориметра В-08-МА, обладнаного ізотермічною оболонкою [16].

Результати дослідження та їх обговорення / Research results and their discussion

Початковими матеріалами для дослідження були зразки деревини ясеня, ТМДЯ (температура оброблення 195 °C упродовж 12 год) та ТМДЯ_{експ} (експоновані у природному середовищі впродовж 24 місяців за умов помірно-континентального клімату України, м. Львів). Для проведення комплексного термічного аналізу, зразки почергово подрібнювали у дробарці, після чого фракції з розміром частинок 0,63-1,25 мм (зважаючи на їх найбільший вміст в подрібнених матеріалах) виділяли методом просіювання. Вологість зразків визначали за допомогою лабораторного аналізатора вологи марки RAD WAG WPS 110 S. Значення вологості: $10^{\pm 1}$ % для звичайної деревини ясеня, $6^{\pm 0,5}$ % для ТМДЯ та $6,8^{\pm 0,5}$ % для ТМДЯ_{експ}. Дрібнодисперсні зразки деревини ясеня, ТМДЯ та ТМДЯ_{експ} наведено на рис. 1, відповідно.



Рис. 1. Дрібнодисперсні зразки / Finely dispersed samples: a) деревина ясеня / ash wood (W-Ash); b) термічно модифікована деревина ясеня (ТМДЯ) / thermally modified ash wood (TM-Ash); c) термічно модифікована деревина ясеня, експонована у природному середовищі (ТМДЯ_{експ}) / thermally modified ash wood exposed in the natural environment (TM-Ash_{exp})

Результати комплексного термічного аналізу зразків деревини ясеня, ТМДЯ та ТМДЯ_{експ} у вигляді термограм наведено на рис. 2-4, відповідно. Профілі термогравіметричного аналізу (TGA) відображають втрату маси зразка (%), а профілі диференційно-термогравіметричного аналізу (DTG) – швидкість втрати маси зразка (%/хв) залежно від температури нагрівання (°C). Профілі диференційно-термічного аналізу DTA є результатом диференціювання кривих TGA, відповідно до швидкості втрати маси зразка за відповідної температури, і дають змогу оцінити величину теплового ефекту. Досліді проводили тричі для кожного зразка, а накладення термограм свідчило про точність (відтворюваність) отриманих результатів.

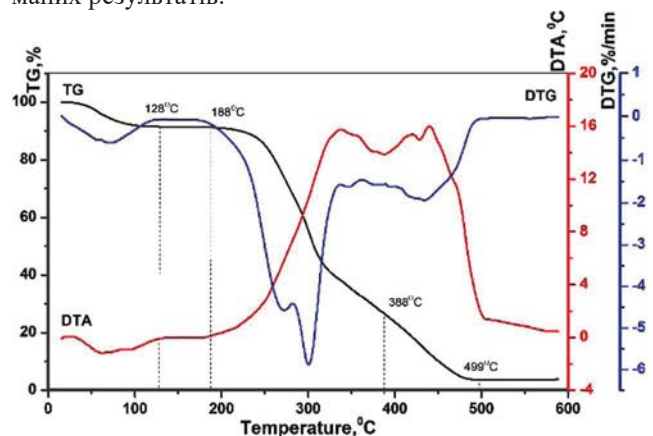


Рис. 2. Термограми зразка деревини ясеня / Thermograms of the ash wood sample (W-Ash)

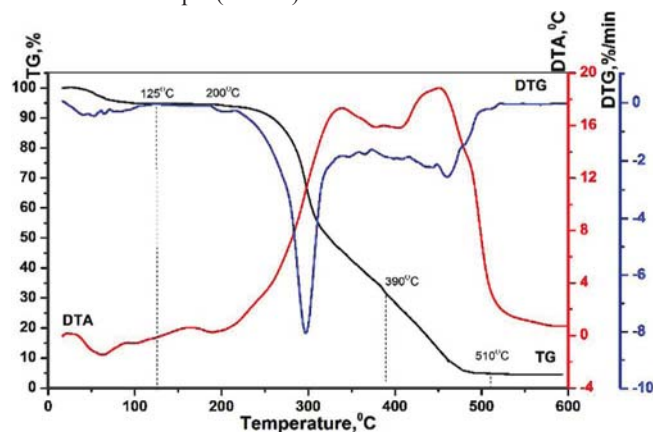


Рис. 3. Термограми зразка термічно модифікованої деревини ясеня (ТМДЯ) / Thermograms of the thermally modified ash wood sample (TM-Ash)

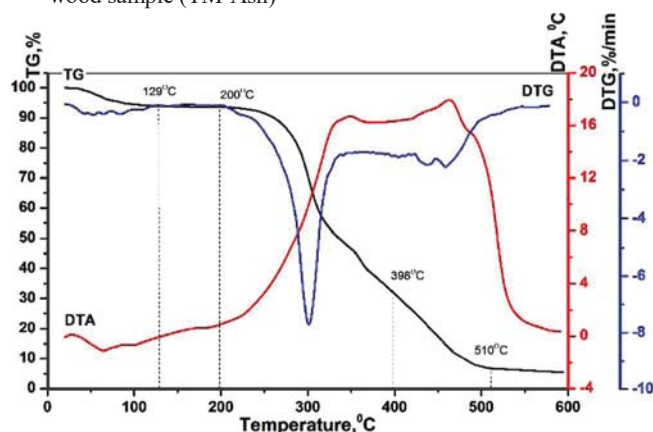


Рис. 4. Термограми зразка термічно модифікованої деревини ясеня, експонованої у природному середовищі (ТМДЯ_{експ}) / Thermograms of the thermally modified ash wood sample exposed to environmental conditions (TM-Ash_{експ})

