

Muovien kierrätyksen eri vaihtoehdot

Tekijä: Toni Asikainen

Kandidaatintutkielma

Kemian opettajakoulutusyksikkö

Kemian laitos

Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta

Helsingin yliopisto

16.3.2016

Ohjaajat:

Maija Aksela

Sami Hietala

Sisällys

1. Johdanto.....	1
2. Muovit	2
2.1 Polymeerit	2
2.2 Polymeerien valmistus	4
2.3 Muovien historiaa.....	5
2.4 Muovien haitat	6
3. Muovien kierrätys.....	7
3.1 Energiantuotanto	9
3.2 Mekaaninen kierrätys	10
3.2.1 Mekaanisen kierrätyksen prosessit	11
3.3 Kemiallinen kierrätys	13
3.3.1 Pyrolyysi.....	13
3.3.2 Kaasutus	14
3.3.3 Muita kemiallisia kierrätysmenetelmiä	15
4. Biohajoavat muovit	18
4.1 Käytössä olevia biohajoavia muoveja.....	19
4.2 Biohajoavien muovien kierrätys	22
5. Yhteenveto.....	24
Lähteet	26

Lyhenneluettelo

CRU	Constitutional repeating unit
EG	Etyyliglykoli
HDPE	High-density polyethylene
LDPE	Low-density polyethylene
LLDPE	Linear low-density polyethylene
PE	Polyeteeni
PLA	Polylaktidi
PHA	Polyhydroksialkonaatti
PHB	Polyhydroksibutyraatti
PHBV	Poly(3-hydroksibutyraatti-ko-3hydroksivaleraatti)
PP	Polypropeeni
PS	Polystryreeni
PVC	Polyvinylikloridi
PET	Polyeteenitereftalaatti
PU	Polyuretaani
MSWI	Municipial solid waste incinirator
SRF	Solid recovered fuel
TPA	Tereftalaattihappo

1. Johdanto

Muovit ovat vahvasti läsnä meidän jokapäiväisessä elämässä. Muoveja tapaa niin ruokapaketeissa, kasseissa, elektroniikassa, rakennusmateriaaleissa kuin erilaisissa purkeissa. Monien käyttötarkoitusten ansiosta muovit ovat nousseet yhdeksi tärkeimmistä teollisuuden materiaaleista. Muovia päätyy myös tästä syystä suuria määriä talousjätteeseen. Kaatopaikoille joutuvan muovin määrää halutaan vähentää, koska kaatopaikoiksi sopiva maa-ala on rajallista ja niistä ei saada taloudellista hyötyä.¹

Muovit tarjoavat monia etuja muihin materiaaleihin nähden, mikä takaa niiden suosion myös jatkossa. Muoveilla voidaan vähentää tuotteiden painoa, minkä seurauksena myös kuljetuskustannuksia, parantaa ruokien säilyvyyttä ja vähentää pilaantumisen takia hukkaan menevän ruuan määrää sekä parantaa tuotteiden energiatehokkuutta, kuten talojen eristeissä. Muoveja on siis vaikea korvata muilla materiaaleilla niiden tehokkuuden takia. Koska vähentäminen on vaikeaa, tulee muoveja hyödyntää tehokkaammin käytön jälkeen.²

Muovit ovat hyvin kestäviä ja suurin osa muoveista ei hajoa täysin luonnossa mikrobien toimesta. Hajoaminen on yleensä hyvin hidasta ja muovit voivat pahimmillaan säilyä luonnossa vuosisatoja. Pitkän ajan kuluessa muovit voivat hajota pienemmiksi muovipaloiksi, mutta itse muovien polymeerit eivät välttämättä hajoa kokonaan. Tästä syystä muovit voivat päätyvät helposti kaatopaikoille tai ympäristöön. Muoveja kierrättämällä pystytään vähentämään ympäristöön joutuvan muovijätteen määrää, vähentää tarvetta uusille raaka-aineilla ja säästää energiaa.³

Tämän tutkielman tarkoitus on tarkastella mitä eri vaihtoehtoja nykyään on käytössä muovien hyödyntämiseksi niiden käytön jälkeen. Luvussa kaksi käydään läpi mitä muovit ovat, miten muoviteollisuus on kehittynyt ja mitä haittoja muoveista on ympäristölle. Luvussa kolme käydään läpi eri tapoja käsitellä muovijätettä, mitä hyötyä näistä prosessista on ja niiden perustoimintaperiaatteet. Luvussa neljä tarkastellaan biohajoavia muoveja vaihtoehtona perinteisille öljypohjaisille muoveille.

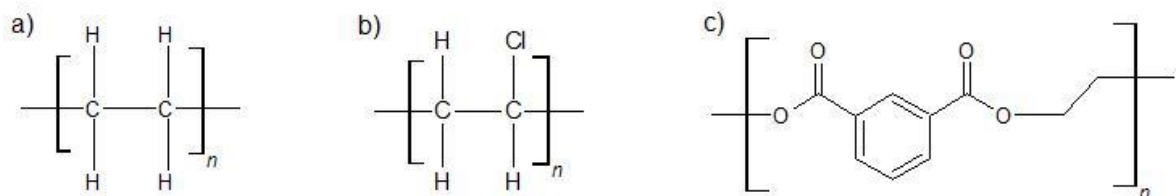
2. Muovit

Muovit ovat polymeereistä valmistettuja materiaaleja. Puhtaisiin polymeereihin lisätään yleensä lisäaineita parantamaan muovien ominaisuuksia halutun laisiksi. Lisäaineina käytetään muun muassa hiiltä, piioksidia, erilaisia pehmittimiä ja väriaineita.⁴

Muovit ovat halpoja, vahvoja, kevyitä ja monikäyttöisiä. Näiden ominaisuuksien ansiosta muovien käyttö on lisääntynyt koko ajan. Muoveja käytetään paljon pakkausmateriaalina, rakennusmateriaalina, teollisuudessa ja lääketieteessä.⁴

2.1 Polymeerit

Polymeeri on aine, joka koostuu suurista ketjumaisista molekyyleistä. Nämä ketjut muodostuvat pienemmistä toistuvista yksiköistä (CRU), jotka voivat koostua yhdestä tai useammasta monomeeristä. Muutaman tunnetun polymeerin toistuvia yksiköitä on esitetty kuvassa 1. Monomeerit ovat polymeerien pienempiä molekyyliä, jotka liittyvät toisiinsa kemiallisin sidoksin muodostaen pitkiä ketjuja. Polymeeriksi kutsutaan yleensä vasta yli 50 toistuvan yksikön muodostamaa molekyyliä.⁵

