ТЕХНОЛОГИЧНИ ПРЕДИЗВИКАТЕЛСТВА ПРИ ПЪРВИЧНАТА ПРЕРАБОТКА НА ОТПАДЪЧЕН ПАМУЧЕН ТЕКСТИЛ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА ВИСОКОКАЧЕСТВЕНА ЦЕЛУЛОЗНА СУРОВИНА

Нели Сивева, Калин Крумов, Весислава Тотева, Томислав Скандалиев, Христофор Скандалиев

Химикотехнологичен и металургичен университет – София
e-mail: nelisiveva@gmail.com; fori2ivanov@yahoo.com

Ключови думи: *Отпадъчен памучен текстил, кръгова икономика, целулоза, нитроцелулоза*

Резюме: *Разгледани са технологичните предизвикателства при първичната преработка на отпадъчен памучен текстил с цел получаването на висококачествена целулозна суровина, подходяща за последващо нитриране. За целите на изследването е проектирана експериментална пилотна инсталация, включваща специализиран малогабаритен шредер и спомагателни системи за физико-химична обработка. Основният акцент в процеса е поставен върху постигането на висока химична чистота и специфична реакционна способност на получената целулоза. Анализирани са критичните етапи на механично раздробяване и развлакняване, които осигуряват необходимата специфична повърхност и достъпност на реакционните центрове. Изследвани са физико-химичните методи за пълно отстраняване на багрила, апретури, липиди и асоциирани нецелулозни примеси. Проследени са измененията в степента на полимеризация и вискозитета на целулозата с оглед специфичните изисквания за хомогенност при последващата естерификация с азотна киселина. Експериментално са установени критичните фактори, определящи показателите и качеството на получената целулозна маса. Резултатите показват, че контролираната комбинация от механично раздробяване и химична подготовка осигурява висока чистота и равномерна реакционна способност на суровината – ключови условия за безопасното и ефективно протичане на процеса на нитриране. При оптимизирани технологични режими на предварителна обработка, полученият целулозен продукт покрива основните критерии за прекурсор при производството на целулозни нитрати. В заключение са обобщени препоръки за оптимизация на процесите при последващо мащабиране на подобен тип инсталации.*

TECHNOLOGICAL CHALLENGES IN THE PRIMARY PROCESSING OF WASTE COTTON TEXTILES FOR HIGH-QUALITY CELLULOSE FEEDSTOCK PRODUCTION

Neli Siveva, Kalin Krumov, Vesislava Toteva, Tomislav Skandaliev, Hristofor Skandaliev

University of Chemical Technology and Metalurgy – Sofia
e-mail: nelisiveva@gmail.com; fori2ivanov@yahoo.com

Keywords: *Cotton textile waste, circular economy, cellulose, nitrocellulose*

Abstract: *This study examines the technological challenges associated with the primary processing of waste cotton textiles to obtain high-quality cellulosic feedstock suitable for subsequent nitration. An experimental pilot-scale installation comprising a specialized compact shredder and auxiliary systems for physicochemical treatment was designed for the purposes of the study. The main focus of the process is on achieving high chemical purity and specific reactivity of the resulting cellulose. The critical stages of mechanical shredding and defiberization were analyzed to ensure the required specific surface area and accessibility of reactive sites. Physicochemical methods were investigated for the complete removal of dyes, finishing agents, lipids, and associated non-cellulosic impurities. Changes in the degree of polymerization and cellulose viscosity were monitored with regard to the specific homogeneity requirements for subsequent esterification (nitration). The critical factors determining the properties and quality of the resulting cellulose pulp were experimentally established. The results demonstrate that a controlled combination of mechanical shredding and chemical pretreatment provides high purity and uniform reactivity of the feedstock – key conditions for the safe and efficient nitration process. Under optimized pretreatment conditions, the resulting cellulose intermediate meets the essential criteria for use as a precursor in cellulose nitrate production. In conclusion, recommendations for process optimization during the subsequent scale-up of similar installations are summarized.*

1. Въведение

Съвременният бизнес и индустрия насочват мащабни усилия за осъществяване на устойчив преход към кръгова икономика, което вече не е въпрос на избор, а на необходимост. Едно специфично направление в този глобален тренд е оползотворяването на генерираните ежегодно огромни количества текстилни отпадъци като вторични суровини. В частност, в това изследване се разглеждат отпадните материали от памучен текстил, които представляват значителен дял от общия обем битови и промишлени текстилни отпадъци [1–3]. Това е суровина притежаваща висок потенциал за рециклиране поради естествения си целулозен произход и възможността за влагане на тази целулоза като прекурсор в производството на нитроцелулоза. Въпреки това, пряката употреба на този ресурс в подобен тип сложни химични синтези е силно затруднена от наличието в него на множество нецелулозни примеси [4, 5].

