



Утилизация и биodeградация отходов

УДК 662.2.034

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28005

Модернизация химической очистки отходов производства лаковых коллоксилинов

*А. В. Супырев¹, Р. Н. Яруллин^{1,2}, А. А. Куликова³,
Е. В. Голосов³, Е. А. Саратовских³✉*

¹Общество с ограниченной ответственностью «Альцел», Казань, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия, e-mail: earar@icp.ac.ru

Поступила в редакцию: 29.04.2025 г.; после доработки: 12.05.2025 г.; принята в печать: 15.05.2025 г.

Аннотация – Проведено исследование процесса химической очистки отходов производства лаковых коллоксилинов, а именно, так называемого, ловушечного коллоксилина (ЛОК). Установлено, что максимальный эффект удаления сорбированных волокном ЛОК соединений железа и солей жесткости достигается при совместном присутствии в варочном растворе азотной и фосфорной кислот. На основе проведенных исследований разработан процесс очистки нитратцеллюлозных возвратных отходов. Показано, что себестоимость изготавливаемого из ЛОК коллоксилина, в зависимости от степени загрязненности ЛОК, на 20–40% ниже, чем себестоимость коллоксилина, получаемого переработкой целлюлозы.

Ключевые слова: динитрат целлюлозы, коллоксилин, отходы производства, очистка.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 662.2.034

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28005

Modernization of chemical cleaning of waste from the production of varnish collodions

*Alexander V. Supyrev¹, Rashit N. Yarullin^{1,2}, Anna A. Kulikova³,
Evgeny V. Golosov³, and Elena A. Saratovskikh³✉*

¹Limited Liability Company “Altsel”, Kazan, Russia

²Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “Kazan (Near-Volga) Federal University”, Kazan, Russia

³Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russia, e-mail: earar@icp.ac.ru

Received: April 29, 2025; Revised: May 12, 2025; Accepted: May 15, 2025

Abstract – A study was conducted of the process of chemical purification of waste from the production of varnish collodions, namely, the so-called trap collodion (TCL). It was found that the

maximum effect of removing iron compounds and hardness salts sorbed by TCL fiber is achieved with the combined presence of nitric and phosphoric acids in the cooking solution. Based on the conducted studies, a process for cleaning nitrate cellulose return waste was developed. It was shown that the cost of collodion made from TCL, depending on the degree of TCL contamination, is 20-40% lower than the cost of collodion obtained by processing cellulose.

Keywords: cellulose dinitrate, collodion, production waste, cleaning.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из видов технических нитратов целлюлозы является динитрат целлюлозы (ДНЦ) коллоксилин, который имеет химическую формулу $[C_6H_8O_5(NO_2)_2]_n$ и содержание азота менее 12,5% [1]. В промышленности производится большой ассортимент коллоксилинов различной молекулярной массы и назначения. Коллоксилин широко используется в производствах нитроцеллюлозных лаков, красок, являясь основным пленкообразующим веществом [2]. В том числе в изготовлении лаков для металлических поверхностей в автомобильной и в других отраслях промышленности. В электротехнической промышленности применяются нитроцеллюлозные лаки в композиции с масляно-глифталевыми лаками. На основе этих пленкообразующих веществ получается красная нитроглифталевая эмаль воздушной сушки для покрытия лобовых частей обмоток. Раствор коллоксилина в смеси спирта и диэтилового эфира (коллодий) применяется в медицине для фиксирования перевязочного материала при хирургических операциях, а так же как защитное и дезинфицирующее средство при небольших повреждениях кожи. Коллоксилин незаменим в производствах нитроцеллюлозных пластмасс (этролов и целлулоида [3]), бездымного пороха, динамита, для желатинизации нитроглицерина. В строительстве это эмали, краски, клеи, линолеумы, пластикаты кабельные; в мебельном производстве – прокладочные полотна для обивки; в текстильной промышленности – искусственный шёлк [4], утеплители, прокладочные полотна; в изготовлении обуви – искусственная кожа [5].

