

На правах рукописи



ФОНАРЁВ ИЛЬЯ ИГОРЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БЕСХЛОРНОЙ ОТБЕЛКИ И
ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ
ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ**

4.3.4 – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и
переработки древесины

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пермь, 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» на кафедре «Технология полимерных материалов и порохов», г. Пермь.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Хакимова Фирдавес Харисовна

Официальные оппоненты:

Махотина Людмила Герцевна, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», кафедра технологии целлюлозы и композиционных материалов ВШТЭ

Амбросович Юлия Алексеевна, кандидат технических наук, доцент ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», кафедра машин и аппаратов промышленных технологий

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»

Защита состоится «18» декабря 2025 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.403.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира 82, ауд. Ц-110.

Отзывы на автореферат с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82 СибГУ им. М.Ф. Решетнева, ученому секретарю диссертационного совета.
E-mail : isaevaelena08@mail.ru

В отзыве указывается фамилия, имя, отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица, представившего отзыв (п. 28 Положение о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва» и на сайте <https://www.sibsau.ru/disfiles/58186/>.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2025 г.

И. о. ученого секретаря
диссертационного совета



Исаева Елена Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Целлюлозно-бумажная промышленность вырабатывает волокнистую целлюлозу для производства различных видов бумаги и картона, а также специальные виды растворимой целлюлозы со строго определенными специфическими свойствами, предназначенные для химической переработки.

Наилучшим сырьём для химической переработки является хлопковая и древесная растворимая целлюлоза. В настоящее время производители эфиров целлюлозы столкнулись с проблемой сырьевого обеспечения. Хлопковая целлюлоза является импортируемым дорогостоящим дефицитным сырьём и часто неудовлетворительного качества.

Распад СССР и потеря «узбекского» хлопка заставляет искать замену высококачественному сырью, например, хлопковой целлюлозы на древесную, которая успешно используется за рубежом, как и раньше в России. Смена сырья приводит к необходимости проведения научно-исследовательских работ по получению целлюлозы, не уступающей по своим свойствам целлюлозе из хлопка. Задача эта имеет важное значение в производстве пороха для оборонной промышленности.

Для ЦБП весьма актуально замена дорогостоящего импортного сырья (хлопка) отечественным дешёвым возобновляемым сырьём (древесиной).

В настоящее время нитраты целлюлозы имеют широкий спектр использования – в косметике, красках, в продукции специального назначения на основе целлюлозного сырья (баллиститные твёрдые ракетные топлива, артиллерийские и лаковые пороха).

Требования к показателям качества растворимой целлюлозы существенно отличаются от показателей целлюлозы для производства бумаги. Растворимая целлюлоза отличается высоким содержанием α -целлюлозы, высокой химической чистотой, молекулярной однородностью и необходимой реакционной способностью. Требуемые характеристики растворимой целлюлозы формируются в процессах варки, отбели и облагораживания.

Ужесточение требований к качеству стоков отбели промышленных предприятий стимулирует поиски альтернативных путей отбели и облагораживания целлюлозы, более безвредных для окружающей среды.

К настоящему времени этим требованиям в известной мере удовлетворяет получение белёной целлюлозы по ЕСF-технологии (без элементного хлора) и ТСF-технологии (без использования любых хлорсодержащих соединений).

Отбелка целлюлозы по ЕСF и ТСF-технологиям отвечает современным требованиям развития производства белёной целлюлозы в направлении повышения качества и снижения нагрузки на окружающую среду. Обе технологии позволяют получить высококачественную белёную целлюлозу. Применение той или другой технологии оценивают с точки зрения экономики и экологии.

Внедрение экономичных и экологически более безопасных способов отбели целлюлозы является в современных условиях одним из важнейших требований к разрабатываемым схемам и технологиям отбели сульфитной и сульфатной целлюлозы, что в настоящее время весьма актуально.

Для страны большой интерес представляет производство растворимой целлюлозы (вискозной и для нитрования) из отечественного возобновляемого сырья – древесины взамен дорогостоящего импортного хлопка, применяемого в качестве сырья при получении нитроцеллюлозы для пороха.

Таким образом, актуальной и весьма значимой является разработка современных технологий производства целлюлозы для химической переработки из древесины вместо импортного дорогостоящего и труднодоступного сырья – хлопка и возобновление в России производства растворимой целлюлозы различного назначения путём замены как сырья, так и готового продукта (целлюлоза для ХП в настоящее время в стране – импортная).

Диссертационная работа выполнялась в рамках «Стратегии развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года», утверждённой распоряжением Правительства РФ в 2018 г., раздел «V.3. Целлюлозно-бумажная промышленность».

Степень разработанности темы. В настоящее время в российской и мировой практике используется множество различных технологий отбелки и облагораживания целлюлозы с использованием для отбелки различных отбеливающих реагентов, таких как кислород, озон, пероксид водорода, диоксид хлора, энзимы (ферменты) и др. Большинство из них очень дорогие и связаны со сложным аппаратурным оформлением и загрязнением окружающей среды. Поэтому требуются дальнейшие исследования по разработке новых технологий.

Новыми технологиями по отбелке и облагораживанию древесной целлюлозы много лет занимается кафедра ТЦБП ПНИПУ. Разработано множество схем отбелки и облагораживания целлюлозы для химической переработки и бумаги. Наиболее технологичной и экологичной считается последняя технология, в основу которой заложен оригинальный способ делигнификации целлюлозы – пероксидно-щелочной, опубликованный в книге «Технология целлюлозы. Экологически чистое производство» авторами Полютов А.А., Пен Р.З., Бывшев А.В. В книге описаны теория и технология делигнификации древесины, а на кафедре этот способ использован при разработке схем отбелки и облагораживании сульфитной и сульфатной целлюлоз различного назначения – для производства бумаги и для химической переработки. Успешно использован этот вариант при отбелке сульфитной и сульфатной целлюлозы для бумаги и сульфитной целлюлозы для химической переработки – для нитрования и получения вискозной целлюлозы.

В разработанной технологии для делигнификации использован пероксид водорода в кислой среде с последующей щелочной обработкой, а для продолжения делигнификации и отбелки использован хлорит натрия вместо широко применяемого на практике диоксида хлора. На этой технологии основана диссертационная работа Синяева К.А. по отбелке целлюлозы для производства бумаги (научный руководитель Хакимова Ф.Х.).

