

УДК 533.9:630\*86

*О.М. СОКОЛОВ, М.Н. ВАСИЛЬЕВ, Д.Г. ЧУХЧИН*

Соколов Олег Михайлович родился в 1936 г., окончил в 1960 г. Ленинградский технологический институт ЦБП, доктор химических наук, профессор, ректор, заведующий кафедрой биотехнологии Архангельского государственного технического университета, академик Международной академии наук, РИА, РАЕН, Академии проблем качества РФ, чл.-корреспондент МИА. Имеет более 170 научных трудов в области исследования процессов сульфатной варки, изучения свойств и применения технических лигнинов.



Васильев Михаил Николаевич родился в 1950 г., окончил в 1973 г. Московский физико-технический институт, кандидат технических наук, заместитель проректора МФТИ по научной работе. Имеет более 80 печатных трудов в области физики и химии плазмы.



Чухчин Дмитрий Германович родился в 1971 г., окончил в 1993 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры стандартизации, метрологии и сертификации Архангельского государственного технического университета. Имеет более 10 печатных трудов в области химической переработки древесины.



### **ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ОБРАБОТКЕ НИЗКОЭНТАЛЬПИЙНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМОЙ**

Изучено воздействие низкоэнтальпийной электронно-пучковой плазмы на древесину и ее компоненты; предложены пути использования продуктов обработки в промышленности.

The influence of low-enthalpy electron-beam plasma on wood and its components has been analyzed and ways of utilization of products in industry have been suggested.

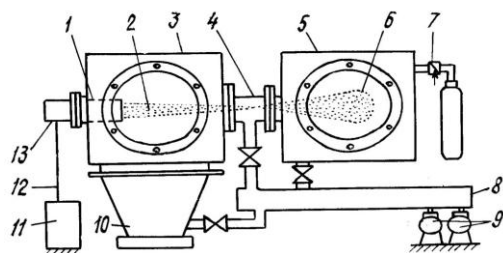
Современные технологии химической переработки древесины протекают при повышенных температурах и участии реагентов, что приводит к инициированию побочных реакций и образованию отходов.

В отличие от традиционных химических, физические способы воздействия, базирующиеся на использовании радиационных технологий, не

требуют применения агрессивных реагентов и нагрева материала до высоких температур. К наиболее изученным методам радиационной обработки древесины можно отнести ее облучение потоками жестких  $\gamma$ -квантов и ускоренных электронов. Однако в реальных технологиях эти воздействия не нашли широкого применения из-за присущих им высокой энергоемкости процессов, ограниченности диапазона изменения условий обработки, сложности и дороговизны ускорительной техники, особенностей эксплуатации промышленных радиоизотопных источников  $\gamma$ -излучения.

Цель настоящей работы – используя нетрадиционные воздействия на древесину потоков частиц, создать достаточно простую плазмохимическую технологию, обеспечивающую увеличение коэффициента полезного использования древесины, повышение экологической безопасности ее последующей переработки, например, в гидролизной и целлюлозно-бумажной промышленности.

Нами предложено вместо радиационных процессов модификации древесины использовать радикально-термическое воздействие на материал, в котором сочетается умеренный нагрев образца (порядка нескольких десятков градусов) с плазмохимической обработкой химически активными ионами и радикалами, нарабатываемыми в сверхравновесных концентрациях в некоторых типах низкотемпературной плазмы, например в газоразрядной или инжекционной [1, 2, 8, 9]. Наиболее подробно нами изучена модификация древесины в низкоэнтальпийной электронно-пучковой плазме (ЭПП), генерируемой при инжекции электронного пучка (ЭП) в газообразную среду. Эксперименты по радикально-термической обработке древесины проведены на установке кафедры физической механики МФТИ. Принципиальная схема установки представлена на рисунке.