Однако промышленное производство лаковых коллоксилинов сопряжено с большим количеством отходов, так называемого, ловушечного коллоксилина (ЛОК). Он образуется при механической очистке отработанных сточных вод. Эти отходы представляют собой серо-коричневый волокнистый продукт с частицами окалина и другими посторонними включениями размером около 10 мм и характеризуются следующими усредненными показателями:

- содержание азота 184,4–185,5 мл NO/г,
- цветность раствора более 20 ед. шкалы,
- прозрачность раствора менее 0,1%,
- вязкость-1,00-1,02 мПа-с,
- растворимость в комбинированном растворителе: 94,5–95,5 %,
- растворимость в спирте 6–7,5%,
- содержание золы 0,4%.

Цель данного исследования заключалась в модернизации методики очистки ЛОК, входящего в состав отходов промышленного производства лакового коллоксилина (нитратцеллюлозные возвратные отходы). Методика направлена на улучшение характеристик ЛОК путем снижения содержания золы, изменения цветности и прозрачности раствора, что обеспечит возможность его повторного использования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований были взяты образцы ЛОК, отобранные из вертикальных и горизонтальных отстойников основного производства Алексинского химического комбината, марки «ПСВ» ГОСТ Р 50461-92.

Кислоты, использованные для кислой варки:

- азотная (HNO_3) 65% марки «ХЧ» ГОСТ 4461-77, производство Группа компаний «Крезол», Уфа, Российская Федерация;
- фосфорная (H_3PO_4) ГОСТ 6552-80, 87% марки «ХЧ», производство ООО ПО «Рассвет» Дзержинск, Российская Федерация;
- лимонная ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) марки «Ч» пищевая, 1-водная ГОСТ 3652-69, производство АО «Белгородский завод «Цитробел», Белгород, Российская Федерация.

Перекись водорода (H_2O_2) 37% техническая марки «А» ГОСТ 177-88, производство ООО «Волжская перекись», Новочебоксарск, Российская Федерация.

Состав комбинированного растворителя [6], использованный в работе приведён в таблице 1.

Таблица 1. Состав комбинированного растворителя

Table 1. Composition of the combined solvent

Наименование растворителя	Массовая доля в составе, %
Нормальный бутилацетат ¹ технический по ГОСТ А 8981-78, производство ООО ТД "Синтез", Иваново, Российская Федерация	25
Этилацетат ¹ по ГОСТ 8981-78, производство ООО "Вираз", Казань, пос. Киндери, Российская Федерация	25
Бутанол ² технический по ГОСТ 5208-81, производство ООО «Вираз», Казань, пос. Киндери, Российская Федерация	7
Спирт этиловый ² по ГОСТ 17299-78, производство АО "Росспиртпром" / ООО «Эталон», Тульская область, Российская Федерация	18
Толуол ³ по ГОСТ 9880-76, производство ООО ГК "РусХим", Екатеринбург, Российская Федерация	25

Примечание:

1. Растворитель.

2. Скрытый растворитель, повышает растворяющую способность основного растворителя.

3. Разбавитель, снижает вязкость лакокрасочного материала и стоимость многокомпонентного растворителя.

Определение нитрат-ионов и нитрит-ионов в растворе выполняли фотометрическим методом. Фотометрические измерения проводили на фотоколориметре КФК-2МП, производства ЗАО НПО «Техноком» (Россия). Нитрат-ионы определяли измерением светопоглощения желтого комплексного соединения, образующегося при взаимодействии нитрат-ионов с салициловой кислотой при длине волны 400 нм в кювете толщиной 2 см относительно воды. Нитрит-ионы определяли измерением светопоглощения красно-фиолетового диазосоединения при длине волны 540 нм в кювете толщиной 5 см относительно воды (модифицированный метод Лурье [7–9]).

Определение вязкости образцов проводили согласно ГОСТ В 5769-75. Измерения выполняли на вискозиметре Штабингера SVM 3000/G2, производства компании «Anton Paar GmbH» (Австрия) со встроенным программным обеспечением Xsample 360/460. Навеску ДНЦ 0,1 г растворяли в 5 мл ацетона и шприцем вводили в измерительную ячейку прибора. Измерения производили при 20°C. Измеряли абсолютную и динамическую вязкость, а также плотность ацетоновых растворов образцов коллоксилина. Выполняли три независимых повторных измерения вязкости одного и того же образца.