В представляемой на защите работе указанный вариант технологии отбелки использован при разработке схем отбелки и облагораживания сульфитной целлюлозы для получения растворимой целлюлозы, в частности для нитрования и получения вискозы.

В литературе есть информация о том, что вопросами совершенствования отбелки целлюлозы в своих работах занимались Копейкин Д.В., Аксёнов А.А.

Цель и задачи исследования. Цель – разработка научно-обоснованных перспективных экологически безопасных ECF- и TCF-технологий отбелки и облагораживания древесной еловой целлюлозы различной степени провара с получением целлюлозы для химической переработки.

В соответствии с целью диссертационной работы решались следующие задачи:

- исследование возможности и целесообразности делигнификации и отбелки древесной сульфитной целлюлозы различной степени провара с получением растворимой целлюлозы;
- разработка схем отбелки и облагораживания сульфитной хвойной целлюлозы глубокой степени провара и определение оптимальных условий обработки на каждой ступени с получением растворимой целлюлозы;
- впервые исследования возможности и целесообразности отбелки и облагораживания бисульфитной «жёсткой» целлюлозы, используемой в настоящее время в производстве бумаги;
- разработка схем отбелки и облагораживания бисульфитной хвойной целлюлозы повышенного выхода с высокой массовой долей лигнина с получением целлюлозы для химической переработки; при этом оптимизация условий обработки на всех ступенях отбелки целлюлозы;
- установление закономерностей изменения физико-химических, структурных и морфологических свойств волокон целлюлозы в процессе отбелки и облагораживания и влияния этих характеристик на показатели качества полученной белёной облагороженной целлюлозы;
- разработка схемы отбелки и облагораживания промышленной хвойной сульфитной целлюлозы с высокой массовой долей лигнина отечественными реагентами с получением целлюлозы для химической переработки;
- оценка технико-экономических и экологических характеристик отбелки и облагораживания сульфитной и бисульфитной целлюлозы по разработанным схемам с получением растворимой целлюлозы;
- получение опытных партий белёной и облагороженной сульфитной древесной еловой целлюлозы с показателями качества, удовлетворяющими требованиям по целлюлозе для нитрования и нормам ГОСТ 5982 по вязкой целлюлозе.

Научная новизна.

1. Разработаны *экологичные* схемы отбелки и облагораживания древесной сульфитной «мягкой» и «жёсткой» целлюлозы для получения растворимой целлюлозы – вязкой и для нитрования – с применением для отбелки всего двух отбеливающих окислительных реагентов – пероксида водорода и хлорита натрия.

2. Из «мягкой» древесной целлюлозы, традиционно применяемой в производстве растворимой целлюлозы, по разработанным TCF-схемам получены белёные и облагороженные виды растворимой целлюлозы – вязкая и для нитрования.

3. Впервые показана возможность и целесообразность получения из древесной «жёсткой» бисульфитной целлюлозы с высокой массовой долей лигнина (используемой традиционно для получения бумаги) растворимой целлюлозы (вискозной и для нитрования), по разработанной нами бесхлорной технологии отбели и облагораживания. Это позволит рационально использовать древесное сырьё путём получения из древесины небелёной целлюлозы повышенного выхода и далее из этой целлюлозы – белёной и облагороженной целлюлозы также повышенного выхода. Такого варианта повышения эффективности использования древесного сырья в практике ЦБП не наблюдается.

4. В разработанных схемах отбели принят необычный, не используемый в промышленной практике, способ делигнификации целлюлозы – пероксидом водорода в кислой среде. Выявлены основные закономерности делигнификации целлюлозы различной степени провара по принятому способу с последующей щелочной обработкой. В нашем случае отбеливающий раствор, содержащий пероксид водорода, катализатор – молибдат-ионы MoO_4^{2-} и серную кислоту (для регулирования pH среды), является интенсивным окислителем лигнина вследствие того, что проявляется эффект синергизма в каталитической системе «молибдат натрия – серная кислота», т.к. серная кислота проявляет высокую каталитическую активность в отношении делигнификации и при этом стабилизирует пероксидный раствор. Это повышает эффективность делигнификации целлюлозосодержащего сырья и повышает устойчивость углеводных компонентов целлюлозы к окислительной деструкции при дальнейших отбелке и облагораживании. Наши исследования подтвердили это положение в полной мере.

5. Установлены закономерности изменения физико-химических, структурных и морфологических свойств бисульфитной целлюлозы в процессе отбели и облагораживания и влияние этих характеристик на показатели качества полученной целлюлозы.

Теоретическая и практическая значимость. Основные сырьевые источники при получении целлюлозы для ХП – хлопковые и древесные волокна. По химическому составу они различаются и с этим связана более простая технология получения хлопковой целлюлозы. По физико-механическим свойствам хлопковые волокна существенно превосходят древесные. Однако хлопок – материал дорогостоящий, импортный и дефицитный. Для нашей страны весьма актуально и практически значимо использование для получения целлюлозы древесного сырья. В практике целлюлозного производства при получении древесной целлюлозы для ХП в качестве сырья используется «мягкая» сульфитная целлюлоза с невысоким содержанием лигнина, остаточного после варки древесины. В настоящее время ЦБП в экономических целях выпускает главным образом целлюлозу высокого выхода, иногда бисульфитную, с высоким содержанием остаточного лигнина, т.е. «жёсткую», которая используется только в производстве бумаги. Применение такой «жёсткой» целлюлозы в производстве растворимой целлюлозы в практике ЦБП пока не наблюдалось; в данной работе такая целлюлоза использована с целью получения

