



Univerza v Mariboru

Fakulteta za strojništvo

RECIKLIRANJE MEŠANIC TEKSTILNIH MATERIALOV

Magistrsko delo

Študentka: Jana ŠEROD

Študijski program
2. stopnje:

Oblikovanje in tekstilni materiali

Smer:

Tekstilni materiali

Mentorica:

red. prof. dr. Alenka MAJCEN LE MARECHAL

Somentorica:

red. prof. dr. Bojana VONČINA

Maribor, julij 2015

Vložen original sklepa o potrjeni temi
magistrskega dela

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici red. prof. dr. Alenki MAJCEN LE MARECHAL in somentorici Bojani VONČINA za pomoč in vodenje pri opravljanju magistrskega dela. Zahvala gre tudi vsem zaposlenim v Laboratoriju za kemijo, barvila in polimere, še posebej Ernestu Šimonu in Juliji Volmajer Valh za pomoč pri laboratorijskem delu ter sodelavki Branki Andreji za številne visokoteče ideje in motivacijo. Za vse koristne nasvete in pomoč pri raziskovalnem delu se zahvaljujem tudi profesorju dr. Arunu ANEJA.

Posebna zahvala velja staršem, ki so mi omogočili študij in me vselej podpirali.

KAZALO VSEBINE:

1	UVOD	- 1 -
1.1	OPREDELITEV PROBLEMA.....	- 1 -
1.2	NAMEN NALOGE	- 2 -
1.3	PREGLED STANJA OBRAVNAVANE PROBLEMATIKE	- 2 -
2	TEORETIČNI DEL	- 4 -
2.1	RAVNANJE Z ODPADKI.....	- 4 -
2.2	TEKSTILNI ODPADKI	- 9 -
2.3	REŠEVANJE PROBLEMATIKE TEKSTILNIH ODPADKOV	- 11 -
2.4	TEKSTILNI MATERIALI IN MOŽNOSTI NJIHOVEGA KEMIJSKEGA RECIKLIRANJA	- 17 -
3	EKSPERIMENTALNI DEL	- 26 -
3.1	UPORABLJENE ANALIZNE METODE.....	- 26 -
3.2	UPORABLJENE KEMIKALIJE	- 29 -
3.3	REAKTORJI	- 30 -
3.4	OPIS RAZGRADNJE ODPADNIH TEKSTILNIH MATERIALOV	- 33 -
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	- 38 -
4.1	KEMIJSKA RAZGRADNJA BOMBAŽA	- 38 -
4.2	KEMIJSKA RAZGRADNJA VOLNE	- 39 -
4.3	KEMIJSKA RAZGRADNJA POLIESTRA	- 40 -
4.4	LOČEVANJE KOMPONENT IZ DVO-KOMPONENTNE MEŠANICE	- 46 -
5	SKLEP/ZAKLJUČEK	- 55 -
6	LITERATURA IN VIRI	- 57 -
7	PRILOGE	- 61 -
8	ŽIVLJENJEPIS	74

KAZALO SLIK

Slika 2.1: Prednostni vrstni red pri ravnanju z odpadki.	Napaka! Zaznamek ni definiran.
Slika 2.2: Količina nastalih in odloženih komunalnih odpadkov na prebivalca v letu 2013. ...	8 -
Slika 2.3: Molekulska struktura celuloze.	Napaka! Zaznamek ni definiran.
Slika 2.4: Prikaz molekul v celulozi α ter prisotnih intramolekulskih in intermolekulskih vodikovih vezi.	18 -
Slika 2.5: Prikaz vijajne in ravninske strukture makromolekul keratina.	21 -
Slika 2.6: Kemijska struktura PET.	22 -
Slika 2.7: Reakcija nevtralne hidrolize PET.	23 -
Slika 3.1: FT-IR spektrofotometer Perkin Elmer Spectrum GX.	27 -
Slika 3.2: Vrstični elektronski mikroskop.	28 -
Slika 3.3: Shematski prikaz sestave steklenega reaktorja za razgradnjo naravnih vlaken s kislino.	30 -
Slika 3.4: Shematski prikaz reaktorja za nevtralno hidrolizo PET.	Napaka! Zaznamek ni definiran.
Slika 3.5: Končna izvedba visokotlačnega reaktorja za nevtralno hidrolizo PET.	32 -
Slika 3.6: Shema ločitve mešanice bombaža in poliestra. [29].	36 -
Slika 3.7: Shema ločitve mešanice volne in poliestra. [29].	36 -
Slika 4.1: Primerjava rezultatov razgradnje bombaža v H_3PO_4 pri treh uporabljenih temperaturah.	38 -
Slika 4.2: Primerjava rezultatov razgradnje volnenih vlaken v H_3PO_4 pri dveh uporabljenih reakcijskih temperaturah.	39 -

Slika 4.3: Slika kristalov TA, ki so se med ohlajanjem reakcijske zmesi nabrali na hladilni kači. -	
41 -	
Slika 4.4: TK na stenah posode v obliki belega prahu in v trdni amorfnih obliki v vodni fazi.-	41 -
Slika 4.5: Primerjava izkoristkov reakcij pri obeh masnih razmerjih.	44 -
Slika 4.6: IR spekter PET materiala pred reakcijo depolimerizacije.....	45 -
Slika 4.7: Primerjava komercialne TK (zgoraj) in TK, pridobljene z nevtralno hidrolizo (spodaj).	45 -
Slika 4.8: IR spekter bombaža (iz literature).....	48 -
Slika 4.9: Primerjava IR spektrov tkanine iz bombaža in poliestra pred (zgoraj) in po 15 minutni reakciji s 85% H ₃ PO ₄ pri temperaturi 120°C.....	48 -
Slika 4.10: SEM posnetek tkanine iz bombaža in PET pred reakcijo.	49 -
Slika 4.11: SEM posnetek tkanine iz bombaža in PET po reakciji v H ₃ PO ₄	49 -
Slika 4.12: SEM posnetek kratkih bombažnih vlakenc, ki so ostala po reakciji s H ₃ PO ₄	50 -
Slika 4.13: Primerjava tkanine iz bombaža in PET pred reakcijo (zgoraj) in po 25 minutni reakciji s HCl (≥34 %) pri temperaturi 70 °C in hitrosti mešanja 80 rpm (spodaj).....	51 -
Slika 4.14: Primerjava FT-IR spektrov PET pred (spodaj) in po 60 minutni reakciji v 50% H ₃ PO ₄ pri 120°C (zgoraj).	54 -

RECIKLIRANJE MEŠANIC TEKSTILNIH MATERIALOV

Ključne besede: depolimerizacija, nevtralna hidroliza PET, kemijsko recikliranje, tekstilni materiali, recikliranje mešanih materialov, poliester, bombaž, volna

UDK klasifikacija: [628.477.6:66.09]:677.07(043.2)

POVZETEK

V zadnjih desetletjih je zaradi vse višjega življenjskega standarda ter globalne rasti prebivalstva, močno narastla tudi količina proizvedenih in uporabljenih tekstilnih materialov. Posledično se je povečala tudi količina odpadnega tekstila, upravičeno pa lahko sklepamo, da bo le-ta v prihodnjih letih le še naraščala. Po ocenah strokovnjakov naj bi na odlagališčih odpadkov končalo kar 70 % odpadnih tekstilnih materialov, vsi ti nepredelani odpadki pa predstavljajo ogromen neuporabljen vir sekundarnih surovin in negativni ogljični odtis za okolje.

V magistrski nalogi smo se lotili raziskovanja možnosti kemijskega recikliranja tekstilnega materiala bombažnega, volnenega in poliestrnega izvora, oziroma tekstilnih mešanic omenjenih komponent. Odločili smo se za izbiro kemikalij in pogojev, s katerimi bi dosegli čim višjo učinkovitost, hkrati pa bi bil postopek še vedno čim bolj ekološko in ekonomsko sprejemljiv. Razgradnjo naravnih vlaken (bombaža in volne) smo tako izvajali z uporabo fosforjeve (V) kisline. Pri tem smo razmišljali tudi o nadaljnji uporabi produkta, ki bi ga še posebej zaradi prisotnosti fosforjevih ionov lahko uporabili v pridelavi umetnih gnojil. Za razgradnjo poliestrnega materiala smo uporabili proces nevtralne hidrolize pri dveh različnih razmerjih med poliestrom in vodo. Pri tem smo dosegli depolimerizacijo poliestra (PET) do osnovnih gradnikov: tereftalne kisline (TK) in etilen glikola (EG). Izvedbi reakcije razgradnje eno-komponentnih materialov je sledilo ločevanje dvo-komponentnega materiala, ki je bil sestavljen iz kombinacije bombaža in poliestra oziroma volne in poliestra. Razgradnjo naravnih vlaken ter ločevanje tekstilnih komponent smo izvajali v steklenem reaktorju, medtem ko smo za nevtralno hidrolizo poliestra uporabili posebej v ta namen izdelan visokotlačni in visokotemperaturni reaktor.

Na podlagi raziskave smo ugotovili, da lahko z uporabo fosforjeve (V) kisline uspešno razgradimo naravna vlakna, kot sta bombaž in volna, največji vpliv na izkoristek reakcije pa imata izbrana koncentracija kisline in reakcijski čas. Podobno smo ugotovili tudi pri eksperimentih ločevanja mešanic omenjenih naravnih vlaken s poliestrom, v katerih je poliestrni material ostal kemijsko nespremenjen.

Na osnovi rezultatov nevtralne hidrolize smo ugotovili, da je mogoče PET zgolj s pomočjo vode, povišane temperature in tlaka depolimerizirati do osnovnih enot. Po prečiščenju trdega reakcijskega produkta smo pridobili tereftalno kislino (TK) visoke čistosti. Ugotovili smo, da na izkoristek nevtralne hidrolize vplivata tako čas reakcije, kot tudi razmerje med PET materialom in vodo, ki posledično vpliva tudi na delovni tlak v sistemu.

RECYCLING OF BLENDED TEXTILE MATERIALS

Key words: depolymerization, chemical recycling, textile materials, neutral hydrolysis of PET, polyester, recycling of blended materials, recycling of cotton

ABSTRACT

Due to higher living standards and global population growth in recent decades, the quantity of produced and used textile materials has grown significantly. Consequently, the amount of waste textiles has also increased, and it can be reasonably inferred that in the coming years the amount will continue to rise. According to experts, today 70 % of waste textile materials ends up in landfills. All of these unprocessed wastes represent a huge unused source of secondary raw materials and negative carbon footprint for the environment.

In this thesis we started to explore the possibilities of chemical recycling of different single component textile materials: cotton, wool and polyester and textile mixtures of these components. We opted for the choice of chemicals and conditions in order to achieve the highest possible efficiency, while the process would still be the most ecologically and economically acceptable. Degradation of natural fibers (cotton and wool) was carried out using phosphoric (V) acid. In doing so, we also considered further use of these waste products that could be used in the production of fertilizers, particularly due to the high amount of phosphorous ions present.

For the depolymerization of polyester a process of neutral hydrolysis was selected. This process only uses water, high temperature and pressure for depolymerization of PET to the basic components: terephthalic acid (TK) and ethylene glycol (EG). Reactions of decomposition of single-component materials were followed by separation of the two-component material, which has been assembled from a combination of cotton and polyester, or of wool and polyester. Degradation of natural fibers and separation of the textile components were performed in a batch glass reactor, while the neutral hydrolysis of the polyester was performed in high-temperature and pressure reactor, which was designed especially for this purpose.

Based on research, we found that natural fibers such as cotton and wool can be successfully degraded using phosphoric (V) acid. Concentrations of selected acid and reaction time have the greatest impacts on the yield of reactions. Similarly, we also observed in the experiments of separating blends of these natural fibers with polyester, in which the polyester remained chemically unmodified.

On the basis of the results of neutral hydrolysis, we found that PET can be depolymerized to basic units using only water, elevated temperature and high pressure. After purification of crude reaction product, terephthalic acid (TK) of high purity was obtained. We have found that the yield of neutral hydrolysis reactions is influenced by both the reaction time, as well as the ratio between PET material and water, which in turn affects the working pressure in the system.

UPORABLJENE KRATICE

DP – stopnja polimerizacije (ang. *degree of polymerization*)

EG – etilen glikol

PET – polietilen tereftalat

TK – tereftalna kislina

SEM – vrstična elektronska mikroskopija (ang. *scanning electron microscopy*)

rpm – število obratov na minuto (ang. *revolutions per minute*)

1 UVOD

1.1 Opredelitev problema

Globalna rast prebivalstva ter višanje življenjskega standarda sta v zadnjih desetletjih močno vplivala na porast proizvodnje in uporabe tekstilnih materialov, posledično pa tudi na povečanje količine nastalih tekstilnih odpadkov. Ocenjujejo, da v Evropski uniji letno ustvarimo okoli 12,2 Mt različnih tekstilnih odpadkov, vendar se danes izkoristi oziroma obdelata le okoli 32 % le-teh. Preprodajajo jih kot »second-hand« izdelke, izdelke nižje kakovosti, kot so krpe, polnila ipd. ali pa jih sežgejo. Običajno je prav sežiganje najpogostejša metoda, vendar se pri tem sprošča toplogredni CO₂, tvorijo pa se tudi dioksini ter različni obstojni organski onesnaževalci (ang. *persistent organic pollutants*).

Preostalih 68 % zbranega odpadnega tekstila tako še vedno konča na odlagališčih mešanih komunalnih odpadkov, kjer se pri razgradnji organskih vlaken tvori toplogredni plin metan. Sintetična vlakna se lahko razgrajujejo več desetletij, tudi stoletij. Tako ti nepredelani odpadki predstavljajo negativni ogljični odtis za okolje ter ogromen neuporabljen vir sekundarnih surovin. [33] Trenutno stanje pa se bo moralo kmalu spremeniti, saj so države, članice Evropske unije, dolžne čim bolj povečati količino recikliranja odpadkov. S tem se bo omogočilo pridobivanje sekundarnih surovin oziroma zmanjšanje porabe fosilnih goriv. Hkrati pa se mora tudi močno zmanjšati odlaganje odpadkov, ki se lahko reciklirajo, saj je cilj Evropske unije, da bi se do leta 2025 le-to dokončno končalo. [20]

Glavna ovira pri recikliranju mešanega odpadnega tekstilnega materiala (tako eno-komponentnega kot več-komponentnega) je pomanjkanje ekonomsko sprejemljivih rešitev, ki bi se uspešno spopadale s spreminjajočo se sestavo kompleksnih tekstilnih odpadkov. Le-ti so sestavljeni iz različnih polimernih materialov, tako naravnih kot sintetičnih. Prevladujeta celuloza (natančneje bombaž in viskoza) in poliester (PET), v nekoliko manjših deležih pa sledijo še drugi (volna, svila, poliamid, poliakrilonitril itd.) ter njihove mešanice v različnih razmerjih. Materiali se razlikujejo po kemijski sestavi, strukturi, finosti, so barvani ali kako drugače končno obdelani. Vsebujejo različne aditive, ki so jih pridobili že v fazah izdelave (belila, barvila, plemenitilna sredstva ipd.), ter razne kemijske snovi, ki so se jih navzeli med uporabo (maščobe, nečistoče različnega izvora).

1.2 Namen naloge

Namen naloge je bil raziskati možnosti kemijskega recikliranja bombažnega, volnenega in poliestrnega tekstilnega materiala, oziroma omenjenih komponent v mešanicah. Rezultati teh raziskav bodo pripomogli pri načrtovanju učinkovitega in sprejemljivega postopka za recikliranje mešanih odpadnih tekstilnih materialov z neznano natančno sestavo. S kemijsko obdelavo materiala lahko zagotovimo hitro degradacijo vlaken v osnovne gradnike nižje molekulske mase, vse do oligomernih oziroma monomernih enot. Izbrati smo želeli kemijske postopke, ki nam istočasno omogočajo visoko učinkovitost (hitrost, izkoristek) ter ekološko in ekonomsko sprejemljivost.

1.3 Pregled stanja obravnavane problematike

Na področju degradacije najpogostejših polimernih materialov je bilo izvedenih že več raziskav, vendar se večina le-teh se loteva eno-komponentnih sistemov. V primerih, ko so bili v raziskave vključeni več-komponentni tekstilni materiali, pa so se znanstveniki osredotočili na razgradnjo ene od prisotnih komponent, medtem ko so druge poskušali ohraniti čim bolj nedotaknjene.

Za razgradnjo kompleksne strukture celuloznih vlaken do monosaharidnih ali oligosaharidnih enot se navadno uporabljajo postopki hidrolize. Celulozna vlakna lahko uspešno razgradimo z uporabo koncentriranih kislin pri sobni temperaturi, ali z razredčenimi kislinami pri visokih temperaturah. Proces razgradnje celuloze se v industriji uporablja predvsem za razgrajevanje lesne pulpe pri pridelavi papirja, dobro poznan pa je tudi ksantogenatni oziroma viskozni postopek.

Postopek kemijskega recikliranja poliestrnega materiala je v teoriji poznan že dobri dve desetletji. V praksi se danes uporablja za recikliranje plastenk in odpadne PET embalaže. S postopki hidrolize je mogoče PET depolimerizirati do monomernih enot, ki se lahko uporabijo za ponovno polimerizacijo do visokokakovostnega PET materiala. Poleg nevtralne, kisle in alkalne hidrolize se za razgradnjo poliestra uporabljajo tudi postopki glikolize, metanolize, amonolize in aminolize. V industrijskih postopkih se največ uporablja alkalna hidroliza v raztopini natrijevega hidroksida, pri kateri se PET material privede do etilen glikola in natrijevega tereftalata, ki se lahko nato uporabita za neposredno polimerizacijo v novi PET material.

V zadnjih letih vedno več pozornosti dobiva postopek nevtralne hidrolize, pri katerem le s pomočjo vode, povišane temperature in tlaka dosežemo depolimerizacijo do osnovnih komponent: tereftalne kisline (TK) in etilen glikola (EG) visoke čistosti.

Kemijsko recikliranje mešanic tekstilnih materialov se danes v industriji še ne uporablja, vendar je bilo na to temo opravljenih že več raziskav. Ker tekstilni izdelki predstavljajo kompleksno mešanico komponent z različno surovinsko sestavo, najrazličnejših kemikalij, barvil in drugih aditivov, je recikliranje le-teh v praksi še poseben izziv.

Kemijske postopke recikliranja posameznih uporabljenih komponent smo podrobneje opisali v podpoglavju 2.4.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Ravnanje z odpadki

Vedno večje količine proizvedenih odpadkov predstavljajo pereč okoljski problem, saj se za proizvodnjo najrazličnejših izdelkov uporabljajo naravni viri. V trenutku, ko ti izdelki za nas postanejo odpadki, ki jih zavržemo, pa tako hkrati zavržemo tudi določene naravne vire. Številni odpadki vsebujejo tudi različne nevarne snovi, ki lahko ob nepravilnem odlaganju predstavljajo vir tveganja, tako za naravo, kot za ljudi.

Glavni ukrepi pri reševanju problema odpadkov so povezani s trajnostnim razvojem in so naslednji:

- uvedba sklenjenih tehnoloških krogov in čistejših tehnologij,
- uvajanje energetsko učinkovitejših proizvodnih sistemov, ki istočasno porabijo manj surovin in hkrati proizvedejo manj odpadkov,
- uporaba obnovljivih surovin, ki omogočajo ponovno uporabo izhodnih materialov in izdelkov (odpadki kot vir surovin),
- uvajanje okolju prijaznih proizvodov.

Z omenjenimi ukrepi bi posledično zmanjšali vsebnost potencialno škodljivih snovi za okolje in zdravje ljudi, hkrati pa tudi zmanjšali izrabo naravnih virov surovin. Ekološke zahteve odstranjevanja odpadnih materialov so usmerjene v iskanje možnosti recikliranja in ponovnega vračanja v proizvodni proces oziroma v ekološko primerno predelavo (sežig, biogoriva). Na ta način lahko obravnavamo odpadke kot vir surovin. Pri tem je poudarek na čim manjši porabi energije oziroma na postopkih, ki ne povzročajo dodatne obremenitve za okolje.

Ločevanje nastalih odpadkov že na njihovem izvoru je izjemnega pomena, saj prispeva k možnostim priprave le-teh za ponovno uporabo, recikliranje in druge vrste predelave (npr. energetska predelava). Frakcije določenih odpadkov je tako pred oddajo v predelavo potrebno zbirati ločeno, kadar je to tehnično in okoljsko izvedljivo ter hkrati ne predstavlja prevelikih stroškov. [34]

V **slovenski zakonodaji** je ravnanje s komunalnimi odpadki in njihovo odlaganje regulirano z *Uredbo o odpadkih*¹, *Uredbo o odlaganju odpadkov na odlagališčih*² ter z *Zakonom o varstvu okolja*³ (ter vseh nadaljnjih spremembah le-teh), ki sledijo evropski Direktivi 2008/98/ES. Ločeno zbiranje odpadkov ter ravnanje z njimi je posebej definirano z *Odredbo o ravnanju z ločeno zbranimi frakcijami pri opravljanju javne službe ravnanja s komunalnimi odpadki*⁴.

Na seznamu frakcij **komunalnih odpadkov** so navedeni vsi odpadki iz gospodinjstev, tako nevarni kot nenevarni, ki se morajo zbirati ločeno. Skladno s to odredbo se ločeno zbirajo tudi tekstilije, ki jih razvrstimo v frakcijo **tekstilnih odpadkov** (številka **20 01 11**) ali **oblačil** (številka 20 01 10). V skladu z evropsko direktivo se morajo tako popotrošniški tekstilni odpadki zbirati v temu namenjenih zabojnikih, ki se nahajajo v zbirnih centrih. Večina zbirnih centrov v Sloveniji zbira tako rabljena oblačila, kot odpadne tekstilije, nekaj redkih pa zbira izključno oblačila. [8]

Poleg teh dveh frakcij pa so lahko tekstilni materiali v manjšem deležu prisotni tudi v različnih kompozitnih materialih, embalaži, kot polnila v kosovnih odpadkih ipd. Če takih odpadkov ne moremo razvrstiti v nobeno izmed ločenih frakcij, pa sodijo le-ti med mešane komunalne odpadke. [42]

V primeru **industrijskih odpadkov** se odpadki pri proizvodnji usnja, krzna in tekstilij uvrščajo v skupino z začetno oznako 04. V tem primeru gre za različne odpadne materiale, ki nastajajo pri raznih obdelavah. Poleg teh so razvrščeni še odpadki iz neobdelanih oziroma obdelanih tekstilnih vlaken (04 02 21, 04 02 22), pa tudi odpadki iz sestavljenih materialov, ki vsebujejo impregnirani tekstil, elastomerne ali termoplastične komponente (04 02 09) ipd. [41]

Kljub vsemu pa pri nas končno ravnanje s frakcijami tekstilnih odpadkov **trenutno še vedno ni natančno definirano**. Izvajalci javne službe se tako pri ravnanju z ločeno zbranimi tekstilnimi odpadki pogosto znajdejo tako, da te odpadke preprosto pošljejo v tujino. [31]

¹ Uredba o odpadkih, Uradni list RS, št. 103/2011.

² Uredba o odlaganju odpadkov na odlagališčih, Uradni list RS, št. 61/2011.

³ Zakon o varstvu okolja, Uradni list RS št. 41/2004.

⁴ Odredba o ravnanju z ločeno zbranimi frakcijami pri opravljanju javne službe ravnanja s komunalnimi odpadki, Uradni list RS, št. 21/2001.

2.1.1 Evropska zakonodaja

Okvirna evropska direktiva o ravnanju z odpadki (*Direktiva 2008/98/ES*⁵) uveljavlja povsem nov pogled na odpadke. Ti so obravnavani kot vir surovin, ne le kot nekaj, kar je potrebno čim ceneje odložiti. Skladno s to direktivo morajo članice Evropske unije sprejemati ukrepe, ki omogočajo, da se odpadki v čim večji meri ponovno uporabijo. Njen glavni cilj je zmanjšanje škodljivih vplivov na zdravje ljudi in na okolje, tako pri nastajanju odpadkov, kot pri ravnanju z njimi.

Prav tako omenjena direktiva spreminja definicijo izdelka, ki ni več nekaj, kar dobi kupec v trajno last. Z nakupom postane zgolj njegov uporabnik, po uporabi pa ga vrne prodajalcu, le-ta pa je dolžan poskrbeti za ponovno uporabo komponent oziroma primerno odlaganje izdelka.