Спектральный анализ золы образцов ловушечного коллоксилина проводили с использованием дифракционного атомно-эмиссионного спектрометра PGS-2, производство фирмы Carl Zeiss, Йена Германия. Содержание золы в образцах ДНЦ определяли согласно ГОСТ В 5768-75.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральный анализ золы из образцов ловушечного коллоксилина показал, что основными компонентами загрязнений, обуславливающих неудовлетворительные показатели качества ЛОК, являются соединения железа (продукты коррозии оборудования и массопроводов) и соли жесткости, сорбированные развитой поверхностью ДНЦ. Сорбция ионов металлов динитратом целлюлозы включает процессы адсорбции на поверхности и в порах сорбента, сопровождающиеся комплексообразованием с участием гидроксильных групп НЦ [10–12].

Физико-химические характеристики исходного ЛОК, результаты его химической очистки, а также технологические параметры и расход реагентов при проведении очистки ЛОК различными методами приведены в таблицах 2 и 3. Перед кислой варкой образцы ЛОК подвергали механической очистке от частиц окарины и других посторонних включений многократной декантацией.

Таблица 2. Характеристики и технологические параметры очистки ЛОК
Table 2. Characteristics and technological parameters of trap collodion purification

№№ образца, опыта	Характеристики динитрата целлюлозы						
	Содержание азота, мл NO/г	Цветность, ед. шкалы	Прозрачность, %	Вязкость, мПа с	Растворимость, %		Содержание золы, %
					Комбинированный растворитель	Этанол	
Образец №1 исходный	184,4	более 20	менее 0,1	1,00	95,5	6,0	0,39
Технологические параметры процесса очистки кислота, ее концентрация, время варки: HNO₃, 10,8 г/л, 18 часов							
Опыт №1	190,8	13,7	30,0	1,01	98,9	13,9	0,30
HNO₃, 10,8 г/л, 0,5 часов							
Опыт №2	192,0	13,6	39,0	1,00	99,4	17,5	0,28
HNO₃, 5,4 г/л + лимонная к-та, 5,4 г/л; 18 часов							
Опыт №3	197,0	13,5	37,0	1,01	99,8	12,5	0,12
HNO₃, 5,0 г/л + H₃PO₄, 1,1 г/л; 18 часов							
Опыт №4	194,4	3,7	64,0	1,01	100,0	18,2	-
HNO₃, 9,9 г/л; 10 часов + H₂O₂, 5,0 г/л; 4 часа							
Опыт №5	195,8	12,3	52,0	1,00	99,9	11,6	0,26
HNO₃, 8,0 г/л; 18 часов + H₂O₂, 6,9 г/л; 10 часа							
Опыт №6	192,3	7,9	67,0	1,01	100,0	18,3	-
HNO₃, 5,4 г/л + лимонная к-та, 5,4 г/л; 19 часов + H₂O₂, 9,1 г/л; 12 часа							
Опыт №7	191,1	7,2	87,0	1,02	100,0	16,2	-
HNO₃, 4,7 г/л + лимонная к-та, 0,9 г/л; 18 часов + H₂O₂, 6,1 г/л; 10 часа							
Опыт №8	194,0	13,1	87,0	1,01	100,0	24,4	-
HNO₃, 5,0 г/л + H₃PO₄, 1,0 г/л; 18 часов; + H₂O₂, 9,1 г/л; 12 часов							
Опыт №9	192,2	2,2	87,0	1,01	100,0	16,5	0,07

Продолжение таблицы 2

Образец №2 исходный	185,5	более 20	менее 0,1	1,01	194,5	7,48	0,42
HNO₃, 6,2 г/л; 17 часов							
Опыт №10	194,0	19,0	21,0	1,02	100,0	6,5	-
HNO₃, 5,2 г/л + H₃PO₄, 1,0 г/л; 17 часов							
Опыт №11	194,1	3,5	44,0	1,04	100,0	9,2	-
HNO₃, 10,5 г/л; 17 часов; + H₂O₂, 6,3 г/л; 11 часов							
Опыт №12	190,5	4,4	79,0	1,02	100,0	9,0	-
HNO₃, 5,2 г/л + H₃PO₄, 1,0 г/л; 17 часов; + H₂O₂, 7,4 г/л; 5 часов							
Опыт №13	194,3	3,4	60,0	1,04	100,0	10,3	0,08
HNO₃, 5,0 г/л + лимонная к-та, 4,9 г/л; 17 часов; + H₂O₂, 6,2 г/л; 11 часов							
Опыт №14	194,0	3,7	77,0	1,03	100,0	12,4	-