целлюлозы вязкой и для нитрования. Соответственно, для решения такой задачи необходима технология с весьма эффективной и селективной, экономичной и экологичной делигнификацией и отбелкой целлюлозы. На кафедре ТЦБП разработана такая технология. С целью эффективного и селективного удаления из технической целлюлозы большого количества лигнина с сохранением углеводной части целлюлозы при разработке технологии использована делигнификация пероксидом водорода в кислой среде с последующей щелочной обработкой (Пк-Щ) вместо традиционного КЩО. Процесс каталитический, использованный катализатор – молибдат натрия. Кислая среда создана серной кислотой, которая проявляет высокую каталитическую активность в отношении делигнификации и при этом стабилизирует пероксидный раствор, вследствие чего уменьшаются потери пероксида водорода на побочную реакцию разложения. Таким образом, проявляется синергический эффект в каталитической системе «молибдат натрия – серная кислота». Для продолжения делигнификации и отбелки такой «жесткой» целлюлозы нами была принята схема Пк-Щ-Д₁-ГО-Д₂-К. Однако диоксид хлора реагент взрыво-, пожароопасный и нетранспортабельный. С целью устранения этих недостатков вместо широко применяемого диоксида хлора нами принят не используемый в настоящее время хлорит натрия, отбеливающим агентом которого также является ClO₂. Таким образом, базовая технологическая схема приняла следующий вид Пк-Щ-Хт₁-ГО-Хт₂-К. Разработанная схема не связана со сложным аппаратным оформлением, работающим под давлением, как при КЩО; бесхлорная (без использования элементного хлора), с использованием безопасного транспортабельного и легко растворимого в воде хлорита натрия. Эта технология способствует повышению эффективности использования древесного сырья путём получения растворимой целлюлозы повышенного выхода.

Приведённая схема является экологически безопасной, экономически целесообразной и может быть внедрена на любом действующем целлюлозно-бумажном предприятии без значительных капитальных затрат. В случае внедрения предлагаемой технологии на сульфитцеллюлозном заводе исключается необходимость в изменении главной стадии процесса – варки древесины с получением небеленой целлюлозы.

Реализация предлагаемых технологий, несомненно, будет способствовать двойному импортозамещению: *по сырью* – замена импортного хлопка отечественным дешёвым возобновляемым сырьём – древесиной; *по продукции* – в настоящее время растворимая целлюлоза в России импортная.

Для АО «Гознак» была разработана технология получения сульфитной вязкой целлюлозы из полубелёной древесной «жесткой» целлюлозы. Оценка работы предприятием: «Результаты, полученные по итогам выполнения работы, успешно прошли экспертную верификацию и нашли безусловное практическое применение в рамках перспективной деятельности АО «Гознак»».

На АО «Туринский ЦБЗ» проведена опытная выработка белёной и облагороженной сульфитной целлюлозы для нитрования, которая по

качественным показателям соответствует сульфитной целлюлозе ЦА марки П (для нитрования).

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач в ходе исследований применялся системный подход, охватывающий физическое и математическое моделирование, стандартные и оригинальные методики анализа, используемые в исследовательской практике по целлюлозно-бумажному производству, с применением современных измерительных средств и вычислительной техники.

Положения, выносимые на защиту:

- обоснование отбелки и облагораживания древесной целлюлозы различной степени провара («мягкой» - глубокой степени провара; «жесткой» с высоким содержанием лигнина) по технологии, разработанной на кафедре ТЦБП, с получением целлюлозы для химической переработки – вискозной и для нитрования;

- разработанные технологические схемы отбелки и облагораживания и режимы работы каждой ступени схемы получения целлюлозы вискозной и для нитрования: из «мягкой» – по TCF-технологии, из «жесткой» – по ECF-технологии;

- результаты математического моделирования и разработанные с помощью компьютерного расчёта оптимальные условия обработки бисульфитной целлюлозы на различных ступенях отбелки и облагораживания;

- закономерности изменения физико-химических, структурных и морфологических свойств бисульфитной целлюлозы с высокой массовой долей лигнина в процессе отбелки и облагораживания и влияние их на показатели качества белёной и облагороженной целлюлозы;

- экологическая и экономическая оценка отбелки и облагораживания сульфитной и бисульфитной целлюлоз по предлагаемым ECF- и TCF-схемам;

- разработка схемы и условий получения древесной сульфитной целлюлозы для нитрования с использованием только отечественных реагентов.

Степень достоверности полученных результатов базируется на использовании стандартных методик анализа; современных методов исследований, приборов и оборудования; хорошей сходимости теоретических материалов с экспериментальными, полученными с использованием разработанных математических моделей.

Результаты исследований обработаны методами математической статистики с использованием программного пакета Statgraphics.

Соответствие паспорту специальности. Представленная работа соответствует паспорту специальности 4.3.4 – «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины» (п. 4 – Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах).

Апробация работы. Результаты исследований обсуждены и получили положительную оценку на следующих международных и всероссийских конференциях: факультетский этап выставки-конкурса исследовательских и

студенческих работ в рамках тематик СНИЛ и СКБ (Пермь, ноябрь 2021 г.); внутривузовская студенческая конференция «Природные полимеры. Технология получения и применение» (Пермь, 18 мая 2022 г.); всероссийская научно-техническая конференция (с международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика» (Пермь, 17-19 апреля 2024 г.); XXV Всероссийская научно-техническая конференция «Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации» (Пермь, 18-20 ноября 2024 г.); конкурс инновационных проектов «Изобретатели Пермского края» в треке «Ученые» в номинации «Текущая разработка» (Пермь, апрель 2023 г.); конкурс проектов «Технопредприниматели» (Пермь, май 2023 г.). Все выступления отмечены дипломами I и II степени.

Публикации. Результаты исследований по теме работы опубликованы в 8-ми печатных работах, в том числе 3 в изданиях перечня ВАК РФ, 2 из которых входят в издания, цитируемые в МБЦ Scopus. Получен патент Российской Федерации на изобретение № 2797173.

Личный вклад автора. Все работы по теме диссертации (анализ литературы, разработка математических моделей, выполнение экспериментов, обработка и анализ экспериментальных данных) осуществлены автором лично или при его непосредственном участии.

Объём и структура работы. Диссертационная работа включает следующие разделы: введение, аналитический обзор, методическая часть, экспериментальная часть, общие выводы, список использованной литературы из 93 наименований. Общий объём диссертационной работы – 190 страниц, 35 рисунков, 45 таблиц и 7 приложений.