V skladu s to direktivo je tudi določeno, da morajo države članice uvesti ukrepe za vzpodbujanje visokokakovostnega recikliranja. V ta namen naj bi do leta 2015 vzpostavile sisteme, ki bi omogočali ločeno zbiranje vsaj papirja, plastike, stekla in kovin. Do leta 2020 pa so članice EU dolžne ponovno uporabo ter recikliranje materialov iz gospodinjstev (vsaj papirja, plastike, stekla in kovin,), po možnosti pa tudi iz drugih virov, povečati za vsaj 50 % skupne mase. [31]

Direktiva 2008/98/ES med drugim določa tudi 5-stopenjsko hierarhijo ravnanja z odpadki. Le-ta se upošteva kot prednostni vrstni red pri pripravi zakonodaje ter pri načrtovanju politike preprečevanja nastajanja odpadkov in ravnanja z njimi. Omenjena hierarhija, prikazana na sliki 2.1 je sledeča:

- preprečevanje nastajanja odpadkov,
- priprava odpadkov za ponovno uporabo,
- recikliranje,
- druga predelava (npr. energetska predelava) ter
- varno odstranjevanje oziroma odlaganje. [18]

⁵ Direktiva 2008/98/ES Evropskega parlamenta in Sveta z dne 19. novembra 2008 o odpadkih in razveljavitvi nekaterih direktiv, Uradni list Evropske unije



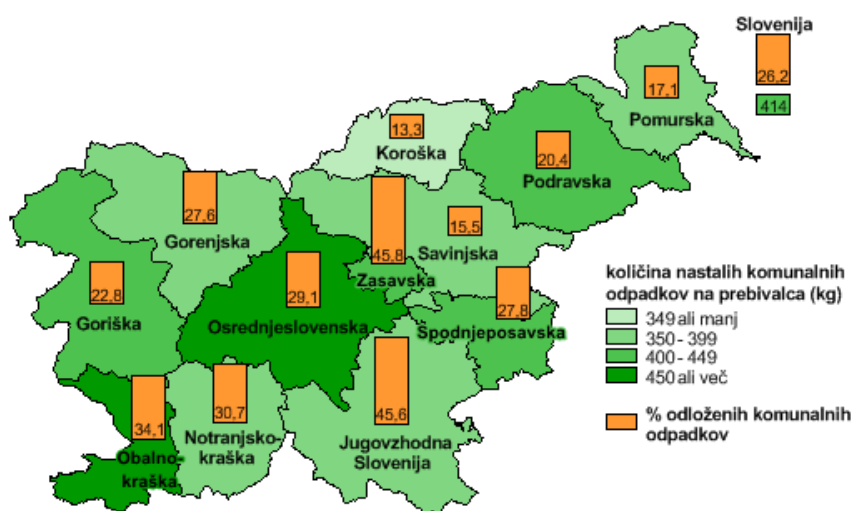
Slika 2.1: Prednostni vrstni red pri ravnanju z odpadki.

Države članice EU so skladno s to hierarhijo dolžne sprejemati ukrepe za spodbujanje možnosti, ki skupaj zagotavljajo najboljši izid za okolje. V primeru določenih tokov odpadkov (kjer je to upravičeno z življenjskim krogom ter ob upoštevanju celostnih vplivov nastajanja takšnih odpadkov in ravnanja z njimi) je možno tudi odstopanje od dane hierarhije. Prav tako so države članice dolžne upoštevati splošna načela varstva okolja, torej načelo previdnosti in trajnostnega razvoja, ekonomsko smiselnost, tehnično izvedljivost ter varovanje virov, kot tudi splošne okoljske, ekonomske in družbene vplive ter vplive na zdravje ljudi. [40]

2.1.2 Odpadki v Sloveniji

Po podatkih Statističnega urada RS, naj bi v letu 2013 v Sloveniji nastalo več kot 4,6 milijona ton vseh vrst odpadkov (kar je skoraj 4 % več, kot v prejšnjem letu). Od tega je bilo 18 % komunalnih odpadkov, ostalih 82 % pa je nastalo v proizvodnih in storitvenih dejavnostih.

Tako je v letu 2013 povprečen državljani proizvedel 414 kg komunalnih odpadkov, kar 67 kg manj od evropskega povprečja, oziroma nekoliko več kot en kilogram na dan. Istega leta je bilo ločeno zbranih skoraj 63 % nastalih komunalnih odpadkov oziroma skoraj 11 % več kot v letu 2012. [19] Slika 2.2 prikazuje količine nastalih in odloženih komunalnih odpadkov na prebivalca v letu 2013.



Slika 2.2: Količina nastalih in odloženih komunalnih odpadkov na prebivalca v letu 2013.

V splošnem se količine recikliranih odpadkov letno povečujejo, v letu 2013 pa naj bi bila Slovenija po količini recikliranih odpadkov celo vodilna med državami EU. Sodeč po evropskih statističnih podatkih Eurostata se v Sloveniji reciklira kar 55 % odpadkov (v letu 2011 le 34 %). [22, 26] Skupna količina recikliranih in kompostiranih odpadkov znaša 61 %, kar predstavlja 2. največji delež v EU. (Vendar sta se v letu 2013 v kategorijo recikliranja štela tudi izvoz in dovolj učinkovit način sežiganja. Metodologija na področju recikliranih odpadkov naj bi bila od takrat sicer poenotena, vendar ni čisto jasno, če so za omenjeno leto razlike še vedno prisotne.) V istem letu je bilo v Sloveniji odloženih 38 % komunalnih odpadkov, sežganih pa le slab 1 %. [22] Količina odloženih odpadkov se je v letu 2013 v Sloveniji sicer zmanjšala, vendar pa je še vedno višja od povprečja, ki ga dosega Evropska unija in znaša 31 %. Vzrok za slednje je predvsem dejstvo, da pri nas sežgemo precej manj odpadkov, kot v ostalih državah EU. [19]

2.2 Tekstilni odpadki

Medtem, ko se v svetu reciklira tudi do 80 % jekla, 65 % papirja in 30 % plastike, pa predelava tekstila doseže zgolj 15-20 %. [24] Ti nepredelani odpadki predstavljajo ogromen neuporabljen vir sekundarnih surovin in negativni ogljični odtis za okolje. Statistični podatki kažejo, da večina odpadnih oblačil in tekstila še vedno konča na odlagališčih mešanih komunalnih odpadkov, predvsem zaradi:

- slabe organiziranosti zbiranja rabljenih oblačil in tekstila,
- nizke osveščenosti prebivalcev,
- nizke cene tekstila (tako novega, kot rabljenega),
- pomanjkanja infrastrukture za sortiranje, dezinfekcijo in predelavo oblačil in tekstila. [1]

V splošnem lahko **tekstilni odpadni material** delimo na dve skupini:

- **tekstilni odpadni material pred uporabo**, ki zajema odpad in ostanke iz proizvodnje ploskih tekstilij, vlaken in prej. Po svetu se velik del teh ostankov reciklira v sekundarne surovine, predvsem za uporabo v avtomobilski, pohištveni in papirni industriji, ter
- **tekstilni odpadni material po uporabi** oziroma **tekstilne popotrošniške odpadke**, ki jih sestavljajo vse vrste oblačil ter tekstilnih gospodinjskih artiklov. Te izdelke običajno zbirajo dobrodelne ustanove, žal pa velik delež teh odpadkov še vedno konča na odlagališčih komunalnih odpadkov. [34]

V letu 2004 naj bi bilo v državah Evropske unije (EU27) proizvedenih kar 12,2 Mt različnih tekstilnih odpadkov, ta številka pa se iz leta v leto le še povečuje. Od vsega zbranega odpadnega tekstilnega materiala, se v povprečju predela oziroma izkoristi le okoli 32 %:

- 2/3 se predata v ponovno uporabo (rabljena oblačila in hišni tekstil) oziroma mehansko predelata v izdelke nižje kakovosti (krpe, polnila, izolacijski material ipd.)
- 1/3 pa se sežge.

Preostalih 68 % odpadnih tekstilij pa je običajno še vedno odloženih na deponije skupaj z ostalimi komunalnimi odpadki, kjer se pri razgradnji organskih vlaken tvori toplogredni plin

metan. Z izjemo ponovne uporabe, je v večini Evropskih držav sežiganje najbolj pogosta metoda obdelave tekstilnih odpadkov.

Vendar pa lahko tekstilije vsebujejo težke kovine, ki so posledica prisotnih barvil (krom, živo srebro, nikelj ipd), te pa se v procesu sežiganja sproščajo ali tvorijo človeku in naravi škodljive snovi. Pri sežiganju se poleg toplogrednega CO₂ lahko tvorijo tudi različni dioksini oziroma prekursorji dioksinov ter drugih obstojnih organskih onesnaževalcev (»persistent organic pollutants«). [33]

Po predvidevanjih ameriške Agencije za zaščito okolja (US Environmental Protection Agency) tekstilni izdelki zavzemajo približno 5 % prostora na svetovnih odlagališčih odpadkov. Medtem ko bi lahko reciklirali tudi do 95 % odpadkov, ki končajo na odlagališčih, pa se v svetovnem merilu reciklira le približno 15 % vseh tekstilnih odpadkov.

Količina potencialnega prihranka vode je razvidna iz podatka, da lahko v povprečju s ponovno uporabo 1 kg bombažnega materiala prihranimo kar 20.000 L vode. [7] S tem, ko v proizvodnem procesu ali v vsakdanji uporabi namesto deviških materialov uporabimo že rabljene, lahko močno zmanjšamo tudi emisijo CO₂ v okolje. Študija Univerze v Kopenhagenu, v kateri so se ukvarjali z vplivom zbiranja odpadnih tekstilnih materialov kaže, da s tem, ko zberemo na primer 1 kg rabljenih oblačil, hkrati prihranimo:

- 3,6 kg emisij CO₂,
- 6000 L vode,
- 0,3 kg uporabljenih umetnih gnojil,
- 0,2 kg uporabljenih pesticidov. [32]

Iz vsega omenjenega je očitno, da tekstilni odpadki predstavljajo dragocen vir sekundarnih surovin. Njihova pravilna izraba omogoča občutno zmanjšanje porabe vode, umetnih gnojil, pesticidov in drugih kemikalij. Z znižanjem količine odloženih tekstilnih odpadkov prihranimo prostor na odlagališčih ter vplivamo na znižanje tvorbe toplogrednih plinov. Na ta način direktno prispevamo k zmanjšanju onesnaževanja okolja.

2.3 Reševanje problematike tekstilnih odpadkov

Tekstilni popotrošniški odpadki so običajno sestavljeni iz najrazličnejših kosov, ki se med seboj močno razlikujejo. Postopki, uporabljeni pri upravljanju z odpadki, so odvisni predvsem od:

- **vrste materiala**, ki ga želimo predelati,
- **kvalitete sekundarne surovine**, ki jo želimo pridobiti in
- **tehničnih možnosti**, ki so na razpolago. [1]

Za uspešno upravljanje z odpadnim tekstilnim materialom je že na začetku pomembno, da je le-ta zbran ločeno od ostalih urbanih odpadkov. V praksi tako dobrodelne organizacije, ki običajno zbirajo rabljena oblačila in druge tekstilne izdelke, le-te sortirajo za nadaljnjo uporabo, izdelki slabše kakovosti pa gredo v reciklažo ali na odlagališča. Celoten postopek se začne z zbiranjem odpadnega materiala, sledi sortiranje, po potrebi še čiščenje in nato predelava.

Glede na kvaliteto in trenutne modne smernice, obstajajo spodaj navedene osnovne poti, preko katerih se spoprimemo z odpadnim materialom. Te so:

- ponovna uporaba,
- predelava v nove materiale ali nove produkte,
- sežiganje z obnavljanjem energije,
- biološka obdelava,
- odlaganje na odlagališčih odpadkov. [1]

2.3.1 Ponovna uporaba tekstilnih izdelkov

Ponovna uporaba tekstilnih odpadkov je najbolj osnovna oblika trajnostnega ravnanja z odpadki in se lahko izvede na različne načine. Dobro ohranjena rabljena oblačila in drugi tekstilni izdelki se pogosto znajdejo na policah t.i. trgovin z modo iz druge roke, nekatera pa se prodajajo celo kot posebej iskani vintage kosi. Zbirajo jih tudi številne dobrodelne organizacije, seveda pa v to kategorijo sodi tudi izmenjevanje oblačil med sorodniki in prijatelji. Pogosto se velike količine teh izdelkov ne uporabijo lokalno, temveč se izvažajo in prodajajo na globalnem trgu, večinoma slabše razvitim državam Vzhodne Evrope in Afrike. Kljub omenjenemu transportu tekstila, pa je z vidika znižanja ogljičnega odtisa izdelkov, takšna ponovna uporaba običajno najboljši od vseh štirih načinov upravljanja z odpadki. Prav tako je ta način v skladu z Evropsko Direktivo iz leta 2008, saj prispeva k zmanjšanju nastajanja odpadkov.

V zadnjih letih je v Sloveniji nastalo mnogo manjših podjetij, ki se ukvarjajo s predelavo odpadnih oblačilnih oziroma tekstilnih izdelkov. Zbrane kose starih oblačil in drugih tekstilnih izdelkov po potrebi popravijo, predelajo in nato dalje prodajo. V primeru slabše kakovosti pa so ti kosi predani v nadaljnjo predelavo v izolacijski material, krpe, polnila in podobne izdelke. Odpadna oblačila in tekstilne izdelke za dom je v zadnjih letih mogoče odložiti tudi v posebne zabojnike (na primer Humana, Publicus ipd.), ali pa jih oddati na vseh večjih zbirnih centrih (Snaga, Saubermacher, Surovina ipd.) kot posebno frakcijo ločenih odpadkov. V kolikor so omenjeni tekstilni izdelki še povsem uporabni, pa jih seveda vedno lahko oddamo dobrodelnim organizacijam, kot sta Rdeči križ ali Karitas.

V državah zahodnega sveta se je v zadnjih nekaj letih razvil modni trend znan kot »upcycling«, ki temelji na posameznikovi predelavi in kombiniranju »starih« oziroma rabljenih oblačil (in raznih drugih izdelkov) v nove, individualno dizajnirane izdelke. Oblačila, delno ali v celoti izdelana iz rabljenih tekstilnih materialov, se že nekaj let pogosto znajdejo tudi na modnih revijah in v prestižnejših modnih butikih. Mnoge večje tekstilne korporacije oglašujejo, da njihovi izdelki vsebujejo določen delež recikliranega materiala.

V splošnem je opazno, da se tudi modni oblikovalci, večje tekstilne blagovne znamke ter številni ekološko ozaveščeni posamezniki vedno bolj zavedajo problematike obsežnosti tekstilnih odpadkov.

2.3.2 Predelava v nove materiale

Tehnične možnosti **recikliranja tekstilnega odpadnega materiala** običajno omejujeta kvaliteta vhodnih surovin in njihova heterogena sestava. Na tem področju namreč ni uvedene nobene sledljivosti vhodnih surovin za recikliranje. Pri proizvodnji tekstilnih vlaken so dodani razni aditivi (katalizatorji (Sb_2O_3), UV-stabilizatorji, matirna sredstva (TiO_2 , ZnO) ipd.), v postopkih plemenitenja pa se uporabljajo številne kemikalije in barvila (kovinsko-kompleksna barvila, azo-barvila, antistatične apreture, ognjevarne apreture, apreture proti mečkanju ipd.)). Mnoge izmed spojin (azo barvila, težke kovine, formaldehid, dioksini, pesticidi ipd.) so lahko škodljiva zdravju in obremenjujoča za okolje, lahko pa so še bolj škodljivi njihovi razgradni produkti. Po postopkih recikliranja lahko ostanejo te snovi prisotne v dobljenih materialih, zato je lahko uporaba sekundarnih surovin pogosto ekološko vprašljiva. [34]

Mehanski postopek recikliranja

Je postopek, ki se najpogosteje uporablja za recikliranje odpadnega tekstilnega materiala, predvsem kadar gre za dobro ohranjene kose iz naravnih materialov ali mešanic. Mehansko recikliranje se začne s sortiranjem materiala (glede na surovinsko sestavo, barvo), nato sledi rezanje in trganje na manjše koščke oziroma razvlaknjevanje, katerega končni produkt so krajša in nekoliko manj kakovostna vlakna. Le-ta se lahko nato v manjšem deležu mešajo z deviškimi vlakni in oblikujejo v preje, ali pa se uporabijo za razna polnila in izolacijo. Tako dobljene sekundarne tekstilne surovine se lahko uporabljajo kot čistilne krpe, polnila za blazine, odeje in igrače, kot izolacijski material ali kot komponente za uporabo v avtomobilski industriji.

Obnavljanje materialov

Postopek obnavljanja materialov se uporablja le za dobro sortiran material, ki ga sestavlja le ena vrsta polimera in je dobljen neposredno iz proizvodnje. Termoplastični polimerni odpadki se pri tem talijo, ekstrudirajo v granulato in nato predelajo v nove izdelke. Pri tem pa zaradi taljenja, prisotnih onesnaženj in nepopolnega procesa sortiranja odpadnega materiala, kakovost materiala pade. Ekstrudorsko linijo sestavljajo postopki drobljenja, transporta, skladiščenja, zgoščevanja, pranja, izločevanja kovin, plastificiranja in homogeniziranja, odstranjevanja plinov, filtriranja taline in končnega granuliranja.

Kemijsko recikliranje

Dragemu sortiranju in čiščenju polimernih odpadkov se je možno izogniti s kemijskim recikliranjem, pri katerem se makromolekularni material razgradi na produkte nižjih molekulskih mas, ki se lahko nato kot surovine uporabijo v rafineriji ali drugi kemijski proizvodnji.

Polimerne materiale, pridobljene po postopku polikondenzacijske polimerizacije (npr. PET, PE, PP, PUR...) je moč relativno enostavno reciklirati z uporabo povišane temperature, tlaka ter primernih kemikalij. Za cepitev vezi v polimernih molekulah se običajno uporabljajo postopki, kot so hidroliza, glikoliza, amonoliza, aminoliza, metanoliza in piroliza. Proizvod kemijskega recikliranja so monomeri ali mešanica oligomerov, ki jih lahko direktno repolimeriziramo.

Za izvedbo teh postopkov so običajno potrebni ostri pogoji ter dodatek večjih količin kemikalij. Prav tako tudi visoki investicijski stroški vplivajo na ekonomsko in ekološko upravičenost. Kljub omenjenim pomanjkljivostim pa nam prav kemijska predelava odpadnih snovi omogoča pridobitev čistih surovin, ki so po kvaliteti primerljive s čistimi deviškimi surovinami. Ta tehnika je najprimernejša v primeru obdelave odpadnega materiala, ki je bolj ali manj enotne surovinske sestave, oziroma kadar želimo pridobiti visokokakovostne produkte z višjo dodano vrednostjo. [34]

Recikliranje mešanega odpadnega tekstilnega materiala

Glavna ovira pri recikliranju mešanega odpadnega tekstilnega materiala je pomanjkanje tehnologij, ki bi se uspešno spopadale s spreminjajočo se sestavo tekstilnih odpadkov. Le-ti so namreč sestavljeni iz različnih polimernih materialov, tako naravnih kot sintetičnih. V splošnem prevladujeta celuloza, (natančneje bombaž in viskoza) in poliester, v nekoliko manjših deležih pa najdemo tudi volno, svilo, poliamid, poliakrilonitril idr. ter seveda njihove mešanice v različnih razmerjih. Vsi ti materiali se razlikujejo po kemijski sestavi, strukturi, finosti, so barvani ali kako drugače končno obdelani. Tekstilni izdelki so običajno že sami po sebi mešanice različnih polimernih materialov, poleg tega vsebujejo še razne aditive in plemenitilna sredstva, pa tudi razne snovi, ki so jih navzeli med vzdrževanjem in uporabo.

Ta trenutek še ni razvite dovolj učinkovite, ekološko sprejemljive ter ekonomsko upravičene strategije, ki bi bila primerna za industrijsko predelavo kompleksnih mešanic tekstilnih odpadkov.

2.3.3 Sežiganje z obnavljanjem energije

Tudi toplotna obdelava je lahko primeren način ravnanja s tekstilnimi materiali, če energijo, nastalo pri izgorevanju, uporabimo za toplovodno ogrevanje. Toplotna vrednost tekstilnih odpadnih materialov je namreč primerljiva s toplotnimi vrednostmi najpogosteje uporabljenih goriv. Tekstilni materiali so po kemijski strukturi zelo različni, prav tako pa so v fazi izdelave in predelave običajno obdelani z različnimi kemikalijami in apretirnimi sredstvi. Pri sežigu se tako lahko tvorijo različne nevarne kemijske substance, kar predstavlja poseben izziv pri izgradnji infrastrukture za predelavo. [34]

Kot že navedeno, se v državah EU v povprečju sežge 1/3 vseh zbranih odpadnih tekstilnih materialov, saj imajo konvencionalni tekstilni materiali relativno visoko kurilno vrednost (okoli 20 GJ/t). Pri postopkih sežiganja se sprošča toplogredni CO₂, tako da ti postopki ne prispevajo direktno k znižanju ogljičnega odtisa. Poleg tega pa se pri sežiganju tvorijo tudi dioksini oziroma njihovi prekurzorji ter različni obstojni organski onesnaževalci (»persistent organic pollutants«). [33] Le-ti nastajajo pri nepopolnem izgorevanju materialov, ki vsebujejo halogene elemente (sintetični materiali s klorom, ognjevarne apreture, volneni materiali itd.) Tvorba dioksinov je odvisna od prisotnih apretur, temperature in dovoda kisika. Pri sežiganju volne, svile, poliamidnih in poliakrilonitrilnih vlaken se dodatno sproščajo tudi dušikovi oksidi. V modernih sežigalnicah se strupeni plini nadzorovano odvajajo in nevtralizirajo preko sistema filtrov. [36]

2.3.4 Biološka obdelava

Biološki postopki obdelave odpadkov temeljijo na uporabi biološko aktivnih mikroorganizmov, ki se glede na potrebo po prisotnosti kisika delijo na aerobne in anaerobne. Cilj aerobne biološke obdelave je doseči predpisano kurilno vrednost, da je ostanek odpadkov primeren za sosežig (vsaj 11GJ/t) Za ločene frakcije tekstilnih odpadkov se običajno ne uporablja noben poseben postopek biološke obdelave, temveč se le-ti predelujejo po postopku mešane biološke obdelave za komunalne odpadke. Končni produkti se običajno uporabijo kot gorivo v toplarnah. [31]

Za kompostiranje oziroma bio-razgradnjo so primerni le popolnoma biorazgradljivi tekstilni materiali, kot so bombaž, lan, viskoza itd.

Vendar pa so, z namenom zagotavljanja udobja potrošnikov, danes tekstilije večinoma sestavljene iz mešanice naravnih in sintetičnih materialov. Ker pa so bili ti materiali različno kemijsko obdelani, poleg tega pa imajo oblačila običajno še gumbe ali zadrge, je kompostiranje tekstilnih izdelkov v praksi le redko izvedeno. [34]

2.3.5 Odlaganje na odlagališčih odpadkov

Kljub temu, da je ta postopek ravnanja z odpadki najmanj zaželen, je v praksi odlaganje na odlagališča še vedno najbolj pogost način odstranjevanja odpadkov. V skladu z evropskimi smernicami o ravnanju z odpadki je deponiranje zadnja možnost, ki jo uporabimo šele, ko smo izčrpali že vse druge tehnološke možnosti obdelave odpadkov. Vendar pa se moramo sprijazniti, da bo odlaganje v določeni meri vedno prisotno, saj nobena obstoječa tehnologija ni sposobna v celoti izkoristiti odpadkov.

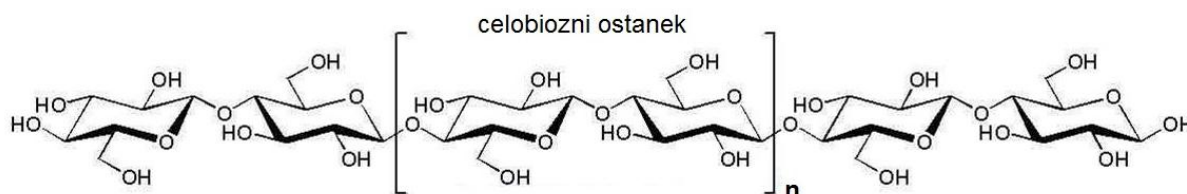
Podatki kažejo, da se iz ene tone nepredelanih deponiranih odpadkov lahko (v odvisnosti od deleža razgradljivega ogljika) sprosti od 120 m³ do 180 m³ deponijskega plina. Od tega približno 40 % predstavlja ogljikov dioksid (CO₂), preostalih 60 % pa metan (CH₄), ki je okolju veliko bolj škodljiv. V svetovnem merilu so odlagališča odpadkov tretji največji vir antropogenega metana. Poleg emisij toplogrednih plinov pa velik lokalni problem predstavljajo tudi izcedne vode, ki uhajajo iz odlagališč. [8]

2.4 Tekstilni materiali in možnosti njihovega kemijskega recikliranja

V tem poglavju bomo predstavili uporabljene tekstilne materiale; bombaž, volno in poliester. Opisali bomo tudi najbolj pogoste načine oziroma možnosti kemijskega recikliranja teh materialov v eno-komponentni obliki ter možnosti kemijskega recikliranja več-komponentne mešanice različnih tekstilnih materialov.

2.4.1 Bombaž

Bombaž je v tekstilni industriji najbolj zastopan naravni celulozni material, ki se uporablja za številne izdelke. Gre za rastlinsko semensko vlakno, pridobljeno z rastline bombaževca (*Gossypium*), ki ga pridelujejo predvsem v Indiji, na Kitajskem, v vzhodnem delu ZDA ter v jugozahodni ter srednji Aziji. Bombaževca najbolje uspeva v predelih s tropskim ali subtropskim podnebjem, saj potrebuje mnogo sonca, toplote in vlage. Obstaja več različnih vrst, ki se med seboj ločijo tako po velikosti rastlin, kot po dolžini in finosti vlaken, ki jih pridobivajo iz njih.