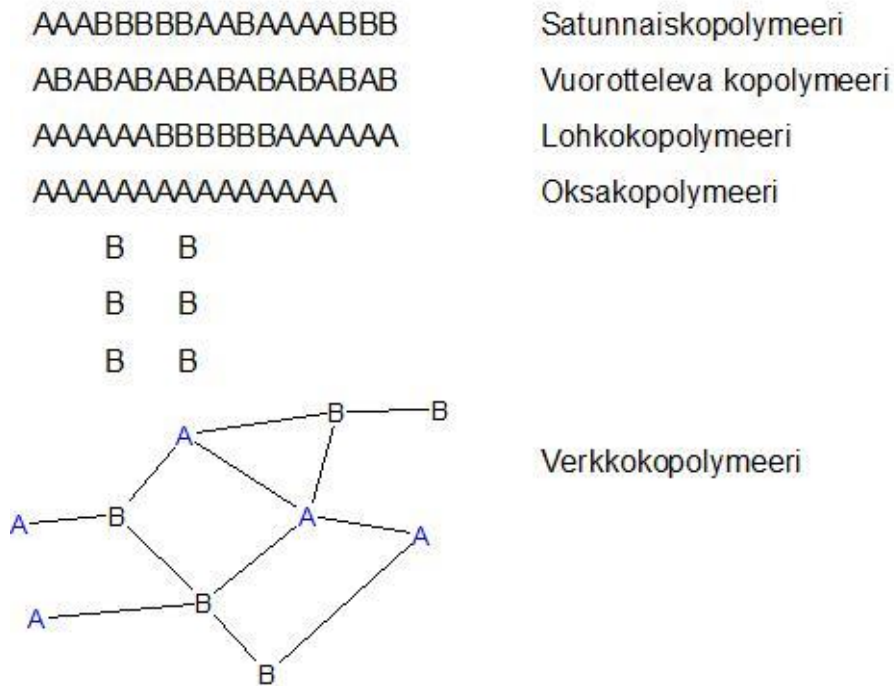


Kuva 1 Esimerkkejä toistuvista yksiköistä. a) polyeteeni b) polyvinyylikloridi
c) polyeteenitereftalaatti⁵

Muovit ovat synteettisiä polymeerejä, jotka valmistetaan kontrolloiduissa olosuhteissa. Kun polymeeri valmistetaan vain yhdestä monomeeristä, kutsutaan sitä homopolymeeriksi. Tällaisia muoveja ovat esimerkiksi polyeteeni (PE) ja polyvinyylikloridi (PVC). Kun polymeerit valmistetaan yhdistämällä kahta tai useampaa monomeeriä, kutsutaan niitä kopolymeereiksi.⁵

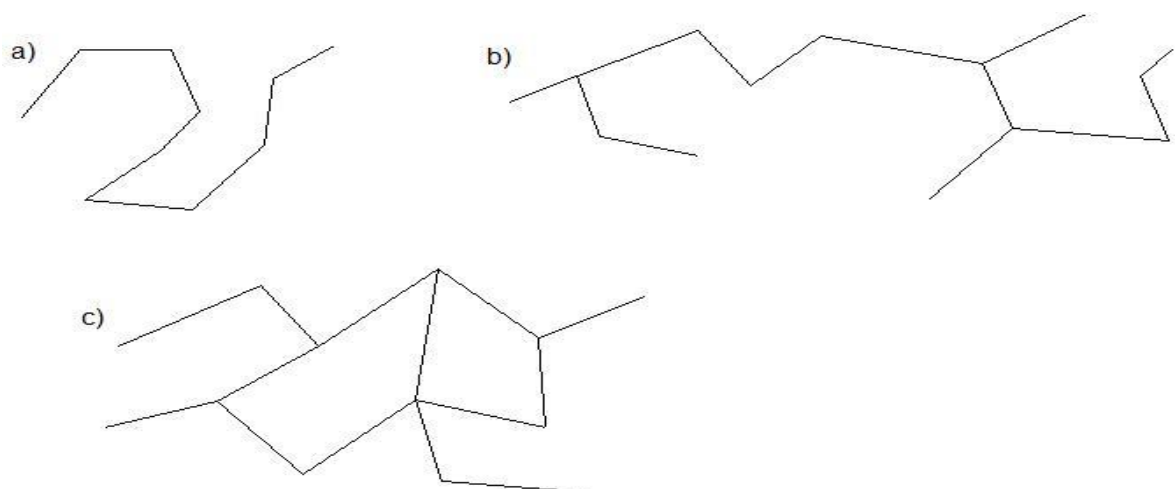
Kopolymeerit jaetaan pääasiassa viiteen eri kategoriaan niiden rakenteen mukaan. Satunnaiskopolymeereissä monomeerit ovat liittyneet toisiinsa nimensä mukaisesti satunnaisesti, eikä tällaisissa ketjuissa ole juurikaan säännöllisyyttä. Vuorottelevassa

kopolymeerissä monomeerit liittyvät toisiinsa vuorotellen. Lohkokopolymeerissä homopolymeeriketjut liittyvät toisiinsa muodostaen ”lohkoja”. Oksakopolymeereissä homopolymeeriketjuun liittyy toisesta monomeeristä muodostuneita ketjuja ”oksiksi”. Verkkokopolymeerissä kahdesta tai useammasta monomeeristä muodostuu verkkomaisia rakenteita, joissa ketjut ovat liittyneet toisiinsa. Kopolymeerien eri rakenteet on esitetty kuvassa 2.⁵



Kuva 2 Kopolymeerien rakenteet⁵

Polymeerit voidaan jakaa myös ketjun rakenteen mukaan. Ketjut voivat olla joko lineaarisia, haaroittuneita tai verkkoutuneita (kuva 3).⁵



Kuva 3 Polymeerien ketjujen rakenteet: a) lineaarinen, b) haaroittunut, c) verkkoitunut⁵

2.2 Polymeerien valmistus

Muoveissa käytettyjä synteettisiä polymeerejä valmistetaan pääasiassa kahdella eri tavalla. Nämä ovat askelpolymerointi ja ketjupolymerointi. Askelpolymeroinnissa monifunktionaaliset monomeerit reagoivat keskenään muodostaen pitkiä ketjuja tai verkkoja. Verkot muodostuvat yleensä, kun reaktiossa on mukana monomeerejä, joiden funktionaalisuus on yli kaksi. Askelpolymerointien reaktiosta lohkeaa yleensä pienimolekyylinen yhdiste, kuten esterisidoksen muodostuessa vesi (kondensaatio). Reaktiossa voi olla mukana joko yksi tai useampi monomeeri. Yhden monomeerin reaktiossa monomeerillä pitää olla kaksi erilaista funktionaalista ryhmää. Polyamidien valmistus askelpolymeroinnilla (kuva 4) on esimerkki kahden monomeerin askelpolymeroinnista. Askelpolymeroinnissa pitkiä ketjuja rupeaa syntymään pääasiassa vasta, kun reaktio on viety hyvin pitkälle ja pitkien ketjujen aikaan saanti vaatii tasaista monomeerien jakaumaa reaktiossa. Yleisin askelpolymeroinnilla valmistettava muovi on PET, joka valmistetaan kahdesta eri bifunktionaalisesta monomeeristä.⁵