Содержание диссертационной работы

Во введении обоснована актуальность исследования и приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первом разделе (аналитическом обзоре) проведен анализ научной литературы по теме исследования; рассмотрены процессы, протекающие при отбелке и облагораживании целлюлозы; современные тенденции в развитии технологии отбелки целлюлозы; изучены проблемы процесса отбелки и возможные пути их решения; сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во втором разделе (методическая часть) приведена методология исследования процессов отбелки и облагораживания целлюлозы, а также представлены методы анализа, использованные для оценки особенностей и закономерностей процессов и полученных результатов. В диссертации, кроме показателей по характеристике сточных вод, приведены также показатели сточных вод после биологической очистки, которая в лабораторных условиях не проводилась. Поэтому показатели качества, характеризующие степень очистки сточных вод на стадии биологической очистки, приведены расчётные, выполненные по методикам и рекомендациям в работах Неволina В.Ф. и Шпакова Ф.В.

В третьем разделе (экспериментальная часть) обоснованы направления исследований по получению древесной сульфитной растворимой целлюлозы различного назначения – вязкой и для нитрования.

Для исследований использованы в качестве сырья 4 образца сульфитной хвойной целлюлозы: 2 образца «мягкой» целлюлозы лабораторных варок, традиционно используемой в производстве растворимой целлюлозы; 2 образца «жесткой» промышленной целлюлозы, традиционно используемой в производстве бумаги.

Обоснование исследований по получению древесной сульфитной растворимой целлюлозы различного назначения.

Растворимая целлюлоза отличается высокой массовой долей альфа-целлюлозы, химической чистотой, определенными значениями вязкости и необходимой реакционной способностью.

Наилучшим сырьём для получения растворимой целлюлозы является хлопок и древесина. Однако хлопок – импортируемое дорогостоящее и дефицитное сырьё. Для нашей страны актуальной и весьма значимой является разработка современных технологий производства целлюлозы для химической переработки из древесины вместо импортного дорогостоящего и труднодоступного сырья – хлопка и возобновление в России производства древесной растворимой целлюлозы различного назначения.

В данной работе обоснован выбор экологичного, селективного и относительно недорогого способа делигнификации пероксидом водорода в кислой среде с последующей щелочной обработкой. Процесс катализируемый, но значительно проще, чем КЩО вследствие того, что проводится при атмосферном давлении.

Разработаны технологии отбелки и облагораживания целлюлозы, способствующие снижению себестоимости продукции и уменьшению загрязнённости окружающей среды. Технологии рассчитаны на селективное удаление лигнина из технической целлюлозы с сохранением углеводной части, т.е. снижение потерь целлюлозы.

Разработаны схемы отбелки и облагораживания «мягкой» целлюлозы по TCF-технологии и «жесткой» целлюлозы по ECF-технологии с получением растворимой целлюлозы.

Разрабатываемые технологии направлены на незатруднительную реализацию на действующих предприятиях с невысокими капиталовложениями и небольшими изменениями в технологии получения целлюлозы.

Получение небелёной сульфитной целлюлозы. Получена сульфитная «мягкая» целлюлоза с низкой массой долей лигнина варками в лабораторных условиях с варочной кислотой лабораторного приготовления на натриевом основании по режиму (графику варки), разработанному на кафедре ранее. Целлюлоза использована для получения растворимой целлюлозы вязкой и для нитрования.

Разработка технологии и технологических TCF-схем отбелки и облагораживания «мягкой» целлюлозы с получением растворимой целлюлозы. В работе использован необычный, не используемый в промышленных масштабах, способ экологичной и весьма селективной делигнификации пероксидом водорода в кислой среде с обязательной последующей щелочной обработкой. Делигнификация – процесс,

катализируемый с использованием двух химикатов – молибдата натрия (катализатора) и серной кислоты для регулирования рН среды. В таком составе химикатов проявляется «синергический» эффект совместного каталитического воздействия « NaMoO_4 и H_2SO_4 » по повышению эффективности делигнификации и мягкого воздействия на деструкцию углеводов, т.е. по сохранению выхода целлюлозы.

При отбелке сульфитной растворимой целлюлозы обязательно проводится горячее щелочное облагораживание. Поскольку целлюлоза «мягкая», в процессе исследований уже после облагораживания, т.е. по трёхступенчатой *ТСФ-схеме* *Пк-Щ-ГО-К* (схема 1, таблица 1) получена целлюлоза, соответствующая древесной целлюлозе для нитрования ЦА марки К.

Дальнейшие исследования позволили получить из этой же целлюлозы ещё растворимую вязкую целлюлозу путём добавки после облагораживания двухступенчатой отбелки (добелки) делигнифицированной и облагороженной целлюлозы пероксидом водорода в традиционной (щелочной) среде, т.е. *ТСФ-схема* отбелки и облагораживания стала *Пк-Щ-ГО-П₁-К₁-П₂-К₂* (схема 2, табл. 1). Результаты этой серии положительные. Получена *вязкая* растворимая целлюлоза, соответствующая по показателям качества нормам ГОСТ 5982 «Сульфитная вязкая целлюлоза I сорта» (таблица 1, схема 2).

Таблица 1 – Изменение показателей качества «мягкой» сульфитной целлюлозы в процессе отбелки и облагораживания по разработанным схемам

Ступени отбелки	Выход целлюлозы, %	Степень делигнификации, %	Показатели целлюлозы					
			Степень провара (жёсткость), п. ед.	Массовая доля в целлюлозе, %			Динамическая вязкость, мПа·с	Белизна, %
				лиг-нина	α-цел-люлозы	смола и жиров		
схема 1 – TCF короткая для нитрования Пк-Щ-ГО-К								
Исходная цел-за		–	45,0	1,40	80,3	1,32	75,0	61,8
Пк-Щ	97,8	65,3	10,0	0,30	84,3	1,15	45,6	–
Пк-Щ-ГО	83,5	80,0	8,0	0,28	94,8	0,33	50,8	73,9
схема 2 – TCF полная для вязкой целлюлозы Пк-Щ-ГО-П ₁ -К ₁ -П ₂ -К ₂								
Пк-Щ-ГО *-П ₁ -К ₁ - -П ₂ -К ₂	79,6	96,4	2,0	0,03	94,0	0,13	22,6	91,6
Нормы по древесной целлюлозе для нитрования								
–			–	≤ 0,4	≥ 92,0	≤ 0,60	30-55	–
Нормы для вязкой сульфитной целлюлозы ГОСТ 5982								
Первый сорт			–	–	≥ 92,0	≤ 0,30	24 ± 2,5	≥ 90,0

Примечание: *Пк-Щ-ГО – делигнификация целлюлозы; П₁-К₁-П₂-К₂ – отбелка (добелка) целлюлозы

Далее, естественно, возникло желание получить аналогичные виды растворимой целлюлозы из целлюлозы с повышенной массовой долей лигнина (2,3 %), т.е. из среднежесткой целлюлозы (75 п. ед.). Получили *ЕСФ-схему* отбелки и облагораживания целлюлозы для нитрования *Пк-Щ-Хт-ГО-К* и схему

с хлорсодержащими реагентами для получения вискозной целлюлозы *Пк-Щ-Хт-ГО-Г-К*.

