

Tekniikan kandidaatintyö

Tekstiilijätteen kemiallinen kierrätys

Lappeenranta 2020

Nora Rantanen

TIIVISTELMÄ

LUT-yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Nora Rantanen

Tekstiilijätteen kemiallinen kierrätys

Kandidaatintyö, kevät 2020

32 sivua, 12 kuvaa ja 5 taulukkoa

Ohjaajat: TkT Ikenna Anugwom, Prof. Mika Mänttari

Hakusanat: tekstiilijäte, kemiallinen kierrätys, ioninen liuotin, syväeutektinen liuotin

Tekstiilien kulutus on nousussa ja globaali kuitutuotanto jatkaa kasvuaan, jolloin tekstiilijätteen määrä myös kasvaa. Kiertotalouden tavoitteet asettavat paineita myös tekstiilijätteen kierrättämiseksi. Vähentämällä tekstiilijätettä voidaan vähentää tekstiiliteollisuuden päästöjä sekä energian, neitsytraaka-aineen ja veden kulutusta. On siis löydettävä ratkaisuja tekstiilivirran hallitsemiseksi, tavoitteena suljettu kierto.

Kierrätetyn lopputuotteen arvoon vaikuttaa suuresti jätetekstiilin alkuperäinen laatu. On siis tärkeää valita kullekin materiaalille sopiva kierrätysmenetelmä, jotta voidaan taata kierrätetyn materiaalin laatu. Tässä tutkimuksessa tavoitteena on, että liuoskemiallisella kierrätyksellä voitaisiin tuottaa jopa alkuperäisen kuitumateriaalin veroinen tekstiilimateriaali. Kemiallisen kierrätyksen haasteena on liuotinominaisuuksien kuituspesifisyys sekä riittävä tekstiilijätteen tasalaatuisuus.

Tämän kandidaatin tavoitteena oli kirjallisessa osiossa tutustua tekstiilijätteen materiaaliin ja näiden yleisiin kierrätysmenetelmiin sekä syventyä liuoskemialliseen kierrättämiseen. Liuottimissa tarkastelun kohteena olivat vihreät liuottimet, kuten ioniset - sekä syväeutektiset liuottimet. Kokeellisessa osassa tavoitteena oli puuvilla- ja polyesterikuitujen erottaminen luonnollisella syväeutektisellä liuottimella ja analysoida erotusprosessia FT-IR-spektrometrian avulla.

LYHENNELUETTELO

CNC	nanoselluloosakiteet
DES	syväeutektiset liuottimet (eng. Deep Eutectic Solvents)
FT-IR	Fourier-muunnos-infrapunaspektrometri (eng. Fourier Transform Infraed Spectroscopy)
MMCF	selluloosakuitu
NaDES	luonnolliset syväeutektiset liuottimet (eng. Natural Deep Eutectic Solvents)
POP-yhdiste	pysyvät orgaaniset ympäristömyrkyt (eng. Persistent Organic Pollutants)

SISÄLLYSLUETTELO

KIRJALLISUUSOSA.....	5
1 JOHDANTO	5
2 TEKSTIILIJÄTE JA KIERRÄTYS	6
2.1 Yleisimmät tekstiilikuidut.....	6
2.2 Tekstiilijätteen haitalliset aineet.....	6
2.3 Tekstiilijätteen määrä ja laatu	7
3 TEKSTIILIJÄTTEEN KIERRÄTYSMENETELMÄT	8
3.1 Mekaaninen kierrätys	8
3.2 Terminen kierrätys	9
3.3 Kemiallinen kierrätys	9
3.4 Sekoitettu kierrätys	10
4 PUUVILLA- JA POLYESTERIKUITUJEN KEMIALLINEN KIERRÄTTÄMINEN.....	12
4.1 Puuvilla ja kemiallinen kierrätys.....	12
4.2 Polyesteri ja kemiallinen kierrätys	12
4.3 Vihreät liuottimet	12
4.4 Ioninen liuotin.....	13
4.5 Syväeutkinen liuotin.....	14
KOKEELLINEN OSA.....	17
5 TYÖN TAUSTA.....	17
6 KOKEISSA KÄYTETYT MATERIAALIT JA MENETELMÄT.....	19
6.1 Luonnollinen syväeutkinen liuotin (NaDES).....	19
6.2 Tekstiilijäte.....	19
6.3 Tekstiilijätteen liuottaminen.....	20
6.4 Tekstiilijätteen komponenttien erottaminen.....	21
6.5 Erotettujen kuitujen analyysit	22
7 KOKEIDEN TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	23
7.1 Erotettujen kuitujen kemiallinen rakenne FT-IR-spektrometrialla.....	23
7.2 Kuitujen erotusprosessin massahäviöt	28
8 JOHTOPÄÄTÖKSET	29
LÄHDELUETTELO.....	31

KIRJALLISUUSOSA

1 JOHDANTO

Maailmassa tekstiilijätteen kierrättäminen tapahtuu pääasiassa mekaanisesti, mutta uusiakin innovaatioita kierrätysmenetelmiin löytyy. Tekstiilikuitujen kierrättäminen herättää siis huomioita ja on yksi tulevaisuuden avainkysymyksistä kestävyuden parantamisessa. Materiaalitehokkuuden maksimointi vaatii kuitenkin kierrätyksen lopputuotteiden kysynnän kohtaamista käsiteltävän tekstiilijätteen määrän kanssa. Näin kierrätyksen kannattavuus riippuu suuresti lopputuotteen arvosta.

Tekstiilijätteen kuitukoostumusta suhteutettaessa maailman kuitutuotantoon, voidaan sanoa tekstiilijätteen määrän vain kasvavan. Kuitujen tuotannon ennustetaan lisääntyvän ja vuonna 2030 maailman kuitutuotanto on jo 450 miljoonaa tonnia. (Textile Exchange, 2019) EU:n kiertotalouspolitiikka asettaa paineita myös maailman kuitutuotantoon, jolloin poliittisten toimenpiteiden odotetaan näkyvän lähitulevaisuudessa (Dahlbo et al., 2017). Tekstiilijätteen kierrättämisessä on kuitenkin monia haasteita, joiden osalta vaaditaan vielä lisää tutkimustulosta.

Kierrätysprosessin kannalta on oleellista tunnistaa kuidut ja niissä olevat haitalliset yhdisteet, jotta kuiduille voidaan kohdistaa oikeanlainen kierrätysmenetelmä. Tekstiilijätteen kierrätyksen tulisi edustaa suljettua kiertoa, jossa tuote voidaan muuttaa takaisin tekstiilikuitujen raaka-aineeksi. Tavoitteena on jätevirran sulkeminen, ei sen lykkääminen. (Muthu, 2017)

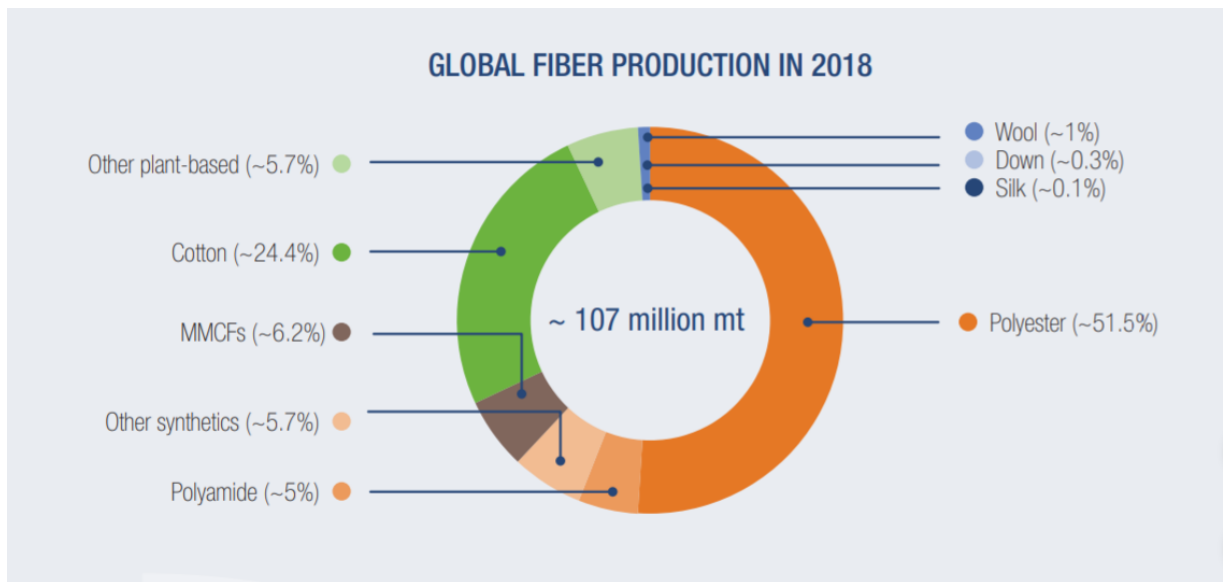
Euroopassa mekaaninen kierrätys on yleisimmin käytetty kierrätysmenetelmä (Palm et al., 2014). Myös liuoskemiallisessa kierrättämisessä on potentiaalisia vaihtoehtoja jopa tuotannolliseen mittakaavaan suhteutettuna. Yhtenä lupaavana seuraavan sukupolven liuottimena pidetään luonnollisia syväeutektisia liuottimia, mutta näiden vihreiden liuottimien soveltaminen tekstiilikuitujen kierrättämiseen vaatii reilusti lisää tutkimustietoa. (Paiva et al., 2014).