З термограм (див. рис. 2-4) видно, що термічне розкладання усіх зразків відбувається в декілька стадій, що зумовлено різною стійкістю структуротвірних компонент деревини до впливу високих температур та, відповідно, здатністю розкладатися в певних температурних діапазонах. На підставі аналізу термограм, отримано дані (таблиця), що характеризують стадії розкладання зразків – температурні діапазони, а також дані щодо втрат маси зразками.

Таблиця. Результати комплексного термічного аналізу зразків / Results of complex thermal analysis of samples

Зразок	Стадія розкладання	Температурний діапазон, °C	Втрата маси, % (профіль TGA)
Деревина ясеня	I	20 – 128	8,76
	II	128 – 188	0,22
	III	188 – 388	64,60
	IV	388 – 499	22,91
	V	499 – 600	3,51
ТМДЯ	I	20 – 125	5,53
	II	125 – 200	0,47
	III	200 – 390	63,17
	IV	390 – 510	26,43
	V	510 – 600	4,40
ТМДЯ _{експ}	I	20 – 129	6,05
	II	129 – 200	0,43
	III	200 – 398	62,89
	IV	398 – 510	25,98
	V	510 – 600	4,65

За даними комплексного термічного аналізу (див. таблицю), на першій стадії відбувався процес дегідратації (видалення води з утворенням водяної пари) усіх зразків в області низьких температур від 20 до 125-129 °C. Процес супроводжувався появою екстремуму на кривих DTG та ендотермічних ефектів на кривих DTA (див. рис. 2-4). Втрата маси для зразка деревини ясеня становила 8,76 % та виявилась очікувано нижчою (5,53 %) для зразка ТМДЯ, зважаючи на нижчий вміст води в ньому (як наслідок термічної модифікації), та була дещо вищою (6,05 %) для зразка ТМДЯ_{експ}, що пояснюють наявністю сорбованої води внаслідок витримки у природних умовах.

На другій стадії термічного розкладання виявлено незначну втрату маси (0,22 %) для зразка деревини ясеня в інтервалі температур 128-188 °C, зумовлену переважно виділенням летких сполук. Процес супроводжувався зміщенням кривих DTA в область ендотермічних ефектів (див. рис. 2). Втрати маси зразками ТМДЯ (0,47 % в інтервалі 125-200 °C) та ТМДЯ_{експ} (0,43 % в інтервалі 129-200 °C) відповідають перебігу початкових термоокислювальних процесів, про що свідчить відхилення кривих DTA в область екзотермічних ефектів (див. рис. 3, 4).

Третя стадія термічного розкладання зразка деревини ясеня (із втратою маси 64,6 %) відбувається в температурних межах 188-388 °C, а зразків ТМДЯ (втрата маси 63,17 %) та ТМДЯ_{експ} (втрата маси 62,89 %) – в межах температур від 200 до 390 та 398 °C, відповідно. Як показують дослідження [5, 7], термічна деструкція геміцелюлози, целюлози та лігніну відбувається в температурних інтервалах 225-325 °C, 305...325-375 °C та 250-500...607 °C, відповідно. Отже, саме на третій стадії процес термічного розкладання компонент деревини супроводжується значною втратою маси зразками. За нижчих температур розпочинається інтенсивне розкла-

дання геміцелюлози (спочатку пентозанів, як найменш стійких сполук, що входять до її складу), та найменш стійких фрагментів лігніну (лігнін, який демонструє високу структурну різноманітність, починає руйнуватись і деякі структури розривають зв'язки) з одночасним термічним окисненням і спалюванням продуктів розкладання. На фоні процесів подальшої термічної деструкції геміцелюлози та фрагментів лігніну, в межах близьких до 300°C, починається інтенсивний розклад кристалічної целюлози. Вказані процеси ідентифікуються появою швидкого екзотермічного ефекту на кривих DTA (див. рис. 2-4). З рисунків видно, що третю стадію можна вважати стадією низькотемпературного періоду розкладання органічних речовин.

На четвертій стадії, за високотемпературних режимів, продовжується інтенсивне розкладання целюлози та стійкіших фрагментів лігніну аж до остаточного розкладання усіх органічних речовин. Деревина ясеня втрачає 22,91 % маси в діапазоні температур 388-499 °C, водночас як ТМДЯ – 26,43 % маси в діапазоні 390-510 °C, а ТМДЯ_{експ} – 25,98 % в діапазоні 398-510 °C. Цьому процесу відповідає інтенсивний екзотермічний ефект на кривих DTA (див. рис. 2-4). За найвищих температур для кожного зразка зафіксовано утворення піролітичного залишку.