Разработка технологии получения растворимой целлюлозы из «жёсткой» целлюлозы с высокой массовой долей лигнина, традиционно используемой в производстве бумаги. В настоящее время в стране целлюлозно-бумажные предприятия в целях экономии древесного сырья получают целлюлозу неглубокой степени провара («жесткую») с довольно высокой массовой долей лигнина (оставшегося после варки), предназначенную для получения бумаги.

Для исследований использована «жесткая» целлюлоза Соликамского ЦБК – 130 п. ед. и с массовой долей лигнина ~ 6 %. В мировой практике такая целлюлоза в производстве растворимой целлюлозы не применяется. Поэтому для делигнификации нам понадобился новый эффективный экологичный способ делигнификации (Пк-Щ), разработанный для делигнификации древесины профессором СибГУ им. Решетнева Пеню Р.З. В отличие от других способов делигнификации этот способ весьма селективен, мягко воздействует на углеводную часть древесины, поэтому связан с низкими потерями целлюлозы. Делигнификация «жесткой» целлюлозы по такому способу даёт положительные результаты и при принятых нами условиях обработки степень делигнификации достигает ~ 50 % при очень незначительном воздействии на углеводную часть. Ранее нами этот способ делигнификации был использован при отбелке сульфатной целлюлозы для производства бумаги.

Поскольку небелёная целлюлоза была «жесткой» с высокой массовой долей лигнина, исследования по отбелке потребовали существенных изменений в схеме и условиях отбелки. Для дальнейшей делигнификации и отбелки (добелки) такой целлюлозы вместо широко применяемого в мировой практике диоксида хлора в качестве основного отбеливающего реагента использовали хлорит натрия, отбеливающим агентом которого также является ClO_2 . Технологическая схема отбелки и облагораживания целлюлозы для нитрования приняла вид *Пк-Щ-Хт₁-ГО-Хт₂-К* (схема 3).

Отбелка по такой схеме с получением растворимой целлюлозы (*вискозной и для нитрования*) естественно требует оптимизации условий обработки на всех ступенях отбелки. Для этих целей применили компьютерные технологии совместно с надёжным математическим аппаратом.

Для оптимизации условий отбелки составлены планы Бокса по всем основным ступеням обработки: Пк, Хт₁ и Хт₂. Были поставлены эксперименты по всем указанным ступеням обработки для трёх переменных факторов в соответствии с планом Бокса. Условия обработки целлюлозы на ступенях Щ и ГО были постоянными.

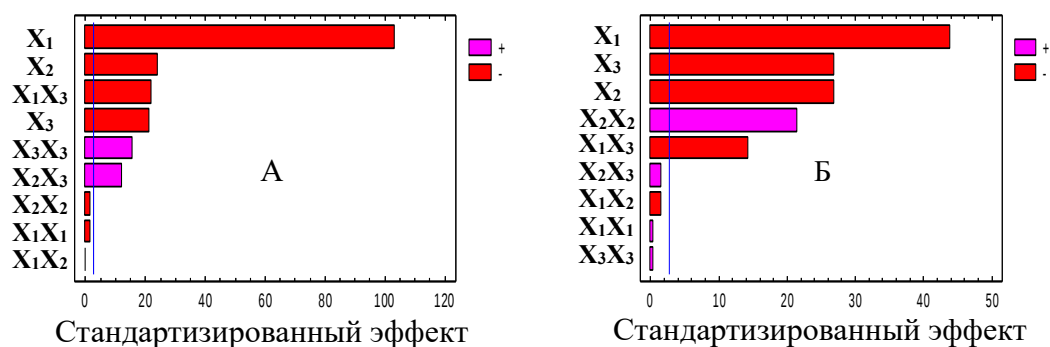
Поставлены три трехфакторных эксперимента (по плану Бокса). Переменные факторы: расход основного отбеливающего реагента – пероксида водорода или хлорита натрия (x_1), температура процесса (x_2) и продолжительность обработки (x_3). Выходные параметры:

- на ступени Пк: степень провара (y_1), выход целлюлозы (y_2); данные показатели определяли после ступени Щ, т.е. после обработки по схеме Пк-Щ;

- на ступени X_{T1} : степень провара (y_1), выход (y_2) и белизна целлюлозы (y_3);
- на ступени X_{T2} : вязкость (y_1), выход (y_2) целлюлозы.

Проведена обработка результатов реализации экспериментов, выполнен их статистический анализ. Построены математические модели, отражающие зависимость изменений выходных параметров от варьируемых факторов. На основе полученных моделей вычислены оптимальные режимы обработки целлюлозы на ступенях Пк, X_{T1} и X_{T2} . В работе использовался программный пакет статистического анализа Statgraphics 5.0.

На рисунке 1 представлены карты Парето для выходных параметров эксперимента на ступени Пк, которые позволили определить значимость коэффициентов уравнений регрессии (математических моделей).



А – степень провара; Б – выход целлюлозы

Рисунок 1 – Стандартизированные карты Парето для показателей (ступень Пк)

Все эффекты, пересекающие границу статистической значимости, принимаются как значимые.

Построены также графики диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходных параметров от нормального распределения (в диссертации).

Уравнения регрессии, описывающие ход процесса пероксидно-щелочной делигнификации:

Степень провара: $y_1 = 100,5 - 7,3 \cdot x_1 - 1,7 \cdot x_2 - 1,5 \cdot x_3 - 1,75 \cdot x_1 x_3 + 1,25 \cdot x_2 x_3 + 1,6 \cdot x_3^2$;

Выход целлюлозы: $y_2 = 95,2 - 0,31 \cdot x_1 - 0,19 \cdot x_2 - 0,19 \cdot x_3 - 0,1125 \cdot x_1 x_3 + 0,31 \cdot x_2^2$.