2 TEKSTIILIJÄTE JA KIERRÄTYS

2.1 Yleisimmät tekstiilikuidut

Tekstiilijätteen materiaalikoostumusta voidaan suhteuttaa maailman kuitutuotantoon. Vuonna 2018 maailman kuitutuotanto oli noin 107 miljoonaa tonnia (kuva 1). Kuitujen tuotanto on yli kaksinkertaistunut viimeisen 20 vuoden aikana ja mikäli kasvu jatkaa odotetusti, vuonna 2030 maailman kuitutuotanto on noin 450 miljoonaa tonnia. Synteettiset kuidut ovat olleet 1990-luvun puolivälistä saakka ylivoimaisia kuitumarkkinoilla, muodostaen 62 prosenttia koko maailman kuituluokasta 2018. Synteettisistä kuiduista vuonna 2018 polyesterin markkinaosuus oli hieman yli puolet koko maailman kuitutuotannosta. (Textile Exchange, 2019)

Puuvillan markkinaosuus kuitutuotannosta vuonna 2018 oli 24,4 prosenttia. Yhä tärkeämpi kuitukategoria on selluloosakuitu (MMCF), jonka maailmanlaajuinen markkinaosuus on 6,2 prosenttia. Villan osuus vuonna 2018 oli noin prosentin luokkaa. Muiden kasvipohjaisten kuitujen, kuten hampun ja pellavan osuus oli 5,7 prosenttia. (Textile Exchange, 2019)



Kuva 1. Maailman tekstiilikuitutuotanto vuonna 2018. (Textile Exchange, 2019)

2.2 Tekstiilijätteen haitalliset aineet

Tekstiilien tuotannossa käytetään useita kemikaaleja, joista osa poistuu tekstiilin valmistusprosessin aikana. Kemikaalien tarkoituksena on toimia tekstiilikuidussa lian- ja veden

hyökkimisenestoaineena, pinnoitteena, värinä sekä palonestoaineena. Viimeistelyaineena tarkoitettut kemikaalit jäävät valmiiseen tuotteeseen ja poistuvat tuotteesta käytön ja pesun yhteydessä. (Dahlbo et al., 2015) Tekstiilien elinkaarivaikutusten perusteella voidaan todeta, että suurin osa myrkyllisistä kemikaaleista ja vaikutuksista syntyy tuotantovaiheessa (Dahlbo et al., 2017). Ruotsin kemikaalivirasto (KEMI 2013) on määritellyt 1900 kemiallista ainetta, joita käytetään tekstiilien tuotannossa. Näistä 165 on tunnistettu ihmisille ja ympäristölle vaaralliseksi. (Dahlbo et al., 2015)

Tekstiilijätteessä olevat haitalliset aineet hankaloittavat teknisiä prosesseja kierrätyksessä. Kierrätysprosessin kannalta on oleellista tunnistaa tekstiilijätteessä olevat haitalliset yhdisteet. Keskeisimmäksi nousee tekstiilijätteen sisältämät pysyvät orgaaniset yhdisteet (POP-yhdisteet). Tekstiiliteollisuudessa käytettävien POP-yhdisteiden käyttö on voimakkaasti rajattu tai kielletty EU:ssa. (Dahlbo et al., 2015)

EU:n artikla 7 sopimus sääntelee jätehuoltoa ja antaa velvoitteita POP-yhdisteitä sisältävien tekstiilijätteiden käsittelyyn. POP-asetuksen liitteissä IV ja V määritellään kyseisille yhdisteille raja-arvot. Mikäli POP-yhdisteen pitoisuus jätteessä ylittää alemman raja-arvon täytyy jätteen käsittelyssä hyödyntää erilaisia loppukäsittelymenetelmiä, joilla POP-jätteet saadaan muunnettua palautumattomasti. POP-yhdisteiden lisäksi eivät muut haitalliset aineet lainsäädännöllisesti rajoita kierrätystä. (Dahlbo et al., 2015) Vaikka uusia lakisäädöksiä ei ole näkyvissä EU:ssa tai Suomessa, poliittisten toimenpiteiden odotetaan kuitenkin näkyvän tulevaisuudessa, sillä EU:n kiertotalouspolitiikka asettaa paineita (Dahlbo et al., 2017). Jätepolitiikan ensisijainen tavoite on jätteiden syntymisen estäminen, siten se on myös tekstiilijätteen päätavoite. Tekstiilijätteen kierrätys eli tekstiilijätteen uudelleen hyödyntäminen on merkittävä osa jätepolitiikan tavoitetta. (Dahlbo et al., 2015) Suomessa on säädetty vuonna 2016 jätelaki, joka kieltää tekstiilijätteen viemisen kaatopaikalle (Puukka, 2017).

2.3 Tekstiilijätteen määrä ja laatu

Vuoden 2012 tekstiilivirtatietojen mukaan tekstiilijätteen virrasta suurin osa tulee kuluttajilta. Edelleen jää runsaasti tekstiilijätettä uudelleenkäyttämättä, vaikka tilanteen katsotaan

parantuneen vuosien saatossa. (Palm et al., 2014) Tekstiilien kierrätyksessä on huomionarvoista, onko jäte kuluttajajätettä vai teollisuusjätettä. Teollisuusjätteet syntyvät tekstiilien valmistuksen tai käsittelyn aikana ja on yleensä helposti kierrätettävää. (Bartl et al., 2005) Kuluttajajätteen lajittelu on paljon vaikeampaa, sillä tulevat tekstiilit ovat materiaaltaan hyvin erilaisia. Lisäksi kuluttajajätteet usein sisältävät ei-kuituaineita, kuten nappeja, solkia tai muita metalliosia, joka hankaloittaa kierrätyslajittelua. (Palm et al., 2014, Bartl et al., 2005)

Tekstiilijätteen kierrätyksessä on oleellista määrittää edistääkö se avointa vai suljettua kiertoa. Avoimessa kierrossa materiaalia ei kierrätetä loputtomiin, vaan materiaali siirtyy jossain vaiheessa pois käyttösilukasta ja siirtyy kaatopaikalle. Materiaalin poissulkuun on kaksi yleistä syytä: raaka-aineen pilaantuminen, joka johtaa laadun heikkenemiseen sekä raaka-aineen sisällyttäminen tuotteisiin, jota ei voida kierrättää. Avoin kierto siis lykkää jätteen syntymistä, mutta ei lopeta jätevirran syntyä. Kestävämpi menetelmä on suljettu kierrätys, jossa tuote voidaan muuttaa takaisin raaka-aineeksi. Esimerkkinä suljetusta kierrätystuotteista ovat biohajoavat tuotteet. (Muthu, 2017)

3 TEKSTIILIJÄTTEEN KIERRÄTYSMENETELMÄT

Tekstiilijätteen tavallisimmat hyödyntämismenetelmät ovat kemiallinen kierrätys, mekaaninen kierrätys, terminen kierrätys sekä sekoitettu kierrätysmenetelmä. Euroopassa yleisimmin käytetty tekstiilijätteen kierrätysmenetelmä on mekaaninen kierrätys. (Palm et al., 2014)

3.1 Mekaaninen kierrätys

Mekaaninen kierrätys tarkoittaa tekstiilikudoksen rikkomista tekstiilikuiduksi, jota voi hyödyntää sellaisenaan tai sekoitettuna tekstiiliteollisuudessa. Kierrätyksen vaiheita ovat esikäsittely, repiminen, murskaus sekä kuitukankaan valmistus. Mekaaninen kierrätys soveltuu hyvin luonnonkuiduille sekä tekokuiduille.

Esikäsittelyyn kuuluu mekaaninen erotus, joka voi perustua kuitujen tiheyseron lisäksi sentrifugointiin ja sulamiseen. (Palm et al., 2014) Tyypillisesti kuitenkin jätteet, jotka kerätään tietystä valmistusketjusta, tuottavat korkealaatuisempia kierrätyskuituja kuin kuluttajilta kerätty kuitujäte (Muthu, 2017). Mekaanista kierrätystä käytetään myös muovijätteiden kierrätyksessä.

Muovijätteet käsitellään mekaanisesti, jolloin ne pilkkoontuvat pieniksi hiutaleiksi. Mekaaninen kierrätys kuluttaa kuitua, eikä uusiokuidun ominaisuudet vastaa neitsytkuitua. Tästä syystä on tarpeellista sekoittaa kierrätetty kuitu synteettiseen- tai neitsytkuituun tietyn vetolujuuden takaamiseksi (Muthu, 2017, Asaadi et al., 2016). Mekaanisen kierrätyksen tuotteita sovelletaan muun muassa autoteollisuudessa ääni- ja eristysmateriaalina sekä PET-pullojen raaka-aineena (Palm et al. 2014).

Mekaanista kierrätystä on teollisuuden mittakaavassakin. Esteve-Turrillas ja de la Guardia (2017) ovat kehittäneet langankehrästekniikan, jossa lisäämällä pienen määrän tekstiilijätettä teollisuuskankaiden mekaaniseen käsittelyyn, voidaan tuottaa uutta tekstiilikuitua. Kyseinen tekniikka on käytössä Hilatus Ferre- tehtaalla, jossa on yli 70 vuoden kokemus teollisuusjätteiden kierrättämisestä langoiksi. Näiden kierrätyslankojen tuotenimi on Recover® ja niitä käytetään useiden tunnettujen yritysten tuotteissa, kuten H&M ja Zara. (Esteve-Turrillas & de la Guardia, 2017)

3.2 Terminen kierrätys

Terminen kierrätys tarkoittaa tekstiilien sulatusta, joka soveltuu hyvin synteettisille kuiduille. Tekstiilimateriaalit rouhitaan ja sulatetaan lämpöenergian avulla granulaateiksi, joista voidaan sulakehrätä tekstiilikuitua. Termisessä kierrätyksessä tekstiilikuitu voidaan hyödyntää myös muovituotteisiin. Terminen kierrätys on mahdollinen myös suljetussa tekstiilikierrossa, jota voidaan hyödyntää esimerkiksi polyesterille. (Kamppuri et al., 2019)

Termisessä kierrätyksessä on hyvin oleellista materiaalin tarkka lajittelu, sillä jokaisella materiaalilla on omat sulamislämpötilansa. Haasteensa tuo riittävä polymeeritason homogeenisyys. Materiaalijäämät heikentävät synteettisen kuidun mekaanisia ominaisuuksia. Synteettisten tekstiilikuitujen hapettumisen aikana syntyy uusia funktionaalisia ryhmiä, jotka heikentävät polymeerin soveltuvuutta termiseen kierrätykseen. Lisäksi terminen kierrätys muuttaa polymeerien molekyylipainoa sekä kiteisyyttä, mikä aiheuttaa kierrätysyösklien rajallisuuden. (Kamppuri et al., 2019)

3.3 Kemiallinen kierrätys

Kemiallisessa kierrätyksessä tekstiilikuidut erotetaan molekyyllitasolla alkuperäisestä tekstiilistä. Kemiallista kierrätystä voidaan soveltaa selluloosapohjaisille sekä synteettisille

kuiduille. Selluloosapohjaisessa kierrätysmenetelmässä kuidut erotetaan toisistaan, jonka jälkeen kuidut voidaan hyödyntää uudelleen tekstiilin valmistuksessa. Myös kuituseosten liuottaminen on mahdollista, sillä tarpeeton kuitukomponentti voidaan erottaa prosessista joko kemiallisesti hajottamalla tai mekaanisesti suodattamalla. (Palm et al., 2014) Kemiallisessa kierrätyksessä sekoitemateriaalit eivät aiheuta niin suurta haittaa kuin mekaanisessa kierrätyksessä. Kemiallisessa kierrätysprosessissa raaka-aine kuitenkin aiheuttaa vaatimuksia: kullakin polymeerillä on omat liuottimensa ja reaktionsa. Tällöin materiaali määrittelee kemiallisen käsittelyn. Selluloosapohjaiset materiaalit voidaan liuottaa ja siitä voidaan uudelleen valmistaa tekstiilikäyttöön sopivia kuituja. Näiden liuotusmenetelmiin perustuvan kemiallisen kierrätyksen etuna on se, että sitä voidaan soveltaa myös likaisille tekstiileille. Kuitenkin erilaisten vaiheiden, kuten usean erilaisen kuidun liuottamis- sekä likaisen tekstiilin puhdistamisvaiheen lisääminen kierrätysprosessiin lisää kemiallisen kierrätyksen kustannuksia. Kemiallinen kierrätys on kallista suurien laiteinvestointien takia, mutta siinä voidaan hyödyntää suurempi osa poistotekstiilistä kuin mekaanisessa kierrätyksessä, jolloin sen suhteellinen hinta laskee. (Heikkilä et al., 2019) Kemiallisessa menetelmässä kuidun ei katsota kuluvan tai pilkkoutuvan, vaan siinä voidaan tuottaa alkuperäisen kuidun kaltaisia uusiokuituja (Palm et al., 2014).

