

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ
ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

С.А. Кузнецова, В.Г. Данилов*

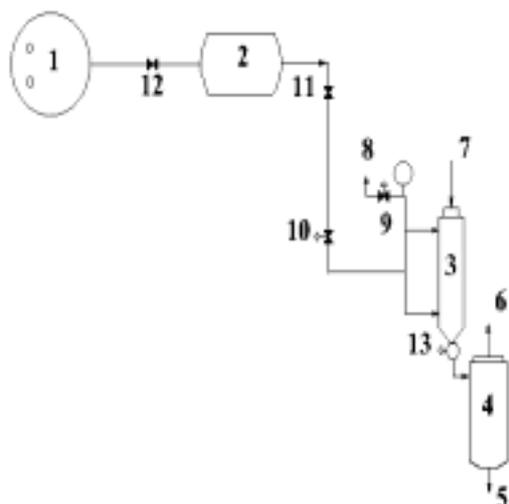
Сульфатные и сульфитные методы делигнификации древесины, используемые в целлюлозно-бумажной промышленности, наносят значительный ущерб окружающей среде. В работе приведены данные о разработке экологически безопасных процессов получения целлюлозы, основанных на использовании методов «взрывного автогидролиза» и окислительной органосольвентной делигнификации древесины.

Таблица 1

Содержание основных компонентов

Используемая древесина	Целлюлоза, % к а.с.н.*	Гемицеллюлозы, % к а.с.н.	Лигнин, % к а.с.н.	Водорастворимые в-ва, % к а.с.н.
Сосна	52,2	13,5	26,3	2,8
Ель	46,0	15,3	27,3	1,7
Осина	46,3	24,5	21,8	5,8

* а.с.н. - абсолютно сухая навеска



1-генератор пара, 2-паронакопитель, 3-реактор (V=0,8 л), 4-циклон (V=20 л), 5-выход автогидролизованной древесины, 6-выход конденсата, 7-подача древесной щепы, 8-выход пара, 9-12 - запорные клапаны, 13 - шаровой кран для выгрузки продукта

Рис. 1. Схема установки взрывного автогидролиза древесины

Традиционные технологии производства целлюлозы методами сульфатной и сульфитной варки древесного сырья оказывают негативное влияние на окружающую среду. В настоящее время ведётся поиск новых экологически более безопасных методов получения целлюлозы.

Актуальны в этом плане направления работ, связанные с применением новых методов активации древесного сырья, обеспечивающих осуществление процесса делигнификации без использования серосодержащих химикатов, а также методов делигнификации древесины в среде органических растворителей под действием экологически чистых делигнифицирующих агентов (кислород, пероксид водорода, озон) [1-3].

В настоящей статье дан обзор работ, выполненных по указанным направлениям исследования на кафедре органической химии и технологии органического синтеза КрасГУ и ИХХТ СО РАН.

Делигнификация древесины, активированной водяным паром

Традиционные процессы производства целлюлозы не обеспечивают комплексного использования всех основных компонентов древесины. Для достижения этой цели представляется перспективным применение активи-

* С.А.Кузнецова, Красноярский Государственный Университет; В.Г. Данилов, Институт химии и химической технологии СО РАН, 2003.

рующих предобработок, способствующих удалению лигнина и гемицеллюлоз из древесины. В литературе имеются сведения об активации древесины в условиях так называемого взрывного автогидролиза [4-6], сущность которого заключается в кратковременной (от нескольких секунд до нескольких минут) обработке древесной щепы водяным паром с последующим сбросом давления. При этом происходит механическое разрыхление сырья и гидролиз слабых связей в лигноуглеводном комплексе, катализируемый органическими кислотами, образующимися, в основном, при распаде гемицеллюлоз в условиях процесса.

Закономерности превращения компонентов древесины различных пород при вариации режимных параметров процесса взрывного автогидролиза исследованы ещё недостаточно полно [7-15]. Этот пробел частично восполняют представленные в данном разделе результаты исследований, выполненных авторами.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовали древесину осины, ели и сосны, состав которых представлен в табл. 1.