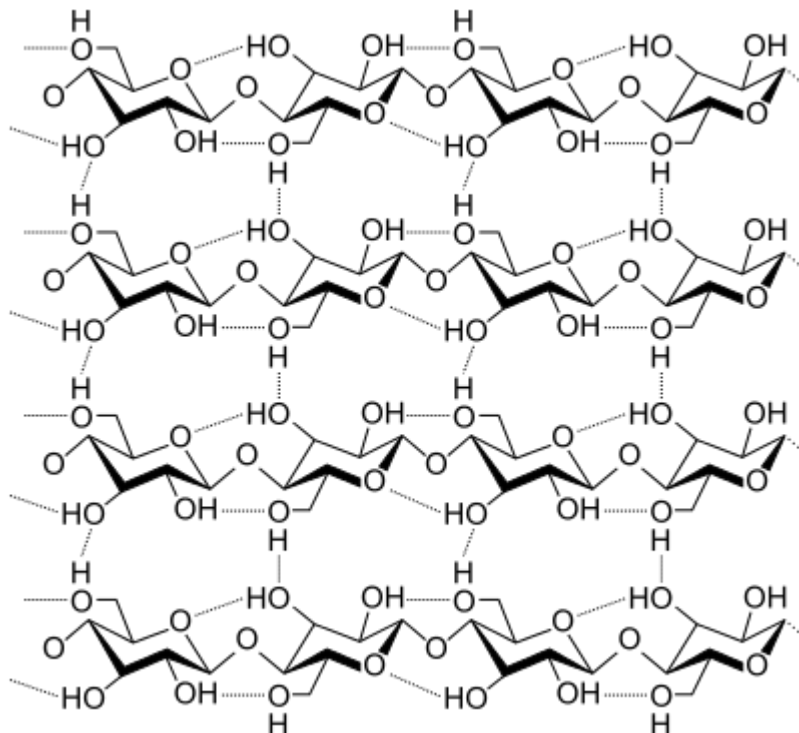


Slika 2.3: Molekulska struktura celuloze.

Glavna sestavina bombažnih vlaken je celuloza. Medtem ko neobdelan bombaž vsebuje približno 95% α -celuloze, pa se delež le-te pri suhem, beljenem bombažu dvigne na 99%. Celuloza je linearni polisaharid, ki nastaja pri asimilaciji rastlin (tudi alg, bakterij) iz ogljikovega dioksida in vode, ob sočasni prisotnosti sončne svetlobe. Sestavljena je iz β -D-glukopiranoznih enot, ki so med seboj povezane z β -1,4-glukozidnimi vezmi. Osnovna ponavljajoča enota je glukozni dimer, imenovan tudi celobioza (slika 2.3). Število glukoznih obročev, ki so medsebojno vezani v polimerni molekuli celuloze je podano s polimerizacijsko stopnjo (DP) in je glede na izvor celuloze lahko zelo različno (naravna celulozna vlakna: 2000-3000; lesna celuloza: 700-1300, liocelna vlakna: 550-600, viskozna vlakna: 300-500).

Makromolekule celuloze v vlaknih tvorijo tridimenzionalno urejena kristalina ter neurejena amorfna področja. [25]

Zaradi prisotnosti številnih hidroksilnih skupin je celuloza zmožna tvoriti številne intermolekularne (med dvema sosednjima molekulama) in intra-molekularne (znotraj iste molekule) vezi, kar prikazuje slika 2.4. Bombažna celuloza je celuloza z visoko stopnjo polimerizacije in visokim indeksom kristaliničnosti, zaradi česar jo je težje razgraditi kot ostale tipe celuloze. [28]



Slika 2.4: Prikaz molekul v celulozi I α ter prisotnih intramolekulskih in intermolekulskih vodikovih vezi. 6

Recikliranje bombaža in drugih celuloznih materialov

V industriji je proces kemijske obdelave (raztapljanje, razgradnja) celuloze poznan predvsem pri obdelavi lesne pulpe za izdelavo papirja ter pri procesu pridobivanja viskoznih vlaken. Za razgradnjo kompleksne strukture celuloznih vlaken do monosaharidnih ali oligosaharidnih enot se običajno uporabljajo različni postopki hidrolize.

⁶ Laghi, I., *Cellulose strand*, dostopno na WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose> [4.5.2015]

Ugotovljeno je bilo, da je mogoče celulozna vlakna uspešno razgraditi z uporabo koncentriranih kislin pri nižji temperaturi, ali pa uporabo razredčenih kislin pri visokih temperaturah in povečanem tlaku.

Pri uporabi kislin višjih koncentracij je moč doseči višjo pretvorbo v monosaharide, kot z razredčenimi kislinami, vendar pa je prav tako potrebna uporaba na kislino odporne opreme ter dober sistem za rekuperacijo uporabljene kisline. V primeru hidrolize z uporabo razredčene kisline se uporabljajo koncentracije od 0,1 pa do 5 %, medtem ko se pri hidrolizi s koncentriranimi kislinami običajno uporabljajo koncentracije med 10 in 30 %. Celulozni in lignocelulozni material je moč do sladkorjev razgraditi tudi z encimi, ki jih proizvajajo številni mikroorganizmi, a ti postopki običajno potekajo dalj časa. Encimatska hidroliza zahteva predobdelavo surovin, proizvodnjo primernih encimov ter rekuperacijo encimov, zaradi česar je ta pot običajno ekonomsko manj sprejemljiva. Sun Yong in sodelavci so bombažno celulozo uspešno razgradili do enostavnih sladkorjev z uporabo visoko koncentrirane metanojske kisline ter dodatkom klorovodikove kisline v funkciji katalizatorja. Ugotovili so, da se stopnja degradacije s temperaturo viša. Optimalni pogoji hidrolize, ki so omogočali najvišjo pretvorbo v glukozo (22,5 % izkoristek glukoze) so bili 65 °C in reakcijski čas 5 h. [28]

Celuloza se precej uspešno raztaplja tudi v številnih organskih topilih, ki pa so pogosto draga in okolju neprijazna, zaradi česar le redkokdaj dočakajo industrijsko uporabo. [15] Eno od industrijsko uspešnih topil je NMMO (N-metilmorfolin oksid), ki se uporablja v postopku priprave liocelnih vlaken. Uporabljeno topilo se po postopku oblikovanja vlaken prečisti ter ponovno uporabi v procesu oblikovanja vlaken.

Jasiukatyte in sodelavci so se lotili razgrajevanja celuloze (kataliziranega utekočinjanja celuloze) z uporabo etilenglikola (EG). Kot katalizator so uporabili monohidrat p-toluen sulfonske kisline (PTSA) oziroma žveplovo (VI) kislino. V svoji raziskavi so poleg mikrokristaline celuloze in filter papirja poskušali razgraditi tudi bombažne linterse. Ugotovili so, da se pri danih pogojih (razmerje celuloza/EG = 1/5, 3 % katalizatorja, 150 °C) amorfna področja celuloze (tudi celuloze z visokim DP) razgradijo že v prvih minutah izpostavljenosti reakcijskim pogojem, medtem ko višje organizirana področja potrebujejo za razgradnjo oziroma utekočinjenje daljši čas. [11]

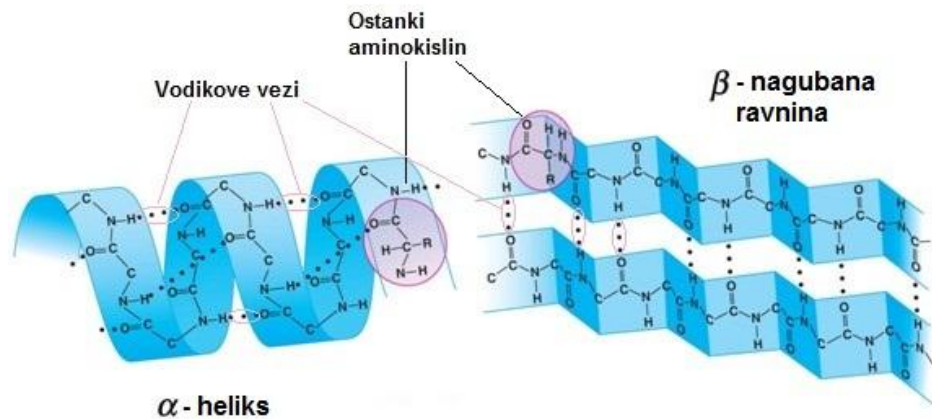
2.4.2 Volna

Volna je daleč najbolj pomembno in razširjeno živalsko vlakno, ki ga pridobivajo s striženjem različnih pasem ovac. Je beljakovinsko vlakno, njegova osnovna beljakovina pa je z žveplom bogat keratin. Le-ta je sestavljen iz različnih aminokislin, izmed katerih so najbolj zastopane glutamin, cistein, serin, glicin, levcin, arginin, aspartat in valin. Poleg beljakovin pa volna vsebuje še okoli 2 % lipidov, ki se nahajajo na površini vlakna (volnene maščobe), oziroma v membranah celic (holesterol in polarni lipidi). V volnenih vlaknih lahko zasledimo tudi manjši delež mineralnih soli, ogljikovih hidratov ter ostankov nukleinskih kislin. Svetovna pridelava volne dandanes znaša okrog 1,1 Mt, kar predstavlja približno 1,3 % letne proizvodnje vseh vlaken. [2]

Med glavnimi peptidnimi verigami so prisotne številne povezave:

- kovalentne vezi oziroma disulfidni mostovi med ostanki cisteina,
- ionske vezi med ostanki kislinskih in bazičnih aminokislin,
- vodikove vezi nastajajo med proton-donorskimi in proton-akceptorskimi skupinami ter
- van der Waalove sile. [25]

Prisotnost omenjenih vezi vpliva na nastanek značilne zavite oblike, ki jo tvorijo makromolekule keratina. Omenjeno obliko desnosučne vijačnice imenujemo α -heliks oziroma α -vijačnica in je v naravi prevladujoča oblika keratina. Pri raztezanju volnenih vlaken nad 70 % pa naravno prisotna α -oblika keratina preide v skoraj popolnoma izravnano obliko β -keratina. V omenjeni strukturi je možno še močnejše povezovanje sosednjih keratinskih verig z vodikovimi vezmi, kar vodi do zamreženja makromolekul in nastanka ploskovite strukture oziroma β -nagubane ravnine. Pretvorba iz α -keratina v β -keratin je reverzibilen proces, ki je zelo pomemben za fizikalne lastnosti volnenih vlaken. Strukturo obeh oblik keratina prikazuje slika 2.5.



Slika 2.5: Prikaz vijajne in ravninske strukture makromolekul keratina.⁷

Posebnost volne (oziroma beljakovinskih vlaken) je njen amfoterni značaj. V nevtralnem stanju (blizu izoelektrične točke – pH = 4,5) sta diisocirana in nediisocirana oblika ostankov aminokislin v ravnotežnem stanju, v odvisnosti od pH medija pa prevladuje bodisi anionski, bodisi kationski značaj molekul. Tako lahko do neke mere nevtralizira alkalne oziroma kisle medije. Volna je v splošnem bolj občutljiva na alkalije kot na kisline. Na razredčene vroče kisline je volna dobro odporna, medtem ko povzročajo alkalije občutno razgradnjo že pri nizkih koncentracijah in temperaturah. [25]

Možnosti recikliranja volnenih vlaken

Raziskave na temo kemijske razgradnje volne so v literaturi precej redke. Pogosteje pa je moč zaslediti raziskave na temo encimatske hidrolize mešanice različnih keratinskih odpadkov. Zaradi dobrih toplotno-izolativnih lastnosti in nizke gorljivosti, se rabljena proteinska vlakna v praksi pogosto uporabijo tudi za izdelavo raznih polnil in izolacije. Proteinska vlakna je moč reciklirati z obdelavo pri visoki temperaturi (80-140 °C), tako v kislem (HCl, H₂SO₄, HCOOH itd.), kot v alkalnem (NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ itd.) mediju. Če keratin v kislem oziroma alkalnem mediju obdelujemo pri temperaturi vrelišča 2 do 3 ure, pride do cepitve disulfidnih vezi, pri tem pa se sproščajo polipeptidi, oligopeptidi in celo aminokisljine. [14]

⁷ Pearsons Education, Inc., 2009

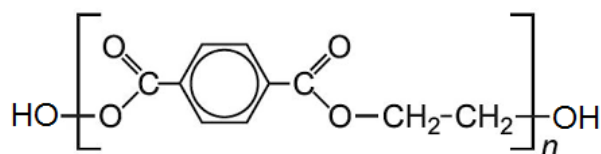
Gordon in sodelavci so poskušali volno razgraditi v koncentrirani HCl pri 37 °C. Ugotovili so, da se po tednu dni pri teh pogojih približno tretjina reaktanta nahaja v obliki prostih aminokislin, preostali dve tretjini pa sta v obliki nižjih peptidov. [9]

Gousterova in sodelavci so izvajali alkalno hidrolizo ovčje volne v mešanici kalijevega in natrijevega hidroksida pri 120 °C in tlaku 0,206 MPa (2,06 bar). Po koncu reakcije so hidrolizat nevtralizirali s fosforjevo (V) kislino. Ugotovili so, da po 20 min reakciji alkalni hidrolizat vsebuje 75-80 % vodotopnih snovi (peptidi, amino-kislina, lipidi, soli ipd.), preostali delež pa predstavlja delno razgrajeni keratin. Pridobljen hidrolizat je poleg organskega dušika vseboval tudi kalijeve in fosfatne ione, zato bi ga lahko v kmetijstvu uspešno uporabljali kot gnojilo. [10]

2.4.3 Poliester

Polietilen tereftalat (PET) je v tekstilni industriji najpogosteje uporabljen sintetični polimerni material. V letu 2013 naj bi ga v namene tekstilne industrije v svetovnem merilu proizvedli kar 44,6 Mt. [3] V industriji embalaže je običajno zaznamovan z oznako *PET*, v tekstilni industriji pa je veliko bolj znan pod splošnim imenom *poliester*. Zaradi zelo dobrih fizikalnih in kemijskih lastnosti je primeren za uporabo v najrazličnejših vsakodnevnih izdelkih, kot tudi za izdelavo visokozmogljivih aplikacij. Pojavlja se tako sam, kot v mešanicah z drugimi kemijskimi ali naravnimi vlakni, iz njega pa izdelujejo vse vrste oblačil, zaščitnih oblačil, tekstilije za dom, tkanine za notranjo opremo avtomobilov, visokotrde sukance, tehnične izdelke, talne obloge itd. Najpogosteje se poliester uporablja v mešanicah z volno, bombažem, viskozni in modalnimi vlakni. [4] Vse bolj pospešena proizvodnja in uporaba ter njegova obstojnost v naravnem okolju pa povzročajo resne ekonomske in ekološke polemike. V zadnjih letih je tako postalo upravljanje s PET odpadki ena od pomembnejših ekoloških dejavnosti.

PET je polikristalini polimerni material, sestavljen iz linearnih molekul, v katerih se izmenjujejo ostanki tereftalne kisline (TK) in etilenglikola (EG), medsebojno povezani z estrnimi vezmi (slika 2.6).



Slika 2.6: Kemijska struktura PET.

Možnosti kemijskega recikliranja poliestra

Z ločitvijo poliestra iz več-komponentnih tekstilnih odpadkov se ponuja možnost za recikliranje poliestra v zaprtem krogu, s čimer se omogoči obnavljanje dragocenih surovin, ki se sicer pridobivajo iz neobnovljivih naravnih virov (nafta). Kemijski postopek recikliranja PET materiala je namreč znan že dobri dve desetletji in se v praksi uporablja za recikliranje plastenk in PET embalaže. S pomočjo hidrolize je mogoče PET depolimerizirati na osnovni komponenti; tereftalno kislino (TK) in etilen glikol (EG). V teoriji to predstavlja idealno rešitev, saj bi lahko z dodelanim postopkom poliestra v zaprtem krogu reciklirali znova in znova. [30]

Industrijsko najbolj pogost postopek recikliranja poliestra (plastike) je najverjetneje postopek obnavljanja materiala, kjer poliestrni material narežejo na manjše koščke, operejo oziroma očistijo ter pri visokih temperaturah pretopijo in izpredejo nova vlakna oziroma izdelajo nove (plastične) izdelke

Prav tako je v teoriji dobro znan postopek kemijskega recikliranja PET materiala, ki se v praksi uporablja za recikliranje plastenk in odpadne PET embalaže. S pomočjo različnih metod depolimerizacije je mogoče PET pretvoriti do monomernih enot, ki se lahko nato uporabijo za ponovno izdelavo visokokakovostnega (deviškega) PET materiala. Poleg nevtralne, kisle in alkalne hidrolize se za razgradnjo PET materiala uporabljajo tudi postopki glikolize, metanolize, amonolize in aminolize.

V praksi se danes največ uporablja alkalna hidroliza v raztopini natrijevega hidroksida, pri kateri se PET material pretvori do etilen glikola in natrijevega tereftalata, ki se lahko nato uporabita za neposredno polimerizacijo v novi PET material. V industrijski uporabi je pogosta tudi metoda glikolize, kjer se kot topilo uporablja etilen glikol (ali kak drug glikol), kot katalizatorji reakcije preestrenja pa se večinoma uporabljajo soli kovinskih acetatov.

V zadnjih letih pa vedno več pozornosti dobiva postopek nevtralne hidrolize, pri katerem le s pomočjo vode, povišane temperature in tlaka dosežemo depolimerizacijo do osnovnih komponent; tereftalne kisline (TK) in etilen glikola (EG) visoke čistosti. [27] Reakcijo nevtralne hidrolize prikazuje slika 2.7.



Slika 2.7: Reakcija nevtralne hidrolize PET.

Kao in sodelavci so preučevali kinetiko razgradnje komercialnega PET čipsa pri nevtralni hidrolizi. Reakcije so izvajali pri treh različnih reakcijskih razmerjih v temperaturnem območju tališča materiala (235–265 °C) in pri avtogenem tlaku. Ugotovili so, da pri uporabljenih reakcijskih pogojih z dvigom temperature naraščata tako koncentracija karboksilne kisline kot etilen glikola. Prisotnosti dietilen glikola niso zaznali, predvidoma zaradi majhne količine nastalega etilen glikola. Predlagali so avtokatalitični mehanizem depolimerizacije PET, pri katerem kot katalizator deluje vodikov ion iz disociiranih karboksilnih skupin molekul TK. Ugotovili so tudi, da se pri danih pogojih (povišanem tlaku ter v prisotnosti močno segrete vodne pare) PET tali že pri temperaturi okoli 220 °C. [13]

Mishra in sodelavci so preučevali kinetiko reakcije nevtralne hidrolize odpadne PET plastike v temperaturnem območju med 100 in 250 °C. Reakcije so izvajali pri povišanem [17] in pri avtogenem tlaku [11] ter reakcijskem razmerju (razmerju mas PET/H₂O) 1/30 oziroma 1/25. Ugotovi so, da stopnja depolimerizacije s temperaturo narašča in doseže maksimalno vrednost pri 250 °C ter najvišjem uporabljenem tlaku. Do 150 °C je depolimerizacija pri avtogenem tlaku zanemarljiva, po presegu te temperature pa pride do hitre pretvorbe. Na podlagi pridobljenih rezultatov so podali mnenje, da reakcija depolimerizacije PET sledi kinetičnim zakonitostim prvega reda. [37]

Liu in sodelavci so preučevali nevtralno hidrolizo PET materiala (komercialni PET čips) v temperaturnem območju 220-300 °C in ob uporabi cinkovega acetata kot katalizatorja reakcije. Uporabili so reakcijsko razmerje (razmerje mas PET/H₂O) 1/8 in ugotovili, da se PET ob dodatku Zn(Ac)₂ v vodi tali pri temperaturi 220 °C in popolnoma razgradi že pri 228 °C, medtem ko se brez dodatka katalizatorja tali šele pri 228 °C, z vodo pa se zelo slabo meša tudi pri temperaturah nad 240 °C. Rezultati eksperimentov so pokazali, da dodatek Zn(Ac)₂ pospeši depolimerizacijo PET. Po 30 min reakciji in pri optimalnih pogojih (temperaturi 240 °C, tlaku 3,2 MPa in razmerju Zn(Ac)₂/PET=1,5 %) je izkoristek TK dosegel nad 90 %. [16]

2.4.4 Mešanice tekstilnih materialov

Danes se le redko uporabljajo eno-komponentni tekstilni materiali, veliko pogostejša je uporaba dvo- ali več-komponentnih mešanic. Zaradi zanimive kombinacije lastnosti je najpogostejša uporaba mešanic iz naravnih in sintetičnih vlaken. Se pa v tekstilni industriji uporabljajo tudi kombinacije različnih sintetičnih, pa tudi raznovrstnih naravnih vlaken.

V splošnem je najbolj zastopana tekstilna mešanica sestavljena iz bombaža in poliestra, ki sta tudi sicer v svetovnem merilu dva najbolj razširjena tipa polimernih vlaken. Bombaž kot naravno vlakno namreč prispeva dobre lastnosti, kot so dobra vpojnost, dihanje materiala, ipd., prisotnost poliestra pa omogoča lažje vzdrževanje oblačil in hkrati zniža ceno izdelkov. Pogosta je uporaba te mešanice za telesno perilo, majice, hlače ipd., veliko pa se uporablja tudi mešanica poliestra/viskoza, ki ima podobne lastnosti.

Med konvencionalnimi tekstilnimi materiali so pogoste tudi mešanice poliestra in volne, ki se po navadi uporabljajo za nekoliko kakovostnejše izdelke, kot so moški elegantni suknjiči in hlače, ženski hlačni kostimi ter oblačila za hladnejše mesece. Volna v mešanici s poliestrom nudi dodatno izolativno vrednost, zmanjša statično nabijanje ter piling materiala, poliestra pa izboljša dimenzijsko stabilnost in zniža končno ceno izdelka.

Možne kemijske obdelave pri recikliranju mešanic

V zadnjih desetletjih je bilo izvedenih že več raziskav, ki so se lotile ločevanja modelnih tekstilnih mešanic, predvsem mešanic iz celuloze in poliestra, ki sta tudi v praksi najpogosteje prisotna. Serad in sodelavci so patentirali postopek ločevanja tekstilnih izdelkov iz mešanice poliestra in bombaža z uporabo sulfonskega topila. Poliestra se je pri tem raztopil, s filtriranjem pa so pridobili čist, relativno nepoškodovan bombaž. Optimalne pogoje ločitve so dosegli, ko so omenjeno mešanico v topilu (tetrametilen sulfon) obdelovali 90 min pri 150 °C, nato pa so temperaturo povišali na 190 °C ter tako pustili nadaljnjih 35 min. [39]

Ouchi in sodelavci so razvili uspešen dvofazni postopek ločevanja prej omenjene mešanice v tkanini. Sestavljata ga kratkotrajen postopek namakanja tkanine v H₂SO₄ (10 M) pri povišani temperaturi, sledi pa postopek močne mehanske obdelave vzorca v vodi pri sobni temperaturi. Učinkovita je že enominutna obdelava tkanine v kislini pri 95 °C, po naknadnem mehanskem stezanju pa celulozna vlakna v obliki finega prahu odpadejo s tkanine. [21]

3 EKSPERIMENTALNI DEL

V eksperimentalnem delu magistrske naloge bomo opisali analizne metode, kemikalije in reaktorje, ki smo jih uporabili pri našem delu. Podrobno bomo opisali tudi razgradnjo eno-komponentnih tekstilnih materialov ter ločevanje več-komponentnih mešanic.

3.1 Uporabljene analizne metode

V okviru raziskovalnega dela magistrske naloge smo uporabili naslednje analizne metode:

- IR analizo za okvirno določanje kemijske sestave oziroma čistosti pridobljene TK in drugih uporabljenih materialov,
- SEM analizo za vpogled v površinsko strukturo delno razgrajenih bombažnih vlaken, ter
- gravimetrijo pri reakcijah razgradnje naravnih vlaken ter pri nevtralni hidrolizi PET.

3.1.1 IR analiza

Infrardeča ali IR spektroskopska analiza se uporablja za določanje strukture organskih in anorganskih snovi, oziroma za določevanje prisotnosti različnih funkcionalnih skupin. IR valovanje absorbirajo vse organske in anorganske molekule (razen majhnih, homonuklearnih molekul, kot so N_2 , O_2 , Cl_2 , ipd.). Pri absorpciji elektromagnetnega valovanja iz IR področja pride do prehodov med vibracijskimi energijskimi stanji na najnižjem elektronskem nivoju. Prenos energije se sproži, ko je frekvenca sevanja enaka naravni frekvenci nihanja molekule. Ta povzroči spremembo amplitude nihanja in posledica je absorpcija sevanja. Energija, potrebna za spremembo rotacijskega nivoja ustreza sevanju valovnih dolžin $100\ \mu m$ in več (valovna števila višja od $100\ cm^{-1}$). Energijski nivoji nihaja so kvantizirani in za večino molekul razlike med kvantnimi stanji nihanja ustrezajo srednjemu IR območju.

Za analizo vzorcev uporabljamo IR spektrofotometre, danes so v uporabi v glavnem FT-IR aparati. FT oziroma »Fourier Transform« IR spektrofotometer omogoča, da vodimo svetlobo preko vgrajenega interferometra. Fourierjeva matematična transformacija nam pri

tem omogoča, da namesto posnete količine absorbirane energije, svetlobo, ki preide skozi vzorec, merimo kot signal na interferogramu.