Примечания:

1. Температура кислых варок в опытах №№ 1, 3–14 составляла 98°C; в опыте № 2 – 135°C.
2. Модуль варок (массовое соотношение раствор: НЦ) соответствовал 10 : 12.
3. В опытах №№ 1–4, 6–14 ловушечный коллоксилин подвергали механической очистке от частиц окарины перед кислой варкой.
4. В опыте № 5 ловушечный коллоксилин не подвергали механической очистке от частиц окарины.
5. Знак «-» в таблице означает «нет данных».

Азотнокислая варка ЛОК при атмосферном или повышенном давлении в 3 атм (таблица 2; образец № 1: опыты №№ 1, 2; образец № 2: опыт № 10) приводит к частичному удалению из него загрязнений, на что указывает уменьшение содержания золы и показателя цветности. Однако такой важный показатель качества коллоксилина, как прозрачность, остается неудовлетворительным даже при увеличении продолжительности варки до 100 ч.

В связи с этим далее были опробованы добавки в азотнокислый варочный раствор лимонной и фосфорной кислот, которые в кислой среде образуют прочные хорошо растворимые в воде хелатные комплексы ионами Fe^{2+} , Fe^{3+} и других переходных металлов, Ca^{2+} , Mg^{2+} , например, $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ [13].

Наиболее эффективной, как показывает сравнение результатов обработки ловушечного коллоксилина (таблица 2; образец № 1: опыты №№ 3, 4; образец № 2: опыт № 11), является добавка в азотнокислый варочный раствор фосфорной кислоты, улучшающая цветность раствора коллоксилина до уровня штатных лаковых коллоксилинов и существенно повышающая прозрачность его раствора. Косвенным указанием на удаление сорбированных волокном соединений железа и солей жесткости под действием лимонной и особенно фосфорной кислоты в присутствии азотной кислоты является уменьшение зольности коллоксилина. Специальными опытами показано, что эффект удаления загрязнений из ЛОК достигается только при совместном присутствии в растворе азотной и фосфорной кислот (рис. 1).

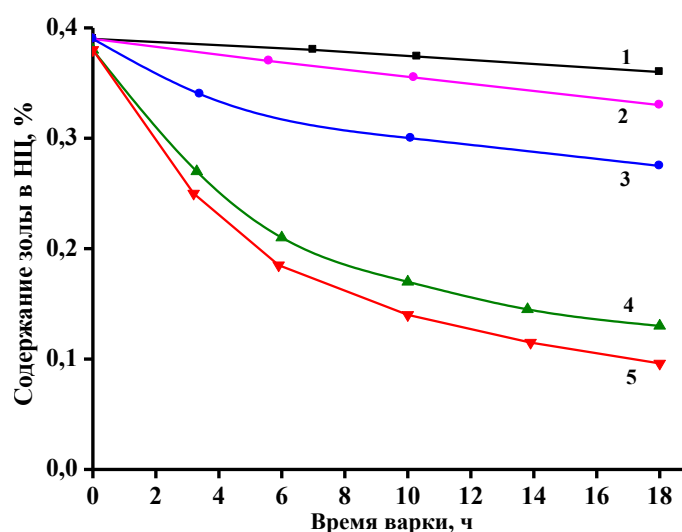


Рис. 1. Степень удаления золы из ловушечного коллоксилина в зависимости от времени варки при 97°C и состава варочного раствора: 1. – лимонная кислота, 0,03 моль/л; 2. – H_3PO_4 , 0,01 моль/л; 3. – HNO_3 , 0,09 моль/л; 4. – HNO_3 , 0,09 моль/л + лимонная кислота, 0,03 моль/л; 5. – HNO_3 , 0,09 моль/л + H_3PO_4 , 0,01 моль/л.