Сфокусированный цилиндрический ЭП (2), формируемый размещенной в высоковакуумной камере 3 электронно-лучевой пушкой 1, через выводное устройство 4 инжектируется в заполненную плазмообразующим газом рабочую камеру 5. При прохождении через плазмообразующий газ ЭП рассеивается в упругих столкновениях, а энергия быстрых электронов постепенно расходуется в различных неупругих процессах взаимодействия со средой (ионизация, возбуждение атомов и молекул, диссоциация и др.). В результате формируется плазменное

Принципиальная схема установки для плазмохимической обработки древесины и ее компонентов: 1 – электронно-лучевая пушка; 2 – электронный пучок; 3 – вакуумная камера; 4 – выводное устройство; 5 – рабочая камера; 6 – зона энергосвечения пучка; 7 – натекающий газ; 8 – вакуумный коллектор; 9 – форвакуумные насосы; 10 – высоковакуумный насос; 11 – высоковольтный источник питания; 12 – кабель; 13 – изолирующий ввод

облако  $b$ , имеющее характерную каплевидную форму. Часть энергии ЭП идет на нагрев плазмообразующей среды и обрабатываемых образцов, если таковые помещены в плазменное облако. Образцы могут представлять собой либо компактные твердые тела, либо частицы мелкодисперсного аэрозоля.

Свойства ЭПП и геометрия плазменного облака определяются параметрами ЭП (энергией электронов  $E_b$ , полным током пучка  $I_b$  и плотностью тока  $j_b$ ), свойствами плазмообразующей среды (химическим и фазовым составом, давлением  $P_m$ , температурой  $T$ ). Эффект обработки зависит также от места расположения образца в плазменном облаке, продолжительности обработки, влажности материала, размеров образца, а для образцов в виде аэрозоля – плотностью аэрозоля и размерами отдельных его частиц [4, 7].

В условиях проводившихся экспериментов ( $E_b = 10 \dots 40$  кэВ,  $I_b = 10^{-3} \dots 10^{-1}$  А,  $j_b = 10^2 \dots 10^5$  А/м<sup>2</sup>) при транспортировке ЭП в разреженном газе (с давлением менее 1 мм рт. ст.) пучок рассеивается незначительно: на всей длине рабочей камеры плазменное облако представляет собой тонкий шнур с высокой плотностью энергии. Хотя в этих условиях концентрации активных частиц плазмы высоки, эффект плазменной модификации сводится к обычному пиролизу древесины в ограниченной по площади зоне воздействия ЭП на образец. При давлениях плазмообразующего газа более 100 мм рт. ст. энергия ЭП практически полностью идет не на наработку ионов и радикалов, а на нагрев газа. В этих условиях состав плазмы приближается к равновесному, а концентрации химически активных частиц, участвующих в модификации древесины, уменьшаются. В результате, эффекты, связанные с плазмохимическими процессами, практически не наблюдаются на фоне изменений свойств образца, вызванных тепловыми процессами.

Нами экспериментально установлено, что для осуществления контролируемой деструкции древесины за счет радикально-термических процессов в ЭПП оптимальным является диапазон давлений 5 ... 30 мм рт. ст. В этих условиях в объеме плазменного облака происходит интенсивная наработка ионов и радикалов, которые, диффундируя на поверхность и в глубь образца, вызывают изменения макромолекул компонентов древесины и древесной матрицы. Нагрев поверхности образца, находящейся в контакте с ЭПП, существенно влияет на результат обработки через температурные зависимости констант скоростей плазмохимических реакций. Нельзя полностью исключить и прямую деструкцию полимерных молекул за счет бомбардировки образца быстрыми электронами, значительное количество которых присутствует в плазменном облаке. Однако контрольные эксперименты по облучению древесины электронами с энергиями 20 ... 40 кэВ в условиях глубокого вакуума (когда плазмохимические процессы исключены) показали, что  $\beta$ -облучение дает вклад не более 2 ... 5 % в интегральный эффект модификации.

Большая эффективность плазмохимических процессов объясняется на несколько порядков (в 10–10 000 раз) большей концентрацией вторичных активных частиц плазмы по сравнению с концентрацией породивших эти час-

тицы первичных электронов. Иными словами, для достижения заданной степени модифицирования древесины, задействовав радикально-термические механизмы в ЭПП, можно использовать ЭП мощностью, в сотни раз меньшей, чем в случае непосредственной обработки быстрыми электронами.

Важным фактором обработки является состав плазмообразующего газа. У целлюлозы, обработанной ЭПП с плазмообразующим газом кислородом, содержание карбоксильных групп в 2 раза больше, чем у целлюлозы, обработанной ЭПП в парах аммиака и воды [4]. Показано, что плазма водяного пара обладает высокой деструктирующей способностью по отношению к древесине и простотой в применении.