Spektre trdnih snovi lahko posnamemo s ATR IR metodo spektroskopije, ki temelji na popolnem notranjem odboju. ATR kristali so iz materialov, ki imajo zelo visok indeks uklona in so v vodi netopni. Danes se najpogosteje uporabljajo kristali iz diamanta. [35]

Pri analizi naših vzorcev smo uporabili FT-IR spektrofotometer Perkin Elmer Spectrum GX Laboratorija za kemijo, barvila in polimere (slika 3.1). IR spektre smo posneli v srednjem IR območju, vsak od njih pa predstavlja povprečje 16 meritev.



Slika 3.1: FT-IR spektrofotometer Perkin Elmer Spectrum GX.

3.1.2 SEM analiza

SEM ali *vrstična elektronska mikroskopija* (ang. *scanning electron microscopy*) je analizna metoda, ki omogoča opazovanje morfologije in strukture različnih površin na nanometriškem in mikrometriškem nivoju. Površino preparata obstreljujemo s tankim snopom elektronov (premera 0,5 – 5 nm), ki po vrsticah potuje po vzorcu in ga skenira. Izstreljeni elektroni na različne načine reagirajo z atomi na površini vzorca, pri čemer pride do tvorbe primarnih povratno sipanih in sekundarnih elektronov, emisije karakterističnih X žarkov ter drugih fotonov karakterističnih energij (Augerjevi elektroni).

Običajno s SEM analiziramo elektrone, odbite od površine, bodisi primarne povratno sipane, bodisi sekundarne. Sekundarni elektroni nudijo predvsem informacije o morfologiji in topografiji vzorca (površina, mikrostruktura, oblika in velikost zrn, porazdelitev poroznosti oziroma velikosti delcev), medtem ko lahko z analizo povratno sipanih elektronov dobimo informacijo o vrsti prisotnih elementov. Na podlagi teh analiz dobimo na ekranu topografske posnetke površine preparata in podrobnosti na njej. Ob uporabi ustreznih detektorjev pa SEM omogoča tudi analizo vzorcev na podlagi katodoluminiscence in sekundarnih elastično sipanih elektronov oziroma kvantitativno elementarno analizo na podlagi izsevanih karakterističnih rentgenskih žarkov. [38]

Neprevodne vzorce moramo prevleči s tanko plastjo prevodne snovi, tako da jih naparimo z ogljikom oziroma naprašimo z zlatom, srebrom ali kako drugo dobro-prevodno kovino. Za našo analizo smo uporabili SEM mikroskop Quanta 200 3D (slika 3.2). Analizo so izvršili v Univerzitetnem centru za Elektronsko mikroskopijo prof.dr. Anžela.



Slika 3.2: Vrstični elektronski mikroskop.

3.2 Uporabljene kemikalije

- Klorovodikova kislina (HCl, konc. 34-37 %, Fluka)

HCl je vodna raztopina vodikovega klorida. Je močna in zelo korozivna mineralna kislina, ki v vodi popolnoma diisocira. Topnost v vodi in alkoholih s temperaturo pada. Ima dobro termično stabilnost, pri segrevanju pa se pri višji temperaturi sproščajo strupeni hlapi vodikovega klorida. Danes je široko uporabna v kemijski analizi ter v različnih industrijskih procesih. Pri naših eksperimentih smo uporabili 37 % in 26 % raztopino HCl.

- Fosforjeva (V) kislina (H_3PO_4 , 85 %, Aldrich)

H_3PO_4 (tudi ortofosforna kislina) je šibka anorganska mineralna kislina, dobro topna v vodi. V obliki viskozne raztopine je brez barve in vonja. Diisocira v treh stopnjah in tako tvori tri vrste soli. V industriji se uporablja predvsem za proizvodnjo gnojil, pralnih praškov, kot mehčalo za trdo vodo ipd. Za izvajanje eksperimentov smo uporabili 85 % in 50 % raztopino H_3PO_4 .

- Natrijev hidroksid (NaOH, v peletih, Sigma-Aldrich)

NaOH je močna baza oziroma alkalija. Nahaja se v trdnem stanju, je bele barve, brez vonja, higroskopen in deluje korozivno. V vodi je dobro topen, njegova vodna raztopina je viskozna jedka tekočina, brez barve in vonja. Ob zaužitju ali stiku s kožo lahko povzroči poškodbe kože, sluznice, dihal oziroma oči. Za nevtralizacijo tereftalne kisline (pretvorbo v natrijev tereftalat, ki je topen v vodi) smo uporabljali 10 % raztopino.

- Tereftalna kislina (TK, $HOOC-C_6H_4-COOH$, Sigma-Aldrich!)

Tereftalna kislina je šibka organska kislina v obliki belih kristalčkov oziroma prahu. Pri sobni temperaturi je zelo slabo topna v vodi ter v alkoholih, netopna je v kloroformu in v etanojski kislini, dobro topna pa je v raztopinah alkalij. Industrijska uporaba je omejena predvsem na polimerizacijo in izdelavo vseh oblik polietilen tereftalata (PET).

- Etilen glikol (EG, $HO-CH_2-CH_2-OH$, Kemika Zagreb)

Etilen glikol oziroma etandiol je viskozna tekočina sladkega okusa, je brez vonja in barve. V brezvodnem stanju je bela voskasta snov. Uporablja se predvsem kot surovina za izdelavo različnih poliestrskih materialov in smol, pa tudi v sredstvih proti zmrzovanju ter v tekočinah za hlajenje. Je zmerno toksičen in na telo deluje dražilno. [23]

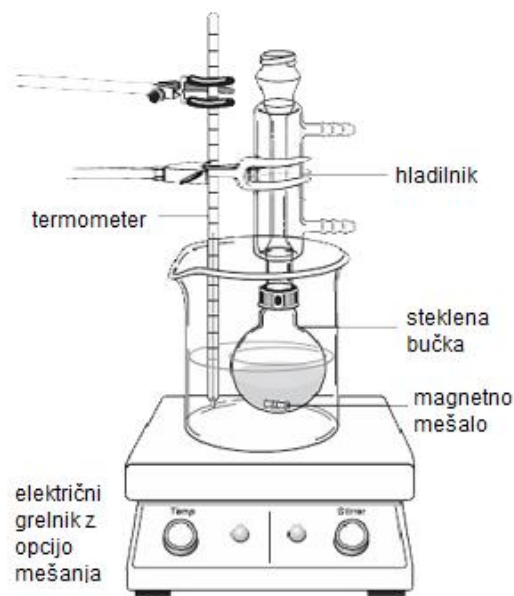
- Vse vodne raztopine so bile pripravljene z deonizirano vodo, ki smo jo pripravili na deonizatorju (IKA, Germany) Laboratorija za kemijo, barvila in polimere.

3.3 Reaktorji

V tem podpoglavju bomo na kratko opisali stekleni reaktor, v katerem smo izvajali razgradnjo naravnih vlaken s kislino. Opisali bomo tudi visokotlačni reaktor za nevtralno hidrolizo PET, ki smo ga načrtovali skupaj s podjetjem ECOM Ruše.

3.3.1 Razgradnja naravnih vlaken s pomočjo kislin

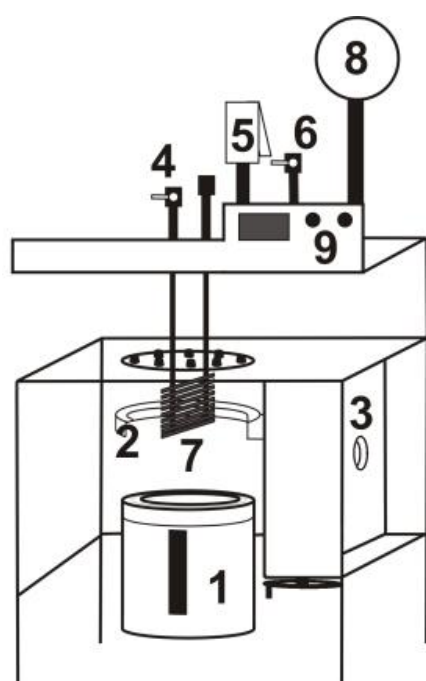
Za razgradnjo bombaža in volne s kislino smo uporabili stekleni reaktor, prikazan na sliki 3.3. Le-ta je bil sestavljen iz 100 mL steklene bučke, hladilnika, kristalizirke (vodna oziroma parafinska kopel), termometra in električnega grelnika s funkcijo mešanja.



Slika 3.3: Shematski prikaz sestave steklenega reaktorja za razgradnjo naravnih vlaken s kislino.

3.3.2 Razgradnja poliestra z nevtralno hidrolizo

Za izvedbo reakcije nevtralne hidrolize poliestra smo uporabili posebej v ta namen načrtovan in izdelan reaktor, ki naj bi omogočal izvajanje reakcije pri povišani temperaturi in povišanem avtogenem⁸ tlaku. Ker je med reakcijo nastajala tereftalna kislina (vodna raztopina je imela pH med 3 in 4), so bili vsi deli, ki so bili v neposrednem stiku z reakcijsko zmesjo, izdelani iz nerjavečega jekla. Vsi uporabljeni elementi pa so morali biti primerni za uporabo pri ekstremnih pogojih (40 bar, 250 °C). Celotno aparaturo smo zasnovali tako, da bi bilo z njo moč izvesti depolimerizacijo večjih količin materiala (15 g in več). Tako je bila uporabljena reakcijska posoda z loncem volumna 1 L, gretje reakcijske zmesi pa je bilo omogočeno s posebnim grelcem, vstavljenim v steno reakcijske posode. Dodano je bilo še temperaturno občutljivo tipalo, ki je omogočalo spremljanje in uravnavanje temperature v reakcijskem sistemu. Hladilna kača pa je omogočala kroženje vode in s tem hitro ohlajanje reakcijske zmesi in celotnega sistema na koncu reakcije. Nadzor nad tlakom v reakcijski posodi je bil omogočen preko manometra. Iz varnostnih razlogov pa sta bila dodana še varnostni ventil ter ventil za odzračevanje. Shemo aparature prikazuje slika 3.4.



1. Reakcijska posoda
2. Kovinsko držalo
3. Glavno stikalo
4. Ventil za vodno hlajenje
5. Varnostni ventil
6. Ventil za odzračevanje
7. Hladilna kača
8. Manometer
9. Nadzorna plošča

Slika 3.4: Shematski prikaz reaktorja za nevtralno hidrolizo PET.

⁸ Avtogeni tlak je tlak, ki se pri segrevanju reakcijske zmesi oziroma pri danih pogojih razvije v zaprtem reakcijskem sistemu.

Skupaj z inženirji podjetja ECOM Ruše d.o.o. smo naredili načrt izdelave reaktorja. Ko smo začeli snovati reaktor smo imeli v mislih izvajanje reakcije pri temperaturi 250 °C ter višjih temperaturah. V literaturi je namreč moč zaslediti podatek, da v temperaturnem območju tališča poliestra (260 °C) reakcija depolimerizacije poteka precej hitreje, kot pri nižjih temperaturah. Kaj hitro pa smo ugotovili, da nam bodo potrebni reakcijski pogoji povzročali nemalo nevšečnosti. Aparatura je bila namreč testirana zgolj pri povišanem tlaku, vpliv izpostavljenosti visoki temperaturi daljše časovno obdobje pa pri pogojih testiranja ni bil upoštevan. Tako so se prve težave pojavile že po nekajkratni ponovitvi eksperimenta z vodo, ko je sistem začel puščati. Večkrat se je tudi zgodilo, da je sredi samega eksperimenta popustilo tesnilo ali pa je grelec preprosto odpovedal.

Reaktor smo v tesnem sodelovanju s podjetjem ECOM Ruše na osnovi rezultatov dela v laboratoriju optimirali več mesecev. Končna izvedba reaktorja (slika 3.5) je bila izdelana po enoletnem testiranju v laboratoriju in sprotnem odpravljanju težav. V prilogi 1 so tehnične risbe posameznih delov reaktorja, v prilogi 2 pa v tabeli opisane težave, s katerimi smo se srečevali med našim delom.



Slika 3.5: Končna izvedba visokotlačnega reaktorja za nevtralno hidrolizo PET.

3.4 Opis razgradnje odpadnih tekstilnih materialov

3.4.1 Priprava vzorcev

Za izvedbo eksperimentov razgradnje naravnih vlaken smo uporabili dve čisti, neobdelani surovini:

- surovo bombažno prejo (predilnica Litija) ter
- volnena vlakna (Soven).

Uporabili pa smo tudi dve tekstilni mešanici:

- bombaž in poliester (razmerje mas 50:50; tkanina iz laboratorijskih zalog) ter
- volna in poliester (razmerje mas 50:50; pripravili sami iz zgoraj opisanih materialov).

Za reakcije razgradnje čistega bombažnega materiala smo uporabili surovo nebeljeno bombažno prejo, ki smo jo narezali na segmente dolžine 1-2 cm ter še dodatno razvlaknili. Surovo mikano ovčjo volno, ki smo jo uporabili za razgradnjo čiste volne ter za pripravo mešanice volna/poliester smo prav tako narezali na segmente dolžine 1-2 cm. Mešanica bombaža in poliestra je bila v obliki neobarvane tkanine s surovinsko sestavo 50 % bombaž, 50 % poliester, pred izvajanjem reakcije pa smo tudi to narezali na koščke površine 0,5–1 cm². Tako pripravljene vzorce smo 12 h sušili v sušilniku pri temperaturi 105 °C, nato pa do izvedbe eksperimenta hranili v eksikatorju.

Za reakcije nevtralne hidrolize smo uporabili poliestrno multifilamentno prejo (Julon) z oznako FDY-PES 78/36. Vzorce PET preje smo pred reakcijo narezali na segmente dolžine 1-2 cm, jih kondicionirali 24 ur oziroma jih do izvedbe eksperimentov hranili v eksikatorju.

3.4.2 Razgradnja vzorcev čistega bombaža in čiste volne

Za razgradnjo čistega bombažnega oziroma volnenega materiala smo vzorce pripravili tako, da smo 1 g narezane in razvlaknjene bombažne preje oziroma volnenih vlaken zatehtali v 100 mL bučke, v katere smo odpipetirali 20 mL 50% raztopine fosforjeve (V) kisline. Čaše smo potopili v predhodno segreti kopel (vodno oziroma parafinsko, odvisno od reakcijske temperature). V sistem smo dodali magnetno mešalo, ki je omogočalo nenehno kroženje reakcijske zmesi ter tako ustrezen prenos toplote in snovi. Temperaturo reakcijskega sistema smo spremljali preko termometra, vstavljenega v ogrevano kopel. Ob konstantnem mešanju smo vzorce pustili v kopeli želen čas. Po koncu reakcije smo vzorce iz reakcijske bučke prefiltrirali z uporabo vodne črpalke in preostali (nerazgrajen) material dobro sprali z deonizirano vodo. Vzorce smo prenesli v tehtnice in jih 24 ur sušili pri temperaturi 105 °C, nato pa jih pred tehtanjem še 24 ur hranili v eksikatorju.

Reakcije razgradnje bombaža smo izvajali pri treh temperaturah, in sicer 75, 95 ter 120 °C, razgradnjo volne pa (zaradi nižje reaktivnosti pri danih pogojih) le pri 95 in 120 °C. Vse poskuse smo izvajali v treh paralelkah.

3.4.3 Razgradnja poliestra

Pri poskusih nevtralne hidrolize smo uporabili dve različni masni razmerji PET:voda, in sicer 1:10 ter 1:8. V primeru razmerja 1:10 smo uporabili 15 g PET in 150 mL vode. Pri reakcijah v razmerju 1:8 pa smo morali volumen vode povečati, saj z enako količino nismo uspeli doseči dovolj visokega tlaka v reakcijski zmesi. Tako smo za eksperimente pri razmerju 1:8 uporabili 200 mL vode ter 25 g PET materiala.

Vzorec poliestrne preje smo zatehtali v čašo, ga prenesli v posodo visokotlačnega reaktorja za nevtralno hidrolizo, ter dolili potrebno količino deionizirane vode. Reaktor smo dobro zatesnili, vključili grelec ter segrevali do temperature 250 °C. Ko je reakcijska zmes dosegla želeno temperaturo in se je tlak v posodi ustalil oziroma dosegel maksimalno vrednost (po približno 55-65 minutah segrevanja), smo začeli meriti čas reakcije. Po izteku reakcijskega časa smo izključili grelec in vključili vodno hlajenje. Ko je bila zmes v reakcijski posodi ohlajena na 50-60 °C (po približno 30 minutah ohlajanja), smo izključili kroženje vode in odstranili reakcijsko posodo. Reakcijsko zmes smo nato prefiltrirali s pomočjo vodne črpalke, filtrat smo odstranili, preostalo trdno fazo pa smo sprali z destilirano vodo.

Trdi produkt smo raztopili v 10% raztopini natrijevega hidroksida (TK je prešla v vodotopno obliko soli – natrijevega tereftalata) in raztopino spet prefiltrirali, s čimer smo odstranili trdne nečistoče. Dobljeni filtrat smo nato nakisali s koncentrirano raztopino HCl ($\geq 34\%$), da se je izoborila vsa TK. Le-to smo spirali z deionizirano vodo (do nevtralnega pH spiralne vode), jo 12 ur sušili pri $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ter jo nato pred tehtanjem še 24 ur hranili v eksikatorju.

Posneli smo FT-IR spektre dobljenih vzorcev TK, ter jih primerjali s komercialno dosegljivo TK, s čimer smo ocenili uspešnost postopka depolimerizacije. Odstotek depolimeriziranega PET pa smo posredno ugotavljali gravimetrično.

Kljub vloženemu trudu pa je bilo težko natančno določiti maso TK po reakciji. Med postopkom raztapljanja in obarjanja (nujno potrebno čiščenje trdnega produkta) je namreč prihajalo do neželenih izgub materiala. Prav tako je manjši delež trdnega produkta ter nezreaganega materiala po reakciji pogosto ostal v reakcijski posodi in na hladilni kači. Kristale TK, ki so ostali na hladilni kači smo odstranjevali s spatulo, vendar pa je zaradi težke dostopnosti nekaj snovi ostalo v reaktorju. Na hladilni kači in na stenah reakcijske posode je pogosto ostal tudi nerazgrajen PET. Te ostanke smo med posameznimi reakcijami očistili tako, da smo dolili okoli 400 mL deionizirane vode ter segreli do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, da je prišlo do razgradnje.

3.4.4 Ločevanje mešanic tekstilnih materialov

Raziskavi razgradnje čistih komponent je sledila raziskava mešanic s poliestrom. Postopek ločitve naravnih materialov iz mešanice s poliestrom in naknadno obdelavo poliestra prikazujeta shemi na slikah 3.6 in 3.7.



Slika 3.6: Shema ločitve mešanice bombaža in poliestra. [29]



Slika 3.7: Shema ločitve mešanice volne in poliestra. [29]

Reakcije razgradnje mešanice volne in PET smo izvajali s fosforjevo (V) kislino, v primeru mešanice bombaža in PET (v tkanini) pa smo izvajali razgradnjo tako s H_3PO_4 , kot tudi s HCl. Vse reakcije smo izvedli v skladu z eksperimentalnim Box-Behnken načrtom, in sicer pri dveh različnih temperaturah, dveh različnih reakcijskih časih, dveh hitrostih mešanja ter dveh različnih koncentracijah uporabljene kisline. V primeru uporabe HCl smo izbrali $\geq 34\%$ in 26% raztopino, v primeru H_3PO_4 pa 85% in 50% raztopino. Reakcije so potekale v temperaturnem območju med $55\text{ }^\circ\text{C}$ in $120\text{ }^\circ\text{C}$. Omenjeni eksperimentalni načrt je zajet v preglednici 3.1, rezultati vseh eksperimentov pa so podani v prilogah 5, 6 in 7.

Kot smo že omenili, smo v primeru ločevanja mešanice bombaža in poliestra uporabili mešano tkanino, medtem ko smo za ločevanje volne in poliestra omenjeno mešanico pripravili kar sami, tako da smo zatehtali $0,5\text{ g}$ volnenih vlaken in $0,5\text{ g}$ poliestrne multifilamentne preje.

Vzorke skupne mase 1 g smo dali v 100 mL bučke, v katere smo odpipetirali 20 mL uporabljene kisline. Čaše smo potopili v parafinsko oziroma vodno kopel, ki je bila predhodno segreta na temperaturo reakcije, ter ob konstantnem mešanju magnetnega mešala vzorce pustili v kopeli želen čas. Po koncu reakcije smo vzorce iz reakcijske bučke prelili čez filtrirni papir, sprali z deionizirano vodo in sušili 12 ur na 105 °C. Pred tehtanjem smo jih še 24 ur hranili v eksikatorju.

Preglednica 3.1: Eksperimentalni načrt za razgradnjo bombaža iz mešanice bombaž/poliester in volne iz mešanice volna/poliester [29]

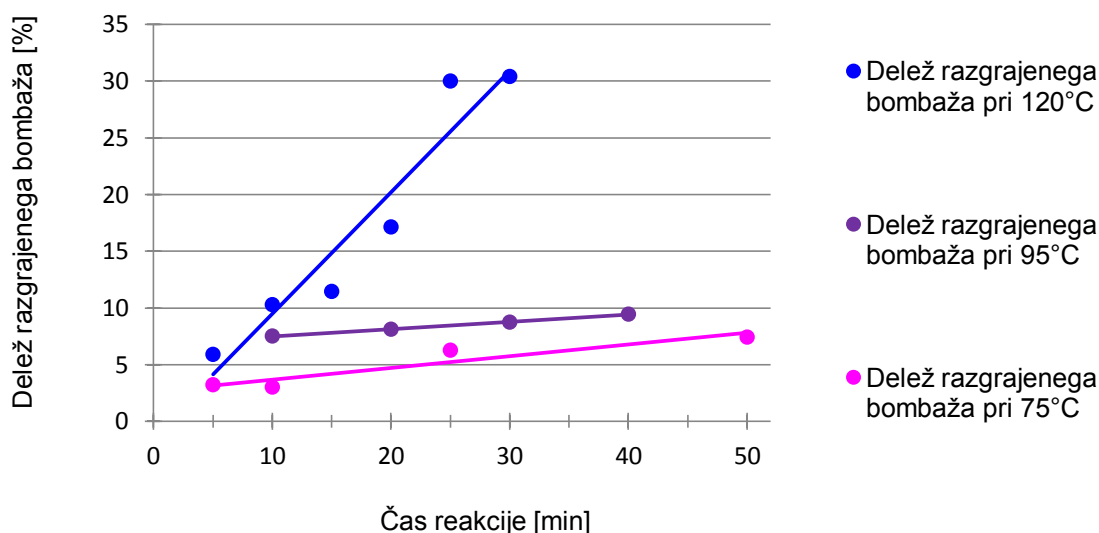
Mešanica bombaž/poliester				Mešanica bombaž/poliester				Mešanica volna/poliester			
Konc. HCl [%]	Čas [min]	Temp. [°C]	Hitrost mešanja [rpm]	Konc. H ₃ PO ₄ [%]	Čas [min]	Temp. [°C]	Hitrost mešanja [rpm]	Konc. H ₃ PO ₄ [%]	Čas [min]	Temp. [°C]	Hitrost mešanja [rpm]
34	25	70	80	85	15	120	150	85	60	120	200
34	25	70	150	85	15	120	80	85	60	120	100
34	25	55	80	85	15	80	150	85	60	95	200
34	25	55	150	85	15	80	80	85	60	95	100
34	15	70	80	85	7	120	150	85	30	120	200
34	15	70	150	85	7	120	80	85	30	120	100
34	15	55	80	85	7	80	150	85	30	95	200
34	15	55	150	85	7	80	80	85	30	95	100
26	25	70	80	50	15	120	150	50	60	120	200
26	25	70	150	50	15	120	80	50	60	120	100
26	25	55	80	50	15	80	150	50	60	95	200
26	25	55	150	50	15	80	80	50	60	95	100
26	15	70	80	50	7	120	150	50	30	120	200
26	15	70	150	50	7	120	80	50	30	120	100
26	15	55	80	50	7	80	150	50	30	95	200
26	15	55	150	50	7	80	80	50	30	95	100

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

V tem poglavju smo želeli prikazati rezultate, jih komentirati in predstaviti možnosti za čim bolj ekonomično in okolju prijazno kemijsko razgradnjo naslednjih surovin: bombaža, volne in poliestra. Prikazali bomo rezultate kemijske odstranitve bombaža oziroma volne iz mešanice s poliestrom, z namenom, da bi lahko kasneje poliester razgradili do osnovnih monomernih enot.

4.1 Kemijska razgradnja bombaža

Kot smo opisali v poglavju 3.4.2, smo razgradnjo bombaža ob konstantnem mešanju (200 rpm) izvajali v raztopini fosforjeve (V) kisline (50 %) pri treh temperaturah (75, 95 in 120 °C). Po končani reakciji (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 min) smo produkt sprali z deionizirano vodo ter sušili v sušilniku do konstantne mase. Uspešnost reakcije smo ocenili z deležem (%) razgrajenega bombaža (vodotopni monosaharidi in nižji oligosaharidi), ki smo ga z vodo sprali od preostalega nerazgrajenega vzorca. Rezultati so prikazani na diagramu na sliki 4.1. Uporabljene so povprečne vrednosti treh meritev, vsi rezultati pa so zajeti v prilogi 3.



Slika 4.1: Primerjava rezultatov razgradnje bombaža v H_3PO_4 pri treh uporabljenih temperaturah.