Процесс взрывного автогидролиза древесины осуществляли на установке, схема которой изображена на рис. 1, в интервале температур 180-240°C, давлений насыщенного водяного пара 1,2-3,4 МПа. и продолжительности процесса 1-5 минут.

В реактор (3), объемом 0,80 л, предварительно нагретый до заданной температуры, загружается древесная щепа (с размерами не более 25x20x4 мм, высушенная до воздушно-сухого состояния при 105°C). Реактор плотно закрывается, и затем через вентили (10,11) подается нагретый водяной пар из паронакопителя (2).

Необходимое давление насыщенного водяного пара поддерживается в течение всего времени процесса. Затем происходит декомпрессия системы («взрыв»), то есть в результате быстрого сброса давления реализуется выстрел автогидролизованного материала из реактора через открытый шаровой кран (13) в приемник (4).

Продукт автогидролиза количественно собирается и подвергается поэтапному анализу на индивидуальные вещества и отдельные компоненты древесины согласно общепринятым в химии древесины методикам [16].

Результаты и обсуждение

На рис. 2 (А) представлены данные по содержанию гемицеллюлоз в древесине сосны, ели и осины, подвергнутых «взрывному» автогидролизу при температурах 187- 220°C и различной продолжительности обработки.

С ростом температуры процесса активации древесины сосны и ели от 180 до 240°C увеличивается степень гидролитического расщепления гемицеллюлоз, причём при температуре обработки 240°C гемицеллюлозы в автогидролизованной древесине не были обнаружены даже при малой продолжительности обработки (1 минута). Содержание гемицеллюлоз уменьшается не только с ростом температуры, но и с увеличением продолжительности обработки исходной древесины при фиксированной температуре процесса. Гемицеллюлозы сосны и ели расщепляются в условиях «взрывного» автогидролиза в несколько меньшей степени, чем гемицеллюлозы осины. Особенно это заметно при температуре обработки 220°C.

Сопоставление содержания целлюлозы в твердых продуктах автогидролизованной древесины сосны, ели и осины при различных параметрах процесса активации представлено на рис. 2 (Б).

Полученные данные свидетельствуют о том, что концентрация целлюлозы в автогидролизованной древесине сосны, ели и осины слабо изменяется при вариации продолжительности активации и вариации температуры (от 42,4 до 49,3 %). Наибольшее содержание целлюлозы (49,3 %) наблюдается для древесины осины, активированной при 220 и 240 °C.

Содержание лигнина в автогидролизованной древесине выше, чем в исходной, что объясняется образованием так называемого псевдолигнина при химическом взаимодействии реакционноспособных продуктов деструкции гемицеллюлоз с лигнином и между собой с образованием веществ гуминового типа [12-14]. Однако наиболее существенным является то, что в условиях взрывного автогидролиза определённая часть древесного лигнина подвергается деполимеризации с образованием низкомолекулярных фрагментов, способных по аналогии с нативным лигнином растворяться в органических растворителях и водных растворах щелочей.

С целью выявления наиболее эффективных экстрагентов для количественного извлечения низкомолекулярного лигнина из автогидролизованной древесины хвойных пород был исследован процесс его экстракции следую-

