

# Selluloosamuuntokuidut

Marja Rissanen



Euroopan unioni  
Euroopan aluekehitysrahasto

Vipuvoimaa  
EU:lta  
2014–2020

Hanke rahoitetaan REACT-EU-välineen  
määrärahoista osana Euroopan  
unionin COVID-19-pandemian  
johdosta toteuttamia toimia.



Tampereen ammattikorkeakoulu



PIRKANMAA

# Sisällysluettelo

## Perinteiset selluloosamuuntokuidut

- Historia
- Viskoosi
- Modaali
- Lyocell
- Vertailuyhteenveto

## Uudet selluloosamuuntokuidut

- Sellunvalmistus tekstiilijätteestä
- Ilman selluloosan liuotusta valmistettavat (Spinnova)
- Vesipohjaiseen liuotukseen perustuvat
  - Karbamaattimenetelmä
  - Entsymaattinen esikäsittely (Biocelsol, Tree To Textile)
  - Nordic Bioproducts, Norratex
- Ioniseen nesteeseen perustuvat
  - Kuura, Metsä Spring
  - Ioncell
- Muita innovaatioita

# Perinteiset selluloosamuuntokuidut



Euroopan unioni  
Euroopan aluekehitysrahasto

Vipuvoimaa  
EU:lta  
2014–2020

Hanke rahoitetaan REACT-EU-välineen  
määrärahoista osana Euroopan  
unionin COVID-19-pandemian  
johdosta toteuttamia toimia.



Tampereen ammattikorkeakoulu



PIRKANMAA

# Historia

Viskoosi ja modaali

Vuosi	Tapahtuma
1892	Cross, Bevan, Beadle (GB 8700)
1899	Cross&Stearn, viskoosisyndikaatti
1904	Courtauld, Coventry, UK, tuotanto alkaa
1916	Oberbruch, Saksa Katkokuitutuotanto alkaa
1965	Modaalikuidun tuotanto alkaa
1985	Tehtaiden sulkemisia Euroopassa (rikkihiili, jätevedet)
2021	Tuotanto 6.5 milj. tonnia/vuosi, pääosa tuotannosta Aasiassa

Lyocell

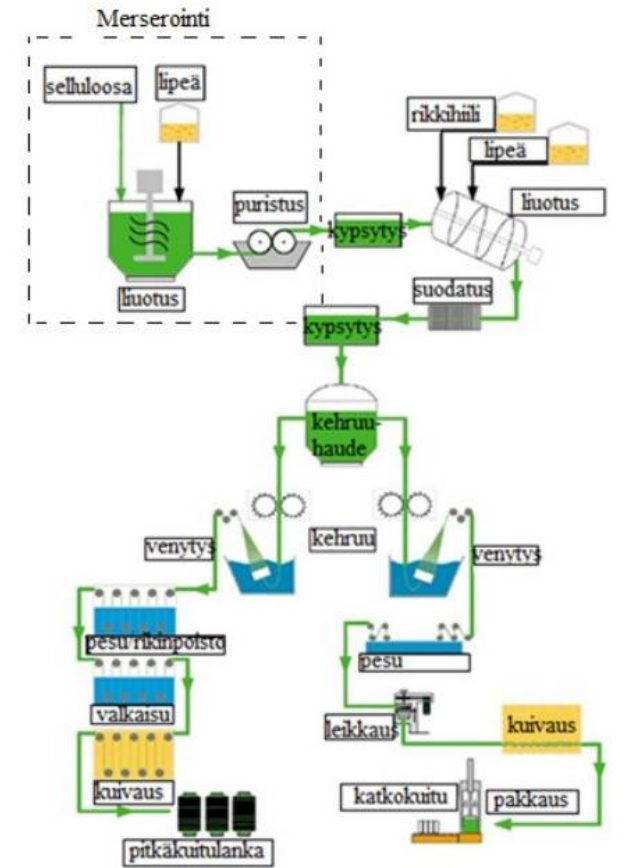
Vuosi	Tapahtuma
1939	Graenacher, tert-amiinioksidi
1969	Kodak
1969	Enka, pilottitehdas
1979	Courtauld aloittaa
1983	Lenzing aloittaa
1989	Kuitunimi Lyocell
1992	Mobile, USA, Courtauld ensimmäinen tehdas
1997	Lenzing, Heiligenkreuz
2005	Lenzing ostaa Tencel-tuotannon
2021	Tuotanto n. 0.4 milj. tonnia/vuosi, pääosa tuotannosta Euroopassa