На п'ятій стадії термічного розкладання відбувається прожарювання піролітичного залишку із втратами маси 3,51 % в інтервалі 499-600 °C для звичайної деревини ясеня, 4,40 та 4,65 % в діапазоні температур 510-600°C для зразків ТМДЯ та ТМДЯ_{експ}, відповідно.

З результатів комплексного термічного аналізу видно, що термічне розкладання усіх зразків відбувається поетапно, ідентичні стадії розкладання дещо відрізняються діапазонами температур і втратами маси. Варто зазначити, що термоімодифіковані зразки (ТМДЯ і ТМДЯ_{експ}) мають вищу термостійкість порівняно зі зразком звичайної деревини ясеня. Про це свідчить зміщення інтенсивної втрати маси модифікованих зразків в область вищих температур, що виявлено під час зіставлення TGA-профілів зразків (рис. 5). Так, початок інтенсивної втрати маси деревини ясеня встановлено за температури 210 °C, а зразків ТМДЯ і ТМДЯ_{експ} – за температури 235 °C.

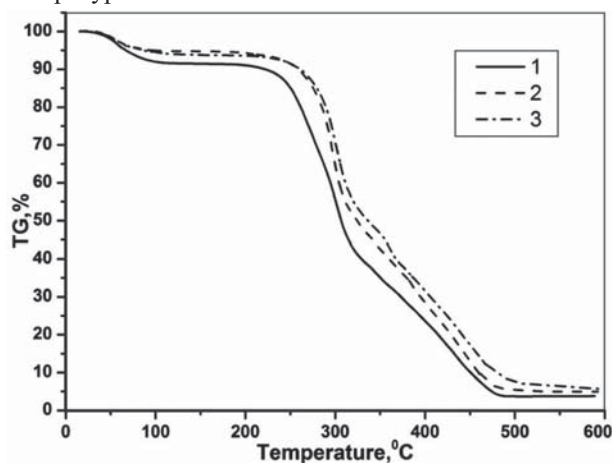


Рис. 5. Порівняння TGA-профілів / Comparison of TGA profiles: 1 – деревина ясеня / W-Ash; 2 – ТМДЯ / TM-Ash; 3 – ТМДЯ_{експ} / TM-Ash_{exp}

Зведення профілів DTA для зразків деревини ясеня, ТМДЯ та ТМДЯ_{експ} (рис. 6) дає змогу порівняти теплотворні здатності матеріалів. Так, розміщення профілів DTA

для зразків ТМДЯ та ТМДЯ_{експ} над профілем DTA для звичайної деревини ясеня вказує на вищі теплотворні здатності обох зразків термічно модифікованої деревини.

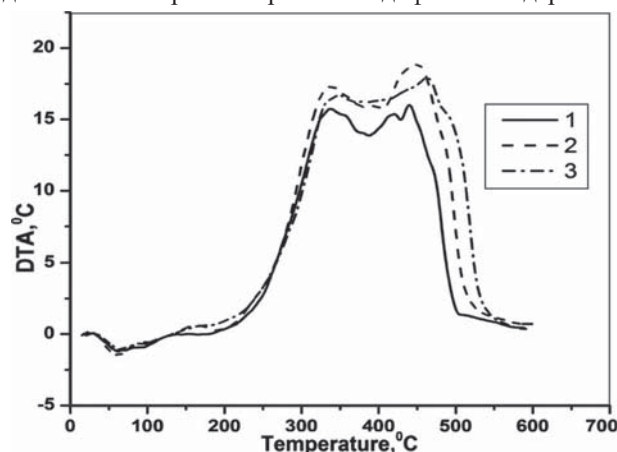


Рис. 6. Порівняння DTA-профілів / Comparison of DTA profiles: 1 – деревина ясеня / W-Ash; 2 – ТМДЯ / TM-Ash; 3 – ТМДЯ_{експ} / TM-Ash_{exp}

Теплотворну здатність зразків визначали за допомогою бомбового калориметра В-08-МА. Теплотворну здатність для кожного зразка було отримано у спосіб усереднення п'яти результатів: 18,8 МДж/кг – для звичайної деревини ясеня, 19,9 МДж/кг – для ТМДЯ та 19,7 – для ТМДЯ_{експ}. Отримані дані добре узгоджуються з результатами комплексного термічного аналізу, оскільки зведення профілів DTA (див. рис. 6), також вказало на вищі значення теплотворної здатності обох зразків термоімодифікованої деревини ясеня.

Обговорення результатів дослідження. Автори роботи [6] наголошують, що термогравіметричний аналіз (TGA) є важливим аналітичним інструментом для визначення динаміки та кінетики термічного розкладання різних видів біомаси. За допомогою TGA можна оцінювати термічну стабільність матеріалу, а також дані, отримані внаслідок проведеного аналізу, які необхідні для оптимізації параметрів процесу термічного розкладання та є корисними для розроблення та удосконалення конструкцій піролізерів. Автори зазначають, що невеликі швидкості нагрівання забезпечують рівномірність нагріву зразків та дають змогу отримати вищу роздільну здатність кривих TGA/DTG, тоді як розмір частинок досліджуваних матеріалів впливає, головню, на кінетику процесу термічного розкладання. Зважаючи на зазначене вище, для організації досліджень термічного розкладання немодифікованих та термічно модифікованих зразків ясеня, ми здійснили дослідження за невисоких швидкостей нагрівання (5 °C/хв).