3.4 Sekoitettu kierrätys

Sekoitetussa kierrätysmenetelmässä hyödynnetään useampia tekstiilijätteen kierrättämismenetelmiä. Sekoitetussa menetelmässä voidaan hyödyntää esimerkiksi kemiallista sekä mekaanista kierrätystä. Esimerkkinä tästä on mattojen kierrätys. (Palm et al., 2014)

Taulukko I. Tekstiilijätteen kierrätysmenetelmien hyödyt sekä haitat. (Mukailtu Palm et al., 2014, Kamppuri et al., 2019)

Kierrätysmenetelmä	Hyödyt	Haitat
Mekaaninen kierrätys	<ul style="list-style-type: none"> • Edullinen • Alhaisin energiankulutus kierrätystekniikoista • Soveltuu hyvin kaikille kuiduille, myös kuitusekoituksille 	<ul style="list-style-type: none"> • Kuidun molekyyli rakenne kärsii, joten ei voida uusiokäyttää monipuolisesti • Kuitupituus lyhenee, joka heikentää jatkohyödyntämismahdollisuuksia
Terminen kierrätys	<ul style="list-style-type: none"> • Soveltuu hyvin synteettisille kuiduille 	<ul style="list-style-type: none"> • Kierrätettävän materiaalin riittävä tasalaatuisuus • Kierrätys syklien rajallisuus
Sekoitettu kierrätys	<ul style="list-style-type: none"> • Riippuu käytetystä kierrätysmenetelmästä 	<ul style="list-style-type: none"> • Riippuu käytetystä kierrätysmenetelmästä
Kemiallinen kierrätys	<ul style="list-style-type: none"> • Kuitu ei kulu kierrättämisessä • Voidaan valmistaa alkuperäisen kaltaisia kuituja • Mahdollista saada eripaksuisia lankoja 	<ul style="list-style-type: none"> • Kalliimpi kierrätysmenetelmä • Korkeampi energiankulutus

4 PUUVILLA- JA POLYESTERIKUITUJEN KEMIALLINEN KIERRÄTTÄMINEN

4.1 Puuvilla ja kemiallinen kierrätys

Puuvilla on erinomainen luonnonkuitu, jonka selluloosapitoisuus on 95 prosenttia. Puuvillajätteen kemiallinen kierrätys on lupaava ratkaisu regeneroitujen kuitujen valmistamiseksi. Puuvillakuitujen liuottaminen tavallisiin liuottimiin on kuitenkin haastavaa, sillä selluloosamakromolekyyleissä on vahvat molekyylien sisäiset ja molekyylien väliset sidokset. (Liu et al., 2019) Puuvillan kemiallisessa kierrätyksessä puuvillatekstiili liuotetaan ja liuos kehrätään uudeksi kuiduksi (Heikkilä et al., 2019).

Selluloosan kemiallinen rakenne on $(C_6H_{10}O_5)_n$. Hiilivety-yhdisteeseen (CH) sitoutunut hydroksyyliiryhmä (-OH) näkyy IR:llä yhdisteen vahvoina absorptiopiikkeinä 3500 – 3100 cm^{-1} ja 1100 – 1000 cm^{-1} välisillä alueilla. Lisäksi hydroksyyliiryhmän absorptiopiikki näkyy heikkoina 1470 – 1400 cm^{-1} välisellä alueella. On kuitenkin huomionarvoista, että puuvilla luonnonkuituna saattaa sisältää myös häviävän pieniä määriä muita yhdisteitä. Esimerkkinä puuvillassa pienenä määrinä esiintyvistä yhdisteistä on erilaiset rasvat, jotka esiintyvät 1750 – 1700 cm^{-1} ja 1280 – 1200 cm^{-1} värähdysalueilla. (Boncamper, 2004)

4.2 Polyesteri ja kemiallinen kierrätys

Polyesteri on synteettinen kuitu, joka valmistetaan teollisesti. Polyesterin kemiallinen rakenne on $(OCH_2COOCH_2CH_2O)_n$. Polyesterin esteriryhmän (-COOR) absorptiopiikit näkyvät IR:llä vahvoina 1750 – 1700 cm^{-1} ja 1200- 1125 cm^{-1} välisillä alueilla. (Boncamper, 2004)

4.3 Vihreät liuottimet

Vihreät liuottimet ovat turvallisia sekä ihmisille ja ympäristölle. Heikko syttyvyys, kemiallinen ja termien stabiilisuus, alhainen höyryn paine sekä stabiilisuus ilmaa ja kosteutta vastaan ovat vihreiden liuottimien piirteitä. Lisäksi vihreäksi luokiteltavien liuottimien käyttö ja valmistus ovat kestäviä. Vihreiden liuottimien avulla on tarkoitus korvata yleiset orgaaniset liuottimet, joilla on luonnollinen toksisuus sekä korkea haihtuvuus. (Paiva et al., 2014)

4.4 Ioninen liuotin

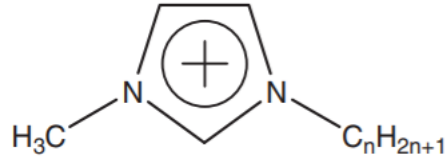
Ioniset nesteet ovat herättäneet paljon huomiota ja sitä pidetään lupaavana liuottimena jopa teollisuuden mittakaavassa. Ongelmana kuitenkin ovat vielä korkeat kustannukset ionisen liuotusprosessin kaupallistamisessa. Ioniset nesteet koostuvat epäorgaanisesta anionista sekä orgaanisesta kationista, jonka sulamislämpötila on alle 100 astetta. Ionisilla nesteillä on erityisiä ominaisuuksia: hyvä kemiallinen pysyvyys, lämmönkestävyys sekä alhainen höyrinpaine. Lisäksi ne voivat liuottaa eri materiaaleja, kuten polymeerisiä- sekä hydrofiilisiä ja hydrofobisia yhdisteitä. (Smith et al., 2014, Rooney & Jacquemin, 2014, Mai et al., 2014)

Mai et al. (2014) tutkimuskatsauksessa ionisen liuottimen kierrätyksen ja uudelleenkäytön menetelminä nousivat esiin kalvopohjaiset prosessit, kuten suodatus ja käänteisosmoosi. Ionisen liuottimen alhaisen höyrinpaineen vuoksi, kalvotekniikat soveltuvat muihin erotustekniikoihin, kuten tislaukseen nähden hyvin.

Liukenemiseen käytettyjä ionisia nesteitä pidetään ympäristöystävällisinä vaihtoehtoina, sillä ionisia liuottimia voidaan kierrättää ja uudelleen käyttää (Liu et al., 2019). Tästä huolimatta ionisten liuottimien vihreys voidaan haastaa, pääasiassa niiden kestävyiden, biologisen yhteensopivuuden sekä huonon biohajoavuuden takia (Paiva et al., 2014). Kationeiden ja anionien yhdistelmää muuttamalla voidaan kuitenkin tuottaa useita ominaisuuksiltaan erilaisia ionisia liuottimia. Erilaisia ionisten nesteiden yhdistelmiä arvioidaan olevan 10^6 , joka kertoo ionisten liuottimien potentiaalista useissa eri käyttökohteissa. Tällöin on mahdollisuus suunnitella jopa myrkyttömiä ja biohajoavia ionisia liuottimia. (Mai et al., 2014, Smith et al., 2014)

Puuvillan jätteiden ja uusiokuitujen kierrättämiseksi selluloosaa on liuotettu ionisella liuottimella, 1-alkyyli-3-metyyli-imidatsoliumkloridi (AMIMCl) (kuva 2). Tällä ionisella liuottimella voidaan selektiivisesti erottaa puuvillakomponentti puuvillapolyesterisekoituksesta. (Liu et al., 2019, De Silva et al., 2014)

$[C_n\text{mim}]^+$ 1-Alkyl-3-methylimidazolium ($n = 1, 2, 4, \dots$)

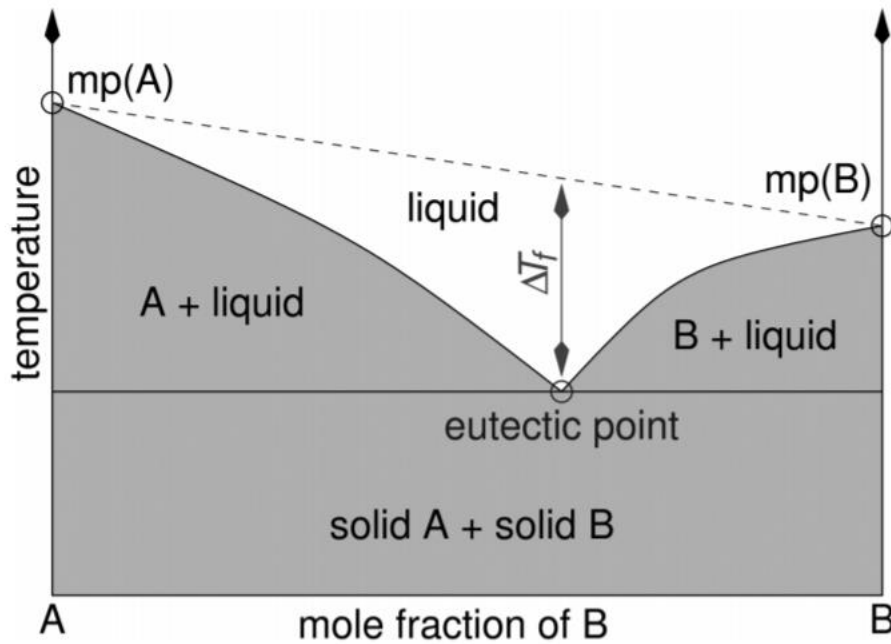


Kuva 2. Ionisen liuottimen, 1-allyyli-3-metyyli-imidatsolium (AMIM), molekyyli rakenne. (Mai et al., 2014)

De Silvan et al. (2014) tutkimuksessa tekstiilijätenäytteet kuivattiin uunissa 24 tuntia 105 °C:ssa kosteuden poistamiseksi. Kuivattuihin lankanäytteisiin lisättiin AMIMCl kahden painoprosentin välein kymmeneen painoprosenttiin saakka. Kuuden tunnin kuluttua liukenematon komponentti (polyesteri) poistettiin, huuhdeltiin vedellä ja punnittiin. Puuvillan dispergoituminen tutkimuksessa oli huomattavasti nopeampaa 120 °C:ssa. Puuvillan ja polyesterin kuiturakennetta tutkittiin SEM-mikroskoopilla, jossa ennen liukenemisprosessia huomattiin puuvilla- sekä polyesterikuituja. Puuvillan erotuksen jälkeen talteen otetun polyesterin SEM-kuvassa nähdään vain polyesterikuituja. Lisäksi tutkimuksessa oli osoitettu, että talteen otetun polyesterin sulamislämpötilassa ei ole merkittäviä muutoksia, mikä on tärkeää polyesterin uudelleen kierrättämisen kannalta. Puuvilla regeneroitiin koaguloitumisen avulla. Talteen otetun ja regeneroidun puuvillan vetolujuuksissa ei ollut eroa.