Здесь и далее в уравнениях регрессии используются кодированные значения переменных. Рассчитаны также соответствующие коэффициенты детерминации (R^2). Величина их соответственно: $R_1^2 = 99,89 \%$, $R_2^2 = 96,68 \%$. Близость рассчитанных коэффициентов детерминации к 100 % говорит о хороших прогностических свойствах полученных моделей процесса.

Аналогично получены математические модели процессов на ступенях X_{T1} и X_{T2} . Карты Парето и графики диагностики отклонения ошибок значений выходных параметров от нормального распределения приведены в диссертации.

Математические модели позволили оптимизировать условия обработки целлюлозы на ступенях Пк, X_{T1} и X_{T2} (таблица 2).

По схеме (3, таблица 3) – Пк-Щ- X_{T1} -ГО- X_{T2} -К проведены отбелка и облагораживание целлюлозы при оптимальных условиях с отбором образцов после каждой ступени. Выполнены анализы, которые позволили проследить характер изменений, происходящих с целлюлозой в процессе отбелки.

По такой короткой схеме получена древесная целлюлоза для нитрования в соответствии с нормами для целлюлозы ЦА марки П (схема 3, таблица 3).

Однако стояла задача из этой «жесткой» целлюлозы с высокой массовой долей лигнина получить также вязкую целлюлозу по ГОСТ 5982. В данном случае удовлетворяют ГОСТ 5982 все показатели качества целлюлозы, кроме

Таблица 2 – Оптимальные условия обработки бисульфитной «жесткой» целлюлозы на ступенях Пк, ХТ₁ и ХТ₂

Условия обработки и расходы реагентов, % от абс. сух. цел-зы	Ступени обработки		
	Пк	ХТ ₁	ХТ ₂
H ₂ O ₂	4,5	-	-
NaClO ₂	-	4,3	2,1
- ед. акт. хлора	-	1,6	0,8
- ед. ClO ₂	-	1,6	0,8
Температура, °С	70	70	70
Продолжительность, мин	120	120	140

вязкости (схема 3, таблица 3). С целью решения вопроса и с этим показателем качества нами использована дополнительная обработка целлюлозы гипохлоритом натрия для регулирования вязкости белёной и облагороженной целлюлозы. В результате схема отбелки получилась Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-Г-К (схема 4), и отбелка в этом случае дала положительные результаты по всем показателям качества в соответствии с нормами ГОСТ 5982 (схема 4, таблица 3).

Таблица 3 – Изменение основных характеристик бисульфитной «жесткой» целлюлозы в процессе отбелки и облагораживания по разработанным схемам

Ступени отбелки	Выход целлюлозы, %	Степень делигнификации, %	Показатели целлюлозы					
			Степень провара (жесткость), п.ед.	Массовая доля в целлюлозе, %			Динамическая вязкость, мПа·с	Белизна, %
				лигнина	альфа-целлюлозы	смола и жиров		
Исходная цел-за	—	—	130	6,1	—	1,3	—	60,6
Схема 3 – ECF Пк-Щ-ХТ ₁ -ГО-ХТ ₂ -К								
Пк-Щ	95,2	46,7	92,5	3,20	—	—	40,2	60,3
ХТ ₁	92,8	76,7	50,0	1,40	—	—	60,9	83,0
ГО	77,8	85,0	20,0	0,90	92,3	0,24	75,5	—
ХТ ₂ -К	74,8	96,7	8,0	0,20	92,5	0,22	50,1	90,0
Схема 4 Пк-Щ-ХТ ₁ -ГО-ХТ ₂ -Г-К								
Г-К	74,3	97,4	3,0	0,16	92,2	0,04	25,1	91,2
Нормы к целлюлозе для нитрования								
—			—	≤ 0,40	≥ 92,0	≤ 0,6	30-55	—
Показатели качества сульфитной вискозной целлюлозы (ГОСТ 5982-84)								
Первый сорт			—	—	≥ 92,0	≤ 0,30	24,0±2,5	≥ 90,0

Примечание. Условия отбелки на ступени Г: температура 35 °С, продолжительность 120 мин, концентрация массы 10 %, pH 8-9.

Представляет интерес степень извлечения лигнина в процессе отбелки по ступеням обработки. На рисунке 2 показано количество удаляемого лигнина из целлюлозы по ступеням отбелки, из которого следует, что ~ 48 % лигнина удаляется на стадии делигнификации.

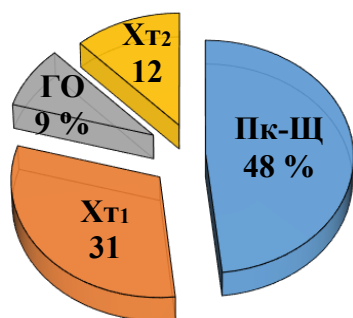


Рисунок 2 – Распределение удаляемого в процессе отбелки лигнина по ступеням обработки



Рисунок 3 – Микрофотографии волокон бисульфитной «жесткой» целлюлозы после ступеней обработки

Обращает на себя внимание продолжение делигнификации целлюлозы на ступени ГО (удаляется ~ 9 %). Объясняется это тем, что отбелке подвергается сульфитная целлюлоза, получаемая варкой в кислой среде.

На рисунке 3 представлены микрофотографии волокон бисульфитной хвойной целлюлозы при увеличении 200х, где отчётливо прослеживаются контракция волокон в кислой среде и их набухание – в щелочной. Фракционный состав в процессе отбелки и облагораживания целлюлозы изменяется незначительно. Анализ изменения фракционного состава целлюлозы по ступеням обработки показал, что некоторые изменения происходят на стадии делигнификации, а после горячего облагораживания, где очень мелкие фрагменты волокон растворяются, а остальные волокна набухают, волокна по размерам стали более однородные (определение на установке Fiber Quality Analyzer).

Мягкое делигнифицирующее и отбеливающее воздействие на целлюлозу предлагаемой схемы отбелки подтвердилось и ИК-спектрами образцов целлюлозы.

Получение древесной сульфитной целлюлозы для нитрования с использованием отечественных реагентов. В стране в настоящее время большая часть химических реагентов – импортная. Представляет большой практический интерес выяснение возможности и целесообразности организации отбелки и облагораживания целлюлозы для химической переработки с использованием только дешёвых отечественных реагентов с применением небелёной отечественной древесной целлюлозы.