Kuva 4 Polyamidien askelpolymerointi⁶

Ketjupolymeroinnissa monomeerejä liittyy polymeeriketjun reaktiiviseen päähän, jolloin reaktiivinen kohta siirtyy liittyneeseen monomeeriin. Ketjupolymeroinnissa on kolme vaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa, initiaatiossa, reaktio käynnistyy initiaattorin reagoitessa yhden monomeerin kanssa muodostaen reaktiivisen ketjun aloitus kohdan. Propagaatiossa ketjuun liittyy uusia monomeerejä pitäen ketjun reaktiivisena. Terminaatiossa ketjusta poistuu reaktiivinen pää ketjun törmätessä toiseen reaktiiviseen ketjuun, initiaattoriin tai epäpuhtauksiin. Tällöin ketju ei enää reagoi ja sen kasvu pysähtyy. Initiaatio voi tapahtua radikaalien, kationien, anionien tai kordinaatiomolekyylien avulla. Näistä radikaalinen additio on selvästi yleisin ja sen avulla valmistetaankin suurin osa maailman muoveista. Yleisimmät ketjupolymeroinnilla valmistettavat muovit ovat PE ja PP. Ketjupolymeroinnissa yksi ketju kasvaa nopeasti ja siinä tavataankin pitkiä ketjuja jo reaktion alkuvaiheissa.^{5,7}

2.3 Muovien historiaa

Ensimmäinen muoviksi kutsuttu yhdiste, Bakeliitti, patentoitiin vuonna 1907. Ensimmäinen maailmansota kiihdytti muovien kehitystä, kun materiaaleilla kuten PVC yritettiin korvata luonnosta saatuja materiaaleja, kuten luonnonkumia. Ennen toista maailmansotaa kehitettiin useita eri polymeerejä ja niiden valmistuksen teoriastakin löytyi jo selityksiä. Toinen maailmansota kiihdytti muovien tutkimusta sotatarkoituksiin, kuten veden alaisiin kaapeleihin ja suojaliiveihin. Sodan aikana muovit eivät kuitenkaan levinneet kansan käyttöön, koska suurin osa resursseista meni sodankäyntiin.⁸

Sotien jälkeen alkoi polymeerien nousu maailmanmarkkinoille. Muovien helpon käsiteltävyyden ja hinnan laskun takia, rupesivat ne korvaamaan perinteisesti käytettyjä materiaaleja, kuten paperia, luuta, puuta, lateksia, pahveja ja jopa metalleja. Aluksi muovit eivät pystyneet ominaisuuksiltaan täysin vastaamaan materiaaleja, joita niillä korvattiin ja muoveja pidettiin halpoina korvikkeina. 60- ja 70-luvuille mentäessä muovien ominaisuudet paranivat, kun kehitettiin uusia lisäaineita ja muoveista opittiin tekemään komposiitteja. Tämän jälkeen suurimmat hidasteet muovien leviämislle ovat olleet vuosien 1973 ja 1979 öljykriisit, jolloin öljyn hinta nousi ja pysäytti muoviteollisuuden kasvun. Muovien tuotanto on pysynyt vahvassa kasvussa aina vuoteen 2009 asti, jolloin öljyn hinta nousi. Tämän jälkeen muovien tuotanto on palautumassa hinnan laskua edeltävälle tasolle.^{7,8}

Polymeerejä valmistetaan nykyään pääasiassa öljypohjaisista raaka-aineista ja sen takia niiden raaka-aineita kuljetetaan isoissa erissä. Polymeerien valmistajat ovat myös yleensä kytköksissä eteeniputkistoihin, joista ne saavat valmistaa raaka-ainetta. Tästä syystä alalla ei juurikaan ole pieniä yrityksiä ja suurin osa muoveista valmistetaan laajojen yritysten toimesta. Muovien valmistajat ovat puolestaan yleensä pienempiä yrityksiä, jotka erikoistuvat valmistamaan eri alojen tuotteita.⁸

Muoveja käytetään eniten pakkausmateriaalina, rakennusmateriaalina, autoteollisuudessa ja elektroniikassa. Muita huomattavia käyttökohteita ovat muun muassa maataloustuotteet, lääketeollisuus, kotitaloustuotteet ja huonekalut. Euroopan käytetyimmät muovit vuonna 2014 olivat polypropeeni (PP), LDPE/LLDPE (low-density PE, linear low-density PE), HDPE, PVC, polyuretaani (PU), PET ja polystyreeni (PS).^{7,8}

2.4 Muovien haitat

Muovit valmistetaan öljypohjaisista raaka-aineista, mikä on muovien suurimpia haittoja. Käytön jälkeen energiantuotantoon päätyvät muovit nostavat hiilidioksidipäästöjä öljytuotteina. Muovien tuotannossa syntyy myös haitallisia yhdisteitä kuten rikkidioksidia, bentseeniä ja vinyylidikloridia. Näiden yhdisteiden käsittely vaatii huomiota tuotantoprosesseissa.⁸

Muovien valmistuksessa käytetyt katalyytit kuluvat käytössä ja ne sisältävät useimmiten raskasmetalleja. Muovien valmistuksessa käytetään myös pehmittimiä, joista yleisemmät ovat ftalaatit ja bisfenoli-A (BPA). Pehmittimien avulla käyttölämpötiloissa kovista ja hauraista muoveista saadaan pehmeämpiä ja kestävämpiä. Ftalaatit ovat myrkyllisiä ja pitkäaikainen altistuminen voi aiheuttaa sairauksia ja lisääntymiskyvyn heikkenemistä eläimillä⁹. Muoveihin voidaan lisätä myös stabilisaattoreita ja antioksidantteja. Näistä vaarallisimpia ovat orgaaniset bromi- ja klooriyhdisteet, antinoniumoksidit, fosfori, fenolit ja rikki. Nämä yhdisteet voivat muodostaa palaessa vaarallisia yhdisteitä. Viime aikoina on siirrytty pois näiden käytöstä kohti turvallisempia lisäaineita.^{8,10}

Muovit ovat pitkäikäisiä, eivätkä ne hajoa luonnossa. Tästä syystä, vaikka uuden muovijätteen määrää vähentyisi, säilyisi jo luontoon joutunut muovi siellä pitkään. Muovijäte voi hajota mekaanisesti tai kemiallisesti pieniksi paloiksi, jolloin ne voivat päätyä ympäristöihin, joihin ne eivät luonnostaan kuulu. Kaatopaikoilta voi myös pitkän ajan kuluessa liueta haitallisia yhdisteitä maaperään ja ympäristöön.¹⁰

Käytön jälkeen käsittelemättömällä muovijätteellä voi myös olla ympäristölle haitallisia vaikutuksia. Talousjätteen painosta on noin 10 % muovia, joka jouduttuaan komposteihin muun jätteen mukana, voi haitata mikrobien luonnollista toimintaa ja estää näin kompostien toimintaa. Muovijäte voi päätyä viemäreiden ja sadevesien mukana vesistöihin. Meriin muovia joutuu myös ihmisten tietoisesta roskaamisesta. Kalastus- ja huviveneistä päätyy meriin suuria määriä muovia vuosittain. Eläimet voivat luulla muovijätettä ruuaksi tai jäädä jumiin siihen, mikä voi johtaa pahimmassa tapauksessa eläinten kuolemaan. Merissä on havaittu myös mikromuoveja, jotka voivat olla kooltaan jopa alle 1,6 µm ja ne voivat aiheuttaa sairauksia ja lisääntymiskyvyn heikkenemistä. Yhdeksi syyksi on esitetty mikromuovien suurta pinta-alaa verrattuna tilavuuteen, jolloin niihin kertyy helposti epäpuhtauksia. Nämä pienet muovihiukkaset voivat kertyä eläimiin ja vähitellen ruokaketjussa ylöspäin, aina jopa ihmisiin asti.^{10,11}