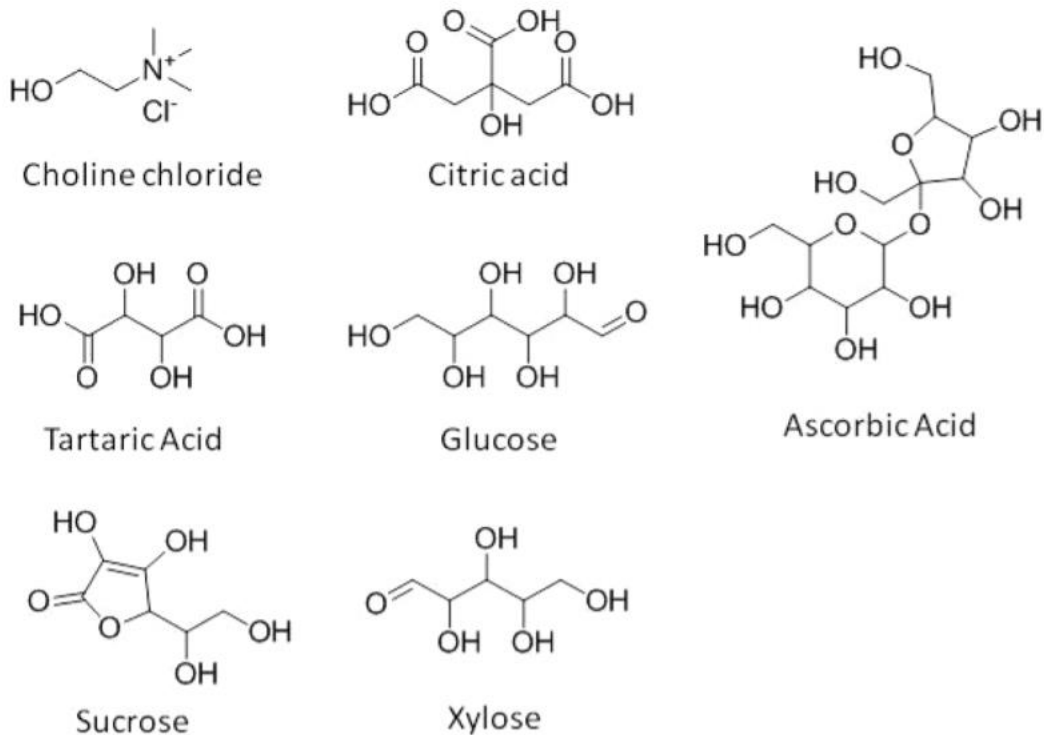
4.5 Syväeutektinen liuotin

Vaihtoehtona ionisille liuottimille ovat syväeutektiset liuottimet (DES), joilla on myös ioninen luonne. Syväeutektisillä liuottimilla on samanlaisia ominaisuuksia ionisiin liuottimiin nähden, mutta DES on vähemmän myrkyllinen, usein biohajoava sekä tuotantokustannuksiltaan edullisempi. Ne koostuvat orgaanisten yhdisteiden sekoituksista, joiden sulamispiste on huomattavasti matalampi kuin yksittäisten komponenttien. Syväeutektiset liuottimet ovat kahden tai useamman seoksen komponentteja, jotka voivat olla olomuodoltaan kiinteitä tai nesteitä. (Paiva et al., 2014) Oleellista on löytää komponenttien moolisuhde, joka antaa alhaisimman sulamispisteen, eli missä ollaan lähellä eutektisen pisteen koostumusta (kuva 3) (Smith et al., 2014).



Kuva 3. Kahden komponentin, A ja B, muodostama eutektinen seos esitettynä faasidiagrammissa. (Smith et al., 2014)

Yleisin DES muodostuu koliinikloridista (ChCl), karboksyylihapoista ja muista vedynluovuttajista (esim. urea ja sitruunahappo). Suurin osa syväeutektisen liuosten tutkimuksista on keskittynyt ammonium- ja imidatsoliumkationeihin. (Smith et al., 2014) Tulevaisuuden lupaavana liuottimena pidetään stabiileita luonnollisen syväeutektisia liuottimia (NaDES), joiden perustana ovat luonnolliset yhdisteet, kuten orgaaniset hapot, aminohapot ja sokerit. Kuvassa 3 on esitettynä erilaisia molekyyliarakenteita, joita yhdistelemällä voidaan muodostaa luonnollisia syväeutektisia liuottimia. Vaikka NaDES:sta tarvitaan reilusti lisää tutkimustietoa, on siitä ennustettu seuraavan sukupolven liuotinta. (Paiva et al., 2014).



Kuva 4. Erilaisia orgaanisia happoja, aminohappoja sekä sokereita, joita yhdistelemällä voidaan muodostaa NaDES- liuottimia. (Paiva et al., 2014)

Näitä syväeutektisia liuottimia (DES) voidaan tuottaa vähän myrkyllisillä luonnollisilla ainesosilla, kuten koliinikloridin ja orgaanisten happojen avulla niin, että liukoisuusominaisuudet ovat hyvät (Springer 2019). On kuitenkin huomionarvoista, että vaikka DES-komponentit voivat olla myrkyttömiä ja ympäristöystävällisiä, se ei välttämättä takaa, että komponenttien seokset ovat myrkyttömiä ja luonnostaan vihreitä. Asiaa tukee se, että DES:ssä voi olla erityisiä ominaisuuksia, joita kummallakaan yksittäisenä komponenttina ei ole. (Smith et al., 2014)

Yleisellä kaavalla (1) voidaan kuvata syväeutektisen liuottimen rakennetta:



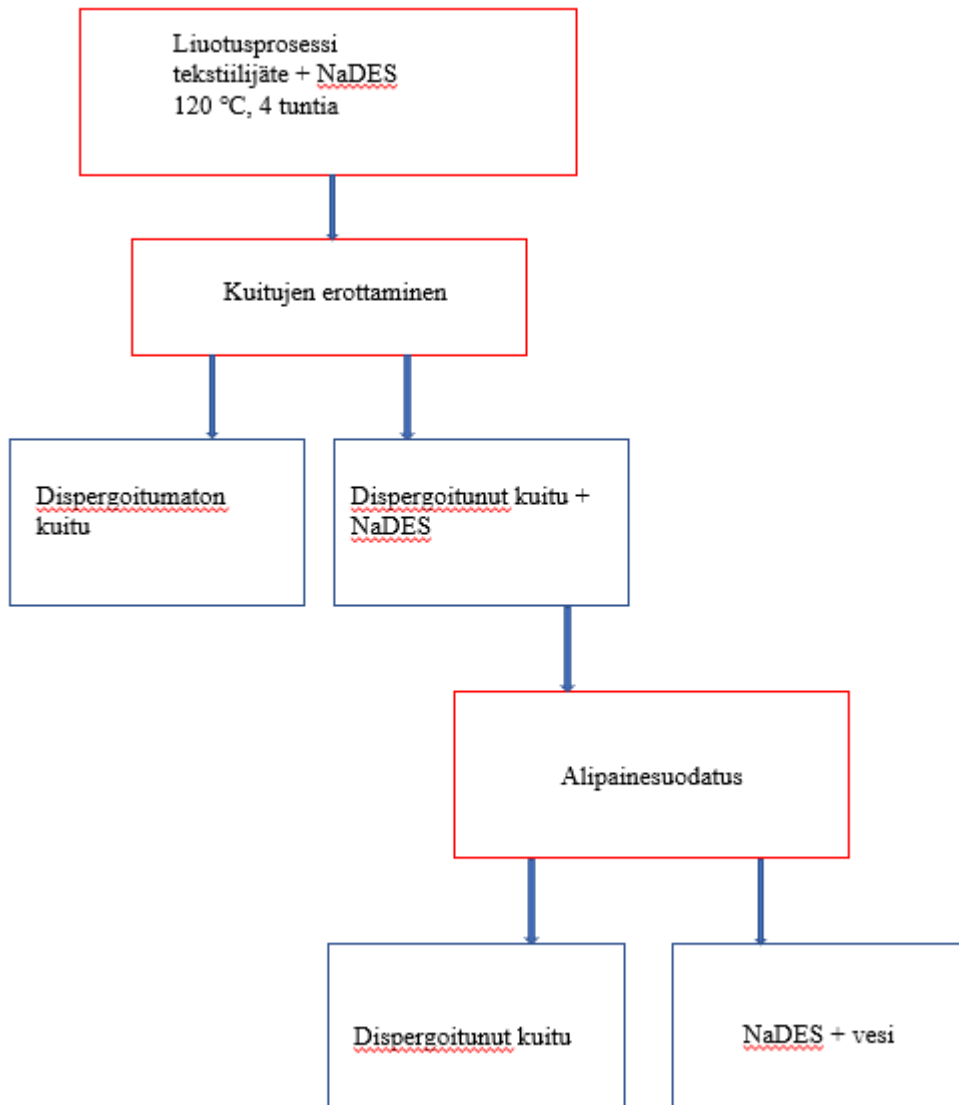
jossa Kat^+ on mikä tahansa fosfonium-, sulfonium- tai ammoniumkationi. X^- kuvastaa Lewis-emästä, joka yleensä on halogenidi-anioni. Z viittaa happomolekyylien määrään ja Y Lewis- tai Brønsted-happoa. (Smith et al., 2014)

Springerin (2019) tutkimuksessa puuvillaa oli käsitelty syväeutteisillä liuottimilla, jotta selluloosakiteet saatiin erotettua. Selluloosakiteillä on monia sovelluskohteita, jonka ansiosta ne ovat olleet usean tutkimuksen kohteena. Tutkimuksessa DES:n komponenttina olivat koliinikloridi sekä oksaalihappodehydraatti. Tutkimuksessa todettiin, että puuvillan vetysidosten hajoaminen oli merkittävämpää korkeammalla happosuhteella. Tällöin koliinikloridin ja oksaalihapon suhde oli 1:3 lämpötilan ollessa 80 °C ja 100°C. DES:llä on hyvä vaikutus voimakkaiden vetysidosten pilkkoutumiseen ja lisäksi sitä pystyttiin kierrättämään prosessissa menettämättä kykyään pilkkoa vetysidoksia. Syväeutteisten liuottimien käyttö tässä prosessissa ei tuottanut vaarallista jätettä, minkä lisäksi se on taloudellista, sillä niiden kierrätettävyys oli todella hyvä (85 %).