Другой важный фактор обработки – влажность материала. Содержание водорастворимых веществ у образцов с 7 %-й влажностью возросло с 2 до 10 % и более, в то время как у образцов с 70 %-й влажностью оно оставалось на исходном уровне. Вероятно при большей влажности энергия плазмы расходуется не на деструкцию древесины, а на нагрев и фазовый переход воды. Поэтому дальнейшие исследования нами проведены с воздушно сухими образцами.

#### *Определение глубины проникновения ЭПП в древесину*

С поверхности обработанных плазмой брусков из древесины осины последовательно срезали слои толщиной  $(30 \pm 5)$  мкм. Для каждого слоя определяли содержание водорастворимых веществ (ВР) в процентах и записывали ИК-спектры. Экспериментально установлено, что содержание водорастворимых веществ убывает обратно пропорционально расстоянию от поверхности (в интервале 0,03...0,80 мм) и выражается зависимостью

$$ВР = 1,66 + 1,65/x,$$

где  $x$  – глубина срезанного слоя обработанной древесины, мм.

На глубине 0,70...0,80 мм и более ВР в слое практически не отличается от ВР в исходной древесине. Изменения в ИК-спектрах наблюдаются на глубине до 1,50 мм.

Другие исследователи, обрабатывая древесину  $\gamma$ -лучами или ускоренными электронами ( $E > 0,5$  МэВ), измеряли потери энергии  $\gamma$ -квантов или электронов при их прохождении сквозь обрабатываемые образцы, т. е. учитывали только ту часть затраченной энергии, которая была поглощена материалом. Применить такой метод при использовании ЭПП невозможно, так как глубина воздействия плазмы ограничена поверхностным слоем древесины. В табл. 1 представлены расчетные данные о всей энергии, затраченной на получение плазменного облака.

Таблица 1

#### **Расчетные энергозатраты на деструкцию древесины, обработанной ЭПП в различных зонах мишени**

Зона	1	2	3	4	5
Расположение зоны, мм	0...44	44...63	63...77	77...89	89...100

Энергозатраты, МДж/кг	2,43	1,17	0,81	0,63	0,52
-----------------------	------	------	------	------	------

Примечание. Нумерация зон идет от центра к периферии.

*Определение химического состава обработанной ЭПП  
древесины и ее компонентов*

Для исследования был взят образец осиновых опилок с размерами частиц от 0,090 до 0,315 мм. Химический состав древесины, обработанной ЭПП в различных зонах мишени, определен по известным методикам [5]. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Состав древесины (% от абс. сухой древесины), обработанной ЭПП  
в различных зонах мишени**

Зона	Эфирорастворимые вещества	Водорастворимые вещества				Вещества, извлекаемые кислотами				Лигнин
		Всего	РВ		Доля СООН- групп	2 %-й соляной		72 %-й серной		
			до инвер- сии	после инвер- сии		Всего	РВ	Всего	РВ	
1	1,7	20,4	3,8	10,0	0,9	49,1	32,1	87,4	72,5	12,6
2	-	18,1	2,4	-	0,9	46,9	-	86,6	-	13,4
3	-	16,1	2,3	6,0	0,7	46,2	28,4	86,4	67,1	13,6
4	-	15,9	3,2	5,4	0,7	45,3	27,0	86,0	65,7	14,0
5	1,8	16,1	0,5	6,8	0,9	46,0	28,3	86,1	68,1	13,9
ИО	1,7	3,1	0,0	0,0	0,1	37,0	25,6	85,1	72,3	14,9

Примечание. РВ - редуцирующие вещества; ИО – исходный образец.

При пересчете полученных данных после удаления водорастворимых веществ из древесного остатка, можно отметить, что его состав практически не отличается от состава исходной древесины. Параллельно по количеству пентозанов было определено содержание в древесине гемицеллюлоз до и после экстракции пентозанов водой. После обработки ЭПП образец из зоны 3 содержал 12,4 %. После удаления водорастворимой части обработанной древесины доля пентозанов в остатке составила 12,5 %. Таким образом, подобно трудногидролизуемым полисахаридам и лигнину гемицеллюлозы переходят в водорастворимое состояние пропорционально их содержанию в древесине. Поэтому в исследуемом диапазоне удельных энергозатрат ЭПП не проявляет селективности по отношению к различным компонентам древесины и переводит в водорастворимое состояние как лигнин, так и углеводы.

*Исследование воздействия ЭПП на целлюлозу*

Для оценки изменений, происходящих в целлюлозе при воздействии ЭПП, были исследованы образцы лиственной сульфатной беленой целлюлозы марки ЛБ-0. Необходимо отметить, что после обработки целлюлоза теряла волокнистую структуру и становилась хрупкой.