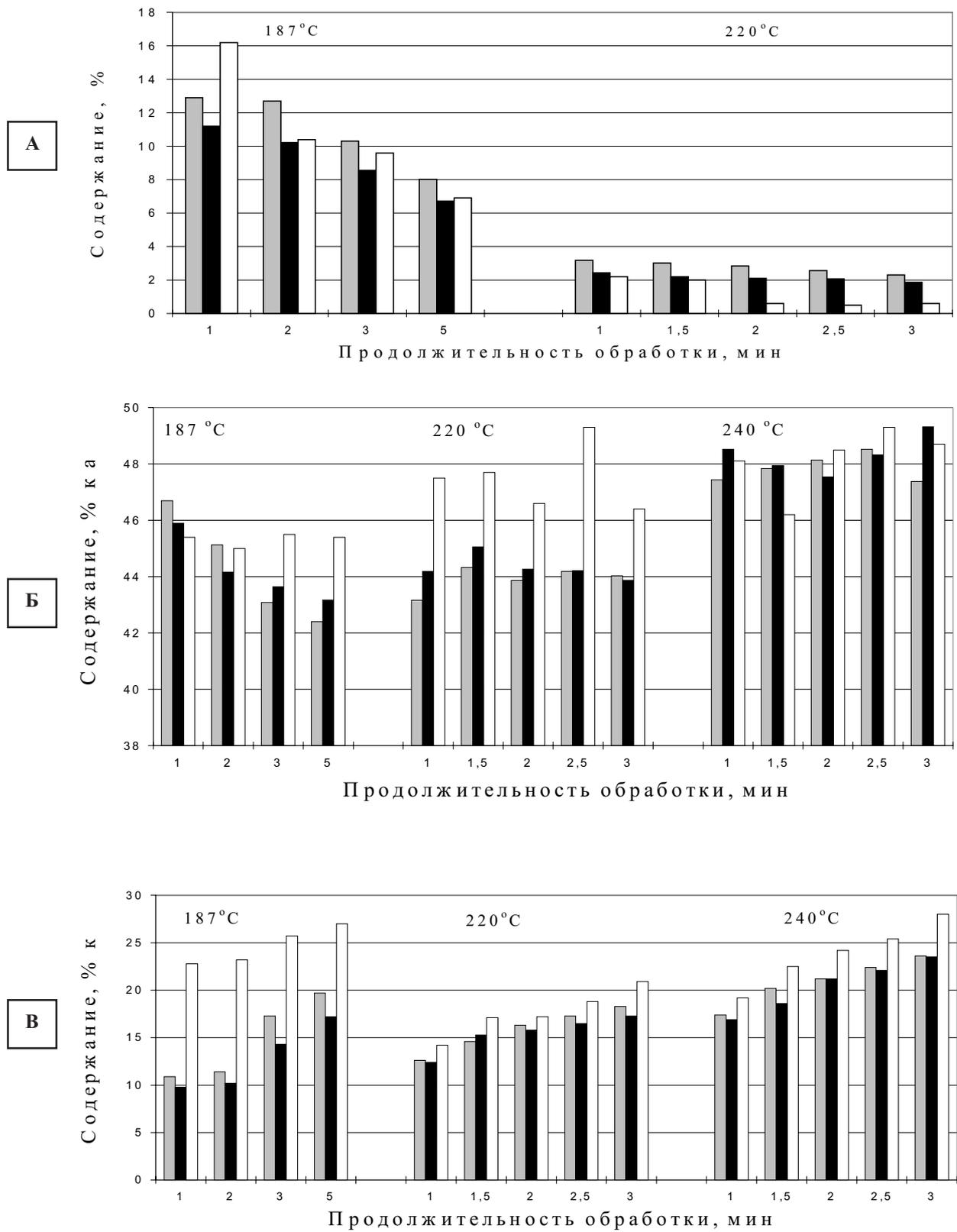


Рис.2. Содержание гемицеллюлоз (А), целлюлозы (Б) и низкомолекулярного лигнина (В) в автогидролизованной древесине сосны (■), ели (■) и осины (□)

щими реагентами: этанол-вода, диоксан-вода, водные растворы Na_2CO_3 и NaOH различной концентрации. Установлено, что наиболее полно низкомолекулярный лигнин извлекается 0,1н раствором NaOH и 0,5н раствором Na_2CO_3 [13,15].