Iz diagrama lahko razberemo, da poteka razgradnja bombaža s H_3PO_4 občutno hitreje pri najvišji od uporabljenih temperatur (120 °C), kar smo tudi pričakovali.

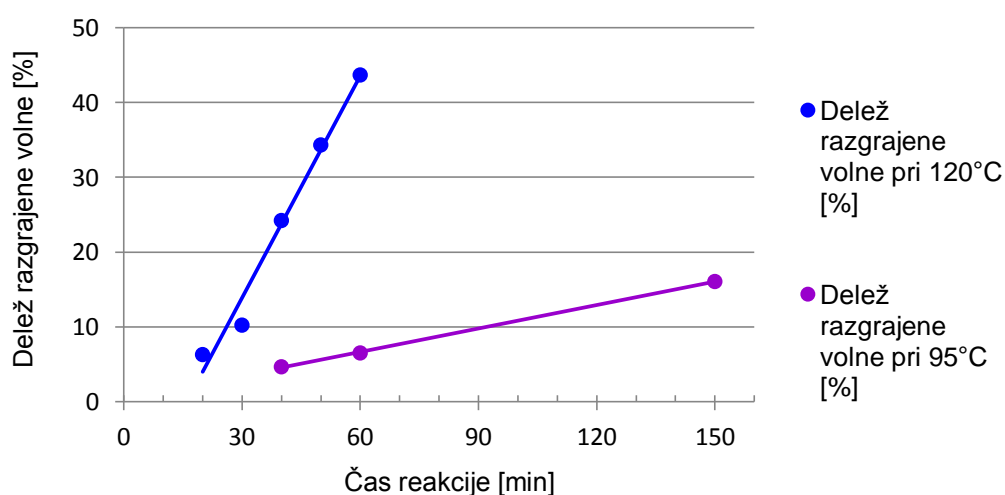
Pri omenjeni temperaturi nam je po 30 minutni reakciji uspelo razgraditi in odstraniti 30 % bombaža, medtem ko smo pri enakem času reakcije in pri 95 °C uspeli razgraditi le 9 % vzorca. Pri 75 °C je razgrajenega vzorca po 30 minutah še manj (okoli 6 %).

Iz slike 4.1 je razvidno, da je hitrost reakcije razgradnje že od samega začetka neprimerno višja pri temperaturi 120 °C, kot pa pri 95 oziroma 75 °C. V opazovanem intervalu je pri nižjih dveh temperaturah hitrost reakcije približno enaka.

Iz omenjenih rezultatov reakcij lahko sklepamo, da je temperatura 120 °C veliko bolj učinkovita za hitro degradacijo bombažnih vlaken do vodotopnih komponent, ki jih lahko nato preprosto odstranimo (s spiranjem) od preostalih nerazgrajenih vlaken.

4.2 Kemijska razgradnja volne

Razgradnjo volne smo podrobneje opisali že v poglavju 3.4.2. Volnena vlakna smo obdelovali v 50 % raztopini fosforjeve (V) kisline pri dveh različnih temperaturah (95 in 120 °C) ob konstantnem mešanju (200 rpm). Po končani reakciji smo razgrajeno volno (aminokislina in vodotopni polipeptidi) sprali z deionizirano vodo in preostali trdni produkt sušili v sušilniku do konstantne mase. Uspeh reakcije smo merili z deležem (%) razgrajene volne.



Slika 4.2: Primerjava rezultatov razgradnje volnenih vlaken v H_3PO_4 pri dveh uporabljenih reakcijskih temperaturah.

Diagram na sliki 4.2 prikazuje rezultate razgradnje volnenih vlaken. Uporabljene so povprečne vrednosti treh meritev, vsi rezultati opravljenih eksperimentov so zajeti v prilogi 4.

Iz omenjenega diagrama je razvidno, da poteka razgradnja volne pri temperaturi 120 °C občutno hitreje kot pri 95 °C. Pri temperaturi 120 °C smo po 60 minutah odstranili kar 44 % volne iz vzorca, medtem ko smo pri 95 °C tudi po 150 minutah uspeli razgraditi zgolj 16 % volnenega materiala. Podobno kot v primeru razgradnje bombaža je tudi v primeru razgradnje volne hitrost reakcije razgradnje pri 120 °C neprimerno višja, kot pri 95 °C.

Med reakcijo so se volnena vlakna (ob rahlem mešanju) pogosto spolstila v kroglico in v takšnem stanju ostala tekom celotne reakcije, kar je po vsej verjetnosti poslabšalo dostopnost reagenta v vzorec.

Iz omenjenih rezultatov reakcij sledi, da je tudi degradacija volnenih vlaken veliko učinkovitejša pri temperaturi 120 °C. Pri tem dobimo vodotopen produkt, ki ga lahko nato s spiranjem preprosto odstranimo od nerazgrajenih vlaken.

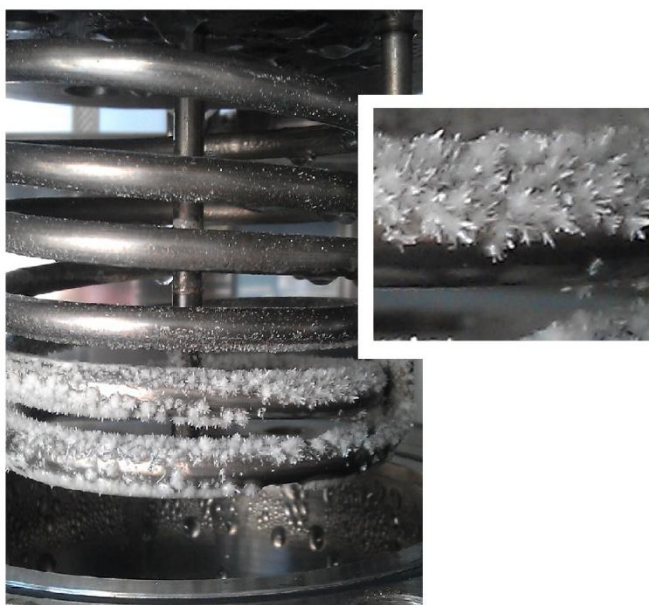
4.3 Kemijska razgradnja poliestra

Kot smo opisali v poglavju 3.4.3, smo poliestrni material razgrajevali v visokotlačnem in visokotemperaturnem reaktorju (slika 3.5), narejenem po naši skici v sodelovanju s podjetjem ECOM Ruše. Reaktor je bil narejen iz nerjavečega jekla in izključno za poskuse razgradnje poliestrnega materiala z nevtralno hidrolizo pri temperaturi 250 °C in tlaku 40 bar (testiran je bil na tlak 45 bar). Nevtralno hidrolizo smo izvajali pri dveh različnih masnih razmerjih poliestra in vode (1:10, 1:8). Vse poskuse smo izvajali pri delovni temperaturi 250 °C. Poudariti moramo, da je delovni tlak nihal v odvisnosti od razmerja med vodo in PET materialom (pri razmerju 1:8 je bil tlak okoli 36 bar, pri razmerju 1:10 pa približno 38 bar). To lahko razložimo na sledeč način. Parni tlak vode v zaprtem sistemu pri 250 °C znaša 40 barov, z vnašanjem drugih komponent v sistem pa se parni tlak zmesi zniža. Večja, kot je količina prisotnih komponent, bolj opazen je padec najvišjega doseženega tlaka. Drugi razlog za nižji tlak reakcijske zmesi pa je dejstvo, da pri nevtralni hidrolizi PET nastaja EG, ki vpliva na znižanje temperature vrelišča vode (parni tlak EG je nižji od parnega tlaka vode). Tako se posledično zniža parni tlak zmesi. [5]

Kot že omenjeno, kriterij začetka merjenja časa reakcije ni bil zgolj doseg konstantne temperature reakcijske zmesi, temveč tudi doseganje dovolj visokega in relativno konstantnega tlaka (± 1 bar) v reakcijski posodi.

Na podlagi tega so se časi segrevanja do delovnih pogojev pri posameznih vzorcih nekoliko razlikovali (tudi do 5 min). V povprečju je čas segrevanja do 250 °C in stabilnega tlaka (39 bar) trajal 60 min.

Po končani reakciji in hlajenju reakcijske posode smo dobili tereftalno kislino v obliki čistih belih kristalov na hladilni kači (slika 4.3), belega prahu na stenah posode, ter v trdni amorfni obliki, prisotno v vodni fazi skupaj z etilen glikolom (slika 4.4).



Slika 4.3: Slika kristalov TK, ki so se med ohlajanjem reakcijske zmesi nabrali na hladilni kači.



Slika 4.4: TK na stenah posode v obliki belega prahu in v trdni amorfni obliki v vodni fazi.

Po filtriranju vodne faze smo vso TK združili ter jo prečistili kot je opisano v podpoglavju 3.4.3. Pri čiščenju je bila izguba produkta 0,3-1,5 % pri razmerju 1:10 oziroma 2,5-10,6 % pri razmerju 1:8, kar kaže, da ima razmerje med PET in vodo pomembno vlogo pri učinkovitosti depolimerizacije. V točki, ko dosežemo delovne pogoje (čas 0 min) je bila izguba največja, kar razlagamo s tem, da ves PET ni bil razgrajen do končnih monomerov. Končni izkoristek reakcije smo izračunali tako, da smo kot maksimalno možno vrednost TK, ki jo je teoretično moč pridobiti iz 1 g PET, uporabili vrednost 0,8542 g TK. To vrednost smo izračunali iz molskih mas ostankov tereftalne kisline in etilen glikola, ki so prisotni v makromolekulah PET.

Preglednica 4.1: Rezultati nevtralne hidrolize pri razmerju PET:voda 1:10

Pogoji reakcije (T, P)	Čas [min]	Masa vzorca pred reakcijo [g]	Masa čiste TK [g]	Izkoristek reakcije [%]
250 °C, 38 bar	0	15	11,09	86,6
250 °C, 38 bar	30	15	11,47	89,5
250 °C, 38 bar	60	15	12,05	94,4

V preglednici 4.1 so podani rezultati nevtralne hidrolize PET pri razmerju 1:10, medtem ko so rezultati vseh opravljenih eksperimentov podani v prilogi 8. Iz zgornje preglednice je razvidno, da je v točki, ko dosežemo delovne pogoje (250 °C, 38 bar) razgrajenega kar 87 % PET. Kljub temu pa opažamo, da nato izkoristek s časom še nekoliko narašča. Tako po eni uri pri delovnih pogojih dosežemo skoraj 95 % izkoristek. Poudariti moramo, da je izkoristek reakcije, podan v preglednici 4.1, računan na maso prečiščenega produkta, in ne na maso produkta, ki smo ga dobili takoj po reakciji.

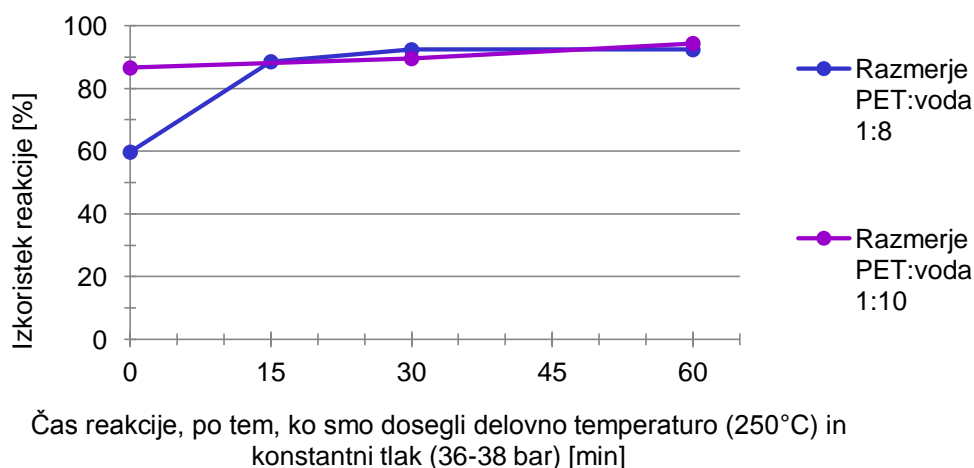
Preglednica 4.2: Rezultati nevtralne hidrolize pri razmerju PET:voda 1:8

Pogoji reakcije (T, P)	Čas [min]	Masa vzorca pred reakcijo [g]	Masa čiste TK [g]	Izkoristek reakcije [%]
250 °C, 36 bar	0	25	12,76	59,7
250 °C, 36 bar	15	25	18,91	88,6
250 °C, 36 bar	30	25	19,73	92,4
250 °C, 36 bar	60	25	19,73	92,4

Rezultati nevtralne hidrolize PET pri razmerju 1:8 so podani v preglednici 4.2, medtem ko so rezultati vseh opravljenih eksperimentov podani v prilogi 9. Iz preglednice je razvidno, da je v točki, ko dosežemo delovne pogoje (250 °C, 36 bar) razgrajenega približno 60 % PET. Tudi pri tem razmerju med PET in vodo opažamo, da izkoristek reakcije v splošnem narašča s časom. Po 15 minutah od dosega delovnih pogojev izkoristek naraste za skoraj 30 %, v nadaljnjih 45 minutah pa se bistveno ne poveča (le za približno 4 %).

Izkoristek po 30 minutah pri delovnih pogojih je okoli 92 %, s podaljšanjem reakcijskega časa na 60 min, pa se izkoristek ni več povečal. Tudi v tem primeru je izkoristek reakcije podan kot izkoristek, računano na maso prečiščenega produkta, in ne na maso produkta, ki smo ga dobili takoj po reakciji.

S primerjavo rezultatov obeh serij poskusov lahko ugotovimo, da je pri nižjem razmerju med PET in vodo izkoristek reakcije, prikazan kot izkoristek glede na TK, pri času 0 minut (oziroma ob doseženih delovnih pogojih) kar za 25 % nižji. Zanimivo je, da po 60 minutah pri delovnih pogojih razlika v izkoristkih reakcij ni več tako izrazita (92% oziroma 94%). Vsekakor pa je jasno, da ima pri izbranih pogojih reakcijski čas pomembno vlogo pri razgradnji PET do TK in EG. Poudariti moramo tudi, da se proces depolimerizacije dogaja že v času doseganja delovnih pogojev, saj je v primeru razmerja 1:10 pri doseženih delovnih pogojih razgrajenega kar 87 % PET, pri razmerju 1:8 pa 60 %. Iz tega lahko sklepamo, da je razmerje med PET in vodo prav tako pomembno, saj kot smo že omenili, igra parni tlak vode pomembno vlogo pri doseganju končnega tlaka. Tako je pri razmerju 1:8 končni tlak znašal 36 barov, pri razmerju 1:10 pa 38 barov. Končni tlak pa skupaj s končno temperaturo vpliva na hitrost reakcije depolimerizacije. Ker pri reakciji kot končni produkt nastaja tudi vodotopni EG, ki znižuje parni tlak vode, je njegov vpliv na znižanje parnega tlaka vode višji pri razmerju 1:8.

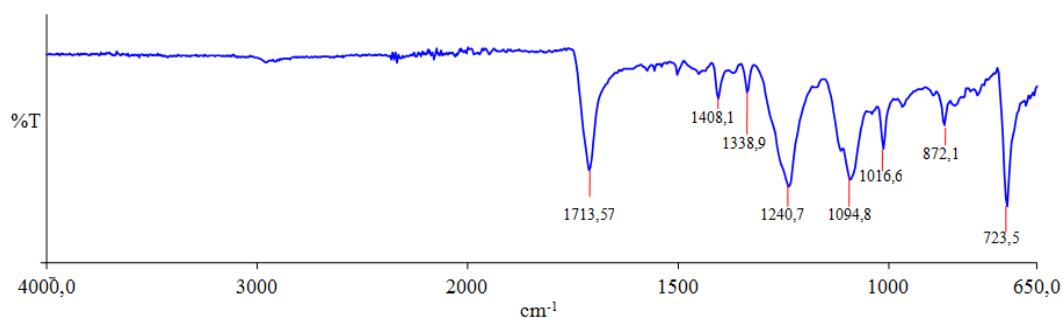


Slika 4.5: Primerjava izkoristkov reakcij pri obeh masnih razmerjih.

Iz slike 4.5 je razvidno, da ima razmerje med PET in vodo pomembno vlogo predvsem pri hitrosti razgradnje, saj imamo pri doseženih delovnih pogojih manj razgrajenega PET pri razmerju 1:8, kot pri razmerju 1:10. Po 15 minutah in do konca poskusa (60 min) pa je izkoristek reakcije približno enak.

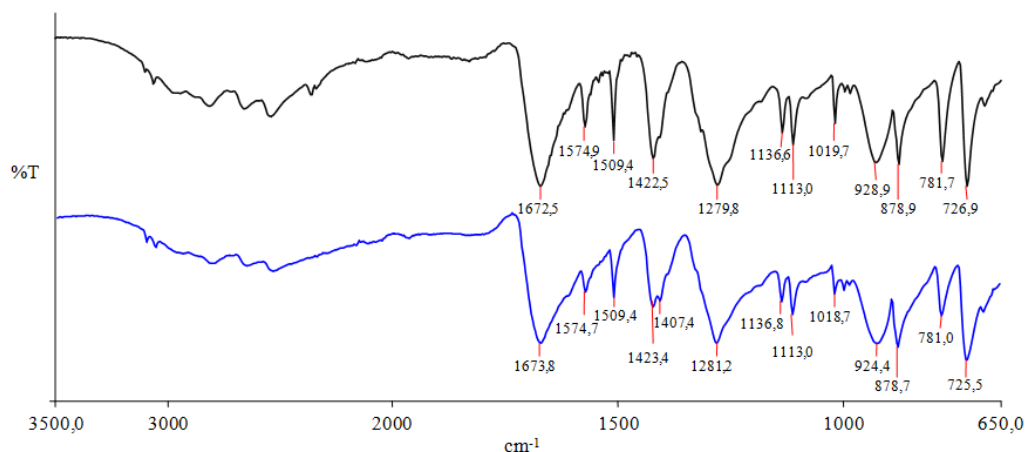
Med izvajanjem reakcij smo opazili, da je vodna faza, v kateri se je kot oborina nahajala tudi TK, po reakciji (kljub slabi topnosti TK) precej kisla pri obeh uporabljenih razmerjih med PET in vodo. Pri temperaturi 70 °C je bil njen pH 3-4. Razlog za tako nizek pH (topnost tereftalne kisline je v vodi izredno nizka) so lahko kisle spojine (npr. HCOOH), ki bi pri teh ekstremnih pogojih temperature in tlaka lahko nastale kot stranski produkt zaradi prisotnih aditivov v izhodiščnem PET, ki bi lahko reagirali kot katalizatorji stranskih reakcij. To nakazuje, da so lahko poleg etilen glikola v tekoči fazi prisotne tudi druge primesi. V nalogi se analizi njihove prisotnosti nismo posvetili.

Na sliki 4.6 je IR spekter izhodiščnega PET tekstilnega materiala, ki smo ga uporabili za reakcijo nevtralne hidrolize. Na spektru je viden značilen signal pri 1713 cm^{-1} , ki predstavlja vibracijo karbonilne skupine v estru. Značilni vrhovi so tudi pri 1408, 1339, 1241, 1095, 1016 in 723 cm^{-1} .



Slika 4.6: IR spekter PET materiala pred reakcijo depolimerizacije.

Čistost nastalega (prečiščenega) produkta TK smo preverjali s pomočjo IR spektroskopije. Slika 4.7 prikazuje primerjavo IR spektra komercialne TK (zgornji spekter) in tiste, dobljene z nevtralnno hidrolizo (spodaj). V obeh primerih zasledimo značilen signal karbonilne skupine v TK pri 1673 oziroma 1674 cm^{-1} .



Slika 4.7: Primerjava komercialne TK (zgoraj) in TK, pridobljene z nevtralnno hidrolizo (spodaj).

Zaključimo lahko, da z uporabljenno tehnologijo nevtralne depolimerizacije PET proizvedemo TK z visokim izkoristkom čistega produkta (92 % oziroma 94 %) v času ene ure pri delovnih pogojih (250 °C in 35 oziroma 39 bar). Opažamo da se depolimerizacija začneja že pred dosegom delovnih pogojev, na izkoristek reakcije pa močno vpliva tudi razmerje med PET in vodo. Čist produkt TK, ki ne bi potreboval nadaljnjega čiščenja, se v obliki kristalov nabere na hladilni kači.

4.4 Ločevanje komponent iz dvo-komponentne mešanice

Poskuse smo izvajali na dveh dvo-komponentnih mešanicah:

- bombaž/poliester in
- volna/poliester.

Namen ločevanja je bil odstranitev volne oziroma bombaža iz mešanice s poliestrom za naknadno razgradnjo poliestrnega materiala do osnovnih monomernih enot.

4.4.1 Mešanica bombaž:PET (masno razmerje 1:1)

Tekstilno mešanico iz bombaža in poliestra smo poskušali ločiti z uporabo dveh različnih kislin, in sicer H_3PO_4 ter HCl . V obeh primerih smo uporabili dve različni koncentraciji, spreminjali pa smo tudi druge parametre reakcije, kot so reakcijski čas, temperatura in hitrost mešanja.

• Ločitev z uporabo H_3PO_4

Kot smo opisali v poglavju 3.4.3, smo ločevanje mešanice bombaža in poliestra izvajali z uporabo H_3PO_4 pri dveh različnih reakcijskih časih in temperaturah ob konstantnem mešanju. Po končani reakciji smo produkt sprali z deionizirano vodo ter ga v sušilniku sušili do konstantne mase. Izkoristek reakcije smo merili kot delež razgrajenega bombaža, ki smo ga po enačbi (4.1) izračunali kot razmerje med končno (m_{Bt}) in začetno (m_{B0}) maso bombaža. Ker smo uporabili tkanino, katere surovinska sestava bombaža in PET je bila v razmerju 1:1, smo kot začetno maso bombaža (m_{B0}) uporabili kar polovično vrednost začetne mase vzorcev, uporabljenih v eksperimentih.

$$\text{Izkoristek reakcije} = \text{delež razgrajenega bombaža} = \frac{m_{Bt}}{m_{B0}} * 100 [\%] \quad (4.1)$$

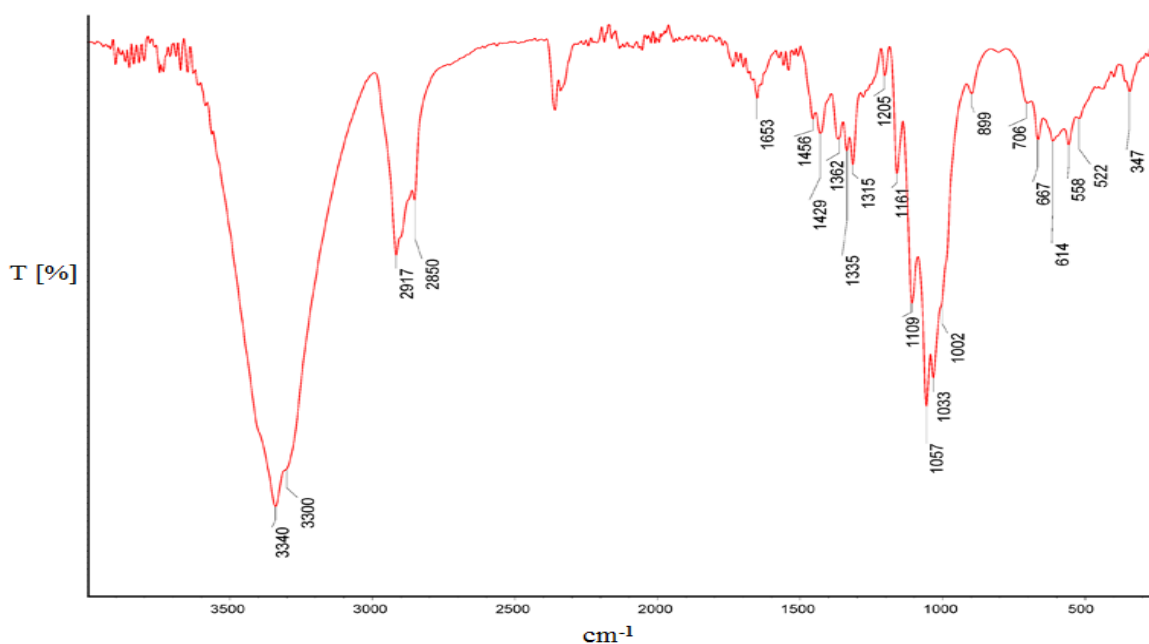
Z uporabo H_3PO_4 za ločevanje mešanice bombaža in poliestra smo dobili rezultate, podane v preglednici 4.3, kjer so navedene povprečne vrednosti treh meritev, vsi rezultati opravljenih eksperimentov pa so zajeti v prilogi 5.