KOKEELLINEN OSA

5 TYÖN TAUSTA

Kokeellisessa osassa testattiin kemiallisen kierrätyksen toimivuutta luonnollisen syväeutteisen liuottimen avulla. Tavoitteena oli erottaa tekstiilijätteissä olevat kuidut toisistaan, niin että kuitujen rakenne ja massan muutos pysyisi mahdollisimman muuttumattomana. Kokeellinen osa suoritettiin neljällä eri tekstiilipalalla, noudattaen jokaisessa kokeessa kuvan 5 kaltaista liuoskemiallista prosessia.

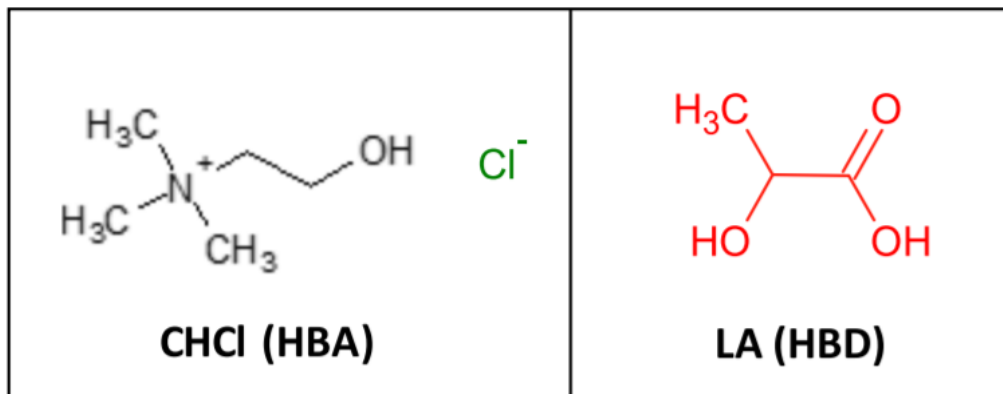


Kuva 5. Liuoskemiallisen kierrätyksen vaiheet kuvattuna. Punaiset laatikot kuvaavat kokeellisessa osassa hyödynnettyjä prosessimenetelmiä ja siniset laatikot näistä prosesseista syntyviä komponentteja.

6 KOKEISSA KÄYTETYT MATERIAALIT JA MENETELMÄT

6.1 Luonnollinen syväeutektinen liuotin (NaDES)

Puuvillan erottamiseen on käytetty luonnollista syväeutektista liuotinta, NaDES. Liuos valmistettiin koliinikloridista sekä 2-hydroksipropaanihaposta eli maitohaposta. Näiden molaarinen sekoitussuhde oli 1:9, jolloin valmistukseen mitattiin 139,62 g koliinikloridia sekä 900,82 g maitohappoa. Seos sekoitettiin magneettisekoittimen avulla 70°C lämpötilassa vähintään 12 tuntia. Syntyneen vetysidoksen luovuttajana (HBD) on maitohappo ja vastaanottajana (HBA) koliinikloridi (kuva 6) ja näiden kompleksoituminen aiheuttaa sulamispisteen laskun seoksessa (Alcalde et al., 2019, Paiva et al., 2014). Komponentit soveltuvat hyvin NaDES-liuoksen valmistukseen, koska muodostunut liuos täyttää NaDES-liuoksen kriteerit sen alhaisen kustannuksen, biologisen yhteensopivuuden sekä orgaanisen happoluonteen vuoksi (Alcade et al., 2019).



Kuva 6. Kokeessa käytettyjen NaDES- komponenttien, koliinikloridin (CHCl) sekä maitohapon (LA), rakennekaavat esitettynä. (Alcade et al., 2019)

6.2 Tekstiilijäte

Kokeessa käytetään neljää eri tekstiilipalaa. Analysoitavana on puuvilla- ja puuvillapolyesteritekstiilit sekä värjätty sekoitettu kuitutekstiili ja värjäämätön sekoitettu kuitutekstiili. Puuvillanäytteen koostumus on 100 prosenttia puuvillaa, kun taas puuvillapolyesterinäytteen puuvillan osuus on 20 prosenttia ja polyesterin osuus 80 prosenttia. Värjätyn sekä valkaistun sekoitetun kuitutekstiilinäytteen koostumus: polyesteri 70 prosenttia,

puuvilla 27 prosenttia ja elastaani 3 prosenttia. Värjätyssä kuitutekstiilipalassa on mukana väriaineet, kun valkaistusta kuitutekstiilipalasta ne puuttuvat.

Tekstiilinäytteiden valmistaminen tapahtui samalla tavalla jokaisen tekstiilipalan kohdalla. Tekstiilinäytteistä leikattiin noin 1cm x 1cm kokoisia tekstiilipaloja ja mitataan näiden kuivapaino. Taulukosta (V) nähdään eri tekstiilinäytteiden massat.

6.3 Tekstiilijätteen liuottaminen

Kussakin kokeessa punnittuihin tekstiilinäytteisiin lisättiin NaDES-liuotinta suhteessa 1:20. Jokainen tekstiili käsitellään erikseen, joten suoritettiin neljä eri koetta luonnollisen syväeutektisen liuottimen avulla taulukon II mukaisessa järjestyksessä.

Tekstiilijätteen liukenemista tehostettiin lämmityksen ja sekoitusnopeuden avulla. Kuvasta 5 nähdään kokeissa käytetty sekoituslaitteisto. Sekoitusnopeus oli 400 rpm ja haluttu lämpötila 120 °C. Näytelasi, jossa pilkotut tekstiilipalat sekä NaDES, upotetaan keitinlasiin.

Keitinlasissa on ruokaöljyä, joka tehostaa lämmönsiirtoa. Lämmittäminen aloitetaan, kun näytelasi on upotettu keitinlasiin. Kokeiden mittausaika on 4 tuntia, joka alkaa halutun lämpötilan saavuttamisesta.

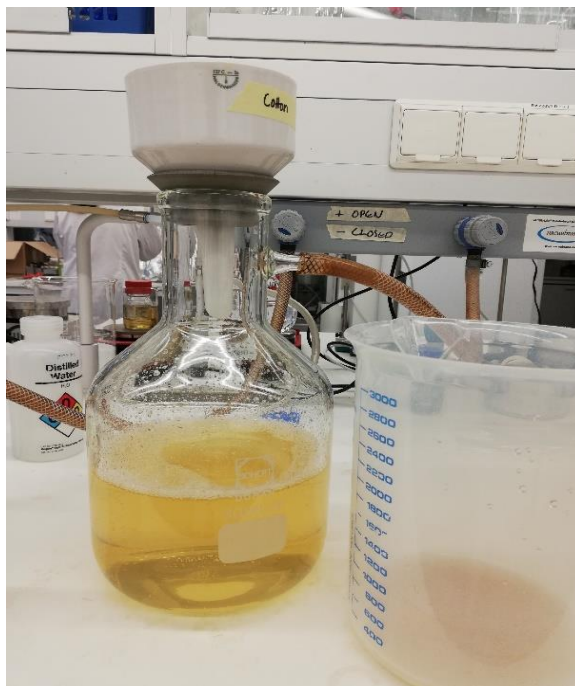


Kuva 7. Kokeessa käytettävä sekoitinlaitteisto. Näytelasi, jossa tekstiilijäte ja NaDES, upotetaan keitinlasiin. Keitinlasissa on ruokaöljyä ja lämpötila-anturi.

6.4 Tekstiilijätteen komponenttien erottaminen

Liuottamisvaiheessa puuvilla ja väriaineet dispergoituu liuottimeen ja polyesteri sekä elastaani jäävät kiinteänä seokseen. Liuottamisen jälkeen neste ja kiinteä aine saadaan erotettua siivilöinnin avulla. Siivilänä tässä työssä käytetään 355 μm . Näin saadaan talteen polyesteri- ja elastaanikuidut. Työssä merkittävä vaihe on talteen otettujen kuitujen sekä kokeessa käytettyjen astioiden huolellinen pesu, jotta saadaan dispergoitunut aine sekä liuotin kokonaisuudessaan talteen.

Siivilöinnin ja kuitujen pesun jälkeen polyesteri- ja elastaanikuidut otetaan erilleen, jonka jälkeen ne laitetaan 65°C:en uuniin kuivumaan vähintään 12 tunnin ajaksi. Liuottimen ja dispergoituneen puuvillan erottaminen tapahtuu alipainesuodattamalla kuvan 8 mukaisesti. Suodatuksessa käytetään Whatman® 589/2- suodatinpaperia. Alipainesuodatuksessa puuvilla saadaan talteen suodatinpaperin päälle, joka suodatuksen jälkeen laitetaan myös 65°C:en uuniin kuivumaan vähintään 12 tunnin ajaksi.



Kuva 8. Alipainesuodatin, jolla saadaan talteen dispergoitunut puuvilla sekä liuotin.

6.5 Erotettujen kuitujen analyysit

Uunikuivatuksen jälkeen suodatinkakun sekä kuivatun polyesteri- ja elastaanikuitujen massat punnitaan. Massojen avulla saadaan selville, kuinka paljon alkuperäisestä näytteestä saadaan erotettua ja otettua talteen. Lisäksi voidaan selvittää, onko kokeiden kuituosuudet pysyneet samoina, kun tiedetään kuitujen alkuperäiset osuudet näytteissä.

Kokeellisen osan tarkoituksena on selvittää liuotuskokeen vaikutuksia kuitujen rakenteeseen sekä erotusprosessin toimivuutta. Analyysilaitteena käytettiin Perkin Elmer FT-IR-spektrometriaa, jonka avulla voidaan analysoida kuituerotuksen onnistuminen. IR-menetelmä perustuu molekyylien kykyyn absorboida infrapunasäteilyä. Jokaisella orgaanisella yhdisteellä on ominainen infrapunaspektri, jota hyödyntämällä voidaan analysoida molekyylin rakennetta ja tunnistaa funktionaalisia ryhmiä. Tässä kokeellisessa osassa tuloksia verrataan kirjallisuudesta saataviin puuvillan ja polyesterin tunnistettaviin funktionaalisen ryhmien absorptiopiikkeihin. (Jaarinen & Niiranen, 2018)

FT-IR-spektrometrian säteilyalueena on $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, mikä vastaa $4\text{-}40\text{ }\mu\text{m}$ aallonpituusalueetta. Kyseisellä aallonpituusalueella reagoi suurin osa orgaanisista yhdisteistä. Mittaus suoritetaan spectrum-ohjelmistolla ja mittausten aikana laitteen resoluutio oli 4 cm^{-1} . Ennen näytteiden analysointia ajetaan kokonaisspektri ja taustaspektri jokaisen näytteen välillä. Taustaspektrin avulla laite pystyy erottamaan, mitkä värähdykset ovat näytteestä ja mitkä ympäröivästä tilasta. FT-IR-spektrometrian analyysissa kuivattu näyte fraktioidaan fysikaalisesti. Mittauksessa on käytetty ATR-kidettä, johon näyte asetetaan ja puristetaan kidettä vasten. Säde ei läpäise näytettä vaan kulkeutuu kiteen kautta näytteen pintakerrokseen ja heijastuu sieltä takaisin kiteeseen ja siitä ilmaisimelle. Näytteestä heijastuneesta säteilystä lasketaan näytteen pintakerroksen absorptio. (Jaarinen & Niiranen, 2018)

Näytteiden analysointi aloitettiin käsittelemättömistä kuitunäytteistä, jolloin saatiin alkuperäisen kuidun rakenne selville. Näytteiden analysointi tehtiin taulukoiden II-IV mukaisessa järjestyksessä. Jokaisesta näytteestä otettiin kolme skannausta. ATR-timanttikidettä puhdistettiin isopropanolilla erilaisten kuitunäytteiden välillä.