# Viskoosi (CV, cellulose viscose)

- Viskoosi on viskoosiprosessilla valmistettu selluloosakuitu
- Raaka-aine liukosellu (selluloosa)
  - neitseellisestä puuraaka-aineesta
    - Ominaisuudet: korkea selluloosapitoisuus (>93%), korkea reaktiivisuus, säädetty moolimassa ja -jakauma (viskositeetti 450 mL/g)
    - Puusellu: eukalyptus, pyökki, mänty-kuusi
    - Muut: bambu
    - Päätuotantoalueet: Etelä-Aasia, Amerikka, Eurooppa
  - Puuvillalintteri (lyhyt kuitunukka, neitseellinen materiaali), käytetään etup. Kiinassa
  - Liukosellu puuvillapitoisesta tekstiilijätteestä (hyvin vähäisessä määrin käytössä)
    - Raaka-aineen valmistajia/teknologioita mm. Re:NewCell, Worn Again, Södra Once More

# Viskoosi: tuotantoprosessi

1. Selluloosan merserointi alkaliselluloosaksi
2. Alkaliselluloosan esikypsytyt
3. Rikitys selluloosaksantaatiksi
4. Selluloosaksantaatin jälkikypsytyt
5. Märkäkehruu
6. Venytyt
7. Jälkikäsittelet
8. Kuivaus ja paalaus



Kuvalähde: Halme, M. 2017. Selluloosan entsyymattinen käsittely viskoosin valmistuksessa. Kandidaatintyö. Oulun yliopisto. S. 8  
European Man-made Fibres Association. Viscose

# Modaali (CMD, cellulose modal)

- Selluloosakuitu, jolla on märkänä korkea murtolujuus ja alkumoduli
- Valmistetaan modifioidulla viskoosimenetelmällä
- Erot viskoosin valmistukseen
  - Liukosellussa suurempi selluloosapitoisuus (95-98%) ja selluloosalla suurempi moolimassa (DP 1000 – 1250),
  - Suurempi rikkihiilen käyttö 0.35 kg / kg kuitua)
  - Kehruussa alhaisempi selluloosapitoisuus ja alhaisempi kehruunopeus
  - Kehruuliuoksessa ja –kylvyssä käytetään modifiointiaineita, jotka hidastavat regeneroitumista
  - Selluloosan regeneroitumisen hidastumisen vuoksi kuitua voidaan venyttää enemmän, jolloin orientaatio- ja kiteytymisaste kasvaa
  - Kuitu turpoaa vähemmän vedessä, jolloin märkälujuus on suurempi ja märkävenymä pienempi

# Lyocell (CLY, cellulose lyocell)

- Orgaanisia liuottimia käyttävällä kehruumenetelmällä valmistettu selluloosakuitu
- Raaka-aineena liukosellu
  - Raaka-aineen moolimassa korkeampi kuin viskoosilla (DP 650 – 750)
  - Raaka-aineella alhainen tuhka- ja metalli-ionipitoisuus (Fe)
  - Neitseellisestä puuselluloosasta
  - Neitseellisestä bambu-puuselluloosasta
  - Kierrätetty puuvilla-neitseellinen puuselluloosa (esim. Refibran raaka-aineena, 20-30% leikkujätettä)