В образцах определяли (табл. 3) содержание водорастворимых веществ, в остатке после водной экстракции – щелочерастворимых веществ (5 %-й раствор NaOH), в остатке после щелочной экстракции – вискозиметрическим методом степень полимеризации (СП).

При анализе ИК-спектров целлюлозы, обработанной ЭПП (образец 3,7 МДж/кг), и водорастворимых веществ, выделенных из этого образца, необходимо отметить, что по составу полос спектры в целом идентичны, однако в спектре водорастворимых веществ наблюдается резкое увеличение интенсивности полосы  $1600\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует колебаниям С=О-связей карбоксильных групп. Это свидетельствует о том, что водорастворимая часть целлюлозы содержит больше карбоксильных групп, чем обработанная целлюлоза до экстракции.

Водорастворимые вещества, выделенные из целлюлозы после обработки ЭПП, представляют собой фрагменты целлюлозы с низкой молекулярной массой, содержащие большое количество карбоксильных и карбонильных групп.

Таблица 3

**Состав сульфатной лиственной бленой целлюлозы, обработанной ЭПП**

Доза обработки, МДж/кг	Водорастворимые вещества, %	Щелочерастворимые вещества, %	Остаток после водной и щелочной экстракции	
			Всего, %	СП
3,7	77,4	100,0	0,0	-
1,9	22,7	45,3	54,7	460
0,0	1,8	5,0	93,2	960

*Исследование воздействия ЭПП на лигнин*

Исследования проводили на препарате диоксанлигнина березы. Изменение состава лигнина определяли методами химического анализа, эксклюзионной хроматографии, УФ- и ИК-спектроскопии (табл. 4). При удельных энергозатратах на обработку 3,7 МДж/кг в лигнине снижается количество ароматических структур (в ИК-спектрах уменьшается интенсивность полосы поглощения  $1500\text{ см}^{-1}$ , в УФ-спектрах – 280 нм).

Обработка ЭПП лигнина, выделенного из древесины, практически не влияет на размер макромолекул. При этом не наблюдается отщепления от макромолекул мономерных фрагментов, о чем свидетельствуют практически идентичные хроматограммы обработанного и исходного лигнинов.

Таблица 4

**Химический состав лигнина, обработанного ЭПП в различных зонах мишени**

Зона	Содержание функциональных групп, %		
	—OCH <sub>3</sub>	—COOH	—OH <sub>ф</sub>

1	13,7	7,6	2,06
2	15,3	6,9	—
3	14,8	5,9	—
4	15,3	5,2	—
5	16,9	4,2	3,01
Исходный образец	19,0	4,5	2,98

*Оценка возможности применения компонентов древесины  
обработанных ЭПП в производстве бумаги*

После обработки ЭПП полисахариды древесины по своим свойствам во многом напоминают гемицеллюлозы (растворимость в щелочах и низкая молекулярная масса). Исследователи давно обратили внимание на то обстоятельство, что древесные целлюлозы, с большим (до определенного предела) содержанием гемицеллюлоз быстрее размалываются и имеют большую прочность, чем целлюлозы с низким содержанием гемицеллюлоз. Ранее нами изучено поведение обработанных ЭПП препаратов в качестве связующих веществ при производстве бумаги [6].

При введении в качестве добавок веществ, полученных из целлюлозы и древесины обработкой ЭПП, значительно снижаются энергозатраты на размол (до 17 %). Добавка их ведет себя как инертный наполнитель, ухудшая прочность бумаги. При добавлении 1 % этих веществ сопротивление продавливанию увеличивается на 36...46 %, разрывная длина имеет тенденцию к улучшению, незначительно снижается сопротивление раздиранию. При введении более 5 % экономия энергии при размоле составляет 0,10 МДж/кг целлюлозы, что превышает энергозатраты, связанные с обработкой ЭПП и измельчением древесины, на 0,02 МДж/кг.