На рис. 2(В) представлены данные по содержанию низкомолекулярного лигнина в автогидролизованной древесине сосны, ели и осины при различных параметрах процесса активации. При повышении температуры обработки от 187 до 220°C его содержание в автогидролизованной древесине осины уменьшается с 27% до 14%. Дальнейшее повышение температуры активации до 240°C сопровождается увеличением содержания низкомолекулярного лигнина до 28%. Аналогичное влияние температуры активации на содержание низкомолекулярного лигнина в автогидролизованной древесине наблюдается также для сосны и ели.

После удаления из автогидролизованной древесины сосны, ели и осины водорастворимых веществ и низкомолекулярного лигнина можно получать твёрдые продукты с выходом 57-68%, которые содержат до 85% целлюлозы. Такие целлюлозосодержащие полуфабрикаты могут быть использованы как исходное сырьё для выделения чистой целлюлозы или ценных химических веществ - глюкозы, леулиновой кислоты и др. [7].

Полученные данные свидетельствуют о том, что основными превращениями в условиях процесса взрывного автогидролиза являются гидролитическое расщепление легкогидролизуемых полисахаридов (в первую очередь гемицеллюлоз) и деполимеризация исходного лигнина до низкомолекулярных фрагментов, способных растворяться в водных растворах щелочей. Кроме того, протекают процессы конденсации лигнинов с моносахарами, приводящие к повышению содержания в автогидролизованной древесине лигниноподобных веществ.

На основе метода "взрывного" автогидролиза возможно осуществление комплексной переработки древесины в целлюлозу и другие ценные продукты из гемицеллюлоз и низкомолекулярного лигнина [14].

Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными способами гидролиза. При его осуществлении не используются вредные химические реагенты, в результате чего процесс экологически более безопасен. Активированную древесину можно легко разделить на отдельные компоненты, представляющие интерес как товарные продукты. В частности, гемицеллюлозы в виде водных растворов сахаров можно использовать для получения пищевого ксилита, фурфурола и кормовых дрожжей. Низкомолекулярный активированный лигнин, легко выделяемый водным раствором NaOH , способен заменить фенол в производстве связующих и пластмасс. Целлюлозу можно использовать как субстрат для ферментативного гидролиза с получением глюкозы или спиртов, а также как исходное сырьё для получения микрокристаллической целлюлозы, широко применяемой в медицине, в качестве пищевой добавки и для производства таких химических соединений, как гидроксиметилфурфурол, леулиновая кислота и другие.

Органосольventная делигнификация древесины в присутствии катализаторов и окислителей

Органосольventные способы делигнификации позволяют обеспечить регенерацию органического растворителя при небольших энергетических затратах и отсутствии стоков, что существенно повышает экологическую чистоту процесса получения целлюлозы. Перспективные направления в развитии новых методов органосольventной варки связаны с использованием катализаторов и окислителей, ускоряющих процесс удаления лигнина из древесины и повышающих содержание целлюлозы в конечном продукте. В качестве окислителей, способных делигнифицировать древесную массу, часто используют пероксид водорода и озон, являющиеся экологически чистыми реагентами. Процесс осуществляется обычно в растворах органических кислот или спиртов [1,2, 17-23].

В этой части работы представлены результаты исследования влияния окислителей (H_2O_2) и катализаторов на процесс делигнификации древесины осины и пихты в среде уксусной кислоты.

Методика эксперимента

Для проведения органосольventной делигнификации применяли следующие реагенты 30% водный раствор CH_3COOH и 35% водный раствор H_2O_2 . В качестве катализатора использовалась H_2SO_4 в количестве от 1 до 3 % от массы а.с.д. При делигнификации пихты в качестве катализатора использовались: H_2SO_4 , TiO_2 , Na_2MoO_4 , в количествах 2,0% от массы а.с.д.

Делигнификация проводилась в статическом титановом реакторе объемом 200 см³ при температурах 120 – 150°C, продолжительностью от 1 до 5 часов, с гидромодулем от 5:1 до 20:1. Мольное соотношение окислителя и растворителя ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$) варьировались от 0,1 до 0,9.