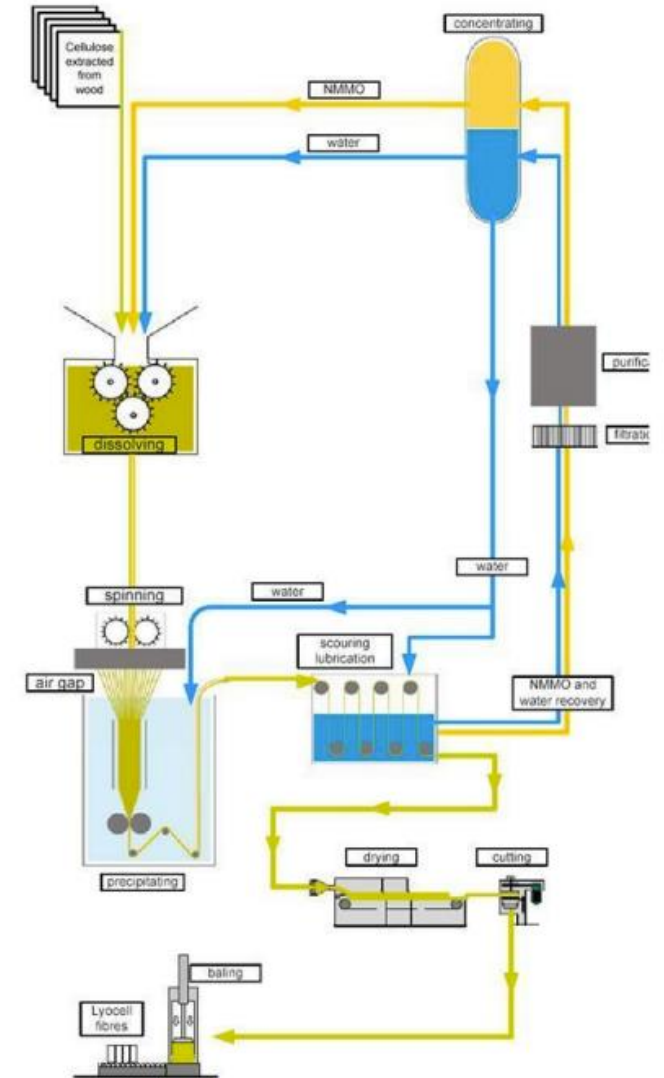


# Lyocell: valmistusprosessi

- Ns. suora liuotusmenetelmä, ei valmisteta selluloosaderivaattia
- Liuotuksessa käytetään NMMO-liuotinta (N-metyylimorfoliini-N-oksidi)
- Liuotin 99,7% kierrätettävissä ja se on biohajoava

Valmistusvaiheet:

1. Liuotus
2. Kehruuliuksen suodatus
3. Ilmarakokehruu
4. Regenerointi kehruhauteessa (NMMO + vesi)
5. Pesu ja avivointi
6. Kuivaus ja paalaus



Kuvalähde: European Man-made Fibres Association.  
Lyocell

# Yhteenvedo kuituominaisuuksista

	Viskoosi	Modaali	Lyocell
Vetolujuus, kuiva (cN/tex)	Normaali: 16-27 Erikoisluja: 28-44	30-35	34-40
Murtovenymä, kuiva (%)	Normaali: 17-23 Erikoisluja: 15	13-16	11-16
Vetolujuus, märkä	30-60% alhaisempi kuivalujuutta	30-60% alhaisempi kuivalujuutta	15-25% alhaisempi kuivalujuutta
Murtovenymä, märkä	10-30% korkeampi kuivavenymää	20% korkeampi kuivavenymää	20% korkeampi kuivavenymää
Kosteuspitoisuus (%)	13	11	11
Lämmönkestävyys	Hajoaminen 175-205°C	Hajoaminen 175-205°C	Hajoaminen 175-205°C
Happojen kestävyys	Erittäin huono	Erittäin huono	Erittäin huono
Emästen kestävyys	Hyvä	Hyvä	Hyvä / Keskinertainen
Hapettavien aineiden kestävyys	Huono	Huono	Huono
UV-valon kestävyys	Huono	Huono	Huono

# Ympäristövaikutusten yhteenveto

- Raaka-aine uusiutuva, voidaan käyttää myös kierrätettyä puuvillajätettä
- Jos käytetään integroitua sellun ja kuidun tuotantoa, kuitu voi olla hiilinielu
- Viskoosiprosessi
  - Viskoosiprosessissa suuri kemikaalien, energian ja veden kulutus verrattuna lyocell-prosessiin
  - Kemikaalien kierrätys mahdollista, mutta kierrätysaste riippuu tuotantolaitoksesta ja tuotantomaan ympäristökriteereistä
- Lyocell-prosessi
  - Energian ja veden tarve vähäisempi verrattuna viskoosiprosessiin
  - Käytetty kemikaali (NMMO) haitaton ja biohajoava
  - NMMO ja vesi kierrätetään prosessissa (NMMO:n osalta 99.7%)

# Uudet selluloosamuuntokuidut



Euroopan unioni  
Euroopan aluekehitysrahasto

Vipuvoimaa  
EU:lta  
2014–2020

Hanke rahoitetaan REACT-EU-välineen  
määrärahoista osana Euroopan  
unionin COVID-19-pandemian  
johdosta toteuttamia toimia.