Метод термогравіметричного аналізу вчені використовували для дослідження кінетики піролізу різних видів біомаси, зокрема стебел проса та соняшнику [25], рисової соломи [26], листя тропічного банана [27], а за допомогою калориметричних досліджень було визначено теплотворну здатність вказаних зразків. Отже, було досліджено особливості високотемпературного розкладання зразків біомаси та, зважаючи на отримані значення теплотворної здатності, зроблено висновки про ефективність їхнього використання як сировини для отримання біопалива. Аналогічні методи було використано для встановлення закономірностей термічного розкладання немодифікованих та термічно модифікованих зразків ясеня та визначення їх теплотворної здатності.

У роботі [22] наведено результати TGA-процесів піролізу та спалювання подрібнених до дрібнодисперсного стану кукурудзяної соломи та лущиння рису, а також деревної стружки тополі, реалізовані в середовищах азоту та повітря, відповідно. Профілі TGA та DTG показали, що процес піролізу такої біомаси містить стадії зневоднення, піролізу і карбонізації, тоді як процес спалювання включає стадії зневоднення, виділення летючих речовин і прожарювання залишку. Автори дослідили, що основна стадія піролізу та спалювання біомаси знаходяться в межах 170–400 та 180–530 °C, відповідно. Автори відзначили, що із збільшенням швидкості нагрівання профілі TGA і DTG зміщуються в бік вищих температур. Отже, отримана інформація є корисною для організації процесів термічного розкладання зразків ТМДЯ, ТМДЯ_{експ} та звичайної деревини ясеня за більших швидкостей нагрівання для інтенсифікації процесу.

Автори роботи [31] наводять результати TGA-, DTG- та DTA-аналізу деревини робінії та її кори, проведеного в атмосфері повітря зі швидкістю нагрівання 10 °C/хв. Автори вказують на основні температурні інтервали термічної деструкції досліджуваних зразків. У межах температур 20–120 °C, відбувається видалення вологи з клітинних порожнин деревини, що супроводжується наявністю ендотермічного ефекту. В інтервалі температур 120–200 °C термодеструкція зразків майже не відбувається, про що свідчать незначні втрати маси. У межах температур 200–350 °C, автори відзначають початок інтенсивної деструкції деревини та кори – відбувається розкладання геміцелюлоз, а також найменш стійких фрагментів лігнінів. Автори визначили температуру початку інтенсивної деструкції: для звичайної деревини робінії – 232 °C, для кори – 222 °C. Температурний інтервал 350–420 °C відповідає інтенсивному розкладанню целюлози і лігніну, а інтервал 420–500 °C – завершенню термодеструкції лігніну. За температури 500 °C фіксували вихід коксового залишку і в межах 500–600 °C відбувалося прожарювання. Як і в наших дослідженнях, автори використовували метод порівняння кривих DTA для порівняння теплотворних здатностей досліджуваних матеріалів, який дав змогу встановити, що тепловий ефект термоокислювальної деструкції для кори є більшим, ніж для звичайної деревини.

У роботі [19] автори наводять результати термічного аналізу зразків гранульованого біопалива з міскантуса, отриманих із застосуванням методів холодного пресування, механоактивування та термічного активування сировини. Для гранульованих зразків видалення води супроводжувалося невеликими ендотермічними піками на кривих DTA в діапазоні температур 19 – 171 ... 179 °C. Після зневоднення встановлено термічне розкладання органічних речовин в інтервалі температур від 187–179 до 525–528 °C, яке супроводжувалося зміною мас зразків та тепловиділенням (відбувався вихід газоподібних продуктів, утворених при розкладанні геміцелюлози, целюлози та лігніну). Як і в нашому дослідженні зразків ТМДЯ, ТМДЯ_{експ} та звичайної деревини ясеня, автори встановили низько- та високотемпературні періоди розкладання органічних речовин, які поділялися за зниженням швидкості розкладання. Загалом максимальну швидкість виділення газоподібних продуктів для зразків фіксували в межах температур 272...289 °C. Автори зазначають, що для гранул з механо- та термічно активованої сировини характерна більша швид-

кість виходу газоподібних речовин. На завершальному етапі в інтервалі температур від 525–528 до 1001–1007 °C відбувалось розкладання деяких термічно нестійких мінеральних речовин, що містилися в стеблах міскантуса. Автори зробили висновок про те, що швидкості та температурні інтервали термічного розкладання гранульованих паливних матеріалів залежать від способу активування біосировини.