Fig. 1. The degree of ash removal from trap collodion depending on the cooking time at 97°C and the composition of the cooking solution: 1. – citric acid, 0.03 mol/l; 2. – H_3PO_4 , 0.01 mol/l; 3. – HNO_3 , 0.09 mol/l; 4. – HNO_3 , 0.09 mol/l + citric acid, 0.03 mol/l; 5. – HNO_3 , 0.09 mol/l + H_3PO_4 , 0.01 mol/l.

Таблица 3. Расход реагентов при очистке ловушечного коллоксилина**Table 3.** Reagent consumption during purification of trap collodion

№№ образца, опыта	Расход реагента, кг на 1 тонну НЦ			
	HNO ₃	H ₃ PO ₄	Лимонная кислота	H ₂ O ₂
Образец № 1 исходный				
Опыт №1	86,0	-	-	-
Опыт №2	115,0	-	-	-
Опыт №3	46,0	-	46,0	-
Опыт №4	50,0	10,1	-	-
Опыт №5	108,0	-	-	43,0
Опыт №6	65,0	-	-	138,0
Опыт №7	46,0	-	46,0	94,0
Опыт №8	52,0	-	10,6	134,0
Опыт №9	50,0	10,1	-	94,0
Образец № 2 исходный				
Опыт №10	87,0	-	-	-
Опыт №11	90,0	17,7	-	-
Опыт №12	124,0	-	-	148,0
Опыт №13	73,0	14,4	-	107,0
Опыт №14	64,0	-	64,0	148,0

С целью доведения показателя «прозрачность раствора» до нормы была опробована последующая варка продукта с добавкой перекиси водорода (таблица 3; образец № 1: опыт № 9; образец № 2: опыт 13). При этом прозрачность раствора очищенного ловушечного коллоксилина повышается до уровня, соответствующего ГОСТ Р 50461, по-видимому, благодаря окислительному разрушению низкоазотных продуктов превращений ДНЦ и окрашенных продуктов жизнедеятельности микроорганизмов на поверхности ДНЦ, образующихся при длительном хранении ловушечных отходов в водной среде.

Были также исследованы следующие варианты очистки ЛОК:

- азотнокислая варка с последующей H₂O₂-варкой (таблица 2; образец № 1: опыты №№ 5, 6; образец № 2: опыт № 12). В этом случае удастся существенно улучшить прозрачность раствора коллоксилина при удовлетворительной цветности;
- азотнокислая варка с добавкой лимонной кислоты с последующей H₂O₂-варкой (таблица 2; образец № 1: опыты №№ 7, 8; образец № 2: опыт № 14); в этом случае очищенный ловушечный коллоксилин соответствует ГОСТ Р 50461 по всем показателям (за исключением повышенной растворимости в спирте) при условии, что концентрация лимонной кислоты в варочном растворе достаточно велика.

Анализ результатов, приведенных в таблицах 2, 3 и на рис. 1, показывает, что фосфорная кислота более эффективно выводит загрязнения из волокна ловушечного коллоксилина, чем лимонная кислота. Действие фосфорной кислоты как комплексообразователя с ионами металлов проявляется при меньших концентрациях, чем действие лимонной кислоты.

На основе проведенных исследований разработан и испытан на предприятии отрасли не требующий капитальных затрат процесс очистки нитратцеллюлозных возвратных отходов, включающий механическую очистку волокна от частиц окарины и других включений, азотнокислую варку в существующем на предприятии чане с добавкой фосфорной кислоты и окончательную варку в чане с добавкой перекиси водорода (рис. 2).