*Оценка возможности применения  
плазмохимической предобработки древесины в гидролизном производстве*

Гидролитическую деструкцию предварительно обработанной ЭПП древесины можно проводить разбавленными кислотами при температуре 100 °С и малом гидромодуле по бессточной схеме, принцип которой предложен в работе [3]. Особенностью этой схемы является «гемицеллюлозный» гидролиз при низкой температуре (менее 130 °С). При этом вместо фурфурола, оксиметилфурфурола, лигногуминовых и других веществ, ингибирующих рост дрожжей, из углеводов древесины (кроме моносахаридов) образуются различного рода кислоты, легкоусваиваемые дрожжами. Схема позволяет практически полностью исключить сброс сточных вод и вредных парогазовых выбросов. Однако выход товарных дрожжей на тонну древесины, по сравнению с традиционным перколяционным методом, несколько ниже. Применение в этой схеме предобработки древесины ЭПП позволит повысить долю извлекаемых из древесины и ассимилируемых микроорганизмами органических веществ и существенно увеличить выход дрожжей (с 130 до 440 кг/т древесины при гидромодуле 2 и концентрации серной кисло-

ты 5 %), тем самым резко сократить удельные затраты на их производство при повышении коэффициента использования древесного сырья.

Можно отметить следующие преимущества предлагаемой технологической схемы перед существующими промышленными схемами: уменьшение температуры гидролиза до 100 °С приводит к упрощению технологического оборудования и предотвращает разложение образующихся моносахаридов; исключение перколяции и применение тонко измельченной древесины позволяет проводить гидролиз при малом гидромодуле (1–3 вместо 16–18). При этом энергозатраты на нагрев варочной кислоты можно снизить в 28 раз, а расход серной кислоты и нейтрализующих реагентов – в 2,5 раза; дополнительные энергозатраты, связанные с сушкой, измельчением и обработкой опилок ЭПП, полностью компенсируются снижением других затрат.

#### Выводы

1. Обработка ЭПП в диапазоне 0,5...2,4 МДж/кг отличается отсутствием селективности по отношению к различным компонентам древесины, в результате чего лигнин, гемицеллюлозы и целлюлоза переходят в водорастворимое состояние в количестве, пропорциональном их содержанию в древесине.

2. Препарат целлюлозы, выделенный из древесины, более подвержен деградации, чем целлюлоза в древесной матрице; препараты лигнина проявляют относительную устойчивость к плазмохимическому воздействию.

3. Метод обработки древесины ЭПП может быть применен в гидролизной и целлюлозно-бумажной промышленности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Александров И.В., Васильев М.Н., Гаврилов Ю.А. Закономерности взаимодействия электронно-пучковой неравновесной плазмы с целлюлозой // Журн. приклад. химии. - 1996. - Т. 69, вып. 12. - С. 2042 - 2047. [2]. Бычков В.Л., Васильев М.Н., Коротеев А.С. Электронно-пучковая плазма. Генерация, свойства, применение. - М.: МГОУ, А/О «Росвузнаука», 1993. - 168 с. [3]. Гельфанд Е.Д. Концепция создания экологически безопасных гидролизных производств // Лесн. журн. - 1995. - № 2-3.- С. 147-150. - (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Модифицирование целлюлозосодержащих материалов в электронно-пучковой плазме / М.Н. Васильев, Д.А. Сухов, О.М. Соколов и др. // Лесн. журн. - 1997. - № 6.- С. 83-88. - (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Оболенская А.В. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. - М.: Лесн. пром-сть, 1965. - 411 с. [6]. Чухчин Д.Г., Казаков Я.В. Исследование возможности применения в производстве бумаги компонентов древесины, обработанных электронно-пучковой плазмой // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: Сб. науч. тр./АГТУ. - 1997. - Вып.3. - С. 82-84. [7]. Чухчин Д.Г., Соколов О.М., Васильев М.Н. Взаимодействие электронно-пучковой плазмы (ЭПП) с древесиной // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: Сб. науч. тр./АГТУ. -1996.-Вып.1. -С. 85-88. [8]. Электронно-лучевые технологии в гетерофазных средах / И.В.Александров, В.Л.Бычков, М.Н. Васильев, Ю.В.Гаврилов // I Межд. конф. по



электромеханике и электротехнологии, Суздаль, 12 - 16 сент. 1994 г. - Ч.1. - С. 140.  
[9]. The application electron beam treatment for surface hardening of titanium alloys /  
A.A.Shipko , I.L.Pobol, I.J.Urban, M.N.Vasiliev // 5-th Int.Conf. on Welding and Melting  
by Electron and Laser Beams, La Baule, France, 14 -18 June 1993. - Vol. 2. - P.513 - 519.

---

Поступила 22 апреля 1999 г.