Preglednica 4.3: Izkoristki reakcij ločevanja mešanice bombaža in poliestra z uporabo H_3PO_4

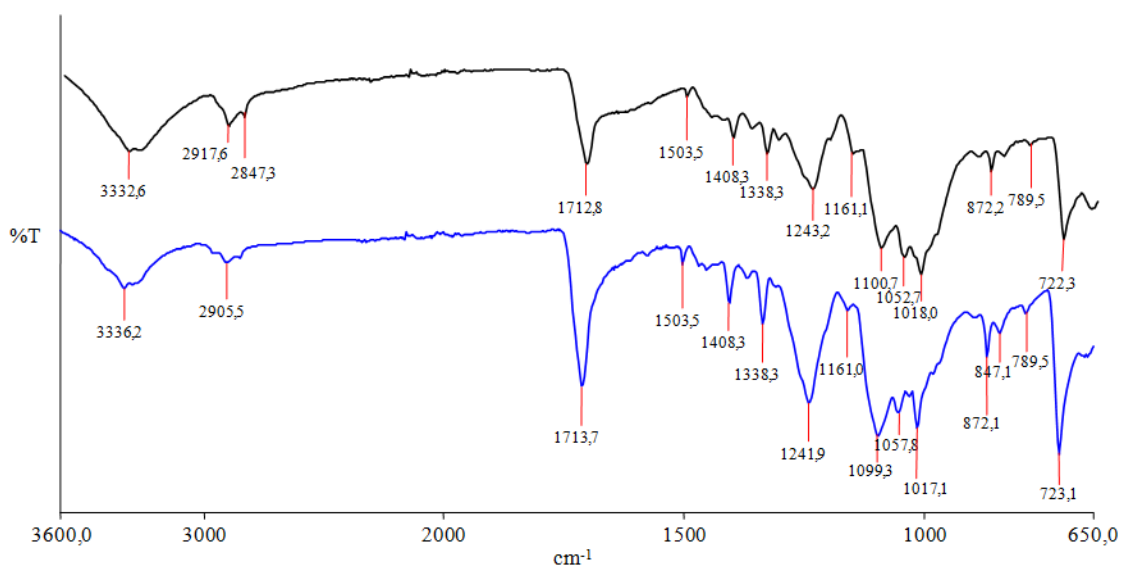
Koncentracija uporabljene H_3PO_4 [%]	Čas reakcije [min]	Temperatura reakcije [°C]	Hitrost mešanja [rpm]	Izkoristek reakcije, povprečje 3 meritev [%]
85	15	120	150	71,9
85	15	120	80	67,0
85	15	80	150	54,2
85	15	80	80	45,3
85	7	120	150	64,0
85	7	120	80	62,2
85	7	80	150	26,0
85	7	80	80	43,1
50	15	120	150	15,3
50	15	120	80	16,9
50	15	80	150	14,0
50	15	80	80	13,8
50	7	120	150	14,5
50	7	120	80	15,6
50	7	80	150	15,4
50	7	80	80	17,9

V preglednici 4.3 so navedeni uporabljeni reakcijski pogoji; koncentracija H_3PO_4 (50 in 85 %), čas (7 in 15 min), temperatura (80 in 120°C) in hitrost mešanja (80 in 150 rpm). Izkoristke reakcije, ki se gibljejo od približno 14 pa do 72 %, pa smo navedli v zadnjem stolpcu. Očitno ima v opazovanem časovnem, temperaturnem in koncentracijskem intervalu najpomembnejši vpliv koncentracija H_3PO_4 . Pri istem času (15 min) je namreč izkoristek reakcije pri koncentraciji 85 % okoli 70 %, pri koncentraciji 50 % pa le okoli 15 %. Tudi temperatura igra pomembno vlogo, predvsem pri višji koncentraciji uporabljene kisline. Pri temperaturi 120 °C in času 15 min je pri koncentraciji H_3PO_4 85 % izkoristek za 20% višji, kot pri enaki koncentraciji kisline, a pri temperaturi 80 °C. Čas reakcije ima prav tako vpliv na izkoristek reakcije, vendar v manjši meri. Tako pa je razlika v izkoristku reakcije pri uporabi 85% H_3PO_4 in času 15 minut, ter izkoristkom reakcije pri enaki koncentraciji in času 7 minut približno 8 %. Vpliv časa je še manj izrazit pri nižji koncentraciji, kjer so izkoristki ne glede na koncentracijo H_3PO_4 in izbran čas reakcije približno 15%. Nismo pa zasledili vpliva hitrosti mešanja na izkoristek reakcije.

Na sliki 4.8 je prikazan spekter čistega bombaža z značilnim signalom za OH skupine pri 3340 cm^{-1} . Na sliki 4.9 pa sta prikazana dva IR spektra; zgornji je spekter uporabljene tkanine pred reakcijo in spodnji po reakciji. Kot smo omenili so bili izkoristki približno 70%. Zato po reakciji še vedno opažamo signal za OH skupine (bombaž), medtem ko se signal za karbonilno skupino estrske vezi poveča in izostri.

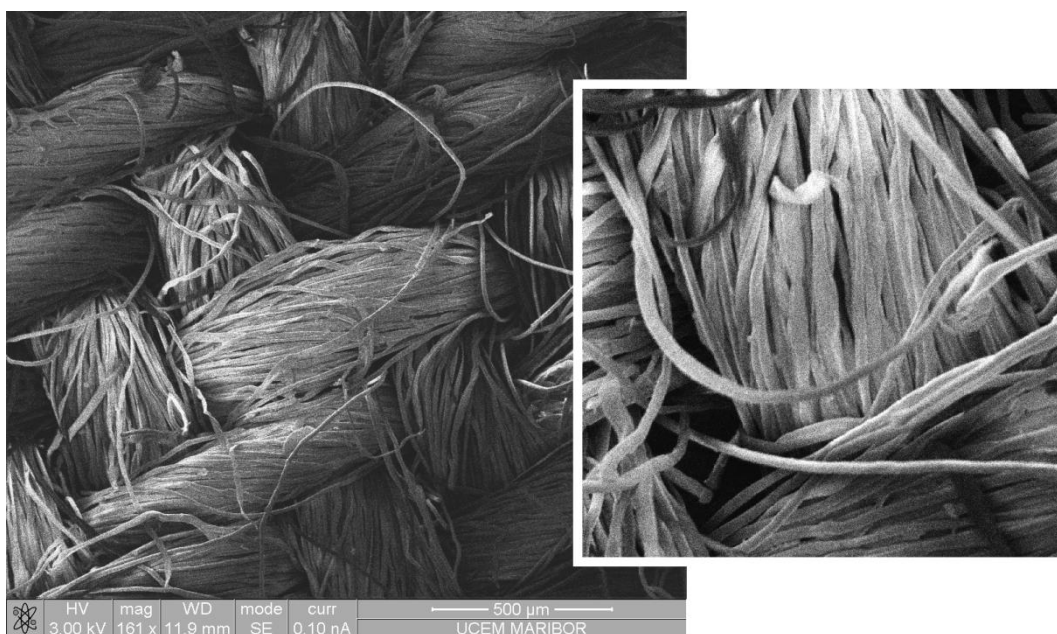


Slika 4.8: IR spekter bombaža (iz literature).

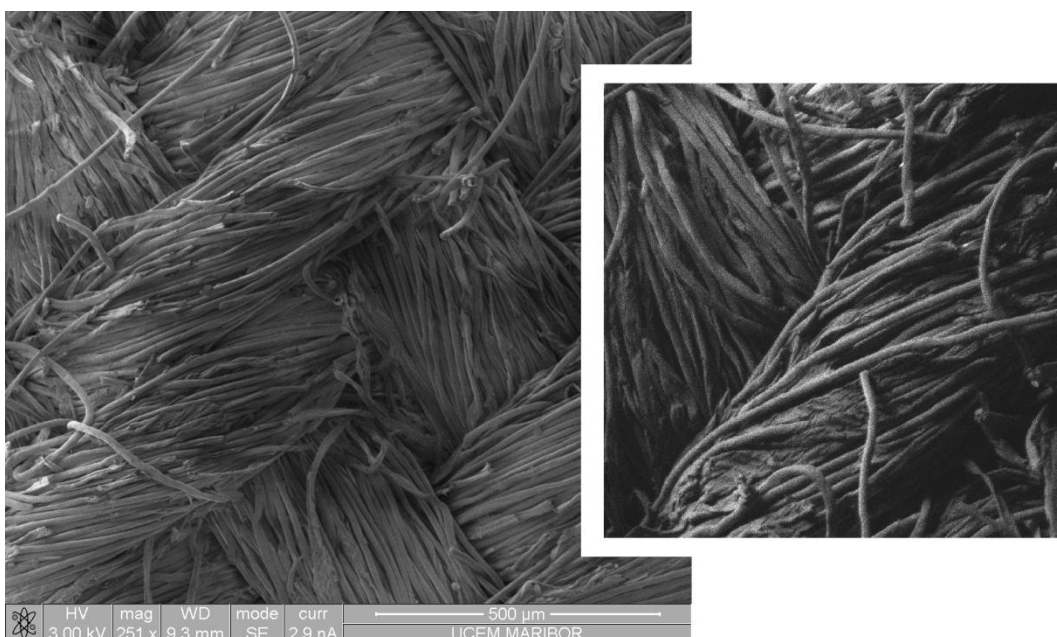


Slika 4.9: Primerjava IR spektrov tkanine iz bombaža in poliestra pred (zgoraj) in po 15 minutni reakciji s 85% H_3PO_4 pri temperaturi 120°C .

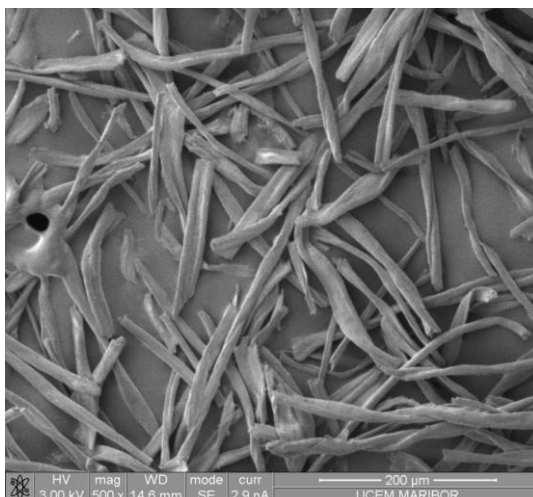
Na spodnjih slikah so SEM posnetki vzorcev tkanine iz bombaža in poliestra pred (slika 4.10) ter po 7 min reakciji s 50% H_3PO_4 pri 120 °C in konstantnem mešanju (slika 4.11). Iz primerjave med posnetkoma na sliki 4.10 in 4.11 je razvidno, da se je proces razgradnje, pri katerem je končni izkoristek približno 15%, že začel. Ko smo reakcijsko zmes po končani reakciji prefiltrirali, smo izolirali produkt, katerega SEM posnetek je prikazan na sliki 4.12. Iz posnetka, ki kaže nekaj 100 μm velike koščke bombažnih vlaken je razvidno, da se je razkroj bombažne komponente že pričel.



Slika 4.10: SEM posnetek tkanine iz bombaža in PET pred reakcijo.



Slika 4.11: SEM posnetek tkanine iz bombaža in PET po reakciji v H_3PO_4 .



Slika 4.12: SEM posnetek kratkih bombažnih vlakenc, ki so ostala po reakciji s H_3PO_4 .

Iz rezultatov izvedenih eksperimentov sledi, da so najboljši reakcijski pogoji:

- koncentracija H_3PO_4 85 %,
- temperatura reakcije 120 °C in
- reakcijski čas 15 min.

Dobljeni izkoristki pri teh pogojih so okoli 70 %, v skladu z njimi pa so tudi primerjalni IR spektri med tekstilnim materialom pred in po reakciji.

• Ločitev z uporabo HCl

Z uporabo HCl za ločevanje mešanice bombaža in poliestra smo dobili rezultate, podane v preglednici 4.4, kjer so navedene povprečne vrednosti treh meritev, vsi rezultati opravljenih eksperimentov pa so zajeti v prilogi 6.

Izkoristek reakcije (izražen v %) smo merili z deležem razgrajene volne, ki smo ga izračunali po enačbi (4.2), kot razmerje med maso razgrajene volne ter začetno maso volne v vzorcu. Pri tem smo maso razgrajene volne izračunali kot razliko med končno (m_{vt}) in začetno maso volne (m_{v0}) v vzorcu.

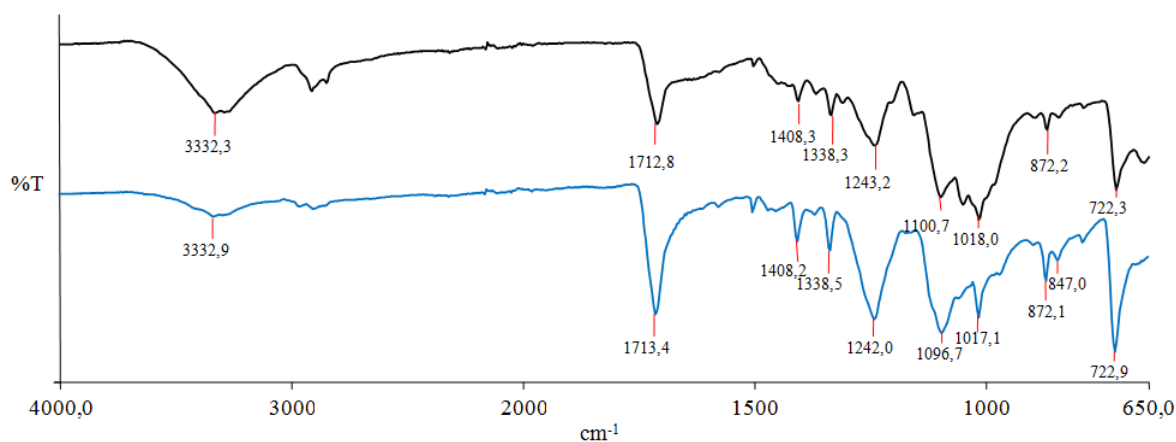
$$\text{Izkoristek reakcije} = \text{delež razgrajene volne} = \frac{m_{v0} - m_{vt}}{m_{v0}} * 100 [\%] \quad (4.2)$$

Tudi tukaj spreminjamo sledeče parametre: koncentracijo (26 in 34 %), čas (15 in 25 min), temperaturo (55 in 70 °C) ter hitrost mešanja (80 in 150 rpm). Izkoristki reakcije se gibljejo od 14 do 60 % in so v primerjavi z uporabo H_3PO_4 pri ostrejših uporabljenih pogojih nižji za okoli 10 %.

Tudi tu opazimo, da ima najpomembnejšo vlogo koncentracija kisline, saj pri pol nižji koncentraciji dobimo tudi približno polovični izkoristek. Temperatura ima nekoliko manjši vpliv, podobno lahko rečemo tudi za čas.

Preglednica 4.4: Izkoristki reakcij ločevanja mešanice bombaža in poliestra z uporabo HCl

Koncentracija uporabljene HCl [%]	Čas reakcije [min]	Temperatura reakcije [°C]	Hitrost mešanja [rpm]	Izkoristek reakcije, povprečje 3 meritev [%]
34	25	70	80	58,4
34	25	70	150	62,0
34	25	55	80	43,2
34	25	55	150	45,0
34	15	70	80	46,2
34	15	70	150	45,5
34	15	55	80	44,3
34	15	55	150	46,5
26	25	70	80	25,0
26	25	70	150	28,1
26	25	55	80	16,2
26	25	55	150	16,8
26	15	70	80	26,9
26	15	70	150	25,3
26	15	55	80	16,5
26	15	55	150	14,2



Slika 4.13: Primerjava tkanine iz bombaža in PET pred reakcijo (zgoraj) in po 25 minutni reakciji s HCl ($\geq 34\%$) pri temperaturi 70 °C in hitrosti mešanja 80 rpm (spodaj).

Slika 4.13 prikazuje dva FT-IR spektra: spekter uporabljene tkanine pred reakcijo (zgoraj) in po reakciji v HCl (konc. $\geq 34\%$, 25 min, 70 °C) spodaj. Kot smo omenili so bili dobljeni izkoristki približno 60%. Zato po reakciji še vedno opažamo rahel signal ($\sim 3300\text{ cm}^{-1}$) za hidroksilne skupine bombaža, medtem ko se signal za karbonilno skupino estrske vezi v poliestru ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$) znatno poveča in izostri. Tudi v »*fingerprint*« območju se opazi ojačevanje signalov, značilnih za poliester.

Iz rezultatov izvedenih eksperimentov razgradnje bombaža z uporabo HCl sledi, da so najprimernejši reakcijski pogoji:

- koncentracija HCl 34 %,
- temperatura reakcije 70°C in
- reakcijski čas 25 min.

Dobljeni izkoristki so okoli 60%, v skladu z njimi so tudi primerjalni IR spektri. Tudi SEM posnetki potrjujejo zgođen proces razkroja že pri milejših pogojih.

S primerjavo učinkovitosti H_3PO_4 in HCl lahko zaključimo, da dobimo z uporabo H_3PO_4 za približno 10 % višje izkoristke reakcije. Pri nižjih koncentracijah, temperaturah in časih razlike niso tako očitne.

Pri odločanju, katero kislino uporabiti za namene kemijskega ločevanja bombažne komponente od poliestra, bodo pomembni ekonomski izračuni in ekološki razlogi.

4.4.2 Mešanica volna:PET (masno razmerje 1:1)

Z uporabo H_3PO_4 za ločevanje mešanice volne in poliestra smo dobili rezultate, podane v preglednici 4.5, kjer so navedene povprečne vrednosti treh meritev, vsi rezultati opravljenih eksperimentov pa so zajeti v prilogi 7.

Preglednica 4.5: Izkoristki reakcij ločevanja mešanice volne in poliestra.

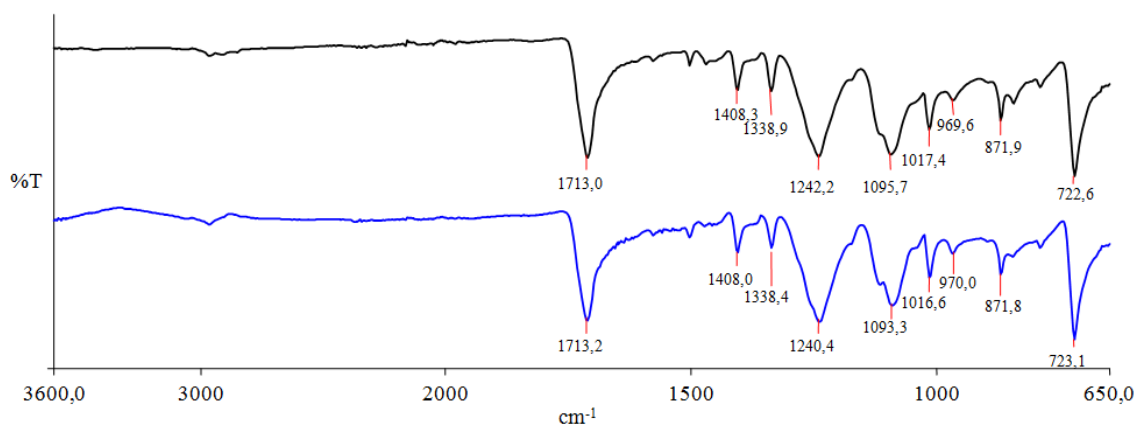
Koncentracija uporabljene H_3PO_4 [%]	Čas reakcije [min]	Temperatura reakcije [°C]	Hitrost mešanja [rpm]	Izkoristek reakcije, povprečje 3 meritev
85	60	120	200	91,4
85	60	120	100	86,4
85	60	95	200	70,5
85	60	95	100	44,6
85	30	120	200	82,2
85	30	120	100	84,1
85	30	95	200	26,6
85	30	95	100	28,1
50	60	120	200	47,2
50	60	120	100	62,7
50	60	95	200	9,8
50	60	95	100	6,5
50	30	120	200	26,9
50	30	120	100	31,7
50	30	95	200	5,4
50	30	95	100	4,7

V preglednici 4.5 so navedeni naslednji reakcijski pogoji: koncentracija H_3PO_4 (50 in 85 %), čas (30 in 60 min), temperatura (95 in 120 °C) in hitrost mešanja (100 in 200 rpm). Izkoristki reakcij so navedeni v zadnji koloni in se gibljejo od približno 5 pa vse do 90 %.

Očitno ima v opazovanem koncentracijskem, temperaturnem in časovnem intervalu najpomembnejši vpliv koncentracija H_3PO_4 , saj je pri istem času (60 min) izkoristek reakcije pri koncentraciji 85 % okoli 90%, pri koncentraciji 50 % pa okoli 55%. Tudi temperatura igra pomembno vlogo, ne glede na koncentracijo H_3PO_4 . Izkoristki pri višji temperaturi so višji za nekaj 10 %. Čas reakcije ima prav tako vpliv na izkoristek reakcije, vendar pri višjih koncentracijah le v manjši meri. Zasedili smo vpliv hitrosti mešanja na izkoristek, opažamo pa tudi večji raztros med rezultati posameznih poskusov. Zanimivo je, da v nekaterih primerih opažamo, da so izkoristki nekoliko višji pri nižji stopnji vrtiljajev.

To razlagamo z možnostjo povečanega polstenja pri višjih vrtljajih in posledično zmanjšano učinkovitostjo oziroma dostopnostjo H_3PO_4 . Opažamo tudi določena odstopanja, ki jih kljub ponovitvam eksperimentov ne znamo razložiti.

Na sliki 4.14 sta prikazana primerjalna FT-IR spektra: spodnji je spekter uporabljene PET tkanine pred reakcijo in zgornji po reakciji v H_3PO_4 (konc. 50%, 60 min, 120 °C). Želeli smo se prepričati, da višje temperature in daljši časi ne vplivajo na stabilnost poliestra. Šele nato smo izvedli reakcije na mešanici poliestra/volna. Iz IR analize je očitno, da poliestra po reakciji pri uporabljenih pogojih ostane nespremenjen.



Slika 4.14: Primerjava FT-IR spektrov PET pred (spodaj) in po 60 minutni reakciji v 50% H_3PO_4 pri 120°C (zgoraj).

Iz rezultatov izvedenih eksperimentov ločitve mešanice volne in poliestra s H_3PO_4 sledi, da so najprimernejši reakcijski pogoji:

- koncentracija H_3PO_4 85 %,
- temperatura reakcije 120 °C in
- reakcijski čas 60 min.

Dobljeni izkoristki pri teh pogojih so med 80 in 90 %.

5 SKLEP

Cilj magistrske naloge je bil raziskati možnosti kemijskega recikliranja tekstilnega materiala bombažnega, volnenega in poliestrnega izvora, oziroma tekstilnih mešanic omenjenih komponent. V okviru dela smo se posvetili izključno kemijskim načinom razgradnje omenjenih materialov, saj prav kemijska obdelava zagotavlja hitro degradacijo tekstilnih vlaken v osnovne gradnike nižjih molekulskih mas. V ta namen smo obdelali literaturo s področja razgradnje najpogosteje uporabljenih konvencionalnih tekstilnih materialov, ter se na podlagi tujih dognanj in ugotovitev odločili za izbiro kemikalij in pogojev, s katerimi bi dosegli čim višjo učinkovitost, hkrati pa bi bil postopek čim bolj ekološko in ekonomsko sprejemljiv.

Za razgradnjo naravnih vlaken (bombaža in volne) smo tako izbrali fosforjevo (V) kislino. Pri tem smo razmišljali o nadaljnji uporabi produkta, ki bi ga še posebej zaradi prisotnosti fosforjevih ionov lahko uporabili v pridelavi umetnih gnojil. Izvedbi reakcij razgradnje samostojnih komponent je sledilo ločevanje dvo-komponentnega materiala, sestavljenega iz kombinacije bombaža in poliestra oziroma volne in poliestra. V poskusih ločevanja tekstilne mešanice bombaža in poliestra v tkanini smo poleg H_3PO_4 (v ločenih poskusih) uporabili tudi HCl, s čimer smo primerjali učinkovitost kislin. Razgradnjo naravnih vlaken oziroma ločevanje tekstilnih komponent smo izvajali v steklenem reaktorju, opremljenem z zunanjim virom gretja in mešalom, ki je omogočalo konstantno kroženje reakcijske kopeli.

Pri razgradnji poliestra smo se odločili za uporabo postopka nevtralne hidrolize, pri katerem smo le s pomočjo vode, povišane temperature in tlaka dosegli popolno depolimerizacijo PET materiala do osnovnih gradnikov: tereftalne kisline (TK) in etilen glikola (EG) v vodni fazi. Za izvajanje omenjenih reakcij degradacije PET smo potrebovali visokotemperaturni in visokotlačni reaktor, ki smo ga posebej v ta namen načrtovali skupaj s podjetjem ECOM Ruše, kjer so ga tudi izdelali. Glede na naše želje in pripombe so tudi ustrezno popravili nekatere v začetku prisotne pomanjkljivosti, žal pa smo za te izboljšave porabili kar nekaj mesecev.

Rezultati razgradnje naravnih vlaken s 50% H_3PO_4 kislino kažejo, da je degradacija le-teh hitrejša in bolj učinkovita pri višji od uporabljenih temperatur (120 °C). Pri omenjeni temperaturi smo pri 30 minutni reakciji v 50% H_3PO_4 razgradili kar 30 % bombaža, oziroma v 60 minutah kar 44 % volne.