Для исследований использована небелёная сульфитная еловая целлюлоза Туринского ЦБЗ со степенью провара ~ 95 п.ед.

Для отбелки использованы лишь отечественные реагенты, которые применяются только в условиях этого предприятия. Это щелочь натриевая, хлор и хлорсодержащий реагент – NaClO, не отвечающие современным требованиям экологии. Однако они не являются экологически опасными в случае соблюдения

определённых специальных условий их применения (если расход активного хлора на ступени обработки не превышает показателя естественной поглотительной способности целлюлозы к хлору).

Наша задача состояла в получении целлюлозы для нитрования. В результате исследований получена следующая оптимальная схема отбелки и облагораживания промышленной целлюлозы Х-Щ-К-ГО-Г-К, где Х – хлорирование (обработка хлорной водой); Щ – щелочение (обработка NaOH); ГО – горячее щелочное облагораживание; Г – отбелка гипохлоритом натрия; К – кисловка (обработка соляной кислотой).

По разработанной схеме из еловой сульфитной целлюлозы довольно высокой жёсткости (с массовой долей лигнина 3,4 %) с использованием всего трёх отечественных реагентов получили древесную целлюлозу для нитрования, по всем показателям качества соответствующую нормам для древесной сульфитной целлюлозы ЦА марки П (таблица 4).

Таблица 4 – Изменения показателей качества сульфитной древесной целлюлозы в процессе отбелки и облагораживания по схеме Х-Щ-К-ГО-Г-К

Показатели целлюлозы	Значения показателей качества целлюлозы		Нормы по целлюлозе для нитрования
	исходной	белёной и облагороженной	
Выход беленой целлюлозы, % от исходной	–	73,4	
Массовая доля в целлюлозе, %:			
- альфа-целлюлозы	82,30	93,34	$\geq 92,0$
- лигнина	3,40	0,30	$\leq 0,4$
- смол и жиров	1,15	0,19	$\leq 0,6$
- золы	0,55	0,11	$\leq 0,3$
Вязкость 1 %-го медно-аммиачного раствора целлюлозы, мПа·с	–	34,75	30-55

Примечание: Расход активного хлора: на ступени Х – 4,5 %; на ступени Г – 1,5 % от массы абс. сух. целлюлозы.

Таким образом решена поставленная задача и показана возможность и целесообразность отбелки и облагораживания «жёсткой» целлюлозы с получением целлюлозы для нитрования по традиционной схеме с использованием отечественных реагентов и отечественного оборудования.

В настоящее время целлюлоза для нитрования по разработанной схеме получается в промышленных масштабах в ограниченных количествах.

Экологическая и экономическая оценка отбелки сульфитной и бисульфитной целлюлоз по разработанным схемам. Результаты отбелки «мягкой» сульфитной целлюлозы по TCF-схеме Пк-Щ-ГО-П₁-К₁-П₂-К₂ и «жёсткой» бисульфитной по ECF-схеме Пк-Щ-ХТ₁-ГО-ХТ₂-К по характеристикам сточных вод (БПК₅, ХПК, АОХ) после биологической очистки отвечают современным требованиям Евросоюза, а по результатам экономических расчётов – целесообразны.

Общие выводы.

1. Исследована технология отбелки и облагораживания древесной целлюлозы различной степени провара и получены наиболее востребованные виды целлюлозы для химической переработки – вискозная и для нитрования – по технологии, разработанной на кафедре ранее при отбелке целлюлозы для производства бумаги – схема Пк-Щ-Х_{Т1}-Щ-Х_{Т2}-К.

2. По этой бесхлорной технологии (без использования элементного хлора) использован во всех схемах отбелки нетрадиционный уникальный способ делигнификации (Пк-Щ).

3. Целлюлоза для нитрования получена:

– из «мягкой» целлюлозы (глубокой степени провара жёсткостью 40-45 п.ед.) – по TCF-схеме Пк-Щ-ГО-К;

– из среднежёсткой целлюлозы (жёсткостью 75 п.ед.) – по ECF-схеме Пк-Щ-Х_Т-ГО-К.

4. Вискозная целлюлоза получена:

– из «мягкой» целлюлозы – по TCF-схеме Пк-Щ-ГО-П₁-К₁-П₂-К₂;

– из среднежёсткой целлюлозы – по схеме Пк-Щ-Х_Т-ГО-Г-К.

5. Впервые исследована возможность и целесообразность получения растворимой целлюлозы для химической переработки из бисульфитной древесной «жёсткой» целлюлозы повышенного выхода (жёсткостью 130 п.ед.), традиционно используемой в производстве бумаги. В результате исследований целлюлозу для нитрования получили по ECF-схеме Пк-Щ-Х_{Т1}-ГО-Х_{Т2}-К, вискозную целлюлозу – по схеме Пк-Щ-Х_{Т1}-ГО-Х_{Т2}-Г-К. В разработанных схемах условия обработки целлюлозы на всех ступенях отбелки и облагораживания «жёсткой» целлюлозы оптимизированы с применением компьютерных технологий совместно с надёжным математическим аппаратом.

6. Выявлены основные закономерности процессов делигнификации и отбелки «жёсткой» целлюлозы по разработанной технологии; установлена динамика изменений физико-химических свойств, структурных и морфологических свойств волокон целлюлозы в процессе отбелки и облагораживания, и влияние этих характеристик на качественные показатели получаемой белёной и облагороженной целлюлозы.

7. Впервые исследована возможность и целесообразность отбелки и облагораживания древесной еловой «жёсткой» (~ 95 п.ед.) сульфитной целлюлозы с применением элементного хлора. С использованием только трёх отечественных реагентов – элементного хлора, гидроксида натрия и гипохлорита натрия – разработана схема Х-Щ-К-ГО-Г-К, по которой получена древесная целлюлоза для нитрования. В настоящее время целлюлоза для нитрования по этой технологии получается в промышленных масштабах в ограниченных количествах.

8. Все полученные образцы белёной и облагороженной целлюлозы вискозной и для нитрования по всем показателям качества соответствуют требованиям норм к целевым видам растворимой целлюлозы. По показателям качества белёная и облагороженная древесная растворимая целлюлоза не уступает хлопковой растворимой целлюлозе.