Автори роботи [30] досліджували процес термічного розкладання зразків сосни та зразків, оброблених бор-азотними модифікаторами, в інертній атмосфері азоту. Термічний аналіз містив термогравиметрію, диференціальну сканувальну калориметрію та визначення кінетичних параметрів процесу термічної деструкції. Дослідження в атмосфері азоту показали, що для термічного розкладання зразків деревини характерні дві чітко виражені стадії: перша стадія (~30–190 °C) відповідає за видалення вологи, тоді як друга (~175–500 °C) – за руйнування компонентів деревини. Отже, порівнюючи результати досліджень термічного розкладання немодифікованих та хімічно модифікованих зразків деревини сосни в атмосфері азоту з отриманими нашими результатами щодо розкладання зразків ТМДЯ, ТМДЯ_{експ} та звичайної деревини ясеня а атмосфері повітря, можна зробити висновок, що газова атмосфера істотно впливає на кінетику та хід термічного розкладання органічних речовин деревини. Результати термічного аналізу було використано для оцінювання вогнезахисної дії бор-азотних модифікаторів поверхні деревини сосни. Встановлено, що вогнезахисна дія бор-азотних модифікаторів поверхні деревини в атмосфері азоту проявлялась не істотно, а механізм вогнезахисної дії бор-азотних сполук зводиться до "екранування" поверхні та збільшення частки карбонізованого залишку. На підставі кореляційно-регресійного аналізу кінетичних параметрів термодеструкції деревини в атмосфері азоту, автори розробили математичні моделі залежності енергії активації від ступеня конверсії, які надалі можна застосовувати для розрахунку прогнозованого значення енергії активації деревини в атмосфері азоту за будь-якого ступеня конверсії.

Автори роботи [33] за допомогою бомбового калориметра визначали теплотворну здатність ялини, ясеня та дуба, а також термічно модифікованої деревини вказаних порід (зразки ялини та ясеня піддавали термічному обробленню впродовж 2 год за температури 190 °C, а зразки дуба, попередньо пропарені за температури 110 °C впродовж 24 год та висушені, термічно обробляли за температури 160 °C впродовж 3 год). Результати досліджень вчених вказують на середні значення теплотворної здатності термічно модифікованих зразків деревини, а саме: ялини (19,6 МДж/кг), ясеня (19,7 МДж/кг), та дуба (19,3 МДж/кг), які є вищими, порівняно із середніми значеннями теплотворної здатності, отриманими для немодифікованих зразків деревини вказаних порід (18,6 МДж/кг, 19,2 МДж/кг та 18,8 МДж/кг, відповідно). Автори роботи вказують на те, що отримані результати є корисними для розроблення нормативної документації на термічно модифіковані деревні матеріали, а також для розроблення рішень щодо їх утилізації наприкінці життєвого циклу. Треба зазначити, що наведені в роботі [33] результати щодо значень теплотворної здатності немодифікованих та термічно модифікованих зразків деревини ясеня (19,2 МДж/кг та 19,7 МДж/кг,

відповідно) є близькими до тих, які було отримано (18,8 МДж/кг – для звичайної деревини ясеня, 19,9 МДж/кг – для ТМДЯ).

Отже, внаслідок виконаної роботи можна сформулювати такі наукову новизну та практичну значущість результатів дослідження.

Наукова новизна отриманих результатів дослідження – розроблено методику, яка дала змогу методом комплексного термічного аналізу дослідити закономірності термічного розкладання дрібнодисперсних зразків термічно модифікованої деревини ясеня та аналогічної деревини після експонування її у природних умовах, внаслідок чого отримано достовірні дані щодо особливостей дії на них високих температур (горіння), а також їхньої термічної стійкості та теплотворної здатності.

Практична значущість результатів дослідження – розроблену методику можна застосувати для реалізації практичних завдань щодо організації та вдосконалення параметрів процесу термічного розкладання дрібнодисперсної термічно модифікованої деревини ясеня, а також розроблення чи модернізації ефективного обладнання для її спалювання.

Висновки / Conclusions

Досліджено закономірності термічного розкладання модифікованих матеріалів на підставі деревини ясеня, що дало змогу прийняти науково обґрунтовані рішення щодо їх використання як сировинних матеріалів для виготовлення твердого біопалива. За результатами здійсненого дослідження можна зробити такі основні висновки.

1. Проведено комплексний термічний аналіз зразків звичайної, термічно модифікованої деревини ясеня та аналогічної деревини після дворічного експонування у природних умовах. На підставі отриманих термограм виявлено закономірності та відмінності термічного розкладання зразків у п'ять стадій, однак кожна відповідна стадія для досліджуваних зразків дещо відрізнялася діапазонами температур і втратами маси. Початкові відмінності у втратах маси зразками (на першій стадії процесу) були зумовлені, переважно, різним вмістом у них вологи, а подальші – відмінностями складу щодо основних структуроутворювальних компонент.
2. Встановлено, що термомодифіковані зразки деревини ясеня мають вищу термостійкість порівняно із звичайною деревиною. Про це свідчить зменшення інтенсивної втрати маси модифікованих зразків в область вищих температур – початок інтенсивної втрати маси для термічно модифікованих зразків встановлено за температури 235 °C, а для звичайної – за температури 210 °C.
3. Визначено теплотворну здатність зразків: 18,8 МДж/кг – для звичайної деревини ясеня, 19,9 МДж/кг – для термічно модифікованої деревини ясеня та 19,7 МДж/кг – для експонованої в природних умовах аналогічної деревини, що є важливою характеристикою досліджуваних об'єктів з погляду їх енергетичної придатності.