За разлика от традиционните целулозни източници (дървесина или памучен линтер), рециклирането на отпадъчен памучен текстил с цел нитриране е затруднено поради няколко негови проблемни характеристики:

- Присъствие на багрила, апретури, смоли, липиди и синтетични влакнести примеси, които са резултат от сложна и многоетапна история на обработка.
- Нехомогенност на физическата структура: Различна степен на кристалинност, съществуващи механични напрежения и ориентация на влакната, получени в резултат на предходни технологични цикли (тъкане, плетива, експлоатация).

С цел технологично решаване на посочените проблеми е стартиран научноизследователски проект за създаване на малка пилотна инсталация за предварителна обработка на отпадъчен текстил, предназначен за получаване на нитроцелулоза с високо азотно съдържание. Използван е **концептуално нов подход** за комплексна подготовка на отпадъчната суровина чрез комбинация от прецизно механично раздробяване и физико-химично пречистване. Основната хипотеза е, че контролираното управление на раздробяването чрез специализиран малогабаритен шредер, съчетано с оптимизирани режими на химично третиране, може ефективно да разруши надмолекулната структура на целулозата до степен, осигуряваща необходимата достъпност на хидроксилните групи при естерификацията с азотна киселина до получаване на целулозен нитрат [6, 7]. Етапът на първично сортиране на отпадъчния текстил и отделянето само на материали с високо съдържание на памук е изпълнен ръчно и не е включен като компонент за оптимизация на изпълняваната технологична схема. Усилията са насочени към решаване на следните два вида основни предизвикателства:

Конструктивни предизвикателства (оборудване и пилотна инсталация)

- **Оптимизация на шредерната система:** Проектиране на прецизни роторни ножове с регулируем просвет (междина между остриетата) и интегрирана допълнителна система за развлакняване на текстила.
- **Подходящ устойчив материал за реакторния блок:** Избор на химически устойчиви и достатъчно механично здрави материали за съдовете, способни да издържат на агресивни алкални и окислителни среди при предвижданите високи работни температури.
- **Хидродинамична ефективност:** Конструиране на бъркалки с променлива скорост и системи за контрол, които гарантират хомогенно разпределение на масата и добър масообмен при висок хидромодул и висок вискозитет на целулозната суспензия.

Технологични предизвикателства (процеси и параметри)

- **Селективно пречистване на материала:** Максимално възможно отстраняване на упорити нецелулозни примеси (синтетични багрила, апретури, смоли, липиди) чрез алкална обработка и избелване.
- **Контрол на pH на средата на всички етапи на мокра обработка:** Прецизно измерване за регулиране на киселинно-алкалния баланс и неутрализиране на технологичната среда преди следващите етапи за обработка на суровината.
- **Осигуряване на равномерна реакционна способност:** Постигане на максимална достъпност на хидроксилните групи в дълбочината на влакното при бъдещия процес на нитриране на целулозния прекурсор [8].

2. Материали и методи

2.1. Изходни суровини

За целите на експерименталната работа е използван отпадъчен памучен текстил с доказан произход, който предварително е бил отделен от общата отпадна суровина и съдържащ предимно памучни тъкани с декларирана чистота над 95% (Фиг. 2). Изходният материал включва изрезки от конфекция и фрагменти от стари изделия, които предварително са сортирани по цвят и механична здравина. С цел коректност на междинните изследвания са фиксирани следните базови характеристики на суровината [9]:

- Влажност: 6–10%
- Съдържание на нецелулозни примеси (липиди, восъци, багрила): до 5%
- Начална степен на полимеризация (DP): 1200–1800

2.2. Концептуален дизайн на експерименталната пилотна инсталация

В рамките на текущия етап от проекта е проектирана и частично въведена в експлоатация пилотна инсталация, чиято блок-схема (Фиг. 1) включва следните основни модули:

1. **Модул за механично раздробяване и развлакняване:** Централен елемент е специализиран малогабаритен едновалов шредер с висок въртящ момент. Той е оборудван с роторни ножове от легирана износоустойчива стомана, и регулируем просвет при рязане. Използвано е иновативно решение за последващо развлакняване, което директно поема от режещите ножове раздробения материал и го развлакнява допълнително до максимален обем, и висока специфична повърхност.

2. **Модул за физико-химично пречистване (реакторен блок):** Включва реактори, оборудвани с бъркалки с променлива скорост за последователно провеждане на алкална обработка, избелване и отстраняване на остатъчни апретури, и система за контрол на температурата и pH по време на работа. Химичната резистентност към агресивните водни разтвори и осигуряване на защита от попадане на метални йони в суспензията е осигурена чрез използване на реакторни съдове от боросиликатно стъкло. Геометрията на съдовете и бъркалките е проектирана така, че да липсват „мъртви зони“ и да се гарантира избягването на спластяване и натрупване на материал.