Taulukko II. Neljän erilaisen käytetyn tekstiilijakeen avulla suoritettiin kokeet 1-4.

1. Alkuperäinen puuvillatekstiili (koe 1)
2. Alkuperäinen puuvillapolyesteritekstiili (koe 2)
3. Alkuperäinen värjätty sekoitettu tekstiili (koe 3)
4. Alkuperäinen valkaistu sekoitettu tekstiili (koe 4)

Taulukko III. Kaikista kokeista erotettiin liuotusprosessin jälkeen siivilällä dispergoitumaton komponentti. Kokeista 2-4 saatiin dispergoitumaton kuitu pestyä, erotettua ja kuivatettua.

5. NaDES käsitelty dispergoitumaton polyesterikuitu (koe 2)
6. NaDES käsitelty dispergoitumaton polyesteri- ja elastaanikuitu (koe 3)
7. NaDES käsitelty dispergoitumaton polyesteri- ja elastaanikuitu (koe 4)

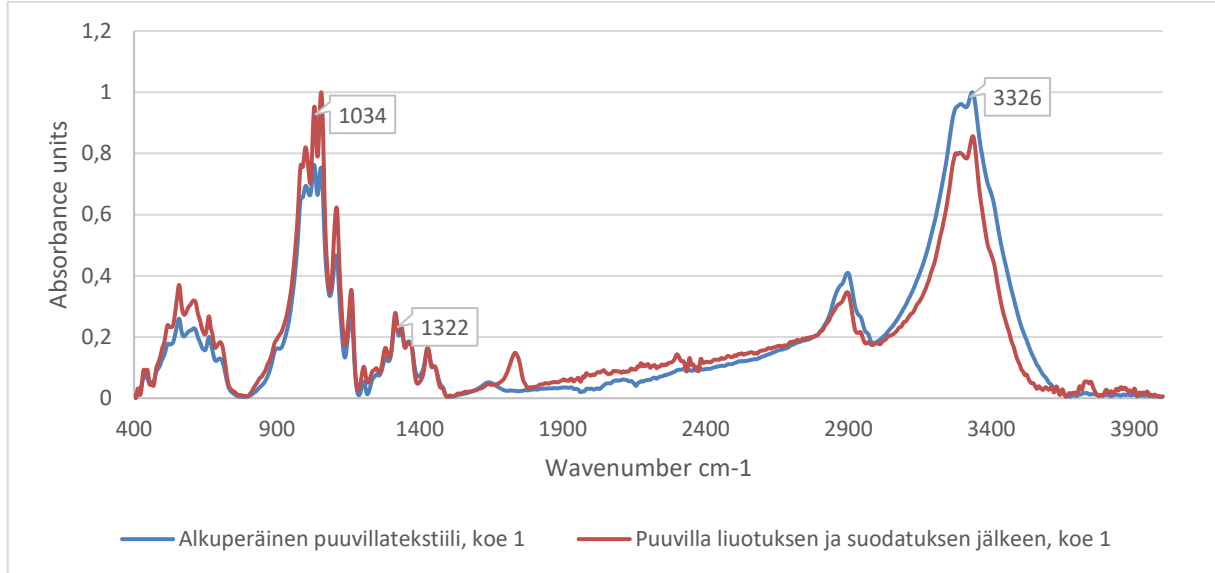
Taulukko IV. Liuottamisprosessin jälkeen dispergoitunut aine suodatettiin ja kuivattiin.

8. NaDES käsitelty suodatettu ja kuivattu puuvilla (koe 1)
9. NaDES käsitelty suodatettu ja kuivattu puuvilla (koe 2)
10. NaDES käsitelty suodatettu ja kuivattu puuvilla sekä väri (koe 3)
11. NaDES käsitelty suodatettu ja kuivattu puuvilla (koe 4)

7 KOKEIDEN TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

7.1 Erotettujen kuitujen kemiallinen rakenne FT-IR-spektrometrialla

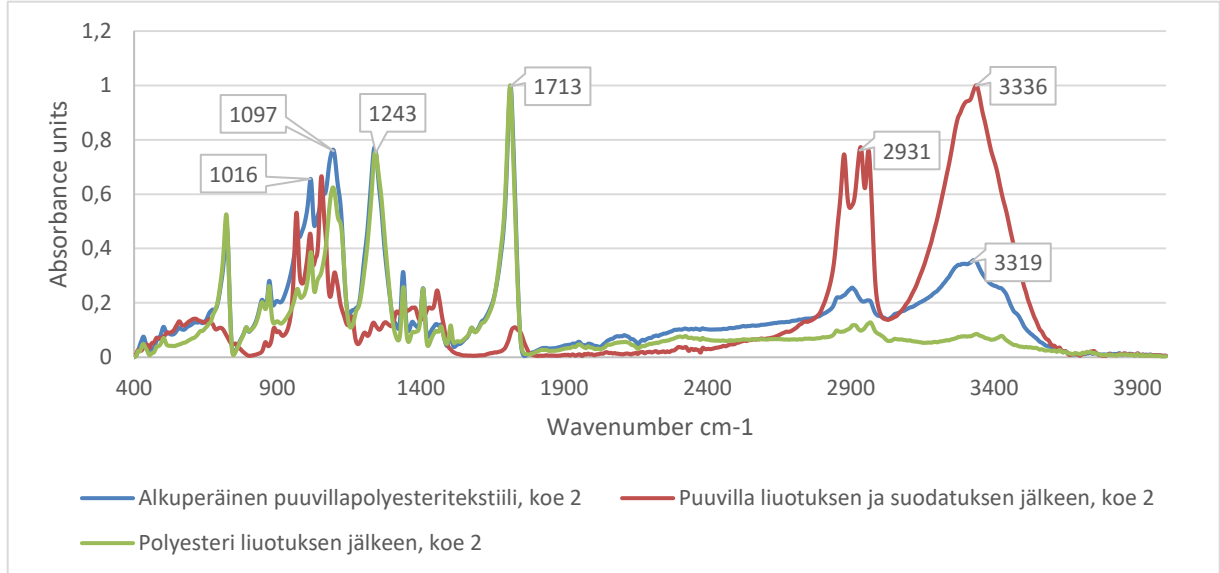
Alkuperäisten tekstiilien ja kierrätysprosessissa erotettujen kuitujen kemiallista rakennetta tutkittiin FT-IR-spektrometrialla. Kaikista näytteistä mitattiin IR-spektrit ja kustakin kuitumateriaalista saatiin kolme skannausta. Näistä otettiin keskiarvot, joiden avulla piirrettiin kuvaajat FT-IR-spektreille.



Kuva 9. Alkuperäisen puuvillatekstiilin sekä liuoskäsittelyn puuvillan FT-IR-spektri.

Kuvasta 9 nähdään, että puuvillakuidussa esiintyy seuraavia absorptiopiikkejä: Vahvat piikit kohdissa 3326 cm⁻¹ ja 1034 cm⁻¹ kuvastavat hydroksyyliiryhmää (-OH). Lisäksi heikkona hydroksyyliiryhmän absorptiopiikkinä näkyy 1322 cm⁻¹ kohta. Kuten kirjallisessa osassa on mainittu, puuvilla luonnonkuituna saattaa sisältää myös pieniä määriä muita yhdisteitä. Piikit kohdissa noin 2900 cm⁻¹ sekä 1750 cm⁻¹ voivat selittää näiden muiden yhdisteiden, kuten rasvojen, olemassaolon.

Kuvan 9 perusteella alkuperäisen puuvillatekstiilin FT-IR-spektri sisältää puuvillalle tyypilliset hydroksyyliiryhmän absorptiopiikit. Tuloksista nähdään, että NaDES-liuotuksen, suodatuksen ja kuivauksen jälkeen saatu puuvilla aiheuttaa vastaavat absorptiopiikit. Käytetty tekstiilijäte (koe 1) koostui ainoastaan puuvillasta, joten NaDES-liuotuksen jälkeisessä analyysissä ei odoteta olevan muita kuituja. Tämän takia saadaan puuvillalle hyvin tyypillinen FT-IR-spektri. Voidaan todeta kokeen 1 puuvillakuidun liuoskemiallisen kierrättämisen onnistuneen, sillä liuoskäsittelyn sekä suodatuksen jälkeen saadaan puuvillalle tyypillinen rakennespektri.

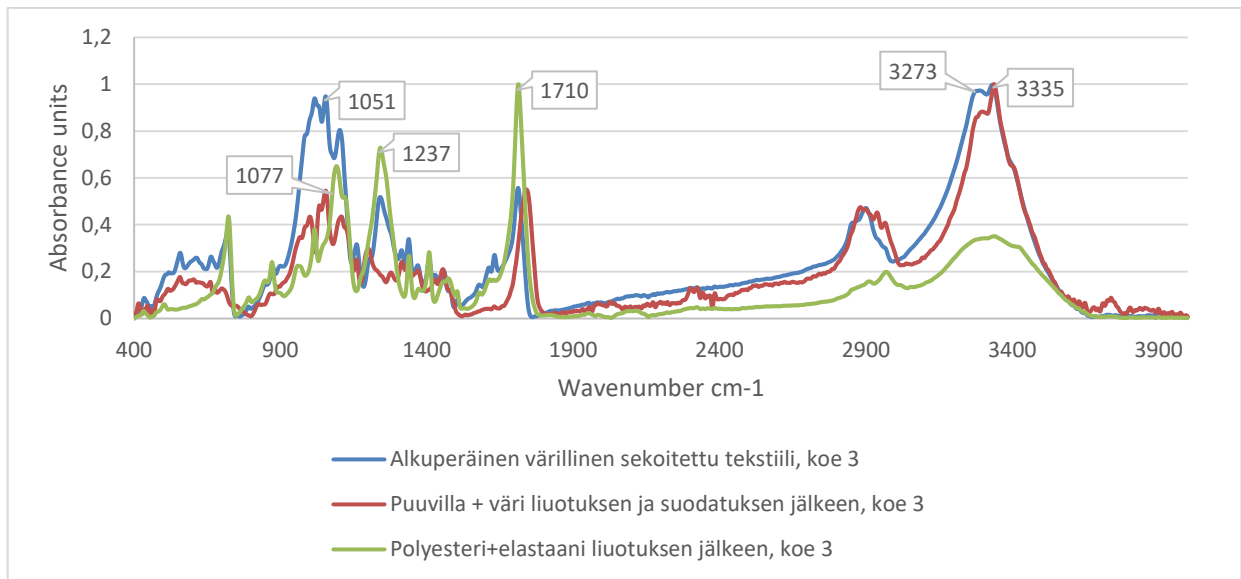


Kuva 10. Alkuperäisen puuvillapolyesteritekstiilin, liuotuksen jälkeisen polyesterin sekä NaDES- käsitellyn ja suodatetun puuvillan FT-IR-spektrit.