3. Muovien kierrätys

Vuonna 2009 Euroopassa syntyi 24,3 miljoonaa tonnia muovijätettä. Tästä jätteestä yli 60 % oli pakkausjätettä. Pakkausjätteestä yli 90 % syntyi PE-, PET-, PVC- ja PS-muoveista.²

Euroopan direktiivin mukaan jokaisen Euroopan Unionin maan tulee järjestää erillinen kierrätys ainakin paperille, metallille, lasille ja muoville. Vuoteen 2020 mennessä jäsenmaiden tulee järjestää näiden materiaalien kierrätys niin, että vähintään 50 % kotitaluksista syntyvien jätteiden painosta hyödynnetään.¹²

Jätteenkäsittelyyn eri vaihtoehdot tärkeysjärjestyksessä ovat jätteen vähentäminen, uudelleenkäyttö, kierrätys, energiantuotanto ja kaatopaikat.³

Materiaalin vähentäminen on hankalaa vähentämättä kulutusta, koska yritykset suunnittelevat yleensä jo mahdollisimman tehokkaita pakkauksia. Käyttämällä mahdollisimman vähän pakkausmateriaalia, säästävät yritykset kustannuksissa. Tuotteiden ulkoasu, käytännöllisyys ja markkinointi hankaloittavat välillä materiaalin kulutuksen minimointia.³

Muovien korvaaminen muilla materiaaleilla ei ole kannattavaa, koska muiden materiaalien käytössä ja valmistuksessa kuluisi enemmän energiaa ja syntyisi enemmän kasvihuonekaasuja. Muovien keveyden takia niihin voidaan säilöä enemmän tuotteita suhteessa pakkausmateriaalin painoon verrattuna muihin materiaaleihin. Esimerkiksi muovipaketeissa pystytään säilömään 15 kertaa enemmän mehua kuin yhtä painavissa lasipaketeissa ja 1,5 kertaa enemmän kuin alumiinisissa.^{2,4}

Euroopassa energiantuotanto on noussut viime vuosien aikana kaatopaikkoja suosittumaksi tavaksi käsitellä muovit käytön jälkeen. Kierrätyksen ja energiantuotannon hyödyntäminen on kasvanut vuosittain vuodesta 2006 asti. Vuonna 2014 prosentuaalisesti energiantuotantoon meni 39,5 %, kaatopaikoille 30,8 % ja kierrätykseen 29,7 % muovijätteestä. Maat, jotka ovat rajoittaneet kaatopaikkojen käyttöä muovien osalta, ovat selvästi tehokkaimpia kierrätyksen ja energiantuotannon osalta. Suomi tulee heti näiden maiden jälkeen 11. tehokkaimpina kierrättäjänä Euroopassa. Suomi on nostanut Viron kanssa eniten kierrätyksen määrää Euroopan maista vuosien 2006 ja 2014 välillä. Heikoimpia kierrättäjiä ovat pienet ja talousvaikeuksissa olevat Euroopan maat, joilla ei ole infrastruktuurillista valmiutta toteuttaa kierrätystä.^{2,7}

Hyvin hoidetuilla kaatopaikoilla ei ole suoranaista vaikutusta ympäristöön. Kaatopaikkojen suurimmat ympäristöhaitat syntyvät jätteen keräyksestä ja kuljetuksesta. Pidemmällä aikavälillä pohjavedet ja kaatopaikkojen lähiympäristö voivat saastua jätteiden hajotessa tai niistä liukenevien lisäaineiden johdosta. Kaatopaikalle joutuvaa jätettä ei käytetä mitenkään hyväksi, minkä seurauksena tuotteiden elinkaari jää lineaariseksi. Kaatopaikoilla on siis paljon jätettä, jonka energiaa ja raaka-aineita ei saada hyödynnettyä uudelleen.³

Kierrätysprosessien tähtäimenä on valmistaa jätemuovista polymeerejä, joiden ominaisuudet vastaavat mahdollisimman hyvin puhtaista raaka-aineista valmistettujen polymeerien ominaisuuksia. Kierrätysprosessien eri vaiheissa tapahtuu kuitenkin aina jossain määrin polymeerien ominaisuuksien heikkenemistä. Heikkeneminen voi johtua polymeeriketjujen katkeamisesta, ketjujen toisiinsa liittymisestä, substituenttien eliminaatiosta tai kaksoissidosten muodostumisesta. Tältä ominaisuuksien heikkenemiseltä yritetään välttyä lisäämällä polymeereihin stabilisaattoreita ja antioksidantteja. Ylimääräisten reagenssien käyttö kuitenkin nostaa kierrätysprosessin kustannuksia ja samalla heikentää kierrätysmuovin taloudellista kilpailukykyä.¹³

Kierrätysmuovi ei kelpaa kaikkiin samoihin tarkoituksiin kuin puhtaista raaka-aineista valmistettu muovi. Esimerkiksi ruokateollisuudessa on tarkat määritelmät siitä, minkälaisia pakkausmateriaaleja voidaan käyttää ruokien pakkaamiseen. Kierrätysmuoviin voi jäädä epäpuhtauksia, jotka ovat päätyneet muoviin edellisessä käytössä. Kierrätysmuovissa voi myös mahdollisesti olla lisäaineita, jotka eivät sovi ruokateollisuuteen.¹⁴

Loppujen lopuksi talousjätteen kierrätyksen kannalta on tärkeintä saada ihmiset tietoiseksi kierrätyksestä ja sen tärkeydestä. Yksittäinen ihminen tekee itse päätöksen kierrättääkö hän vai ei. Tämän takia kierrätyksestä pitäisi tehdä ihmisille käytännöllistä ja heidän tietoisuuttaan lisätä.¹⁵

3.1 Energiantuotanto

Muovit on valmistettu öljypohjaisista raaka-aineista, mistä johtuen ne sisältävät paljon energiaa. Muovien sisältämä energia pystytään hyödyntämään polttamalla, jolloin voidaan ottaa talteen muodostunutta lämpöä ja muuttaa sitä energiaksi. Polttaminen on järkevää silloin, kun muovijätettä ei voida taloudellisesti muuten hyödyntää¹. Polttamisen pitää olla hyvin järjestettyä, jotta vältetään muovien poltossa syntyvien haitallisten yhdisteiden, kuten dioksiinien ja furaanien aiheuttamilta päästöiltä. Haitallisten päästöjen syynä voivat olla esimerkiksi PVC-muovi ja halogenoidut lisäaineet.³

Muovien polttamisella energiaksi pystytään vähentämään kaatopaikalle menevän jätteen määrää. Polttaminen ei kuitenkaan vähennä fossiilisten polttoaineiden tarvetta, koska muovit valmistettiin alun perin öljypohjaisista tuotteista. Polttaminen on kuitenkin parempi vaihtoehto kuin kaatopaikalle vieminen, koska silloin muovien sisältämä energia saadaan hyötykäyttöön.^{3,10}