# Sellunvalmistusmenetelmät tekstiilijätteestä

- Södra: OnceMore® liukosellu, jossa sekä puuvillatekstiilijätettä että neitseellistä sellua
- Re:NewCell: puuvillapitoisesta tekstiilijätteestä tehdään liukosellua (Circulose®), jota voidaan käyttää sekä viskoosi- että lyocell-kuitujen valmistukseen. Tekee yhteistyötä useiden bränditalojen kanssa.
- SaXcell: puuvillapitoisesta tekstiilijätteestä tehdään liukosellua, jota voidaan käyttää sekä viskoosi- että lyocell-kuitujen valmistukseen

# Taustaa

- Uuden sukupolven kestäväen kehityksen mukaisia selluloosamuuntokuituja on tulossa markkinoille
- Näiden pääosin kierrätysraaka-aineista valmistettujen tekokuitujen osuuden arvioidaan olevan alle 1 %
- Meneillään olevan tutkimuksen ja tuotekehityksen myötä osuuden odotetaan kuitenkin kasvavan merkittävästi tulevina vuosina
- Nämä innovaatiot ovat saaneet alkunsa selluloosakemian sekä sellu- ja paperiteollisuuden keksinnöistä ja panostuksesta

# Spinnova

- Suomalainen start-up-yritys valmistaa SPINNOVA® kuituja mikrofibrilloidusta selluloosasta Jyväskylän tehtaalla
- Kuitu toimii hiilinieluna
- Vuonna 2022 tuotanto on esikaupallisessa vaiheessa. Se tulee kuitenkin lisääntymään tulevina vuosina. Tekee yhteistyötä useiden bränditalojen kanssa.
- Myynnissä olevissa tuotteissa on n. 20-30% SPINNOVA® kuitua ja loput puuvillaa
- Teknologiassa selluloosa-vesisuspensio kuidutetaan suulakeen läpi ja vesi haihdutetaan, jolloin muodostuu selluloosamuuntokuitu
- Jättemateriaalin, esim. nahka, oljet, puuvilla, käyttöä tutkitaan

# Vesipohjaiset valmistusmenetelmät: selluloosakarbamaatti

- Infinited Fiber Company kierrättää puuvillatekstiilijätteen Infinna™-karbamaattikuiduiksi. Mukana voi olla pieniä määriä muita kuituja mm. elastaania.
- Yritys tekee kuituja pilot-mittakaavassa, mutta suunnittelee kasvattavansa kapasiteettia 30 000 tonniin vuonna 2024 Kemiin rakennettavalla lippulaivatehtaalla. Tekee yhteistyötä useiden bränditalojen kanssa.
- Karbamaattiprosessi on analoginen viskoosiprosessin kanssa, mutta siinä ei vapaudu haitallisia yhdisteitä. Selluloosa reagoi urean kanssa muodostaen selluloosakarbamaattia, ja tämä liuos kehrätään märkäkehuulla, ja kuidut regeneroidaan happamassa kehruhauteessa
- Karbamaattikuitujen ominaisuudet ovat lähellä viskoosi/modaalikuituja
- Karbamointiprosessin vuoksi kuidut sisältävät typpeä ja tämän vuoksi värien päällemeno on suurempi verrattuna viskoosiin



# Vesipohjaiset valmistusmenetelmät: Biocelsol

- VTT:n (ja aiemmin Tampereen teknillisen yliopiston) kehittämä prosessi perustuu selluloosan entsyymaattiseen esikäsitteilyyn ja liuottamiseen kylmään natriumsinkaattiin
- Kuidut kehrätään märkäkehrulla ja regeneroidan happamassa kehruukylvyssä
- Teknologia on tällä hetkellä pilot-mittakaavassa
- Kuitujen ominaisuudet muistuttavat viskoosikuitua, mutta Biocelsol –kuidut imevät enemmän vettä kuin tavalliset viskoosikuidut

# Vesipohjaiset valmistusmenetelmät: TreeToTextile

- Ruotsalainen TreeToTextile teknologia on samantyyppinen kuin Biocelsol –teknologia, mutta kuidut regeneroidaan alkalisessa kehruukylvyssä (vrt. Biocelsol hapan kehruukylpy)
- TreeToTextile rakentaa 1500 tonnin koetehdasta Ruotsiin

# Vesipohjaiset valmistusmenetelmät: Norratex

- Nordic Bioproduct Groupin ja Aalto-yliopiston kehittämä kuitu
- Perustuu AaltoCell™ teknologiaan (mikrokiteinen selluloosa, MCC)
- Valmistuksessa ei tarvita haitallisia kemikaaleja

# Ioninen neste –pohjaiset valmistusmenetelmät: Kuura™

- Metsä Group ja japanilainen Itochu ovat rakentaneet Äänekoskelle 500 tonnin koetehtaan
- Teknologia perustuu selluloosan suoraliuotukseen
- Raaka-aineena käytetään Metsän kuivaamatonta paperisellua
- Kuitu on lyocell-tyyppinen