Отримані в процесі дослідження дані добре узгоджуються з результатами комплексного термічного аналізу, вказуючи на вищі значення теплотворної здатності зразків термічно модифікованої деревини. Отже, термічно модифіковану деревину ясеня можна розглядати як сировинний матеріал для виготовлення твердого біопалива.

References

1. Bahrani, A., Hornborg, A., Persson, S., Norén, J., & Asplin, B. (2023). Evaluation of Untreated and Surface-Treated Wooden Facades of Buildings in Sweden. *Coatings*, 13, article ID 746. <https://doi.org/10.3390/coatings13040746>

2. Bonfatti Júnior, E. A., Lengowski, E. C., Nisgoski, S., Muñiz, G. I. B., & Klock, U. (2022). Properties of thermally modified woods by a Brazilian process. *Environmental Sciences Proceedings*, 22(1), 24 p. <https://doi.org/10.3390/IECF2022-13042>
3. Campbell-Johnston, K., Vermeulen, W. J. V., Reike, D., & Bullock, S. (2020). The circular economy and cascading: towards a framework. *Resources, Conservation & Recycling*, 7, article ID 100038. <https://doi.org/10.1016/j.RCRX.2020.100038>
4. Cerc Korošec, R., Žener, B., Čelan Korošič, N., Humar, M., Kržišnik, D., Rep, G., & Lavrenčič Štangar, U. (2024). Searching for optimal measurement parameters by Thermogravimetry for determining the degree of modification of thermally modified wood. *Forests*, 15, 8 p. <https://doi.org/10.3390/f15010008>
5. DeGroot, W. F., Pan, W.-P., Rahman, M. D., & Richards, G. N. (1988). First chemical events in pyrolysis of wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 13(3), 221–231. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(88\)80024-X](https://doi.org/10.1016/0165-2370(88)80024-X)
6. Escalante, J., Chen, W.-H., Tabatabaei, M. Hoang, A. T., Kwon, E. E., & Andrew Lin, K.-Y. (2022). Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 169, article ID 112914. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112914>
7. Gaff, M., Kubovský, I., Sikora, A., Kačíková, D., Li, H., Kubovský, M., & Kačík, F. (2023). Impact of thermal modification on color and chemical changes of African padauk, merbau, mahogany, and iroko wood species. *Reviews on advanced materials science*, 62(1), article ID 20220277. <https://doi.org/10.1515/rams-2022-0277>
8. Godinho, D., Araújo, S.d. O., Quilhó, T., Diamantino, T., & Gominho, J. (2021). Thermally modified wood to different weathering conditions: A review. *Forests*, 12, article ID 1400. <https://doi.org/10.3390/f12101400>
9. Herrera-Builes, J. F., Osorio, J. A., Sepúlveda, V., & Ananias, R. (2022). Chemical and structural changes of ocote pine (*Pinus oocarpa*) wood caused by thermal modification. *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*, 75, 9999-10007. <https://doi.org/10.15446/rfnam.v75n2.97576>
10. Herrera-Díaz, R., Sepúlveda-Villarreal, V., Torres-Mella, J., Salvo-Sepúlveda, L., Llano-Ponte, R., Salinas-Lira, C., Peredo, M. A., & Ananías, R. A. (2019). Influence of the wood quality and treatment temperature on the physical and mechanical properties of thermally modified radiata pine. *European Journal of Wood and Wood Products*, 77(4), 661–671. <https://doi.org/10.1007/s00107-019-01424-9>
11. Hill, C., Altgen, M., & Rautkari, L. (2021). Thermal modification of wood – a review: chemical changes and hygroscopicity. *Journal of Material Science*, 56, 6581–6614. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05722-z>
12. Hrytsiuk, Yu. I., & Vovryn, K. Ya. (2018). Software for construction of complex geometric surfaces with spline functions. *Scientific Bulletin of UNFU*, 28(5), 147–156. <https://doi.org/10.15421/40280530>
13. Hrytsiuk, Yu., & Yatsyshyn, S. (2018). Modeling the forming surfaces of wood trunks using spline functions. *Proceedings of the Forestry Academy of Sciences of Ukraine*, 18, 165–177. <https://doi.org/10.15421/411806>
14. Humar, M., Kržišnik, D., Lesar, B., & Brischke, C. (2019). The performance of wood decking after five years of exposure: Verification of the combined effect of wetting ability and durability. *Forests*, 10(10), article ID 903. <https://doi.org/10.3390/f10100903>
15. Humar, M., Lesar, B., & Kržišnik, D. (2020). Moisture Performance of Façade Elements Made of Thermally Modified Norway Spruce Wood. *Forests*, 11, article ID 348. <https://doi.org/10.3390/f11030348>
16. Ivashchuk, O. S., Atamanyuk, V. M., Chyzhovych, R. A., Kiiiaeva, S. S., Zhrebetskyi, R. R., & Sobechko, I. B. (2022). *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 1, 54–59. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-140-1-54-59>