Фиг. 1. Концептуална схема на проектираната инсталация за първична обработка

2.3. Методи за аналитичен контрол

За оценка на ефективността на междинните технологични етапи са приложени стандартни и адаптирани физико-химични методи:

- **Определяне на граничното вискозитетно число на целулозата:** чрез използване на вискозиметричен метод и изчисляване на степента на полимеризация (DP).
- **Анализ на химичната чистота:** Определяне на съдържанието на пепел чрез гравиметрични методи, екстрактивни вещества (чрез екстракция с разтворители) и степен на отстраняване на багрилата чрез спектрофотометричен анализ за остатъчни цветни примеси в промивните води.

- **Измерване на pH** чрез потенциометричният метод с лабораторен pH-метър Hanna Instruments HI 2211, оборудван със стъклен електрод и температурна компенсация, подходящ за суспензии.
- **Оценка на структурата и морфологията:** Инструментални анализи на първите образци: оптична микроскопия**, SEM** (морфология на влакната), **EDS** (елементен състав), **ИЧ спектроскопия (FTIR)** (функционални групи / структура) и **ДТА** (термично поведение) [10, 11].

3. Резултати и обсъждане

В настоящия етап от изпълнението на проекта са получени първоначални експериментални данни, които предоставят ценна информация за валидността на заложената концепция при предварителната обработка на отпадъчен памучен текстил. Резултатите могат да се асоциират към основните технологични модули на пилотната инсталация.

3.1. Ефект на механичното раздробяване и развлакняване

Конструираният малогабаритен шредер е подложен на изпитания с цел определяне на оптималните параметри за рязане и развлакняване на изходния текстил. Установено е, че:

- Първоначалното нарязване на отпадния текстилен материал зависи както от скоростта на подаване на суровината във входния бункер, така и от скоростта на въртене на вала с режещите ножове. Чрез регулиране на тези два параметъра е постигната стабилна работа на модула без задръстване и неравномерности на изхода му.
- Етапът на вторична механична обработка, конструктивно свързан директно с изхода на модула за раздробяване, води до значително увеличаване на специфичната повърхност на материала и разрушаване на сплъстените структури, което е от критично значение за последващия масообмен.
- Междинният продукт, получаван на изхода на комбинирания шредерен модул, притежава необходимите физико-механични характеристики за следващия етап на обработка в реакторния блок на инсталацията.



Фиг. 2. Отпадъчен памучен текстил



Фиг. 3. Получен развлакнен целулозен продукт

3.2. Физико-химично пречистване и отстраняване на примеси

Експериментално получените данни от алкалната обработка и избелването в пилотния реакторен блок са съпоставени с утвърдените референтни стойности от световната практика при преработка на памучен отпадък [12, 13]:

Параметри на алкалната обработка:

- *Референтни рамки:* Хидромодул **1:10–1:20**, съдържание на NaOH **3–5 wt%**, температура **85–95°C**, време **90–120 min** [12].
- *Експериментално получени данни:* Хидромодул **1:20**, температура **90°C**, време **90 min** и концентрация на NaOH 5**%**. Постигнато е ефективно екстрахиране и разтваряне на нецелулозни компоненти (липиди, багрила и апретури).

Динамика на промиване и спектрофотометрия:

- *Референтен стойности:* Абсорбция на промивните води A ≤ 0.05 (при λ_{max} за съответното багрило) за потвърждение на пълното измиване на реагентите [13].

- *Експериментално получени данни:* Спектрофотометричният анализ потвърждава, че след 3 промивни цикъла остатъчната концентрация на багрила и алкални агенти пада под границата на детекция, като равновесното pH достига стойности от **7.0–7.5** (при целево референтно pH **6.5–7.5** за суровина за нитриране).

Степен на полимеризация (DP) и състояние на целулозните макромолекули:

- *Работен критерий:* Граничното вискозитетно число на целулозата се определя в разтвор на куприетилендиамин (CED) съгласно ISO 5351, а вискозиметричната степен на полимеризация (DP) се изчислява чрез изрично посочена корелационна зависимост. За настоящото изследване като целеви интервал за целулозен прекурсор за последващо нитриране е приет DP 800–1200 [6–8].
  Експериментално получени данни: Изчислените стойности на DP попадат в приетия работен интервал **800–1200**, което показва, че при приложената предварителна обработка не е настъпило прекомерно скъсяване на целулозните макромолекули. Този резултат сам по себе си не доказва запазване на надмолекулната структура; оценката на кристалинността, ориентацията и морфологията изисква допълнителни структурни и морфологични анализи.