Ловушечный коллоксилин из донной части отстойника в виде суспензии концентрацией 2–4% насосом направляется в существующий на фазе стабилизации чан (1) горячих промывок с ложным днищем. Механическую очистку нитрата целлюлозы проводят, используя гидроциклон (2) и существующую систему (3) песколовок и магнитных ловушек. В чане последовательно проводят кислую варку с добавкой азотной и фосфорной кислот и облагораживание полупродукта варкой в растворе перекиси водорода, которые обеспечивают химическую очистку НЦ от соединений железа, солей жесткости и сопутствующих органических загрязнений. Далее проводят автоклавирование продукта, также с добавками облагораживающих реагентов в варочный раствор, окончательные промывки: водоотжим и обезвоживание коллоксилина. Получаемый таким методом коллоксилин марки ПСВ соответствует всем нормативным требованиям ГОСТ Р 50461-92, за исключением повышенной растворимости в этаноле. Однако отклонение коллоксилина от стандарта по этому показателю не критично, и изготовленная из него нитроэмаль НЦ-132 соответствует техническим требованиям.

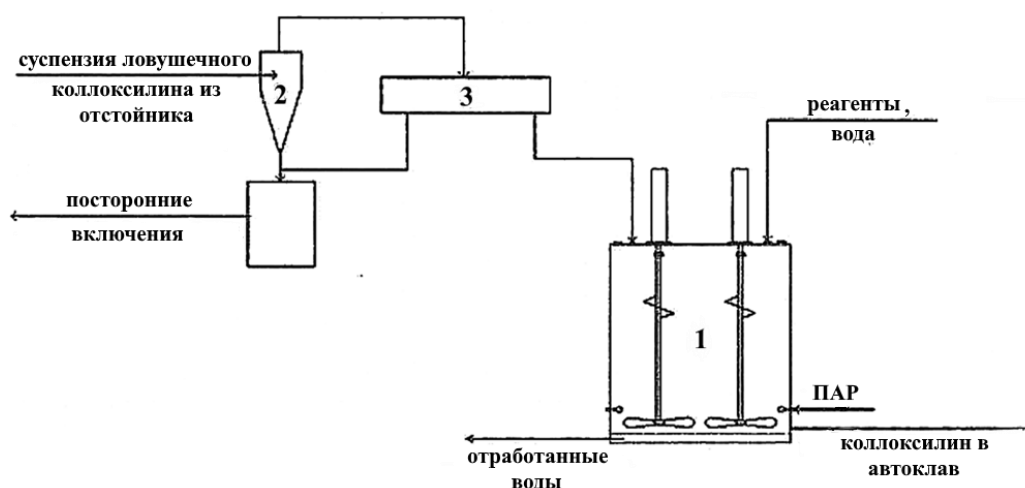


Рис. 2. Схема переработки возвратных НЦ-отходов в лаковый коллоксилин действующем производстве предприятия спецхимии.

Fig. 2. Scheme of processing of returnable NC-waste into varnish collodion in the current production of a special chemical enterprise.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Максимальный эффект удаления сорбированных волокном отходов производства ДНЦ соединений железа и солей жесткости достигается при совместном присутствии в варочном растворе азотной и фосфорной кислот, что связано с образованием в кислой среде хелатных комплексов с ионами Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , например, с центральным ионом $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$.

На основе проведенных научных исследований был разработан и успешно апробирован на промышленном предприятии экономически выгодный модернизированный метод обработки нитратцеллюлозных возвратных отходов, не требующий значительных капитальных вложений. Данный процесс включает комплексную механическую очистку волокон от окалины и посторонних включений, последующую азотнокислую варку в стандартном чане предприятия с добавлением фосфорной кислоты, а также завершающую стадию обработки в чане с добавлением перекиси водорода.

Себестоимость изготавливаемого описанным выше способом коллоксилина, в зависимости от степени загрязненности ловушечного коллоксилина, на 20–40% ниже, чем себестоимость коллоксилина, получаемого переработкой целлюлозы.

Работа выполнена в рамках государственного задания № FFSG -2024-0012 (Государственный регистрационный № 124020500019-2).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was carried out in the framework of the state task No. FFSG-2024-0012 (State registration No. 124020500019-2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Закощиков А.П. (1950). *Нитроцеллюлоза*. М.: Оборонгиз. С. 371.
2. Березин Б.И. (1961). *Синтетические полимеры в полиграфии*. М.: Искусство. С. 63.
3. Гурецкая В.Л. (1976). *Органическая химия*. М.: Высшая школа. С. 189.
4. Роговин З.А. (1934). *Технология искусственного волокна: Нитрошелк*. М: ОТНИ. Госхимтехиздат. Т. 2. С. 219.
5. Байклз Н., Сегал Л. (1974). *Целлюлоза и ее производные*. М.: Мир. С. 504.
6. Гиндич В.И. (1995) *Технология пироксилиновых порохов*. Т. 1. Казань: Татарское газетно-журнальное изд, С. 562.
7. Лурье Ю.Ю. (1984). *Аналитическая химия промышленных сточных вод*. М.: Химия. С. 448.
8. ПНД Ф 14.1:2.3-95 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах

- фотометрическим методом с реактивом Грисса (с Дополнениями и Изменениями) (издание 2004 года). <http://docs.cntd.ru/document/1200056724>.
9. ПНД Ф 14.1:2.4-95 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой (с Дополнениями и Изменениями) <http://docs.cntd.ru/document/1200056725>.
 10. Багровская Н.А., Никифорова Т.Е., Козлов В.А. (2002). Влияние кислотности среды на равновесную сорбцию ионов Zn(II) и Cd(II) полимерами на основе целлюлозы. *Журнал общей химии*, 72(3), 373–376.
 11. Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А., Лилин С.А. (2009). Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов. Обзор. *Химия растительного сырья*, 1, 5–14.
 12. Onabeh F., Nakano D. (1970). Ion-exchange equilibrium between wood cellulose dispersed in electrolyte solutions and electrolytes. *Japan Tappi Journal*, 24(9), 461–466. https://doi.org/10.2524/jtappij.24.9_461.
 13. Киселев Ю.М. (2008). *Химия координационных соединений*. М.: Интеграл-Пресс. С. 728.

References:

1. Zakoshchikov A.P. (1950). *Nitrocellulose*. М.: Oborongiz. P. 371 (in Russ.).
2. Berezin B.I. (1961). *Synthetic polymers in printing*. М.: Art. P. 63 (in Russ.).
3. Guretskaya V.L. (1976). *Organic chemistry*. М.: Graduate school. P. 189 (in Russ.).
4. Rogovin Z.A. (1934). *Technology of artificial fiber: Nitrosilk*. М: OTNI. Goskhimtekhnizdat. V. 2. P. 219 (in Russ.).
5. Bikales N.M., Segal L. (1954). *Cellulose and cellulose derivatives*. N.Y.: Interscience Publ. P. 504.
6. Gindich V.I. (1995) Technology of pyroxylin powders. Volume 1. Kazan: Tatar newspaper and magazine publishing house, P. 562.
7. Lurie Yu.Yu. (1984). *Analytical chemistry of industrial waste water*. М.: Chem. P. 448. (In Russ.).
8. PND F 14.1:2.3-95 Quantitative chemical analysis of water. Methodology for measuring the mass concentration of nitrite ions in natural and waste waters using the photometric method with the Griess reagent (with Additions and Amendments) (2004 edition). <http://docs.cntd.ru/document/1200056724> (In Russ.).
9. PND F 14.1:2.4-95 Quantitative chemical analysis of water. Methodology for measuring the mass concentration of nitrate ions in natural and waste waters using the photometric method with salicylic acid (with Additions and Amendments). (2004 edition). <http://docs.cntd.ru/document/1200056725> (In Russ.).
10. Nikiforova T.E., Bagrovskaya N.A., Kozlov V.A. (2002). The influence of medium acidity on the equilibrium sorption of Zn(II) and Cd(II) ions by cellulose-based polymers. *Russian Journal of General Chemistry*, 72(3), 373–376 (in Russ.).
11. Nikiforova T.E., Bagrovskaya N.A., Kozlov V.A., Lilin S.A. (2009). Sorption properties and the nature of interaction of cellulose containing polymers with metal ions. Review. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja = Chemistry of Plant Materials*, 1, 5–14 (in Russ.).
12. Onabeh F., Nakano D. (1970). Ion-exchange equilibrium between wood cellulose dispersed in electrolyte solutions and electrolytes. *Japan Tappi Journal*, 24(9), 461–466. https://doi.org/10.2524/jtappij.24.9_461.
13. Kiselev Yu.M. (2008). *Chemistry of coordination compounds*. М.: Integral-Press. P. 728. (in Russ.).