17. Iždinský, J., Vidholdová, Z., & Reinprecht, L. (2021). Particleboards from Recycled Thermally Modified Wood. *Forests*, 12, article ID 1462. <https://doi.org/10.3390/f12111462>
18. Jones, D., & Sandberg, D. (2020). A Review of Wood Modification Globally – Updated Findings from COST FP1407. *Interdisciplinary Perspectives on the Built Environment*, 1, 1–31. <https://doi.org/10.37947/ipbe.2020.vol1.1>
19. Korinchevska, T. V., & Mykhailik, V. A. (2020). Thermal decomposition of granulated fuel from miscanthus. *Scientific Works*, 84, 1, 10–15. <https://doi.org/10.15673/swonaft.v84i1.1862>
20. Korinchevska, T., Mykhailik, V., & Korinchuk, D. (2019). Thermal decomposition of granulated wood in conditions of variable gas atmosphere. *Scientific Works*, 83(1), 45–50. <https://doi.org/10.15673/swonaft.v83i1.1416>
21. Kubovský, I., Kačíková, D., & Kačík, F. (2020). Structural changes of oak wood main components caused by thermal modification. *Polymers*, 12(2), 485 p. <https://doi.org/10.3390/polym12020485>
22. Liu, L., Pang, Y., Lv, D., Wang, K., & Wang, Y. (2021). Thermal and kinetic analyzing of pyrolysis and combustion of self-heating biomass particles. *Process Safety and Environmental Protection*, 151, 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.05.011>
23. Lourenço, A., Araújo, S., Gominho, J., Pereira, H., & Evtuguin, D. (2020). Structural changes in lignin of thermally treated eucalyptus wood. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 40, 258–268. <https://doi.org/10.1080/02773813.2020.1769674>
24. Meger, J., Koziol, C., Pałucka, M., Burczyk, Ja., & Chybicki, I. (2024). Genetic resources of common ash (*Fraxinus excelsior* L.) in Poland. *BMC Plant Biology*, 24, article ID 186. <https://doi.org/10.1186/s12870-024-04886-z>
25. Mishra, A., Nanda, S., Parida, M. R., Jena, P. K., Dwibedi, S. K., Samantaray, S. M., Samantaray, D., Mohanty, M. K., & Dash, M. (2023). A comparative study on pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of little millet and sunflower stems biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 367, article ID 128231. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128231>
26. Nanda, S., Swain, B., Priyadarsini, A., Mishra, A., Parida, M. R., Jena, P. K., Mohanty, M. K., & Dash, M. (2024). Thermodynamic, spectroscopic and molecular characterization of rice straw biomass for use as biofuel feedstock. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 12(5), 1842–1851. <https://doi.org/10.1002/cjce.25174>
27. Priyadarsini, A., Swain, B., Mishra, A., Nanda, S., Dash, M., Swain, N., Jena, P. K., & Mohanty, M. K. (2023). Study on biofuel efficiency of tropical banana leaf biomass using spectroscopy, kinetic and thermodynamic parameters. *Bioresource Technology Reports*, 23, article ID 101522. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101522>
28. Shen, D. K., Gu, S., Luo, K. H., Bridgwater, A. V., & Fang, M. X. (2009). Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel*, 88, 1024–1030. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.034>
29. Souza Pinho, G. C., Calmon, J.L., Medeiros, D. L., Vieira, D., & Bravo, A. (2023). Wood Waste Management from the Furniture Industry: The Environmental Performances of Recycling, Energy Recovery, and Landfill Treatments. *Sustainability*, 15(20), article ID 14944. <https://doi.org/10.3390/su152014944>
30. Stepina, I., & Zheglova, Y. (2023). Pyrolysis of Pine Wood in the Presence of Boron-Nitrogen Compounds. *Materials*, 16, article ID 6353. <https://doi.org/10.3390/ma16196353>
31. Sytnyk, S. A., & Rula, I. V. (2018). The thermal analysis of wood and bark of Black locust stands within Northern Steppe of Ukraine. *Scientific Bulletin of UNFU*, 28(6), 125–128. <https://doi.org/10.15421/40280625>
32. Tkach, V., Rumiantsev, M., Lukyanets, V., Kobets, O., Pozniakova, S., Obolonyk, I., & Sydorenko, S. (2020). Common ash (*Fraxinus excelsior* L.) in Ukrainian forests and its successful natural regeneration. *Forestry Studies*, 73, 26–42. <https://doi.org/10.2478/fsmu-2020-0012>
33. Todaro, L., Rita, A., Cetera, P., & DAuria, M. (2015). Thermal treatment modifies the calorific value and ash content in some wood species. *Fuel*, 140, 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.060>
34. Tomak, E. D., Ustaomer, D., Ermeýdan, M. A., & Yildiz, S. (2018). An investigation of surface properties of thermally modified wood during natural weathering for 48 months. *Measurement*, 127, 187–197. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.05.102>
35. Tsapko, Yu. V., Horbachova, O. Yu., Mazurchuk, S. M., & Bondarenko, O. P. (2021). Determining of the effectiveness of thermally modified hornbeam wood ultraviolet protection. *Scientific Bulletin of UNFU*, 31(2), 81–87. <https://doi.org/10.36930/40310213>
36. Ugovšek, A., Šubic, B., Starman, J., Rep, G., Humar, M., Lesar, B., Thaler, N., Brischke, C., Meyer-Veltrup, L., & Jones, D. (2018). Short-term performance of wooden windows and facade elements made of thermally modified and non-modified Norway spruce in different natural environments. *Wood Material Science & Engineering*, 14(1), 42–47. <https://doi.org/10.1080/17480272.2018.1494627>
37. Wang, W., Lemaire, R., Bensakhria, A., & Luat, D. (2022). Thermogravimetric analysis and kinetic modeling of the AAEM-catalyzed pyrolysis of woody biomass. *Molecules*, 27, article ID 7662. <https://doi.org/10.3390/molecules27227662>
38. Yalchko, V., Kochubey, V., Hnatyshyn, Y., & Pavlovskiy, Y. (2016). Thermal analysis of willow wood (*Salix viminalis*). *Scientific Bulletin of UNFU*, 26(4), 247–251. <https://doi.org/10.15421/40260438>
39. Zaman, A., Alén, R., & Kotilainen, R. (2000). Thermal behavior of Scots Pine (*Pinus sylvestris*) and Silver Birch (*Betula pendula*) at 200–230 °C. *Wood and Fiber Science*, 32(2), 138–143. URL: https://www.researchgate.net/publication/284663130_Thermal_behaviour_of_Scots_pine_Pinus_sylvestris_and_silver_birch_Betula_pendula_at_200-230C
40. Zelinka, S. L., Altgen, M., Emmerich, L., Guigo, N., Keplinger, T., Kymäläinen, M., & Thybring, E. E. (2022). Review of wood modification and wood functionalization technologies. *Forests*, 13(7), article ID 1004. <https://doi.org/10.3390/f13071004>