Podobne rezultate smo dobili tudi v primeru ločevanja tekstilne mešanice bombaža in PET oziroma volne in PET. Ugotovili smo, da imata pri izbranih pogojih razgradnje naravnih vlaken največji vpliv koncentracija uporabljene kisline in temperatura reakcije. Medtem pa ima (v opazovanem intervalu) čas reakcije veliko manjši vpliv na izkoristek, vpliva hitrosti mešanja pa nismo zasledili. Pri 15 minutni reakciji v 85% H_3PO_4 je bilo tako razgrajenega okoli 70 % bombaža iz vzorca. V primeru ločevanja mešanice volne in PET pa smo po 60 minutni reakciji v 85% H_3PO_4 odstranili celo okoli 90 % volne iz vzorca. Ob primerjavi rezultatov eksperimentov s H_3PO_4 in HCl smo ugotovili, da dobimo pri uporabljenih pogojih z uporabo H_3PO_4 za okoli 10 % višje izkoristke reakcij. Tako v primeru razgrajevanja bombaža, kot v primeru volne smo lahko razgrajena vlakna po koncu reakcije preprosto sprali od preostalega nerazgrajenega materiala. Tako s FT-IR kot tudi z izvedeno SEM analizo smo potrdili začetek razkroja naravnih vlaken že pri milih pogojih reakcije. Z znižanjem reakcijskega časa in temperature pa so razlike vedno manj izrazite.

Rezultati nevtralne hidrolize PET so pokazali, da tako pri razmerju med PET in vodo 1:10, kot pri razmerju 1:8, večji del reakcije depolimerizacije poteče že pred samim dosegom delovnih pogojev, torej temperature 250 °C in maksimalnega oziroma konstantnega tlaka (36-38 bar). Opazili smo, da razmerje med PET in vodo močno vpliva na dosežen tlak pri delovni temperaturi. Pri višjem razmerju (1:10) je bil maksimalen dosežen tlak namreč v povprečju za 2 bara nižji, kot pri razmerju 1:8. Razmerje med PET in vodo prav tako vpliva na izkoristek reakcije v začetnem področju oziroma pred dosegom delovnih pogojev. Vendar pa so že po 30 minutah reakcije pri delovnih pogojih vrednosti pridobljene TK približno enake. Pri razmerju 1:10 smo tako maksimalni izkoristek dosegli po 60 minutah (94%), pri razmerju 1:8 pa po 30 minutah (92%). S FT-IR analizo smo potrdili čistost in avtentičnost pridobljene tereftalne kisline.

Rezultati, zajeti v tem magistrskem delu so bili predstavljeni na štirih mednarodnih konferencah, tako v Sloveniji, kot v tujini. Rezultati ločevanja mešane tkanine iz bombaža in poliestra so bili statistično obdelani, izdelan pa je bil tudi teoretični model razgradnje čistih surovin ter njihovih mešanic. Rezultati teh raziskav bodo pripomogli pri načrtovanju učinkovitega in sprejemljivega postopka za recikliranje mešanih odpadnih tekstilnih materialov z neznano natančno sestavo. Ker kemijski način razgradnje ni najbolj ekološko usmerjen, bi bilo morda v prihodnosti smiselno omenjene postopke kemijske razgradnje primerjati z biološkimi postopki, ki omogočajo visoko selektivnost in so hkrati zaželeni s strani širše družbe. Možna je tudi kombinacija kemijske in biotehnološke razgradnje. Tak postopek bi težil k minimalni rabi kemikalij oziroma k učinkoviti reciklaži le teh.

6 LITERATURA IN VIRI

- [1] *Analiza snovnega toka zbranih tekstilnih izdelkov v sklopu projekta »TD Tekstil*) [svetovni splet]. Okoljsko raziskovalni zavod. Dostopno na WWW: <http://www.tekstilnica.si/gradiva> [5.3.2014]
- [2] *Business data* [svetovni splet]. Industrievereinigung chemiefaser e.V.. Dostopno na WWW: <https://www.ivc-ev.de/> [6.4.2015]
- [3] Business data; Industrievereinigung chemiefaser e.V.. Dostopno na WWW: <https://www.ivc-ev.de/> [6.4.2015]
- [4] Bartolome Leian, Imran Muhammed, Cho Bong Gyoo, Al-Masry Waheed A., Kim Do Hyun. Recent developments in the chemical recycling of PET. V: Achilias D. S. (ur.). *Material Recycling - Trends and Perspectives..* InTech, 2012, str. 65-84.
- [5] Ethylene glycol product guide [svetovni splet] *MEGlobal*. Dostopno na WWW: http://www.meglobal.biz/media/product_guides/MEGlobal_MEG.pdf [10.4.2015]
- [6] *Europe only recycles 25 percent of textile waste, says new report.* [svetovni splet] Ecouterre. Dostopno na WWW: <http://www.ecouterre.com/europe-only-recycles-25-percent-of-textile-waste-says-new-report> [25.2.2015]
- [7] Textile Exchange FastFacts: Textile and produce waste. [svetovni splet] *Textile Exchange*. Dostopno na WWW: <http://textileexchange.org/resource-center/impacts> [22.4.2105]
- [8] Forte Tavčer Petra, Žurga Zala. Zbiranje popotrošniških tekstilnih odpadkov v zbirnih centrih po Sloveniji. *Tekstilec* (2014), vol. 57, no. 1, str. 43-61.
- [9] Gordon A.H., Martin A.J.P., Synge R.L.M. A study of the partial acid hydrolysis of some proteins, with special reference to the mode of linkage of the basic amino-acids. *Biochemistry Journal* (1941), vol. 35, no. 12, str. 1369-1387.
- [10] Gusterova A., Nustorova M., Goshev I., Christov P., Braikova D., Tishinov K., Haertlé T., Nedkov P.. Alkaline hydrolysate of waste sheep wool aimed as fertilizer. *Biotechnology & Biotechnological Equipment* (2003) vol. 17, no. 2, str. 140-145.
- [11] Jasiukaityte Edita, Kunaver Matjaž, Strlič Matija. Cellulose liquefaction in acidified ethylene glycol. *Cellulose*. (2009) vol. 16, no. 3, str.393-405.
- [12] Jeihanipour Azam, Keikhosro Karimia, Claes Niklasson, Mohammad J. Taherzadeh. A novel process for ethanol or biogas production from cellulose in blended-fibers waste textiles. *Journal of Waste Management* (2010), vol. 30, no. 12, str. 2504-2509.

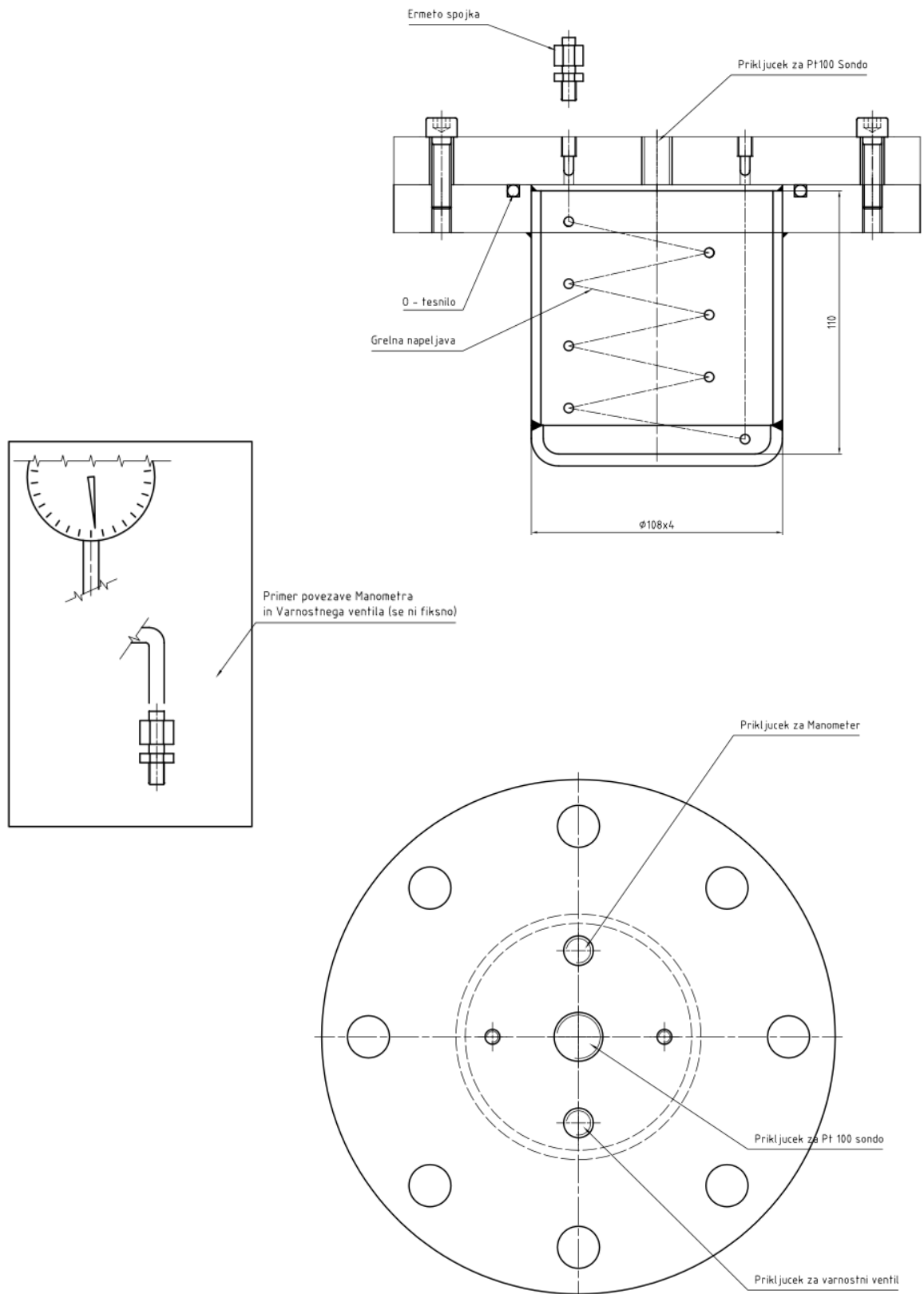
- [13] Kao Chin-Yu, Wan Ben-Zu, Chen Wu-Hsun. Kinetics of hydrolytic depolymerization of melt poly(ethylene terephthalate). *Industrial and engineering chemistry research* (1998), vol. 37, no.4, str. 1228–1234.
- [14] Kartihikeyan R., Balaji S., Sehgal P. K.. Industrial applications of keratins – a review. *Journal of Scientific & Industrial Research* (2007), vol. 66, str. 710-715.
- [15] Liebert Tim. Celluloce solvents – Remarkable history, bright future. V: Liebert T.F., Heinze T.J., Edgar K.J. (ur). *Cellulose Solvents: For analysis, shaping and chemical modification*. Washington DC: American Chemical Society, 2010, str. 3-54.
- [16] Liu Yingping, Wang Meixian, Pan Zhiyan. Catalytic depolymerization of polyethylene terephthalate in hot compressed water. *Journal of Supercritical Fluids* (2012), vol. 62, str. 226-231, 0896-8446
- [17] Mishra S., Zope V.S., Goje A.S.. Kinetics and thermodynamics of hydrolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) at high pressure and temperature. *Journal of Applied Polymer Science* (2003), vol.90, no.12, str. 3305–3309.
- [18] *Odpadki* [svetovni splet]. Republika Slovenija, Ministrstvo za kmetijstvo in okolje. Dostopno na WWW: http://www.mko.gov.si/si/delovna_podrocja/odpadki/ [16.8.2014]
- [19] *Odpadki, Slovenija, 2013 – končni podatki*. [svetovni splet] Statistični urad Republike Slovenije. Dostopno na WWW: http://www.stat.si/novica_prikazi.aspx?id=6647 [25.2.2015]
- [20] *Okolje: višji cilji glede recikliranja odpadkov za hitrejši prehod na krožno gospodarstvo z novimi delovnimi mesti in trajnostno rastjo* [internetni vir] European Commission, Press release database. Dostopno na WWW: http://europa.eu/rapid/press-release_IP-14-763_sl.htm [22.4.2015]
- [21] Ouchi A., Toida T., Kumaresan S. Ando W., Kato J.. A new methodology to recycle polyester from fabric blends with cellulose. *Cellulose* (2010), vol. 17, no. 1, str. 215-222.
- [22] Po končni tabeli Eurostata Slovenija prva v recikliranju. [svetovni splet] Delo. Dostopno na WWW: <http://www.delo.si/novice/okolje/po-koncni-tabeli-eurostata-slovenija-prva-v-recikliranju.html> [10.4.2015]
- [23] *PubChem, Open chemistry database* [internetni vir]. National Library of Medicine, National Center for Biotechnology Information. Dostopno na WWW: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> [27.4.2015]

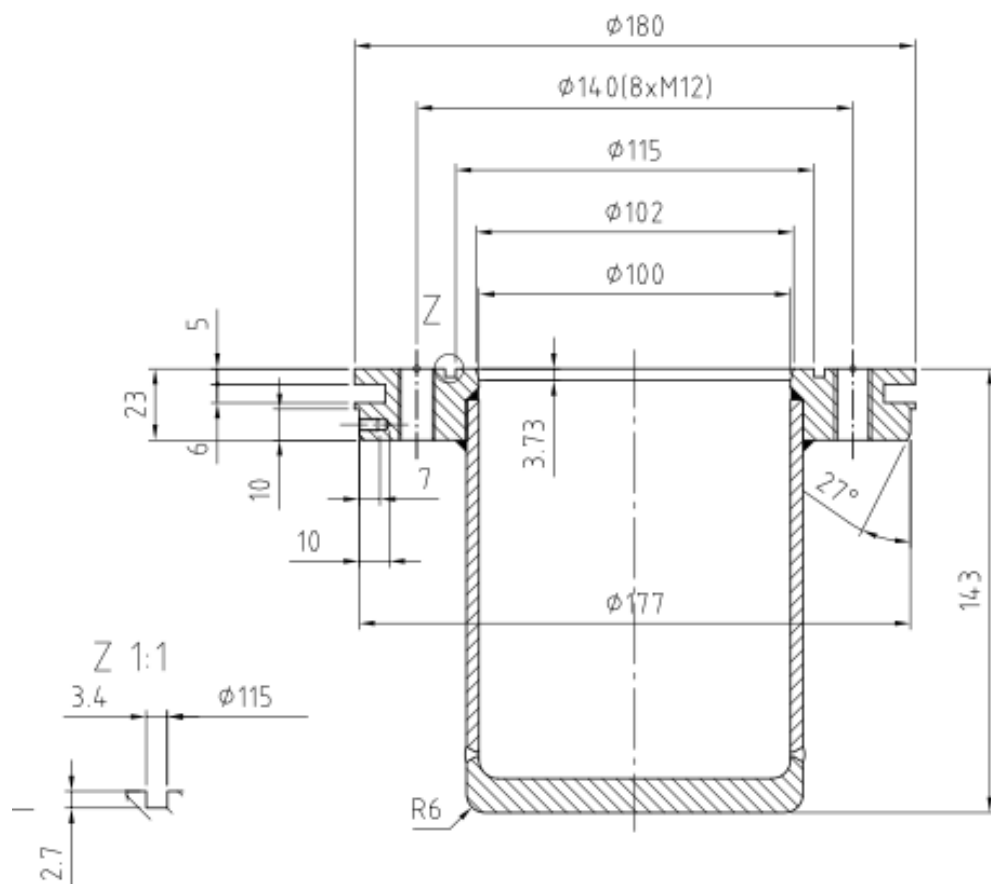
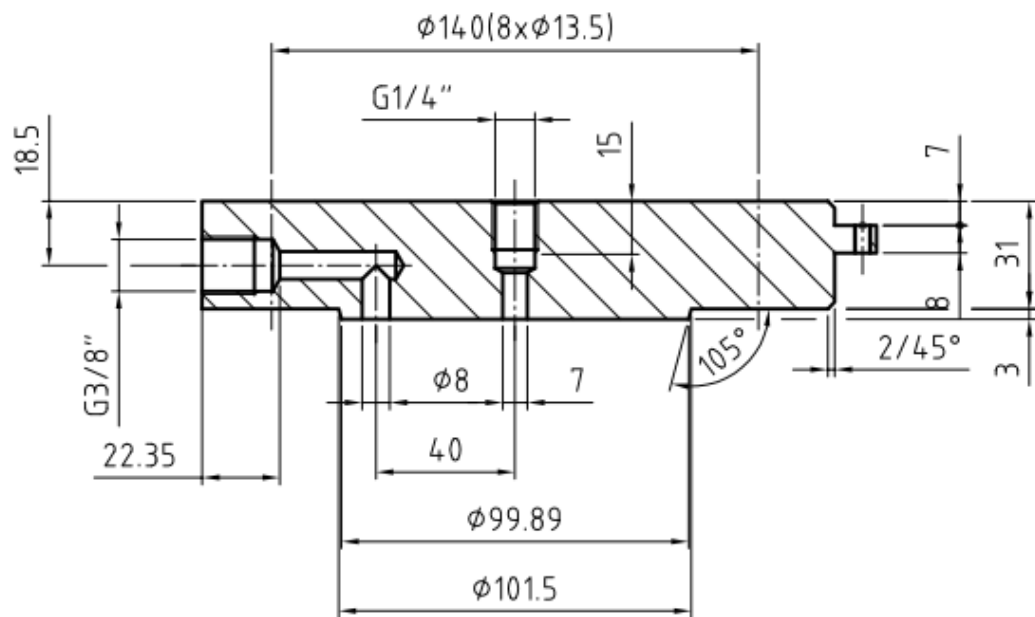
- [24] *Recycling textiles* [svetovni splet]. European Commission. Dostopno na WWW: <http://ec.europa.eu/research/growth/gcc/projects/recycling-textiles.html> [8.1.2013]
- [25] Sfiligoj Smole Majda, Strnad Simona, Kreže Tatjana. *Tekstilne surovine*. Fakulteta za strojništvo, Univerza v Mariboru. 2008.
- [26] Slovenija v vrhu po recikliranju odpadkov. [svetovni splet] Delo. Dostopno na WWW: <http://www.delo.si/gospodarstvo/okolje/slovenija-v-vrhu-po-recikliranju-odpadkov.html> (10.4.2015)
- [27] Sinha Vijaykumar, Patel Mayank R., Patel Jigar V.. Pet waste management by chemical recycling: A review. *Journal of polymers and the environment* (2010), vol. 18, no. 1, str. 8-25.
- [28] Sun Yong, Lin Lu, Pang Chunsheng, Deng Haibo, Peng Hong, Li Jiazhe, He Beihai, Liu Shijie, Hydrolysis of Cotton Fiber Cellulose in Formic Acid. *Energy and Fuels* (2007), vol.21, no.4, str. 2386-2389.
- [29] Šerod Jana, Ivanušič Branka Andreja, Majcen le Marechal Alenka, Aneja Arun P., Vončina Bojana, Volmajer Valh Julija, Vajnhandl Simona. Kemijsko recikliranje večkomponentnih tekstilnih odpadkov. Slovenski kemijski dnevi 2013. Maribor : Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2013.
- [30] Šerod Jana, Ivanušič Branka Andreja, Aneja Arun P., Majcen Le Marechal Alenka, Vončina Bojana, Volmajer Valh Julija, Kobal Lucija. Multicomponent textile blend recycling. Conference proceedings / 13th Autex World Textile Conference, Dresden, Germany, May 22-24, 2013. Dresden : Technische Universität Dresden, ITM, 2013.
- [31] Štesl Marko. *Ravnanje s tekstilnimi komunalnimi odpadki, diplomsko delo*. Velenje: Visoka šola za varstvo okolja. 2013.
- [32] *Textiles* [internetni vir] Bureau of International Recycling. Dostopno na WWW: http://www.bir.org/industry/textiles/?locale=en_US [22.4.2015]
- [33] Villanueva Alejandro, Delgado Luis, Luo Zheng, Eder Peter, Catarino Ana Sofia, titten Don. *Study on the selection of waste streams for end-of-waste assessment: final report*. Luxembourg: Publications of the European Union, 2010.
- [34] Vončina Bojana, Pintar Marija. Na odlagališčih že preveč tekstilnih materialov. *Embalaza okolje logistika*, (2011) vol. 56, str. 28-29.
- [35] Vončina Bojana. *Analizne metode, zapiski predavanj*. Maribor: Fakulteta za strojništvo, 2013

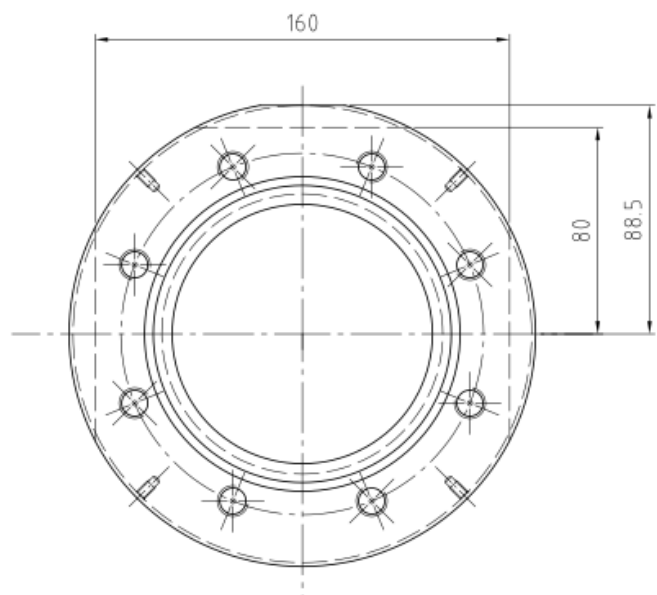
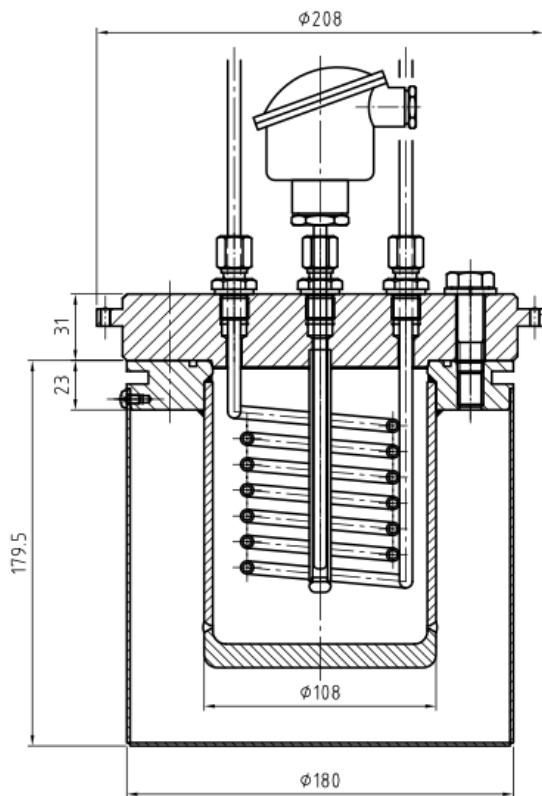
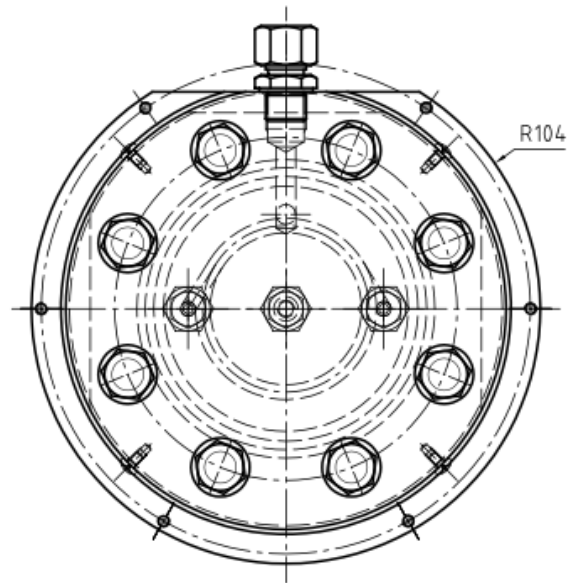
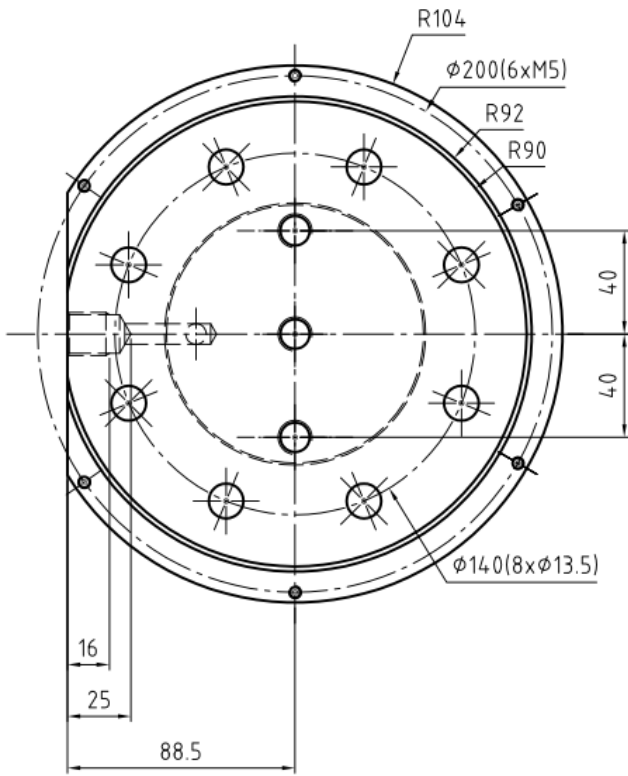
- [36] Vončina Bojana. *Recikliranje, zapiski predavanj*. Maribor: Fakulteta za strojništvo, 2013
- [37] Zope Vishvanath S., Mishra Satyendra. Kinetics of neutral hydrolytic depolymerization of PET (polyethylene terephthalate) waste at higher temperature and autogenous pressure. *Journal of Applied Polymer Science* (2008), vol.110, no.4, str. 2179–2183.
- [38] Žunkovič Emanuela. *Vrstična elektronska (SEM) in elektrokemijska (SECM) mikroskopija, seminarska naloga*. Ljubljana: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2011
- [39] US 5342854 A. *Polyester dissolution for polyester/cotton blend recycle*. USPTO,1994.
- [40] *Direktiva 2008/98/ES Evropskega parlamenta in Sveta*. [svetovni splet] Uradni list Evropske unije. Dostopno na WWW: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:312:0003:0030:SL:PDF>
- [41] *Klasifikacijski seznam odpadkov*. Uradni list RS, 2001, št. 20, priloga 1
- [42] *Odredba o ravnanju z ločeno zbranimi frakcijami pri opravljanju javne službe ravnanja s komunalnimi odpadki*. Uradni list RS, 2001, št. 21, stran 2064.
- [43] *Uredba o odpadkih*. Uradni list RS 2011, št. 103, str. 13935.