Muovien polttamisessa energiaksi käytetään kahta erilaista jätteenpolttolaitosta. MSWI-laitokset (municipal solid waste incinerator) pystyvät käsittelemään talousjätettä ilman erillistä esikäsittelyä. Jätteestä pitää poistaa vain raskasmetallit mahdollisimman tehokkaasti. MSWI-laitoksissa käytettävän jätteen muoviosuus tulisi olla 5-10 %. Tällöin laitoksen raaka-aineen energiasisältö olisi 7-9 MJ kg⁻¹. Nämä laitokset on suunniteltu käsittelemään jätettä turvallisesti ja vähentämään kaatopaikalle menevän jätteen määrää. Polttolämpötila on kohtalaisen alhainen, 850 °C. MSWI-laitosten taloudellinen tuotto tulee pääasiassa käsittelymaksuista (noin kaksikolmasosaa) ja pienempi osa tuotetusta energiasta (kolmasosa). Joissain Euroopan maissa MSWI-laitoksilla pystytään tuottamaan jopa 10 % maan sähkölukutuksesta.^{1,2}

SRF-laitokset (solid recovered fuel) ovat tarkempia raaka-ainejätteen laadusta. Raaka-aineen tulee olla käsiteltyä talous- tai teollisuus jätettä, jonka energia-arvo on 12–20 MJ kg⁻¹ välillä. Käytettävä jätteen hiukkaskoko on myös tarkasti määritelty ja sen klooripitoisuuden tulee olla alle 1 %. Tällaisen raaka-aineen muovipitoisuus on yleensä 20–40 %. SRF-laitokset tuottavat energiaa ja lämpöä pääasiassa teollisuuden käyttöön. SRF-laitosten tuotto tuleekin suurimmaksi osaksi energiantuotannosta (kaksikolmasosaa) ja loppu osa käsittelymaksuista.²

Teknillisesti MSWI- ja SRF-laitokset ovat hyvin samankaltaisia, mutta muutamia teknillisiä erojakin löytyy. SRF-laitoksissa on suuremmat jätevarastot, jotka takaavat jatkuvan energiantuotannon. Osassa SRF-laitoksia käytetään leijupetiteknologiaa, jolloin syötettävän jätteen kriteerit ovat tiukempia. SRF-laitoksien päästöjen käsittely ei ole yhtä tarkkaa, koska sen käyttämä jäte on tarkasti määriteltyä. Molemmissa laitoksissa energia ja lämpö otetaan boilerien ja turbiinien avulla talteen.²

Polttamisessa syntyneiden haitallisten yhdisteiden vähentämiseen käytetään ammoniumia, jäädytystä, happamien yhdisteiden neutraloimista kalkilla ja suodattamista. Myös lämpötilalla on merkitystä polttamisprosessiin. Korkeissa palamislämpötiloissa syntyy vähemmän häkä- ja N₂O- päästöjä, mutta lisää NO_x-päästöjä.¹

3.2 Mekaaninen kierrätys

Mekaanisella kierrätyksellä tarkoitetaan muovien uusiokäyttöä tuotantoprosesseissa mekaanisten prosessien avulla. Tämä kierrätystapa sopii parhaiten kierrättämään yhtä puhdasta muovilajia kerrallaan, minkä takia siihen sopii erityisen hyvin teollinen muovijäte, joka on hyvin homogeenista ja puhdasta ja sitä on saatavilla suuria määriä. Mekaanisen kierrätyksen toteutuksen kannalta on tärkeää lajitella ja puhdistaa kierrätettävä muovi tehokkaasti. Mekaanisen kierrätyksen tuotteita ovat esimerkiksi osa muovikasseista, muoviputkista, sälekaihtimista ja juomapulloista.^{1,14}

Mekaaninen kierrätys on tällä hetkellä tehokkain tapa kierrättää muoveja. Mekaanisella kierrätyksellä säästetään enemmän energiaa kuin kierrätysprosessissa kuluu. PET-muovipullot ovat tunnetuin esimerkki mekaanisesta kierrätyksestä ja sen on kierrätyksen avulla arvioitu vähentävän päästöjä yli 25 %. PET-muovin mekaanisen kierrätyksen hyödyt tulevat PET-pullojen tehokkaasta kierrätysprosessista ja PET-muovin valmistuksesta syntyvistä korkeista päästöistä.³

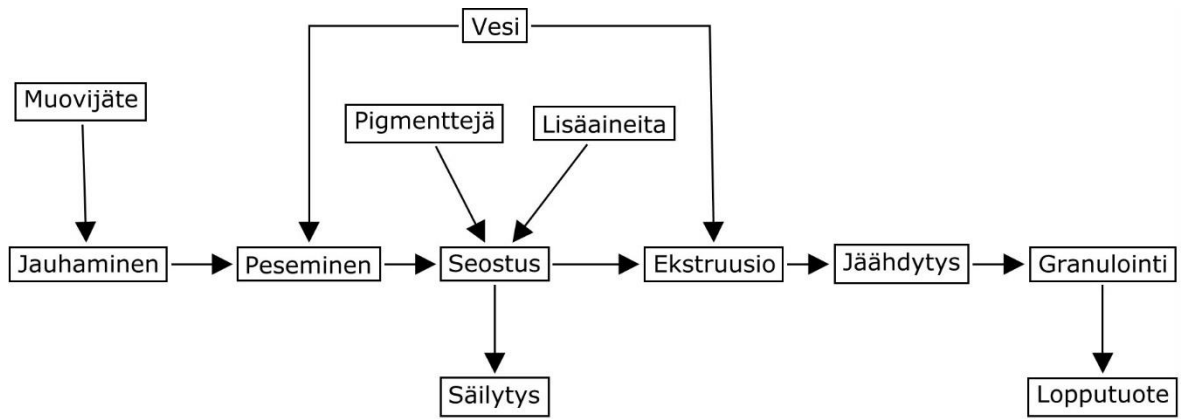
Sekamuovien mekaaninen kierrätys ei ole yhtä tehokasta, mutta se on ympäristön kannalta yleensä kuitenkin hyödyllisempi ratkaisu kuin kaatopaikalle vienti. Sekamuovien mekaaninen kierrätys on hyödyllistä, jos siitä saadulla materiaalilla voidaan korvata uusia raaka-aineita.³

Kestomuovien mekaanisessa kierrättämisessä on paljon mahdollisuuksia, mutta kertamuovien osalta mekaaninen kierrätys on hankalaa. Kertamuovien valmistuksessa polymeeriketjut silloutuvat kovalenttisin sidoksin jonka takia kertamuovit eivät sula ja uudelleen muovaudu kunnolla. Kertamuoveja voidaan kuitenkin käyttää pieninä hiukkasina lisäaineena muiden tuotteiden joukossa.³