Содержание основных компонентов в твердом остатке определяли по общепринятым методикам: целлюлозу – по методу Кюршнера, лигнин-сернокислотным способом в модификации Комарова [16].

Результаты и обсуждение

Древесина представляет собой смесь натуральных полимеров- целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз – в приблизительном соотношении 50:25:25, зависящем от генетических различий и условий произрастания. Целлюлоза и гемицеллюлозы - полимеры углеводородной природы, состоящие из молекул простых сахаров, а лигнин - полимер, состоящий из фенилпропановых единиц [1,2]. Структура лигнина также отличается для древесины мяг-

Влияние условий делигнификации древесины осины на выход твердого волокнистого продукта и содержание в нем целлюлозы
(H_2O_2/CH_3COOH мольное отношение 0,3 ; катализатор H_2SO_4 2 % от массы а.с.д.)

Температура, °С	Продолжит., ч	Выход твердого продукта, % к а.с.д.*	Содержание целлюлозы в т.п., %**	Степень делигнификации, %
120	2	54,0	75,7	71,6
	3	47,9	81,3	76,1
	5	47,6	81,4	77,1
130	2	53,7	83,5	74,2
	3	46,9	86,6	88,4
	5	46,7	86,5	83,4
150	2	47,3	84,7	77,5
	3	46,8	86,4	79,0
	5	44,6	84,9	82,0
150	2	42,2	81,9	77,9
	3	40,9	80,7	76,6
	5	38,8	76,3	76,0

*а.с.д. – абсолютно сухая древесина

** т.п. – твердый волокнистый продукт

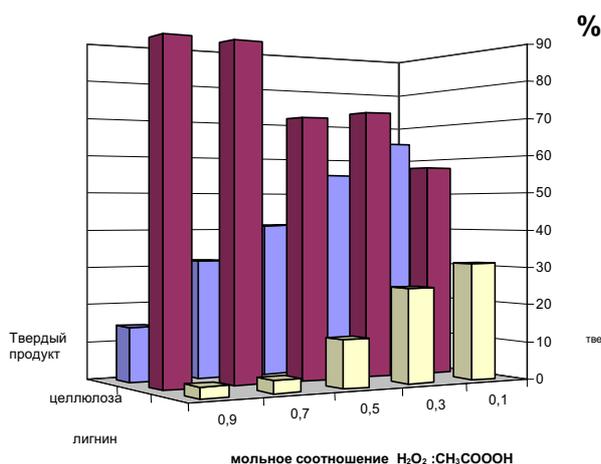


Рис. 3. Влияние мольного соотношения H_2O_2/CH_3COOH в делигнифицирующем растворе на выход твердого продукта из древесины пихты и содержание в нем целлюлозы и лигнина. (Температура делигнификации $130^{\circ}C$, продолжительность 3 часа, катализатор H_2SO_4 2% от массы а.с.д.)

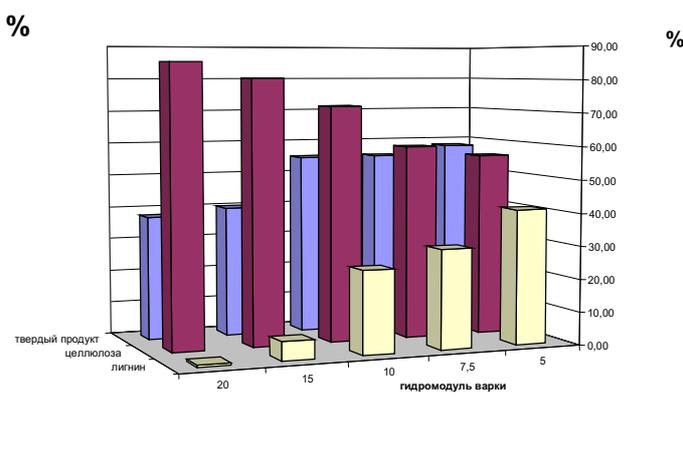


Рис.4. Влияние гидро модуля варки древесины пихты в варочном растворе H_2O_2/CH_3COOH от массы а.с.д. на выход твердого продукта и содержания в нем основных компонентов. (Температура делигнификации $130^{\circ}C$, продолжительность 3 часа, катализатор H_2SO_4 2% от массы а.с.д., мольное отношение H_2O_2/CH_3COOH равно 0.3)