A. R. Kindzera, B. Ya. Kshyvetsky

Ukrainian National Forestry University, Lviv, Ukraine

STUDY OF PATTERNS OF ASH WOOD THERMAL DECOMPOSITION

In conditions of constant growth of cost for energy resources, as well as taking into account the growing interest in the search for new ones, converting thermally modified wood – created as waste during production and at the end of the service life of finished products – into biofuel presents a rational method for disposal. The peculiarities of the thermal decomposition processes of thermally modified ash wood (TM-Ash) and thermally modified ash wood exposed to environmental conditions (TM-Ash_{exp}) are of scientific interest, as they are valuable information for the implementation of practical tasks related to the development of efficient equipment for burning this type of biomass. The complex thermal analysis was conducted using the Q-1500 derivatograph of the Paulik – Paulik – Erdey system connected to a computer to record analytical signals related to mass loss and thermal effects. Results showed that the thermal decomposition processes for the TM-Ash and the TM-Ash_{exp} samples were slightly different from unmodified ash wood (W-Ash), according to the temperature ranges and mass losses in each of the five stages. In the first stage, the dehydration process of the samples occurred in the low temperatures region from 20 °C up to 125...129 °C. The mass losses during this stage were about 8.76 %

for the W-Ash, 5.53 % for the TM-Ash, and 6.05 % for the TM-Ash_{exp}. The slight mass losses (0.22 %) for the W-Ash in the temperature range of 128-188 °C, 0.47 % for the TM-Ash and 0.43 % for the TM-Ash_{exp} were observed at the second stage in the temperature range of 125...129-200 °C. In the third stage, characterized as the low-temperature decomposition of organic substances, the W-Ash sample loses 64.6 % of its mass within the temperature range of 188 to 388 °C, the TM-Ash sample experiences a mass loss of 63.17 % between 200 and 390 °C and the TM-Ash_{exp} sample loses 62.89 % of its mass within the range of 200 to 398 °C. In the fourth stage, characterized as the high-temperature period of the decomposition of organic substances, the following mass losses observed for the samples: 22.91 % for the W-Ash within the temperature range of 388 to 499 °C, 26.43 % for the TM-Ash within the range of 390 to 510 °C, and 25.98 % for the M-Ash_{exp} within the temperature range of 398 to 510 °C. In the fifth stage, the pyrolysis residue was burned, and the W-Ash sample experienced a mass loss of approximately 3.51 % within the temperature range of 499 to 600 °C. Meanwhile, mass losses for the TM-Ash and the TM-Ash_{exp} samples were recorded as 4.40 % and 4.65 %, respectively, within 510-600 °C. Additionally, it was found that the TM-Ash and TM-Ash_{exp} exhibit higher thermal resistance compared to the W-Ash. The significant mass loss for the W-Ash begins at a temperature of 210 °C, whereas for the TM-Ash and the TM-Ash_{exp}, it begins at 235 °C. By comparing the differential thermal analysis (DTA) profiles, the calorific values of the samples were preliminary estimated, after which the values were determined using a bomb calorimeter: 18.8 MJ/kg for the W-Ash, 19.9 MJ/kg for the TM-Ash, and 19.7 MJ/kg for the TM-Ash_{exp}. Therefore, given the high calorific values, TM-Ash and TM-Ash_{exp} can be used as raw materials for biofuel production.

Keywords: thermally modified wood; complex thermal analysis; thermograms; calorific value; biofuel.