# Ioninen neste –pohjaiset valmistusmenetelmät: Ioncell®

- Selluloosa liuotetaan ioniseen nesteeseen ja liuos kehrätään ilmarakokehruulla ja kuidut regenroidaan vesihauteessa
- Kemikaaleina ainoastaan ioninen neste ja vesi, jotka molemmat voidaan kierrättää prosessissa. Raaka-aineina voivat olla sellu ja puuvillatekstiilijäte. Myös kartongin ja paperin käyttöä kokeiltu.
- Teknologia kehitetty yhteistyössä Aalto yliopiston ja Helsingin yliopiston kanssa
- Ioncell Oy kaupallistaa pilot-mittakaavassa olevaa teknologiaa
- Kuidut lyocell-tyyppisiä, lujuus jopa 60 cN/tex

# Muita innovaatioita

- Heiq AeoniQ (Sveitsi):
  - Re:NewCellin CIRCULOSE® sellusta tehdään selluloosamuuntokuitulankaa (filamenttilanka)
- WornAgain (UK)
  - Puuvilla/polyesterisekoitetekstiilistä tehdään liukosellua ja polyesterigranulaatteja, joista molemmista voidaan tehdä uusia kuituja

# Lähdeluettelo ja lisälukemistoa

- Albrecht, W., Wulfhorst, B. and Kültner, H. “Regenerated cellulose fibers,” Man-Made Fiber Year Book, 41:1 (1991).
- Albrecht, W, Reintjes, M. and Wulfhorst, B. “Lyocell Fibers.” Man-Made Fiber Year Book, 47:1 (1997).
- Bechtold, T. and Pham, T. Textile Chemistry. Berlin: Walter de Gruyeter, 2019.
- BISFA. Terminology of man-made fibres. Brussels: BISFA, 2009.
- Heiq AeonIQ. Our technology. Viitattu 29.8.2023. <https://www.heiq-aeoniq.com/our-technology/>
- Infinited Fiber Company. Our technology. Verkkosivu. Viitattu 11.4.2023. <https://infinitedfiber.com/our-technology/>
- Kuura. The process. Verkkosivu. Viitattu 11.4.2023. <https://www.kuura.io/process/>
- Lewin, Menachem, Ed. Handbook of Fiber Chemistry. 3<sup>rd</sup> Ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- Mather, R. and Wardman, R., The Chemistry of Textile Fibres. 2<sup>nd</sup> Ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015.
- Moriam, K., Sawada, D., Nieminen, K., Hummel, M., Ma, Y., Rissanen, M. and Sixta, H. “Towards regenerated cellulose fibers with high toughness.” Cellulose 28:15 (2021): 9547–9566.

# Lähdeluettelo ja lisälukemistoa

- Nordic Bioproduct Group. Norratex. Verkkosivu. Viitattu 11.4.2023. <https://nordicbioproducts.fi/>
- Renewcell. Technology. Viitattu 29.8.2023. <https://www.renewcell.com/en/section/our-technology/>
- Saxell. Regenerated virgin cellulose fiber from cotton waste. Viitattu 29.8.2023. <https://saxcell.com/newfibre#>
- Shen, L., Worrell, E., and Patel, M. K. “Environmental impact assessment of man-made cellulose fibres.” Resources, Conservation and Recycling 55:2 (2010): 260–274.
- Shen, L., Worrell, E. and Patel, M. K. “Comparing life cycle energy and GHG emissions of bio-based PET, recycled PET, PLA, and man-made cellulose fibers”. Biofuels, Bioproducts & Biorefining 6:6 (2012): 625-639.
- Spinnova. Technology. Verkkosivu. Viitattu 11.4.2023. <https://spinnova.com/technology/>
- Södra. OnceMore. The process. Viitattu 29.8.2023. <https://www.sodra.com/en/global/pulp/oncemore/process/>
- Textile Exchange. Preferred Fibers & Materials Market Report 2022. pdf-julkaisu. Viitattu 11.4.2023.
- The Fiber Year. World Survey on Textiles & Nonwovens 2021.



# Lähdeluettelo ja lisälukemistoa

- Vehviläinen, M., Määttänen, M., Setälä, H., & Rissanen, M. 2023. Functionalized Biocelsol - Regenerated Cellulosic Fibres with Improved Dyeability with Anionic Reactive Dyes. teoksessa A. Virtanen, K. Torvinen, & J. Vepsäläinen (Toimittajat), NWBC 2022 (Sivut 262-263). (VTT Technology; Nro 409). VTT Technical Research Centre of Finland; Association of Finnish Civil Engineers RIL.
- Woodings, Calvin, Ed. Regenerated cellulose fibres. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001.
- Worn Again. Technology. Viitattu 29.8.2023. <https://wornagain.co.uk/about-us/#technology>