Useiden muovilajien käyttö vaikeuttaa mekaanista kierrättämistä. Eri muovit eivät yleensä sekoitu keskenään ja ne voivat vaatia erilaisia kierrätysprosesseja. Pienet määrät eri polymeerejä voivat heikentää kierrätettyjen muovien ominaisuuksia. Esimerkiksi pienet määrät PET-muovia PVC:n joukossa muodostaa pieniä kiteitä epätasaisesti, jolloin kierrätetyn PVC:n ominaisuudet ja arvo laskevat. Tämän takia kierrätysmuovin lisääminen puhtaista raaka-aineista valmistettuihin muoveihin heikentää lopullisen muovin ominaisuuksia, kuten väriä, läpinäkyvyyttä tai iskunkestokykyä. Kierrätysmateriaalia käytetään yleisesti joko sekoitteena puhtaisten raaka-aineiden kanssa tuotteissa, joilla ei ole tiukkoja ominaisuusvaatimuksia, tai kerroksina puhtaisten raaka-aineiden välissä. Mekaanisen kierrätyksen hyödyt ovatkin pitkälle riippuvaisia siitä, kuinka puhdasta kierrätysmuovia pystytään keräämään.³

3.2.1 Mekaanisen kierrätyksen prosessit

Mekaanisen kierrätyksen prosesseista (kuva 5) yritetään suunnitella mahdollisimman yksinkertaisia, jotta niistä saataisiin tehokkaita ja taloudellisia. Prosessin ensimmäisessä vaiheessa kierrätettävä muovi pilkotaan pieniksi palasiksi joko jauhamalla tai silppuamalla. Joissain tapauksissa, kuten maatalousjätteen kohdalla, silppuamisen yhteydessä leikkureita ja muovia huuhdellaan koko ajan vedellä, jolloin leikkurit eivät ylikuumene tai muovi sulamaan. Samalla muovista irtoaa epäpuhtauksia ja leikkurit pysyvät pidempään hyväkuntoisina. Seuraavassa vaiheessa epäpuhtaudet kuten paperi ja pöly erotellaan muovista syklonissa. Tämän jälkeen eri muovit erotellaan kelluntatankissa tiheyksien mukaan. Erotellut muovit jauhetaan tasaiseksi massaksi, minkä jälkeen muovi pestään yleensä vedellä. Jos muovissa on vielä mukana esimerkiksi liimoja, voidaan pesuun käyttää kemikaaleja, kuten tensidejä. Puhdistamisen jälkeen muovit kasataan yhteen säilytystä tai jatkokäsittelyä varten. Lopuksi muovi sulatetaan ja pursotetaan nauhaksi ja pelletoidaan. Lopuksi tuote jäädytetään vedellä, jonka jälkeen se rakeistetaan ja myydään eteenpäin.^{1,14}



Kuva 5. Mekaanisen kierrätyksen perusaskleet.¹⁶

Kierrätetystä muovista saadaan uusia tuotteita perinteisillä muovien valmistustekniikoilla. Nämä tekniikat ovat ekstruusiomuovaus, ruiskuvalu, puhallusmuovaus, tyhjiömuovaus ja puhalluskalvoekstruusio. Ekstruusiomuovauksessa sula muovi pursotetaan muotin läpi. Tällaisia tuotteita ovat erilaiset putket ja muovipussit. Ruiskuvalussa sulatettu muovi ruiskutetaan suoraan tuotteen muotoiseen muottiin. Erilaiset säilytysastiat, kuten ämpärit ja kulhot, tai autonpuskurit valmistetaan ruiskuvalun avulla. Puhallusmuovauksessa ekstruusiossa tai ruiskuvalussa valmistettu ontto muovisula puristetaan muottiin, missä sula laajennetaan muotin reunoille puhaltamalla siihen ilmaa. Näin valmistetaan onttoja tuotteita kuten erilaiset muovipullot. Tyhjiömuovauksessa ohut muovikerros asetetaan kahden muotin väliin. Tila suljetaan ja siitä imetään ilma pois, jolloin tyhjiön aiheuttama alipaine muotoilee muovin muotin muotoiseksi. Tarjottimet ovat esimerkki tyhjiömuovauksella valmistetuista tuotteista. Puhalluskalvoekstruusio on ekstruusiomuovausta vastaava prosessi, jossa saatu sylinterimäinen muovi laajennetaan puhaltamalla ilmaa, jolloin muodostuu ohutta kalvoa. Ostoskassit valmistetaan puhalluskalvoekstruusioilla.¹

3.3 Kemiallinen kierrätys

Kemiallisessa kierrätyksessä muovit pilkotaan pieniksi molekyyleiksi, joita voidaan käyttää raaka-aineina uusien muovien tai öljytuotteiden valmistukseen. Useita kemiallisen kierrätyksen tuotteita käytetään polttoaineina. Kemiallisella kierrätyksellä pystytään käsittelemään sekalaista muovijätettä, jonka ei tarvitse olla täysin puhdasta.¹

Kemiallinen kierrätys voidaan jakaa termolyyttisiin ja puhtaasti kemiallisiin prosesseihin. Termolyyttisissä prosesseissa muovit hajotetaan lämmön avulla pienemmiksi molekyyleiksi. Näihin prosesseihin lukeutuvat pyrolyysi, kaasutus, hydraus ja erilaiset termokemialliset reaktiot.¹

3.3.1 Pyrolyysi

Pyrolyysi on prosessi, jossa muovijätettä hajotetaan lämmittämällä ilman happea. Hajottaminen voi tapahtua katalyyttisesti tai ilman katalyyttiä. Lämpöhajoamisen tuotteena saadaan pieniä molekyylejä, parhaimmassa tapauksessa jopa monomeerejä. Prosessin sivutuotteena syntyy aina jonkin verran kiinteää hiiltä, jota voidaan hyödyntää energiana.¹⁷

Pyrolyysin hyötyinä on sivutuotteena syntyneen hiilenkin hyödyntäminen, kaatopaikkajätteen väheneminen, kasvihuonekaasujen väheneminen ja taloudellisesti hyödyllinen lopputuote. Haittoina on lopputuotteen prosessoinnin tarve, koska lopputuotteiden jakauma on kohtalaisen suuri. Toisena haittana on liian vähäinen ymmärrys reaktiomekanismeista, minkä takia lopputuotteiden tarkan jakauman ennustaminen on haastavaa.¹

Ilman katalyyttiä tapahtuvassa pyrolyysissä käytetään yleensä lähtötuotteina PE-, PS- ja PP-muoveja. Käytettävä lämpötila vaihtelee 350 ja 900° C välillä. Tuotteena saadaan matalaoktaanisia nesteitä ja kaasuja, jotka vaativat jatkokäsittelyä, jotta niitä voitaisiin hyödyntää polttoaineina. Tuotteiden hiiliketjujen pituus vaihtelee hyvin paljon. Ilman katalyyttiä tapahtuvan pyrolyysin tuotteita on paljon vaikeampi hyödyntää verrattuna katalyyttisen pyrolyysin tuotteisiin.¹⁷

Käyttämällä katalyyttejä pyrolyysissä saadaan tuotejakaumasta kapeampi ja sitä voidaan kontrolloida tehokkaammin. Ilman katalyyttiä tapahtuvan pyrolyysin tuotteiden jakauma on yleensä C₅-C₂₈, kun taas katalyyteilla voidaan saada jakaumaksi C₅-C₁₂, joka sopii paremmin

polttoaineeksi. Tuotteet ovat pääasiassa haarautuneita hiilivetyjä ja aromaattisia yhdisteitä eikä olefiineja. Tuotteissa syntyy myös enemmän kaasuja, eikä kiinteää hiiltä synny yhtä paljon kuin ilman katalyytteja. Katalyytit vähentävät myös pyrolyysissä tarvittavaa lämpötilaa ja aikaa. Tämä tekee katalyyttisestä pyrolyysistä taloudellisesti tehokkaampaa.¹⁷