ких и твердых пород. Фениловые группы в лигнине древесины твердых пород связаны с большим количеством метоксильных групп, чем в лигнине мягких пород древесины. Следствием этих различий является то, что в древесине твердых пород меньше связей между цепями, и они могут легче деполимеризоваться делигнифицирующими агентами с образованием фрагментов лигнина с низким молекулярным весом.

Влияние типа катализатора и продолжительности делигнификации древесины пихты в уксусно-кислых растворах с пероксидом водорода на выход твердого продукта и содержание в нем основных компонентов (температура 130 °С, гидромодуль 20:1).

Выход и состав твердого продукта	Делигнифицирующий раствор: (H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH=0,3)+катализатор							
	Катализатор отсутствует		H ₂ SO ₄ , 2% от массы а.с.д.		TiO ₂ , 2% от массы а.с.д.		Na ₂ MoO ₄ , 2% от массы а.с.д.	
	1 ч	2 ч	1 ч	2 ч	1 ч	2 ч	1 ч	2 ч
Выход, % *	86,3	65,3	78,7	56,4	88,4	58,8	56,7	45,4
Содержание целлюлозы,%**	47,3	60,3	47,6	85,5	49,5	71,1	71,4	84,6
Содержание лигнина, % **	25,9	20,3	24,4	7,9	27,6	15,7	9,0	7,6
Содержание пентозанов,%**	5,3	3,8	3,4	2,8	4,8	45,7	4,9	4,3

*- от массы а.с.д., ** - от массы а.с. твердого продукта.

Кислые катализаторы ускоряют деструкцию алкил-арильных эфирных связей в лигнине. Окислительная деградация лигнина происходит по радикальному типу с образованием таких высокореактивных радикалов, как гидрокси-радикал OH· и O·. В этом случае окислительные реагенты могут ускорять реакции деполимеризации лигнина [22].

Следовало ожидать, что комбинация кислотного катализатора и окислительного реагента будет способствовать процессу деструкции лигнина, сопровождающемуся комбинацией реакций гетеролитического и гомолитического типов.

Данные по влиянию условий делигнификации древесины осины уксусной кислотой в присутствии пероксида водорода и сернокислотного катализатора на выход твердого волокнистого продукта и содержание в нем целлюлозы приведены в табл. 2. Выход твердого волокнистого продукта снижается с 54,0% до 38,8% при увеличении температуры процесса делигнификации со 120°С до 150° в результате окисления части целлюлозы. Максимальное содержание целлюлозы (86,6%) в волокнистом продукте достигается делигнификацией при температуре 130°С и продолжительности 3 часа.

Влияние режимных параметров процесса уксуснокислой делигнификации в присутствии пероксида водорода и каталитических добавок наиболее детально исследовано на примере пихтовой древесины [22,23].

Делигнифицирующие свойства смеси: пероксид водорода/уксусная кислота - серная кислота, могут быть значительно усилены подбором оптимального мольного соотношения пероксид водорода/уксусная кислота, способствующего образованию определенного количества надуксусной кислоты. Известно, что надуксусная кислота ускоряет процессы окисления лигнина и обеспечивает более полную делигнификацию древесины. Приведенные на рис.3 данные показывают, что оптимальным соотношением пероксид водорода/уксусная кислота является 0,3. Делигнификация в таком растворе обеспечивает достаточно высокий выход твердого волокнистого продукта (55,2 %) с содержанием целлюлозы 71,9%.