Kuvasta 10 nähdään, että alkuperäisen puuvillapolyesteritekstiilin FT-IR-spektrissä on näkyvissä puuvillalle tyypillinen hydroksyyliiryhmän (-OH) aiheuttama absorptiopiikki kohdissa 3319 cm^{-1} ja 1097 cm^{-1} . Alkuperäisessä puuvillapolyesteritekstiilissä näiden hydroksyyliiryhmien absorptiopiikkien intensiteetti ei ole kovinkaan suuri verrattaessa liuotuksen ja suodatuksen jälkeiseen puuvillan hydroksyyliiryhmän absorptiopiikkiin. Tätä absorptiopiikin intensiteetin pienuutta alkuperäisessä tekstiilissä voi selittää näytteen pinnan rakenne eli kuinka tasaisesti puuvilla- ja polyesterikuidut kulkevat tekstiilinäytepalassa. Kuitenkin kuvasta 10 voidaan todeta, että hydroksyyliiryhmille ominaiset absorptiopiikit syntyvät, joten alkuperäisessä tekstiilissä oli puuvillakuitua. Puuvillakuitujen erotusmenetelmää voidaan pitää onnistuneena, sillä se aiheuttaa vahvat FT-IR- spektrit 3336 cm^{-1} ja 2931 cm^{-1} kohtiin.

Alkuperäisen puuvillapolyesteritekstiilin FT-IR-spektrissä näkyy polyestereille tyypilliset esteriryhmän (-COOR) absorptiopiikit. Nämä piikit asettuvat kohtiin 1713 cm^{-1} ja 1243 cm^{-1} . Voidaan siis todeta, että alkuperäisessä tekstiilinäytteessä on polyesteriä. NaDES-liuotuksen jälkeen erilleen jäänyt polyesteri siivilöitiin sekä pestiin huolellisesti. Näiden polyesterikuitujen FT-IR-spektrin avulla voidaan päätellä, että kuitujen erottaminen on ollut tehokasta, sillä

hydroksyyliiryhmien absorptiopiikit ovat lähes olemattomia. Lisäksi tätä vahvistaa se, että pelkän polyesterikuidun esteriryhmän piikit ovat todella voimakkaita ja selkeästi havaittavissa kohdissa 1713 cm^{-1} sekä 1243 cm^{-1} .

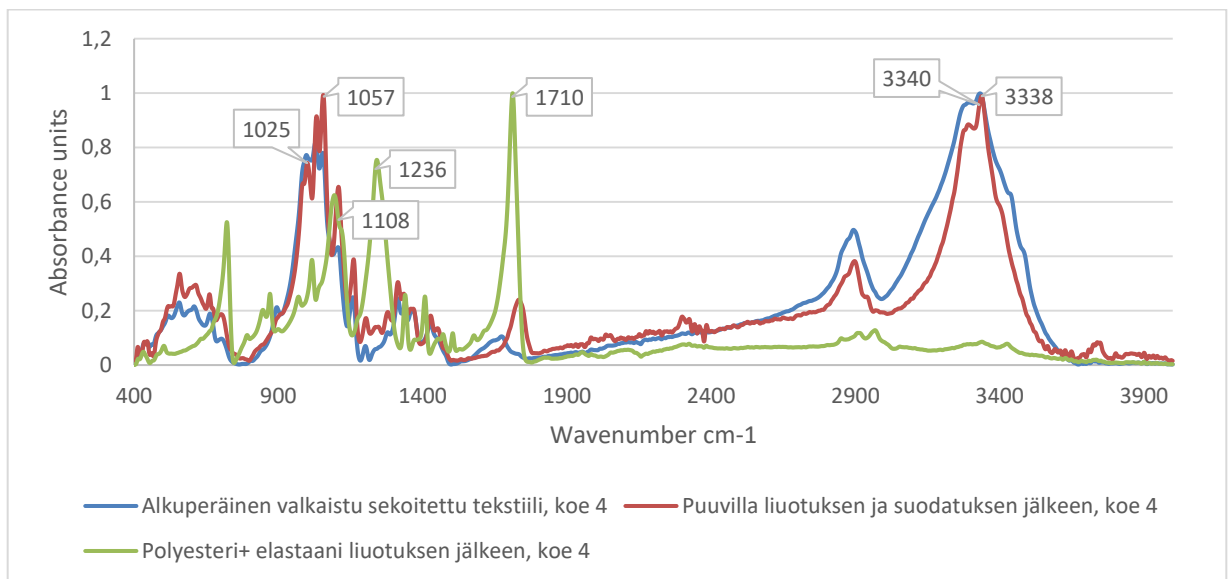


Kuva 11. Alkuperäisen värillisen sekoitetun tekstiilin, liuotuksen jälkeisen polyesterin ja elastaanin sekä liuotuksen ja suodatuksen jälkeisen puuvillan ja väriaineiden FT-IR-spektrit.

Kuvan 11 mukaisesti alkuperäisessä värillisessä sekoitetun tekstiilin näytepalassa havaitaan hydroksyyliiryhmän (-OH) aiheuttamat vahvat absorptiopiikit kohdissa 3273 cm^{-1} ja 1051 cm^{-1} . Kuvasta 11 nähdään esteriryhmälle (-COOR) tyypilliset absorptiopiikit kohdissa 1710 cm^{-1} ja 1051 cm^{-1} . Voidaan todeta näytteen sisältävän puuvilla- sekä polyesterikuitua. Lisäksi tiedetään näytteen sisältävän myös elastaania ja väriaineita, mutta niiden funktionaalisiin ryhmiin ei tässä työssä ole keskitytty.

NaDES-liuotuksen ja suodatuksen jälkeen siivilään jäivät polyesteri ja elastaani, jotka pestiin huolella. Näiden FT-IR-spektreistä näkee, että polyesterin absorptiopiikit asettuvat alkuperäisen tekstiilin kanssa samoihin kohtiin: 1710 cm^{-1} ja 1237 cm^{-1} . Lisäksi nähdään, että hydroksyyliiryhmän absorptiopiikkien intensiteetit ovat heikot. Voidaan siis todeta, että kokeen 3 liuotuksessa puuvilla dispergoitui liuottimeen onnistuneesti.

Liutuksen ja suodatuksen jälkeen kuivattu puuvilla ja väriaineet aiheuttavat hydroksyyliiryhmille tyypilliset vahvat absorptiopiikit kohdissa 3335 cm^{-1} ja 1077 cm^{-1} . Kuitenkin jälkimmäisen arvon intensiteetti ei ole kovinkaan suuri. Puuvillan ja väriaineen FT-IR-spektri kulkevat hyvin samalla tavalla alkuperäisen tekstiilin kanssa. Kuitenkaan esteriryhmän aiheuttama absorptiopiikki kohdassa 1000-1100 cm^{-1} on heikompi ja toisaalta hyvin vahva hydroksyyliiryhmien kohdalla. On huomattava, että kokeen 3 suodatuksen jälkeinen kakku voi sisältää FT-IR-spektrin perusteella myös polyesteriä, sillä esimerkiksi esteriryhmille tyypillinen piikki kohdassa noin 1700 cm^{-1} on näkyvässä. Toisaalta se voi olla kirjallisuusosiossakin esille tullut, luonnonkuitujen sisältämien erilaisten yhdisteiden, kuten rasvojen esiintyminen. Voi olla myös mahdollista, että puuvillakuiduille tehty pesu ei ole ollut riittävä.



Kuva 12. Alkuperäisen valkaistun sekoitetun tekstiilin, liutuksen jälkeisen polyesterin ja elastaanin sekä suodatuksen jälkeisen puuvillan FT-IR-spektrit.

Alkuperäisen valkaistun sekoitetun tekstiilin FT-IR-spektrissä nähdään kuvan 12 mukaisesti esteriryhmän ($-\text{COOR}$) aiheuttama absorptiopiikki kohdassa 1108 cm^{-1} . Lisäksi on havaittavissa myös hydroksyyliiryhmän ($-\text{OH}$) aiheuttamat absorptiopiikit kohdissa 3338 cm^{-1} ja 1025 cm^{-1} . Voidaan todeta FT-IR-spektrien perusteella, että alkuperäinen valkaistu sekoitettu tekstiilinäyte sisältää puuvillaa sekä polyesteriä. Alkuperäisen tekstiilin muut havaittavissa

olevat selkeämmät absorptiopiikit, kuten alueella 2900 cm⁻¹, voivat selittyä elastaanin tai väriaineiden olemassaololla. Lisäksi ne voivat olla aiemmin mainitun, luonnonkuiduissa olevat muut yhdisteet, joita tässä työssä ei tutkita.

Liutuksen jälkeen siivilöidyn ja pestyn polyesterin sekä elastaanin FT-IR-spektrissä on vahvan intensiteetin omaavat absorptiopiikit kohdissa 1236 cm⁻¹ ja 1710 cm⁻¹. Nämä piikit aiheutuvat esteriryhmistä. Huomataan myös, että hydroksyyliiryhmän absorptiopiikit ovat olemattomat. Voidaan siis todeta, että siivilöinnissä jäänyt kuitu on polyesteriä, josta on onnistuneesti saatu pestyä dispergoitunut puuvilla.

Kokeen 4 suodatetusta ja kuivatusta näytekakusta saadusta FT-IR-spektrissä huomataan hydroksyyliiryhmille tyypilliset vahvat absorptiopiikit kohdissa 3340 cm⁻¹ ja 1057 cm⁻¹. On siis selkeästi havaittavissa, että kyseessä on puuvillakuitu. Samalla nähdään, että polyesterille tyypilliset absorptiopiikit ovat todella pienet, jolloin kuitujen erotusprosessia voidaan pitää tässä kokeessa onnistuneena. Olisi silti lisätutkimuksen paikka selvittää, kuinka suuri vaikutus kuitujen huolellisemmalla pesulla olisi saavutettavan jakeen puhtauteen.