BP-polymeerikrakkausprosessi on yksi tärkeimmistä pyrolyysimenetelmistä. Tämä prosessi alkaa jätteen pienentämisellä, joka syötetään tämän jälkeen leijupetireaktoriin, jossa on typpi-atmosfääri. Leijupedin lämpö on 500°C ja muovit hajoavat näissä oloissa hiilivedyiksi. Hiilivedyt poistuvat reaktorista kaasuina, jotka kerätään talteen. Jätteen mukana on yleensä jonkin verran klooria sisältäviä yhdisteitä tai muoveja, joista muodostuu suolahappoa (HCl). Suolahappokaasu neutraloidaan kalkkikiven avulla. Lopputuotteena saadaan pääasiassa eteeniä ja propeenä sekä hieman metaania (15 %).¹

3.3.2 Kaasutus

Kaasutuksessa jätteestä valmistetaan polttoaineita tai palavia kaasuja. Kun kaasutukseen käytetään tavallista ilmaa, se tekee prosessista yksinkertaisemman ja vähentää kustannuksia. Kierrätettävä jäte lajitellaan ensin palaviin jätteisiin ja pienennetään sen jälkeen sopivan kokoisiksi rakeiksi. Reaktoriin päästyään jäte kulkee leijupedin läpi, joka koostuu piihiekkasta, dolomiitista ja väliaineesta. Dolomiitin avulla saadaan syntyvä terva hajotettua pienemmiksi osiksi. Dolomiitti aktivoituu vasta yli 850°C lämpötiloissa, jonka takia leijupedin lämpötilaa pidetään 850-900°C. Ilmaa syötetään prosessiin leijupedissä ja sen jälkeen sijaitsevassa alustassa. Syöttämällä ilmaa petiin, pysyy se hyväkuntoisena ja alustalle syötöllä poistetaan tervoja ja pidetään reaktion lämpötasapainoa yllä. Jäte muuttuu kaasuksi leijupedissä, josta se kulkeutuu sykloneihin. Sykloneiden lämpötila pidetään korkeana 400-500°C, jotta vältetään tervan syntymiseltä. Sykloneista poistuttuaan kaasut kerätään ja erotellaan kondensoimalla ne eri lämpötiloissa. Lopuksi kiinteä hiili erotellaan kaasusta ja kaasua puksutetaan käyttöä varten. Ilmassa oleva pysyvä typpi, N₂, ei reagoi normaalisti kaasutuksen aikana ja sen takia se jäisi lopputuotteisiin, jos sitä ei poisteta. Tällöin kaasun laimenisi ja sen arvo laskisi. Typpeä poistetaan lisäämällä vesihöyryä kaasutuksen aika.^{1,16}

Jätteen mukana voi olla myös biomassaa, hiiltä tai viemärijätettä. Mitä suurempi muovin osuus syötettävästä massasta on, sitä korkeampi energistä kaasua saadaan tuotteena. Kaasun lisäämisellä kahdessa eri kohdassa on sekä positiivisia, että negatiivisia vaikutuksia

lopputuotteisiin. Kun kaasua lisätään enemmän reaktioon, syntyy vähemmän tervaa, mutta kaasun energia-arvo laskee, koska ilman mukana kulkeutuu typpeä lopputuotteisiin. Myös lähtöaineissa, pääasiassa hiilessä, oleva typpi lisää lopputuotteissa olevien typpioksidien määrää, jotka puolestaan heikentävät lopputuotteiden energia-arvoa.¹⁶

On kehitetty myös kaasutusprosesseja, joissa käytetään puhdasta happea, koksia ja kalkkikiveä. Näiden aineiden lisääminen reaktioihin nostaa prosessien kustannuksia ja laskee samalla kierrätyksen taloudellista hyötyä. Muita haittoja on kaikissa kaasutusprosesseissa syntyvä kiinteä hiili, joka vaatii jatkokäsittelyä.¹

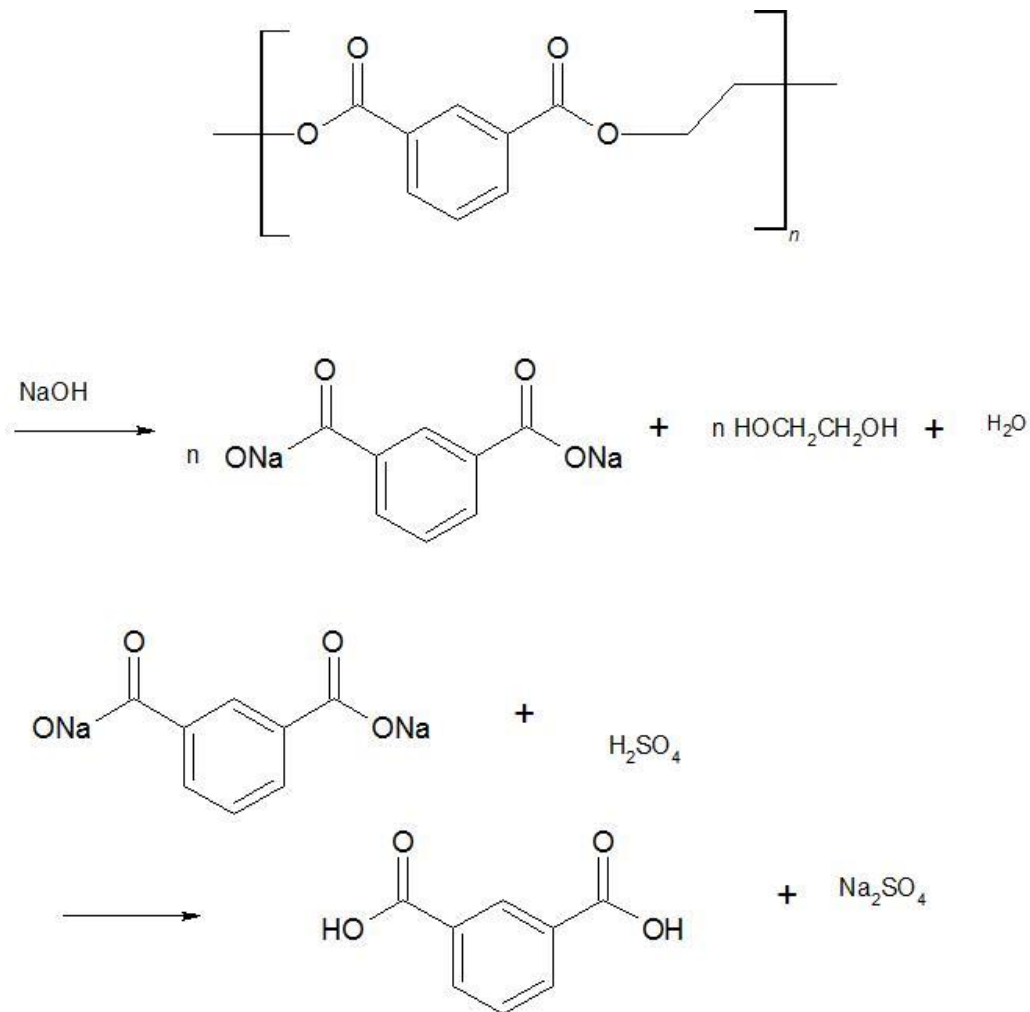
3.3.3 Muita kemiallisia kierrätysmenetelmiä