7 PRILOGE

Priloga 1: Strojne risbe delov reaktorja za nevtralno hidrolizo







Priloga 2: Pregled delovanja reaktorja za nevtralno hidrolizo in modifikacije, ki so bile na njem izvedene

<i>julij 2012</i>	<p>Dostava reaktorja.</p> <p>Po uspešni namestitvi je bilo izvedenih okoli 10 uspešnih poskusov segrevanja vode ter preliminarnih eksperimentov hidrolize poliestra. Nato je odpovedalo uporabljeno tesnilo (iz materiala VITON), ki ni bilo primerno za daljšo uporabo pri tako visoki temperaturi. Omenjena tesnila smo zato zamenjali z bolj primernimi EPDM tesnili</p>
<i>avgust</i>	<p>Med reakcijo se je tlak v reakcijski posodi nižal, zmanjšal se tudi volumen tekočine pri reakciji. Reaktor je vidno puščal na spoju pod manometrom. Sledila je zamenjava manometra, ki ni bil primeren za dolgotrajno reakcijo pri tako visokih temperaturah. Poleg tega so v podjetju ECOM zamenjali obstoječi grelec z močnejšim, kar je občutno skrajšalo čas segrevanja. Nato pa se je pojavil nov problem, saj je reaktor začel puščati na skoraj vseh spojih cevi. Le-ti so bili nato zatesnjeni s teflonskim trakom. Kasneje je bil vgrajen tudi dodatni grelec, ki naj bi še pospešil segrevanje reakcijske zmesi, vendar pa je le-ta odpovedal že po prvem poskusu v tovarni.</p>
<i>september</i>	<p>Popravljen reaktor je bil pripeljan nazaj iz tovarne in za segrevanje do 250 °C je porabil okoli 60 min. Izvedenih je bilo nekaj uspešnih poskusov samo z deionizirano vodo, nato pa se je pojavil problem z varnostnim ventilom, ki je puščal že pri tlaku, nižjem od 35 bar, čeprav bi moral zdržati do tlaka 45 bar. Varnostni ventil je bil najprej poslan v ponovno nastavitev podjetju Pascal Hoče, ker so se težave nadaljevale, pa je bil na koncu poslan v popravilo proizvajalcu.</p>
<i>oktober</i>	<p>Reaktor s popravljenim varnostnim ventilom je bil pripeljan nazaj v prostore fakultete.</p>
<i>november,</i>	<p>Izvedenih je bilo nekaj uspešnih eksperimentov hidrolize poliestra, nato pa je kot kaže prihajalo do kratkega stika, zaradi česar so ena za drugo odpovedovale varovalke. Reaktor je bil odpeljan na popravilo in v ECOM-u so dodatno izolirali vse kable.</p>
<i>december</i>	<p>Spet je bilo izvedenih le nekaj uspešnih eksperimentov, ko je med enim od poskusov aparatura spet začela puščati na enem od spojev cevi na razvodu do manometra. Reaktor je bil zato spet odpeljan na popravilo.</p>
<i>januar 2013</i>	<p>Reaktor dostavljen nazaj ter pripravljen za delo. Pri popravilu so v podjetju ECOM Ruše dodali nekaj spremembam oziroma izboljšav – sedaj je od glavnega lonca do manometra in varnostnega ventila vodila le ena cev, celotno nadzorno ploščo pa so</p>

	prestavili na drugo stran naprave, stran od vodne napeljave-
<i>februar</i>	Po številnih uspešnih poskusih hidrolize poliestra se je spet pojavilo puščanje reaktorja, tokrat tik za reakcijsko posodo. S posebno maso so zato zatesnili spoj tik za loncem ter močno privili matico.
<i>marec</i>	Po nekaj uspešnih poskusih so se pojavile težave – večkrat zaporedoma je med izvajanjem reakcije grelec nenadoma prenehal delovati in tako smo začeli iskati nadomestni grelec, ki bo bolj primeren za dolgotrajno izvajanje eksperimentov pri povišani temperaturi
<i>maj</i>	ECOM nam je vrnil popravljen reaktor z vstavljenim novim grelcem, ki naj bi bil bolj primeren za visoke temperature. Izvedli smo nekaj preliminarnih poskusov zgolj z deionizirano vodo in pri tem ugotovili, da segrevanje reakcijske zmesi do 250 °C novim grelcem trajajo nekaj minut dlje, kot je trajalo s prejšnjim (skupno okoli 70 min). Tlak med reakcijo je bil celoten čas reakcij (do 90 min) konstanten.
<i>julij</i>	Izvedeno je bilo elektropoliranje notranjosti lonca, ki ga je opravilo podjetje Metalna Impro. Povedali so nam tudi, da hladilne kače (zaradi prenizke kakovosti materiala) ni mogoče spolirati. Nekaj poskusov kasneje je bil reaktor spet prepeljan v podjetje ECOM, saj je odpovedalo pravilno delovanje temperaturnega reaktorja. Stari temperaturni regulator, ki ni vklapljal grelca, smo tako zamenjali z novim. Pri izvajanju eksperimenta z deionizirano vodo smo nato ugotovili, da je novi temperaturni regulator sicer vklapljal in izklapljal delovanje grelca, vendar pa je prihajalo do neskladja med prikazano temperaturo in tlakom, ki ga je beležil manometer (glede na tabele tlakov nasičene vodne pare). Prav tako je iz neznanih vzrokov prihajalo do občutnejših nihanj temperature (tudi do ± 6 °C) zaradi česar je ECOM odpeljal reaktor. Predlagali so, da bi namestili še en manometer in tako preverili tlak v reakcijskem sistemu
<i>avgust</i>	Zamenjava manometra na reaktorju.
<i>september</i>	Tlak, ki ga prikazuje novi manometer med reakcijo pri 250 °C je prenizek. V ECOM-u so predlagali, da bi v cevi, ki vodijo do manometra vstavili posebne filtre, ki bi preprečili, da bi lahko kakršnikoli delci (npr. delci PET oziroma TA) preprečili uspešno delovanje manometra.
<i>oktober</i>	Reaktor pripravljen za izvajanje poskusov brez večjih motenj v delovanju.

Priloga 3: Rezultati razgradnje bombaža

Reakcijski čas [min]	Začetna masa [g]	Masa vzorca po reakciji [g]	Masa odstranjenega bombaža [g]	Delež razgrajenega bombaža [%]	Povprečne vrednosti razgrajenega bombaža [%]
----------------------	------------------	-----------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--

Bombaž; T = 120°C, konc. H₃PO₄ = 50 ut. %, hitrost mešanja = 200 rpm

5	1,004	0,953	0,052	5,1	5,9
5	1,008	0,936	0,072	7,1	
5	1,002	0,948	0,054	5,4	
10	1,005	0,883	0,122	12,2	10,3
10	1,015	0,955	0,059	5,8	
10	1,002	0,874	0,128	12,8	
15	1,008	0,910	0,098	9,7	11,4
15	1,003	0,900	0,104	10,3	
15	1,000	0,857	0,143	14,3	
20	1,003	0,908	0,095	9,5	17,1
20	1,004	0,871	0,134	13,3	
20	1,010	0,721	0,289	28,6	
25	1,000	0,694	0,307	30,7	30,0
25	1,004	0,742	0,263	26,2	
25	1,011	0,676	0,335	33,1	
30	1,015	0,727	0,288	28,4	30,4
30	1,009	0,744	0,265	26,2	
30	1,001	0,635	0,366	36,6	

Bombaž; T = 95°C, konc. H₃PO₄ = 50 ut. %, hitrost mešanja = 200 rpm

10	1,002	0,938	0,064	6,4	7,5
10	1,010	0,918	0,092	9,1	
10	1,009	0,937	0,071	7,1	
20	1,007	0,922	0,084	8,4	8,1
20	1,000	0,918	0,083	8,3	
20	1,000	0,924	0,077	7,7	
30	1,006	0,880	0,127	12,6	8,7
30	1,003	0,939	0,064	6,4	
30	1,004	0,931	0,073	7,2	
40	1,004	0,933	0,072	7,1	9,4
40	1,008	0,924	0,083	8,3	
40	1,002	0,873	0,130	12,9	

Reakcijski čas [min]	Začetna masa [g]	Masa vzorca po reakciji [g]	Masa odstranjenega bombaža [g]	Delež razgrajenega bombaža [%]	Povprečne vrednosti razgrajenega bombaža [%]
----------------------	------------------	-----------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--

Bombaž; T = 75°C, konc. H₃PO₄ = 50 ut. %, hitrost mešanja = 200 rpm

5	1,001	0,969	0,032	3,2	3,2
5	1,024	0,993	0,030	3,0	
5	1,024	0,989	0,036	3,5	
10	1,000	0,966	0,035	3,4	3,0
10	1,047	1,009	0,037	3,6	
10	1,002	0,981	0,020	2,0	
25	1,002	0,941	0,062	6,1	6,3
25	1,005	0,941	0,065	6,4	
25	1,001	0,939	0,063	6,2	
50	1,002	0,921	0,081	8,1	7,4
50	1,009	0,928	0,080	8,0	
50	1,005	0,943	0,062	6,2	

Priloga 4: Rezultati razgradnje volne

Reakcijski čas [min]	Začetna masa volne [g]	Preostala masa volne po reakciji [g]	Masa razgrajene volne [g]	Delež razgrajenega materiala [%]	Povprečne vrednosti 3 meritev [%]
----------------------	------------------------	--------------------------------------	---------------------------	----------------------------------	-----------------------------------

Volna; T = 120°C, konc. H₃PO₄ = 50 ut. %, hitrost mešanja = 200 rpm

20	1,0012	0,9148	0,086	8,630	6,314
20	1,0029	0,9346	0,068	6,810	
20	1,005	0,9698	0,035	3,502	
30	1,0025	0,9213	0,081	8,100	10,250
30	1,0006	0,8910	0,110	10,953	
30	1,0012	0,8841	0,117	11,696	
40	1,0024	0,7426	0,260	25,918	24,224
40	1,005	0,8320	0,173	17,214	
40	1,0003	0,7048	0,296	29,541	
50	1,0047	0,7011	0,304	30,218	34,320
50	1,0073	0,6047	0,403	39,968	
50	1,0014	0,6732	0,328	32,774	
60	1,0011	0,5659	0,435	43,472	43,668
60	1,001	0,5937	0,407	40,689	
60	1,0023	0,5328	0,470	46,842	

Volna; T = 95°C, konc. H₃PO₄ = 50 ut. %, hitrost mešanja = 200 rpm

40	1,002	0,9462	0,056	5,6	4,7
40	1,0008	0,9698	0,031	3,1	
40	1,0008	0,9470	0,054	5,4	
60	1,0022	0,9445	0,058	5,8	6,5
60	1,0046	0,9130	0,092	9,1	
60	1,0017	0,9544	0,047	4,7	
150	1,0016	0,8366	0,165	16,5	16,1
150	1,0033	0,9242	0,079	7,9	
150	1,0085	0,7678	0,241	23,9	

Priloga 5: Rezultati razgradnje mešanice bombaž/PET s H₃PO₄

konc. H ₃ PO ₄ [%]	Čas [min]	Temp. [°C]	Hitrost mešanja [rpm]	Masa vzorca pred reakcijo [g]			Masa vzorca po reakciji [g]			Delež razgrajenega bombaža iz vzorca [%]			Izkoristek reakcije, povprečje 3 meritev
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	
85	15	120	150	1,012	1,008	1,006	0,665	0,623	0,651	68,624	76,288	70,682	71,9
85	15	120	80	1,016	1,008	1,016	0,666	0,671	0,684	68,866	66,773	65,427	67,0
85	15	80	150	1,001	1,003	1,004	0,688	0,749	0,755	62,429	50,633	49,681	54,2
85	15	80	80	1,009	1,008	1,010	0,813	0,800	0,728	38,759	41,199	55,830	45,3
85	7	120	150	1,014	1,018	1,006	0,700	0,696	0,671	61,968	63,254	66,733	64,0
85	7	120	80	1,007	1,002	1,009	0,701	0,680	0,699	60,876	64,425	61,413	62,2
85	7	80	150	1,009	1,005	1,001	0,919	0,813	0,892	17,937	38,253	21,840	26,0
85	7	80	80	1,000	1,008	1,011	0,766	0,768	0,835	46,831	47,605	34,755	43,1
50	15	120	150	1,010	1,005	1,009	0,930	0,931	0,932	15,937	14,745	15,337	15,3
50	15	120	80	1,009	1,003	1,001	0,894	0,933	0,932	22,825	14,035	13,744	16,9
50	15	80	150	1,001	1,007	1,005	0,939	0,937	0,926	12,374	13,908	15,720	14,0
50	15	80	80	1,019	1,003	1,009	0,941	0,934	0,947	15,256	13,783	12,310	13,8
50	7	120	150	1,006	1,004	1,004	0,932	0,926	0,936	14,558	15,440	13,563	14,5
50	7	120	80	1,004	1,000	1,014	0,922	0,926	0,934	16,330	14,836	15,744	15,6
50	7	80	150	1,007	1,009	1,008	1,007	1,009	1,008	15,973	15,406	14,818	15,4
50	7	80	80	1,008	1,003	1,012	1,008	1,003	1,012	17,495	16,344	19,826	17,9

Priloga 6: Rezultati razgradnje mešanice bombaž/PET s HCl

konc. HCl[%]	Čas [min]	Temp. [°C]	Hitrost mešanja [rpm]	Masa vzorca pred reakcijo [g]			Masa vzorca po reakciji [g]			Delež razgrajenega bombaža iz vzorca [%]			Izkoristek reakcije, povprečje 3 meritev
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	
34	25	70	80	1,002	1,002	1,003	0,736	0,701	0,691	53,0	60,1	62,1	58,4
34	25	70	150	1,006	1,005	1,003	0,706	0,694	0,679	59,6	61,8	64,5	62,0
34	25	55	80	1,039	1,043	1,026	0,804	0,829	0,802	45,2	41,0	43,5	43,2
34	25	55	150	1,003	1,008	1,005	0,780	0,770	0,787	44,4	47,3	43,3	45,0
34	15	70	80	1,007	1,026	1,011	0,783	0,794	0,764	44,5	45,2	48,9	46,2
34	15	70	150	1,002	1,004	1,004	0,770	0,779	0,777	46,3	44,9	45,3	45,5
34	15	55	80	1,001	1,004	1,006	0,801	0,781	0,762	40,0	44,4	48,5	44,3
34	15	55	150	1,000	1,004	1,005	0,775	0,775	0,760	45,0	45,7	48,7	46,5
26	25	70	80	1,012	1,009	1,004	0,894	0,872	0,881	23,3	27,0	24,5	25,0
26	25	70	150	1,005	1,018	1,014	0,871	0,862	0,877	26,8	30,7	27,0	28,1
26	25	55	80	1,005	1,006	1,014	0,929	0,919	0,932	15,0	17,4	16,3	16,2
26	25	55	150	1,016	1,005	1,010	0,928	0,923	0,925	17,2	16,3	16,7	16,8
26	15	70	80	1,006	1,002	1,009	0,882	0,852	0,877	24,6	29,9	26,1	26,9
26	15	70	150	1,010	1,005	1,000	0,875	0,900	0,859	26,9	20,9	28,2	25,3
26	15	55	80	1,002	1,005	1,003	0,916	0,923	0,923	17,2	16,3	16,0	16,5
26	15	55	150	1,007	1,002	1,008	0,924	0,921	0,957	16,4	16,1	10,0	14,2

Priloga 7: Rezultati razgradnje mešanice volna/PET s H₃PO₄

konc. H ₃ PO ₄ [%]	Čas [min]	Temp. [°C]	Hitrost mešanja [rpm]	Masa vzorca pred reakcijo [g]			Masa volne pred reakcijo			Masa vzorca po reakciji [g]			Delež razgrajene volne iz vzorca [%]			Izkoristek, povprečje 3 meritev
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
85	60	120	200	1,008	1,005	1,006	0,506	0,505	0,503	0,524	0,574	0,538	95,8	85,3	93,2	91,4
85	60	120	100	1,008	1,002	1,006	0,508	0,499	0,505	0,584	0,578	0,550	83,6	85,2	90,4	86,4
85	60	95	200	1,006	1,004	1,007	0,505	0,503	0,505	0,544	0,716	0,690	91,4	57,4	62,8	70,5
85	60	95	100	1,003	1,008	1,008	0,502	0,504	0,508	0,732	0,835	0,778	54,0	34,4	45,3	44,6
85	30	120	200	1,005	1,007	1,005	0,503	0,501	0,505	0,577	0,638	0,561	85,1	73,6	87,9	82,2
85	30	120	100	1,007	1,002	1,002	0,502	0,498	0,502	0,590	0,586	0,571	83,2	83,5	85,8	84,1
85	30	95	200	1,002	1,007	1,007	0,497	0,505	0,500	0,883	0,919	0,816	23,9	17,6	38,2	26,6
85	30	95	100	1,007	1,002	1,005	0,507	0,501	0,504	0,826	0,899	0,864	35,8	20,5	28,0	28,1
50	60	120	200	1,007	1,007	1,009	0,501	0,502	0,507	0,672	0,926	0,712	67,0	16,1	58,5	47,2
50	60	120	100	1,003	1,008	1,005	0,501	0,505	0,501	0,701	0,615	0,753	60,1	77,8	50,2	62,7
50	60	95	200	1,002	1,004	1,005	0,498	0,498	0,500	0,986	0,946	0,932	3,2	11,5	14,7	9,8
50	60	95	100	1,004	1,001	1,002	0,504	0,501	0,500	0,976	0,973	0,960	5,6	5,6	8,3	6,5
50	30	120	200	1,004	1,001	1,006	0,500	0,497	0,505	0,829	0,874	0,905	35,1	25,6	20,1	26,9
50	30	120	100	1,009	1,004	1,002	0,509	0,500	0,498	0,753	0,867	0,915	50,3	27,4	17,4	31,7
50	30	95	200	1,002	1,001	1,010	0,502	0,497	0,504	0,986	0,946	1,000	3,3	11,0	1,9	5,4
50	30	95	100	1,001	1,001	1,003	0,500	0,500	0,501	0,991	0,976	0,967	2,0	5,1	7,1	4,7

Priloga 8: Rezultati nevtralne hidrolize pri masnem razmerju (PET:voda) 1:10 in 250 °C

Čas [min]	Masa trdne faze po reakciji [g]	Masa komponente, netopne v NaOH [g]	Masa prečiščene TK [g]	Izkoristek pri prečiščenju (glede na maso trdne faze) [%]	Izkoristek reakcije [%]	Povprečen izkoristek reakcije [%]
0	12,24	1,05	11,06	98,8	86,3	86,6
0	12,12	0,81	11,24	99,4	87,7	
0	11,92	0,65	10,98	97,4	85,7	
30	12,18	0,12	12,01	99,6	93,7	89,5
30	12,22	0,96	11,15	99,0	87,0	
30	12,06	0,17	11,26	94,7	87,9	
60	12,38	0,06	12,28	99,7	95,8	94,4
60	12,19	0,33	11,82	99,7	92,3	
60	12,50	0,16	12,17	98,6	95,0	

Priloga 9: Rezultati nevtralne hidrolize pri masnem razmerju (PET:voda) 1:8 in 250 °C

Čas [min]	Masa trdne faze po reakciji [g]	Masa komponente, netopne v NaOH [g]	Masa prečiščene TK [g]	Izkoristek pri prečiščenju (glede na maso trdne faze) [%]	Izkoristek reakcije [%]	Povprečen izkoristek reakcije [%]
0	19,35	6,45	12,27	95,1	57,5	59,7
0	20,29	4,52	13,34	84,6	62,5	
0	20,35	6,02	12,66	88,3	59,3	
15	20,58	1,05	18,72	95,9	87,7	88,6
15	20,00	0,62	18,64	96,2	87,3	
15	20,3	0,63	19,37	98,5	90,7	
30	20,28	0,21	19,95	99,4	93,4	92,4
30	20,78	0,10	19,84	95,9	92,9	
30	19,92	0,17	19,39	98,2	90,8	
60	20,29	0,06	19,61	96,9	91,8	92,4
60	20,31	0,17	19,92	98,9	93,3	
60	20,46	0,08	19,67	96,5	92,1	

8 ŽIVLJENJEPIS

Ime in priimek	Jana Šerod
Datum rojstva	18. 12. 1988
Kraj rojstva	Maribor

ŠOLANJE

1995 – 2003	Osnovna šola Janka Padežnika, Maribor
2003 – 2007	Prva gimnazija Maribor
2007 – 2011	Dodiplomski študijski program prve stopnje Oblikovanje in tekstilni materiali, Fakulteta za strojništvo Univerze v Mariboru
2011 – 2015	Podiplomski študijski program druge stopnje Oblikovanje in tekstilni materiali, Fakulteta za strojništvo Univerze v Mariboru

PRISPEVKI NA KONFERENCI

Šerod Jana, Ivanušič Branka Andreja, Majcen le Marechal Alenka, Aneja Arun P., Vončina Bojana, Volmajer Valh Julija, Vajnhandl Simona. *Kemijsko recikliranje večkomponentnih tekstilnih odpadkov*. Slovenski kemijski dnevi 2013. Maribor : Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2013. [COBISS.SI-ID: 17153302]

Majcen Le Marechal Alenka, Aneja Arun P., Vončina Bojana, Volmajer Valh Julija, Šerod Jana, Ivanušič Branka Andreja. *Recikliranje in revalorizacija tekstilnih odpadkov za trajnostni razvoj = Recycling and revaluation of textile wastes for sustainable development*. Trajnostni razvoj v tekstilstvu : zbornik izvlečkov / 44. simpozij o novostih v tekstilstvu, Ljubljana, 6. junij 2013. Ljubljana : Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 2013. [COBISS.SI-ID: 16993046]

Šerod Jana, Ivanušič Branka Andreja, Aneja Arun P., Majcen Le Marechal Alenka, Vončina Bojana, Volmajer Valh Julija, Kobal Lucija. *Multicomponent textile blend recycling*. Conference proceedings / 13th AUTEX World Textile Conference, Dresden, Germany, May 22-24, 2013. Dresden : Technische Universität Dresden, ITM, 2013. [COBISS.SI-ID: 16944662]

Majcen Le Marechal Alenka, Aneja Arun P., Vončina Bojana, Volmajer Valh Julija, Vajnhandl Simona, Šerod Jana, Ivanušič Branka Andreja. *Textile recycling and sustainability : living with our means = Tekstilde geri dönüşüm ve sürdürülebilirlik : imkanlarımız nispesinde yaşamak*. V. Uluslararası AR-GE proje pazarı, 04-05 Nisan 2013 / UTIB Türkiye Tekstil ve Konfeksiyon Sektöründe = V. International R&D project brokerage event, 04-05 April 2013 / UTIB Turkish Textile and Clothing Industry. Istanbul : UTIB, 2013. [COBISS.SI-ID: 16897302]

Autex 2015 – 10-12.6.2015: Aneja Arun, Kupka Karel, Majcen le Marechal Alenka, Šerod Jana, Ivanušič Branka Andreja. *Heterogeneous kinetics of fiber blend recycling*. 15th AUTEX World Textile Conference, Bucharest, Romania, June 10 – 12, 2015. Bucharest.

DIPLOMSKO DELO

Jana Šerod. *Ekstrakt rdečega bora in UV prepustnost materialov*. Maribor: Fakulteta za strojništvo, 2011. [COBISS.SI-ID:16081174]

UNIVERZA V MARIBORU
FAKULTETA ZA STROJNIŠTVO

IZJAVA MAGISTRSKEGA KANDIDATA

Podpisana JANA ŠEROD, vpisna številka S2000970

izjavljam,

da je magistrsko delo z naslovom: **RECIKLIRANJE MEŠANIC TEKSTILNIH MATERIALOV**

- rezultat lastnega raziskovalnega dela,
- da predloženo delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe po študijskem programu druge fakultete ali univerze,
- da so rezultati korektno navedeni in
- da nisem kršil-a avtorskih pravic in intelektualne lastnine drugih.

Maribor, _____

Podpis: _____