3.3. Оценка на целулозния полуфабрикат като прекурсор за нитриране

Получените до момента образци от развлакнен и пречистен целулозен полуфабрикат имат необходимите физико-механични характеристики за подлагане на нитриране (Фиг. 3). Предстои пълен цикъл от инструментални изследвания на образците (включително бъдещ сравнителен анализ на реакционната способност спрямо изходния текстил), който ще даде ясна представа за реалната ефективност на инсталацията за предварителна обработка на отпадъчен текстил. Реална оценка за пригодността на получавания прекурсор за нитриране ще бъде направена след провеждане на планираните комплексни лабораторни анализи.

4. Заключение

Въз основа на първоначалните резултати от експлоатацията на пилотната инсталация за предварителна преработка на отпадъчен памучен текстил могат да се формулират следните изводи:

1. Междинните експериментални резултати подкрепят приложимостта на заложената технологична схема.

2. Установени са следните основни проблеми:
   - неравномерно развлакняване и наличие на микроагломерати в полуфабриката, установени чрез SEM;
   - необходимост от съчетаване на химична устойчивост и механична здравина на реакторните съдове;
   - загуба на фини влакна при многократното промиване;
   - затруднен надежден контрол на pH в гелообразната реакционна маса;
   - риск от роговеене (hornification) на влакната при неподходящи режими на сушене.

3. Предстоящи задачи за оптимизация:
   - прецизиране на конструктивните параметри на шредера, включително роторния просвет; оптимизиране на хидродинамиката в реакторния блок за подобряване на масообмена; и усъвършенстване на режимите на сушене за получаване на стабилна и хомогенна суровина за последващи опити по нитриране;
   - оптимизиране на енергийните и материалните потоци с цел намаляване на водния отпечатък и разхода на реагенти;
   - провеждане на серии от опити по нитриране на полуфабриката за окончателно валидиране на технологичните параметри в полупромишлени условия.

Благодарности

Тази работа е подкрепена от Научноизследователския сектор (НИС) на Химикотехнологичния и металургичен университет (ХТМУ), София, България, по проект № 59-27 „Разработване на експериментална технология за първична преработка на суровини на целулозна основа от алтернативни източници за производство на високоенергийни азотсъдържащи съединения“.

Литература:

1. Reversing direction in the used clothing crisis: Global, European and Chilean perspectives, 2024 United Nations, ECE/TRADE/484 LC/TS.2024/52, eISBN 978-92-1-106514-5
2. Sara Johnson et al., Supply Chain of Waste Cotton Recycling and Reuse: A Review, AATCC Journal of Research, Vol. 7, No. Special Issue One, Sustainability 2020, DOI: 10.14504/ajr.7.S1.3
3. Birgit Stubbe et al., White Paper on Textile Fibre Recycling Technologies., Sustainability 2024, 16, 618. https://doi.org/10.3390/su16020618
4. M. Bilal, Z. Wang, J. Cui, L. F. R. Ferreira, R. N. Bharagava, H. M.N. Iqbal, Environmental impact of lignocellulosic wastes and their effective exploitation as smart carriers – A drive towards greener and eco-friendlier biocatalytic systems, Science of The Total Environment, 2020, 722, 137903.
5. V. A. Lipin, I. I. Petrova, and E. D. Sofronova, Alternative feedstock for producing nitrocellulose, Fibre Chemistry, Vol. 52, No. 3, September, 2020.
6. Josmi John et al., Nitrocellulose Unveiled: A Brief Exploration of Recent Research Progress, Sustainable Chemical Engineering, Volume 5 Issue 1|2024| 147.
7. Edmund Morris et al., Towards understanding and directing the nitration of cellulose, Cellulose (2025) 32:1513–1526 https://doi.org/10.1007/s10570-024-06298-6
8. Raden Reza Rizkiansyah et al., Selecting appropriate cellulose morphology to enhance the nitrogen content of nitrocellulose, RSC Adv., 2024, 14,28260–28271.
9. Mustafa Dolaz, Cellulose Obtained from Textile Waste Called “Air Condition Dust”: Synthesis and Characterization of Nitrocellulose, Journal of Engineering Sciences December 2016
10. Edmund Morris, Colin R. Pulham, Carole A. Morrison; Structure and properties of nitrocellulose: approaching 200 years of research. *RSC Adv.* 2023; 13 (46): 32321–32333. https://doi.org/10.1039/d3ra05457h
11. Yanhua Liu et al., System and Method for Simultaneous Measurement of Nitrogen Content and Uniformity of Nitration of Nitrocellulose, Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2018, 15(4): 554-571; DOI: 10.22211/cejem/93601
12. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), pp. 3358–3393.
13. Miles, F. D. (1955). *Cellulose Nitrate: The Physical Chemistry of Nitrocellulose, its Formation and Use*. London: Oliver & Boyd.
14. ISO 5351:2010. Pulps – Determination of limiting viscosity number in cupriethylenediamine (CED) solution. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.