7.2 Kuitujen erotusprosessin massahäviöt

Kokeellisessa osassa mitattiin liuotuskokeen tekstiilijätteiden massa alussa ja suodatuksen jälkeen. Kaikki mittaukset suoritettiin samalla vaa`alla, jotta tuloksia voidaan pitää mahdollisimman luotettavana. Taulukossa V on esitetty kaikkien tekstiilikokeiden massan muutokset liuotuksen aikana.

Taulukko V. Kokeiden 1-4 tekstiilikuitujen massan muutokset taulukoituna.

Koe	Alkuperäinen tekstiilikuitu massa (g)	Erotettujen tekstiilikuitujen massa (g)	Hävinneen massan muutos (%)
Koe 1 (puuvilla)	10,00	9,35	6,50
Koe 2 (puuvillapolyesteri)	10,02	9,52	4,99
Koe 3 (värjätty sekoitettu)	10,01	9,86	1,50
Koe 4 (valkaistu sekoitettu)	10,00	9,93	0,7

Tuloksista huomataan, että alkuperäisen – ja erotettujen tekstiilikuitujen massojen ero on kohtuullisen pieni ($<0,65\text{g}$). Kokeiden 1-4 aikana hävinneiden massojen muutokset ovat välillä 0,7-6,50 prosenttia. Suurin massanmuutos saadaan puuvillatekstiilin erotuksessa. Onnistunein kuituerotus on valkaistun sekoitetun tekstiilijätteen kohdalla, jossa massanmuutos on vain 0,07 g: a. Tekstiilikuitujen massanmuutosta liuotuskokeiden aikana voidaan pitää alhaisina, sillä liuotusprosessin onnistumisen lisäksi erotettujen tekstiilikuitujen massaan vaikuttaa suuresti kuitujen ja käytettyjen mitta-astioiden pesu.

Kuitenkin kokeen 1 aikana hävinneen massan muutos on yli 9-kertainen verrattuna kokeeseen 4. Eli vaikka massojen häviäminen on väistämätöntä, on kokeiden välillä suuri ero. Tuloksista voidaan siis päätellä, että useamman tekstiilikuidun kohdalla häviävän massan muutos on pienempi. Herää siis jatkokysymys: kasvaako massahäviö, kun tekstiilijätteen puuvillaosuus kasvaa? Tätä voidaan pitää mahdollisena, sillä puuvillakuidut käyvät läpi koko liuoskemiallisen prosessin (kuva 5) useammalla pesukerralla ja tällöin kuitujen häviäminen on todennäköisempää. Pesujen vaikutus massahäviöön vaatii kuitenkin enemmän tutkimusta.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän työn tarkoituksena oli tutustua tekstiilijättemateriaaleihin ja niiden laatuun kierrätyksen kannalta. Työssä selvitettiin yleisimmät tekstiilikuidut ja näihin soveltuvat tekstiilijätteen kierrätysmenetelmät. Työssä syvennyttiin liuoskemialliseen kierrättämiseen, keskittyen vihreisiin liuottimiin, kuten ionisiin- ja syväeutektisiin liuottimiin. Kokeellisessa osiossa liuoskemiallisen kierrätyksen toimivuutta testattiin NaDES-liuottimen avulla neljään eri tekstiilijätteenäytteeseen. Tarkoituksena oli saada puuvilla- ja polyesterikuidut erotettua toisistaan niin, että kuitujen rakenne ja massa pysyisivät mahdollisimman muuttumattomina.

Kirjallisessa osiossa saatiin selville, että syväeutektiset liuottimet ovat hyvä valinta vihreille liuottimille. Ne soveltuvat kemialliseen kierrätykseen tuotannon mittakaavassa ionisia liuottimia paremmin alhaisempien tuotantokustannusten takia. Lisäksi yhdistelemällä erilaisia luonnollisia komponentteja saadaan luonnollisilla ainesosilla vähemmän myrkyllisiä liuottimia

ionisiin liuottimiin verrattuna. Luonnollisten syväeutektisten liuottimien käyttö on potentiaalista tulevaisuudessa myös tekstiilijätteen kierrättämisessä. Monien luonnollisten ainesosien rajaton yhdisteleminen lisää NaDES-liuottimien eri käyttökohteiden potentiaalia. Tämä on tutkimuskohteena vielä tekstiiliteollisuuteen soveltamisessa aikansa alussa ja vaatii paljon lisää tutkimustietoa.

Tekstiilikuitujen erotusprosessin toimivuutta ja liuotuskokeen vaikutusta kuitujen rakenteeseen tutkittiin FT-IR-spektrillä. Kokeiden 1-4 FT-IR-spektrejä verrattiin kirjallisuudesta saataviin puuvillan ja polyesterin tunnistettaviin funktionaalisten ryhmien aiheuttamiin absorptiopiikkeihin. Tutkimustuloksista nähtiin, että puuvilla dispergoitui NaDES-liuottimeen hyvin, jolloin polyesterikuitu jäi siivilöitäväksi ja erotettavaksi. Kokeiden 1-4 puuvillatekstiilin FT-IR-spektrianalyysin avulla voitiin todeta erotusprosessi onnistuneeksi. Puuvillakuidut dispergoituivat liuottimeen ja kierrätettyjen kuitujen rakenne vastasi alkuperäistä kuidun rakennetta kussakin kokeessa. Myös polyesterin erottaminen liuotuskokeissa 1-4 osoittautui onnistuneeksi. Vaikka kuidut rakenteensa puolesta saatiin hyvin erotettua, oli myös massan häviäminen liuotuskokeen aikana kohtuullisen pientä. Suurin kuidun massahäviö, 6,50 prosenttia, saatiin kokeen 1 aikana. Muiden kokeiden massahäviö on 0,70-6,50 prosentin välillä.

Vallitsevan poikkeustilan takia laboratoriotyöskentely jäi puutteelliseksi, jolloin kokeellisen osion tulokset eivät edusta suunniteltua. Olisi ollut tarpeellista tutkia kuitujen pesun vaikutusta massahäviöön sekä toistaa tuloksia, jolloin vertaileminen olisi ollut monipuolisempaa. Tarve löytää tekstiilijätteelle kierrätysmenetelmiä tuotannollisessa mittakaavassa on valtavan suuri ja välttämätön askel siirryttäessä kohti kiertotaloutta. Liuoskemiallinen menetelmä on potentiaalinen ratkaisu tekstiilikuitujen kierrättämiseen.

LÄHDELUETTELO

- Alcalde R., Gutierrez A., Atilhan M., Aparicio S. 2019, An experimental and theoretical investigation of the physicochemical properties on choline chloride – Lactic acid based natural deep (eutectic solvent (NADES)). *Journal of Molecular Liquids*, Vol.290.
- Asaadi S., Hummel M., Hellsten S., Härkäsalmi T., Ma Y., Michud A., Sixta H. 2016, Renewable High-Performance Fibers from the Chemical cycling of cotton Waste Utilizing an Ionic Liquid. *ChemSusChem*, Vol.9(22), s. 3250-3258.
- Bartl A., Hackl A., Mihalyi B., Wistuba M., Marini I. 2005, Recycling of fibre materials. *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 83(4), s. 351-358.
- Boncamper, I. 2004. Tekstiilioppi – kuituraaka-aineet. Hämeenlinna: Hämeenlinnan ammattikorkeakoulu. 2. painos.
- Dahlbo H., Aalto K., Eskelinen H., Salmenperä H. 2017, Increasing textile circulation – Consequences and requirements. *Sustainable Production and Consumption*, Vol.9, s. 44-57.
- Dahlbo H., Aalto K., Salmenperä H., Eskelinen H., Pennanen J., Sippola K., Huopainen M. 4/2015. Tekstiilien uudelleenkäytön ja tekstiilijätteen kierrätyksen tehostaminen Suomessa. *Ympäristöministeriö*. S. 14-27
- De Silva R., Wang W., Byrne N. 2014, Recycling textiles: the use of ionic liquids in the separation of cotton polyester blends. *RSC Advances*, Vol.4(55), s. 29094-29098.
- Esteve-Turrillas F.A. & de la Guardia M. 2016, Environmental impact of Recover cotton in textile industry. *Resources, Conversation and Recycling*, Vol.116, s. 107-115.
- Heikkilä P., Hinkka V., Harlin A. 2019, Tekstiilikierrätyksen prosessien kustannusmallinnus – kemiallinen kierrätys. *VTT Technical Research Centre of Finland*, s.14-25.
- Jaarinen, S & Niiranen, J. 2018. Laboratorion analyysitekniikka – e-kirja. Edita. 6. painos.

- Kamppuri T., Heikkilä P., Pitkänen M., Saarimäki E., Cura K., Zitting J., Knuutila H., Mäkiö I. 2019, Tekstiilimateriaalien soveltuvuus kierrätykseen. VTT. *Technical Research Centre of Finland*. VTT tutkimusraportti, No. VTT-R-0091-19.
- Liu W., Liu S., Liu Ti., Liu Tu., Zhang J., Liu H. 2019, Eco-friendly post-consumer cotton waste recycling for regenerated cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*, Vol.206, s.141-148.
- Mai N.L., Ahn K., Koo Y.M. 2014, Methods for recovery of ionic liquids – A review. *Process Biochemistry*, Vol.49(5), s.872-881.
- Paiva A., Craveiro R., Aroso I., Martins M., Reis R.I., Duarte A.R.C. 2014, Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol 2(5), s.1063-1071.
- Palm D., Elander M., Watson D., Kiorboe N., Salmenperä H., Dahlbo H., Moliis K., Lyng K., Valente C., Gislason S., Tekie H., Rydberg T. 2014, Toward a Nordic textile strategy – Collection, sorting, reuse, and recycling of textiles. *Nordic Council of Ministers*, Kööpenhamina.
- Puukka, Päivi. 13.10.2017. Puuvilla loppuu, vaateteollisuuden on nyt pakko keksiä uusia vaihtoehtoja tilalle. [ONLINE]. [Viitattu 8.2.2020]. Saatavissa: <https://yle.fi/uutiset/3-9875690>
- Rooney D & Jacquemin J. 2014, Safer Solvents and Processes: Ionic Liquids. In Handbook of Solvents. *Elsevier*, Vol.2, s. 679-706.
- Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. 2014, Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications. *Chemical Reviews*, Vol.114(21), s.11060-11082.
- Huiqiang W., Jiachen L., Xianhai Z., Xing T., Yong S., Tingzhou L., Lu L. 2020, Extraction of Cellulose nanocrystals using a recyclable deep eutectic solvent. *Cellulose*, Vol.27, s. 1301-1314.
- Muthu, Subramanian Senthilkannan. 2017, Textiles and clothing sustainability: Sustainable Textile Chemical Processes *SpringerLink Books*, Singapore.
- Textile Exchange, 2019. Preferred Fiber & Materials – Market Report 2019.