Гидромодуль процесса делигнификации древесины – важный технологический параметр, позволяющий регулировать выход волокнистого продукта и содержание в нем целлюлозы и лигнина, что подтверждается диаграммой на рис. 4. Проведение делигнификации при гидромодулях 15:1 и 20:1 способствует снятию диффузионных ограничений процесса выноса продуктов делигнификации в раствор, о чем свидетельствует низкое содержание лигнина (5,7 и 0,7 %) и высокое содержание целлюлозы (80,5 и 85,4 %) в твердом продукте. Снятие диффузионных ограничений при гидромодуле делигнификации 20:1 позволяет сократить продолжительность процесса до двух часов.

В условиях делигнификации при высоком гидромодуле заметно проявляется влияние катализатора. Причем, как следует из приведенных в табл. 3 данных, положительный эффект действия катализаторов проявляется уже через 2 часа обработки при использовании H₂SO₄ и TiO₂ и через час - для Na₂MoO₄.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы: Монография/Б.Н. Кузнецов.-Новосибирск: Наука, 1990. - 301 с.
2. Кузнецов Б.Н. Новые подходы в переработке твердого органического сырья/Б.Н. Кузнецов, М.Л. Щипко, С.А. Кузнецова, В.Е. Тарабанько.- Красноярск, 1991. - 371 с.
3. Кузнецов Б.Н. Актуальные проблемы промышленной органической химии: Монография/Б.Н. Кузнецов.-Красноярск: Изд. КГУ, 2002. - 310 с.

4. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы / Я.А.Гравитис // Химия древесины. - 1987. - № 5. - С.3 - 21.
5. Кузнецов Б.Н. Переработка древесины в целлюлозу без использования серосодержащих реагентов / Б.Н. Кузнецов, С.А.Кузнецова, В.Г.Данилов // Наука- производству. - 2003. - № 1 (57). - С.16-17.
6. Kuznetsov B.N New catalytic processes for a sustainable chemistry of cellulose production from wood biomass/ B.N. Kuznetsov, S.A. Kuznetsova, V.G. Danilov, I.A. Kozlov, etc. // Catalysis Today. - 75 (2002), PP. 211-217.
7. Ефремов А.А. Получение левулиновой кислоты из технической целлюлозы, выделенной из автогидролизованной древесины различных пород / А.А. Ефремов, С.А. Кузнецова, Г.Г. Первышина, Б.Н. Кузнецов // Химия растительного сырья. - 1997. - № 3. - С. 4-9.
8. Ефремов А.А. Комплексная переработка древесины методом взрывного автогидролиза / А.А.Ефремов, С.А. Кузнецова, М.Т.Баловсяк, В.А.Винк, Б.Н. Кузнецов // Сибирский химический журнал. - 1992. - № 6. - С.29-33.
9. Ефремов А.А. Влияние условий термокаталитической активации древесины осины на состав водорастворимых продуктов / А.А.Ефремов, Б.Н.Кузнецов, И.В.Кротова, С.А.Кузнецова и др. // Химия природных соединений. - 1995. - № 6. - С. 20-25.
10. Kuznetsov B.N. The use of non-isobaric pre-hydrolysis for the isolation of organic compounds from wood and bark. / B.N. Kuznetsov., A.A. Efremov, V.A. Levdanskii, S.A. Kuznetsova // Bioresource Technology. - vol. 58 1996. - P. 341-348.
11. Кротова И.В. Поведение компонентов древесины осины при её термокаталитической активации в условиях взрывного автогидролиза / И.В.Кротова, А.А. Ефремов, С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов // Химия растительного сырья. - 1997. - № 3. - С. 10-15.
12. Efremov A.A. New thermocatalytic methods of chemicals producing from lignocellulosic materials in the presence of acid-type catalysts/ A.A. Efremov, B.N. Kuznetsov, A.P. Konstantinov, S.A. Kuznetsova // New thermocatalytic methods of chemicals producing from lignocellulosic materials in the presence of acid-type catalysts. - Proc. the 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. - Helsinki. - 1995. - Vol. 1. - P. 689-696.
13. Kuznetsova S.A. Natural products from activated aspen, pine and spruce wood/ S.A. Kuznetsova, A.A. Efremov, B.N. Kuznetsov // International Conference on Natural Products and Physiologically Active Substances. - 1998- Novosibirsk – С. 112.
14. Кузнецова С.А. Состав и превращения основных компонентов древесины сосны, ели и осины / С.А. Кузнецова, Н.Б. Александрова, Б.Н. Кузнецов // Химия в интересах устойчивого развития. - 2001. -9. - С. 655-665.
15. Kuznetsova S.A. The study of Abies Sibirica wood activation by water-steam and CO₂ / S.A.Kuznetsova, V.G. Danilov, V.A. Vink, M.L. Shchipko, etc. // Proc. 4 Int. Symp on Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers. - Krasnoyarsk . - 2000. - P.204 - 211.
16. Шарков В.И. Количественный химический анализ растительного сырья / В.И. Шарков. - М.: Лесная промышленность, 1976.
17. Kuznetsova S.A. Wood pulping in organic solvents in the presence of oxidizing reagents and catalysts / S.A. Kuznetsova, V.G. Danilov, B.N. Kuznetsov // Proc. Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. – September 3- September 6 2000. - Bordeaux France . - P. 421-425.
18. Кузнецов Б.Н. Изучение органосольвентной варки целлюлозы в присутствии различных катализаторов / Б.Н. Кузнецов, А.А. Ефремов, В.Г.Данилов, С.А.Кузнецова и др. // Химия растительного сырья. - Барнаул. - 1999. - С. 85-90.
19. Danilov V.G. Aspen and silver-fir wood delignification in the presence of hydrogen peroxide and catalysts / V.G. Danilov, S.A. Kuznetsova, A.V. Kudryashov., O.V. Yatsenkova etc. // Proc. 4 Int. Symp. on Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers - Krasnoyarsk . - May 30-June 3 2000. - P.185-193.
20. Данилов В.Г. Экологически чистый способ получения целлюлозы из лиственницы сибирской / В.Г. Данилов., С.А. Кузнецова, Г.Г. Первышина // Сб. материалов 2-ой региональной научно-практ. конф. «Эколого-экономические проблемы Красноярского края» - 1999. - С. 145-146.
21. Данилов В.Г. Делигнификация древесины осины окислительным органосольвентным методом / В.Г. Данилов, С.А. Кузнецова., Первышина Г.Г., Кузнецов Б.Н. // Сб. «Лесной комплекс - проблемы и решения». - Красноярск. - СГТУ. - 1999. - С. 124-127.
22. Kuznetsova S.A. Environmentally Friendly Catalytic Production of Cellulose by Abies Wood Delignification in “Acetic Acid – Hydrogen Peroxide – Water” Media / S.A. Kuznetsova, V.G. Danilov, B.N. Kuznetsov, O.V. Yatsenkova // Chemistry for Sustainable Development . 2003. -11. -P. 141-147
23. Kusnetsova S.A. Abies sawdust delignification by CH₃COOH/H₂O₂ mixture in the presence of TiO₂ catalyst / S.A. Kusnetsova, B.G. Danilov, N.B. Alexandrova, O.V. Yatsenkova // Proceedings of Seventh European Workshop on Lignocellulosics and Pulp on Towards molecular-level understanding of wood, pulp and paper. - August 26-29. - 2002. - Turku/Abo Finland. - PP. 281-284.

**DEVELOPMENT OF NEW ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PROCESSIS
OF PRODUCTION OF CELLULOSE**

S.A. Kuznetsova, V.G. Danilov

The conventional sulphate and sulphide methods applied cellulose production make negative influence on the environment. The paper describes the new results in the about development of environmentally friendly processes of cellulose production, based on the use of wood activation pre-treatment and oxidative organosolvent delignification of wood.