9. Исследованы характеристики промывных и сточных вод, получающихся при отбелке по разработанным и использованным схемам отбелки и облагораживании целлюлозы по бесхлорным ECF- и TCF-технологиям. Результаты исследований показали, что сточные воды от отбелки хвойной еловой целлюлозы по предлагаемым схемам после биологической очистки по основным показателям (ХПК, БПК₅ и АОХ) соответствуют нормативам Евросоюза.

10. В работе при получении целлюлозы для химической переработки предусмотрена замена широко используемого в мировой практике сырья – хлопка отечественным возобновляемым сырьём – древесиной. При этом цена хлопкового сырья более чем в 2 раза превышает цену предлагаемого древесного сырья. С учётом этого, а также выполненных ориентировочных расчётов по материальным затратам на химикаты для отбелки и облагораживания сульфитной целлюлозы (также для химической переработки), экономическая эффективность перехода на получение древесной растворимой целлюлозы по разработанной технологии не вызывает сомнений.

11. Все разработанные нами схемы отбелки и облагораживания «мягкой» и «жёсткой» сульфитной древесной целлюлозы – оригинальные, основанные на разработанной нами ранее технологии по отбелке целлюлозы для производства бумаги. Получено 4 патента на изобретения по теме исследования, в числе авторов одного патента – Фонарёв И.И.

12. Реализация предлагаемой технологии на действующем сульфит-целлюлозном заводе не требует больших капитальных затрат и обеспечит двойное импортозамещение в производстве целлюлозы для химической переработки:

– по сырью – замена импортного хлопка на возобновляемое отечественное сырьё – древесину;

– по готовой продукции – целлюлоза для химической переработки в России в настоящее время – импортная.

13. В диссертации в разделе приложения приведены отзывы ряда предприятий по актуальности темы, разработанным технологиям и качеству получаемой продукции: АО «Гознак», АО «Туринский ЦБЗ», АО «Карбокам», «Пермский пороховой завод», АО «Соликамский завод «Урал».

Основные материалы диссертации изложены в следующих работах:

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Эффективный вариант ресурсосбережения в сфере заготовки древесины и переработки ее в целлюлозно-бумажной промышленности / Ф. Х. Хакимова, О. А. Носкова, Р. Р. Хакимов, **И. И. Фонарёв** // Химия растительного сырья. – 2024. – № 1. – С. 320-328. – DOI 10.14258/jcprm.20240113014. (Scopus Q4, ВАК).
2. Разработка технологической схемы получения древесной вискозной целлюлозы / Ф. Х. Хакимова, И. И. Фонарёв, О. А. Носкова, К. А. Синяев // Химия растительного сырья. – 2024. – № 4. – С. 396-404. – DOI 10.14258/jcprm.20240415060 (Scopus Q4, ВАК).
3. Разработка технологии получения целлюлозы для химической переработки с использованием отечественных отбеливающих реагентов / Ф. Х.

Хакимова,

И. И. Фонарёв, О. А. Носкова, Р. Р. Хакимов // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 7. – С. 98-103. – DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_7_98. (ВАК).

Патенты:

4. Патент № 2797173 С1 Российская Федерация, МПК D21С 3/06. способ получения целлюлозы для химической переработки : № 2022133872 : заявл. 22.12.2022 : опубл. 31.05.2023 / Ф.Х. Хакимова, О. А. Носкова, **И. И. Фонарёв**; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Пермский национальный исследовательский политехнический университет".

Публикации в других изданиях:

5. Хакимова, Ф. Х. Древесная целлюлоза для нитрования и особенности ее получения / Ф. Х. Хакимова, Р. Р. Хакимов, **И. И. Фонарёв** // Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2021. – Т. 2. – С. 219-223.
6. Хакимова, Ф. Х. Беленая целлюлоза из тонкомерной древесины – отходы от рубок ухода за лесом / Ф. Х. Хакимова, **И. И. Фонарёв**, М. П. Никифорова // Химия. Экология. Урбанистика : материалы всерос. науч.- практ. конф. (с междунар. участием): в 4 т., Т. 3. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2023.– С.181-186.
7. Хакимова, Ф. Х. Получение древесной целлюлозы для нитрования / Ф. Х. Хакимова, **И. И. Фонарёв**, А. В. Липунцов // Химия. Экология. Урбанистика: материалы всерос. науч.- практ. конф. (с междунар. участием): в 4 т., Т. 2. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2024.– С. 114-117.
8. Хакимова, Ф. Х. Сравнительные технологии получения целлюлозы для нитрования из древесной целлюлозы различной степени провара / Ф. Х. Хакимова, **И. И. Фонарёв**, А. В. Маслова // Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2024. – Т. 1. – С. 223-224.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность сотруднику Краснокамской бумажной фабрики – филиала АО «ГОЗНАК», кандидату технических наук Синяеву Константину Андреевичу за оказанную помощь в работе с компьютерными программами по оптимизации технологических процессов.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АОХ – адсорбируемые органические соединения хлора;

Абс. сух. – абсолютно сухое;

БПК – биохимическое потребление кислорода;

Г – отбелка гипохлоритом натрия;

ГО – горячее щелочное облагораживание;

ед. акт. хлора – единицы активного хлора;

ед. ClO_2 – единицы диоксида хлора;

Д – отбелка диоксидом хлора;

К – кислотка (обработка кислотой);

КЩО – кислородно-щелочная отбелка;

П – отбелка пероксидом водорода;

Пк – пероксидная делигнификация в кислой среде;

п. ед. – перманганатные единицы;

ПНИПУ – Пермский национальный исследовательский политехнический университет;

ТЦПБ – технология целлюлозно-бумажного производства;

Х – хлорирование (обработка элементарным хлором);

Хт – отбелка хлоритом натрия;

ХП – химическая переработка;

ХПК – химическое потребление кислорода;

ЦБП – целлюлозно-бумажное производство;

Цел-за – целлюлоза;

Щ – щелочная обработка (щелочение);

ECF – elemental chlorine free (отбелка без применения элементарного хлора);

TSCF – total chlorine free (отбелка без хлорсодержащих реагентов);

Х – независимая переменная в планах Бокса экспериментов.