Puhtaita kemiallisia kierrätysmenetelmiä ovat hydrolyysi, glykolyysi, hydroglykolyysi, metanolyysi, aminolyysi, ja aminoglykolyysi.^{1,18} Nämä menetelmät sopivat paremmin askelpolymeroinnilla valmistettuihin polymeereihin kuin ketjupolymeroinnilla valmistetuille, koska askelpolymeroinnissa monomeereillä on substituentteja, jotka reagoivat keskenään ja näistä kohdista päinvastaiset reaktiot on helpompi toteuttaa kuin ketjupolymeroinnissa syntyneissä ketjuissa, jotka menettävät aktiivisuutensa polymeroinnin loputtua.¹⁹

Hydrolyysissä polymeeriketjut hajotetaan veden avulla ja se voi olla neutraali, alkalinen tai hapollinen. PET:n neutraalissa hydrolyysissä käytetään pelkkää vettä hydrolyysin toteuttamisessa, lämpötilojen ollessa 200-300° C ja paineen 1-4 MPa. Tuotteina saadaan puhdasta tereftalaattihappoa (TPA) ja etyleeniglykolia. Reaktiossa ei synny epäorgaanisia suoloja, mikä helpottaa tuotteiden käsittelyä ja tekee reaktiosta ympäristöystävällisemmän. Jos alkuperäisessä PET-muovissa on mekaanisia epäpuhtauksia, jäävät ne myös lopputuotteisiin, mikä laskee kierrätyksen taloudellista hyötyä.²⁰

Hapollinen hydrolyysi toteutetaan yleensä rikki-, typpi- tai fosforihapon avulla. Reaktiossa saadaan samoja tuotteita kuin neutraalissa hydrolyysissä, mutta haittana on happojen erottelu lopputuotteista. Erottelu vaatii pitkiä reaktioaikoja tai kalliita erotusmenetelmiä, mitkä nostavat kierrätyskustannuksia ja tekevät muista hydrolyysivaihtoehdoista houkuttelevampia.²⁰

Alkalisessa hydrolyysissä käytetään yleensä joko natriumhydroksidia tai kaliumhydroksidia. PET:n alkalisen hydrolyysin (kuva 6) tuotteina saadaan muista hydrolyyseistä poiketen EG:a ja tereftalaatin suoloja. Suoloista saadaan kuitenkin helposti muodostettua TPA:a. Reaktio aloitetaan lisäämällä jompaakumpaa emästä pienennettyihin PET-rakeisiin ja lämmittämällä seosta 340° C:een. Näistä oloista EG saadaan höyrystettyä ja kerättyä talteen. Jäljelle jääneistä TPA:n suoloista saadaan puhdasta TPA:a esimerkiksi reagoimalle sitä rikkihapon kanssa pitkillä reaktioajoilla (n. 5 h) ja alemmissa lämpötiloissa 100-200° C.^{20,21}



Kuva 6 PET:n alkalinen hydrolyysi NaOH:n avulla²⁰

Glykolyysissä polymeerit hajotetaan kemiallisesti glykolien avulla pienemmiksi molekyyleiksi. PET-muovin tapauksessa reagenssina käytetään EG:a ja katalyyttinä sinkkiasetaattia. Muita käytettyjä katalyyttejä ovat mangaani-, lyijy ja kobolttiasetaatti. Tuotteena saadaan bis-2-hydroksietyylitereftalaatti monomeeriä, jota voidaan käyttää suoraan PET:n polymeroinnissa. Tämä glykolyysireaktio on tasapainoreaktio ja sen on polykondensaatiolle vastakkainen reaktio.^{20,22,23}

Aminolyysissä polymeerejä reagoidaan amiinien kanssa. Tuotteena reaktiosta saadaan TPA:n ja EG:n diamideja. Tämä reaktio ei kuitenkaan ole tällä hetkellä taloudellisesti hyödyllinen vaihtoehto PET:n kierrätykseen. Reaktiota käytetään osittain PET-muovin ominaisuuksien parantamiseen.²⁰

Aminoglykolyysissä käytetään samanaikaisesti glykolia ja amiinia polymeerien ketjujen rikkomiseen. PET-muovin aminoglykolyysissä voidaan käyttää EG:a ja dietyyliamiinia, jolloin saadaan tuotteina amiineja, joissa on hydroksyyli- ja karboksyyli-ryhmiä. Näistä tuotteista voidaan valmistaa esimerkiksi pinnoitemateriaaleja.^{24,25}

Metanolyysissä polymeerit hajotetaan käyttäen metanolia. Tuotteina saadaan EG:a ja dimetyyliteraftalaattia (DMT). Reaktion vahvuutena ovat hyvin puhtaat tuotteet, mutta nykyään PET:n polymeroinnissa käytetään kuitenkin lähtöaineena pääasiassa BHET-monomeerejä.^{20,26}

4. Biohajoavat muovit

ASTM (American Society for Testing and Materials) mukaan muovi voidaan määrittellä biohajoavaksi, kun sen hajoaminen tapahtuu luonnollisesti mikro-organismien entsyymien avulla hiilidioksidiksi, metaaniksi, vedeksi, epäorgaanisiksi yhdisteiksi tai entsyymeiksi. Biohajoavuus voidaan määrittellä vielä tarkemmin kompostoituvuudeksi, jolloin muovin pitää hajota muun biomassan mukana kompostissa hiilidioksidiksi, vedeksi, epäorgaanisiksi yhdisteiksi ja biomassaksi. Hajoamisen pitää myös tapahtua samassa tahdissa muun kompostoituvan materiaalien kanssa ilman, että muovia voi nähdä tai erottaa massasta, eikä siitä saa jäädä myrkyllisiä jämiä.^{27,28}

Biohajoavat muovit voidaan valmistaa bio- tai öljypohjaisista raaka-aineista. Biopohjaisten muovien raaka-aineina käytetään luonnosta saatavia tuotteita ja ne ovat yleensä tästä syystä luonnostaan biohajoavia. Luonnosta saatavia raaka-aineita ovat polysakkaridit, proteiinit, lipidit sekä biotuotteista johdetut monomeerit, kuten maitohappo. Alifaattiset polyesterit, aromaattiset kopolyesterit ja polyvinyylialkoholi ovat öljypohjaisia muoveja, joilla on luonnollista biohajoavaisuutta. Kaupallisesti käytössä olevat biohajoavat muovit valmistetaan yleensä bio- ja öljypohjaisten muovien sekoituksena, jotta tuotteisiin saadaan halutut ominaisuudet sekä hinta ja valmistuskustannukset saadaan pidettyä mahdollisimman kilpailukykyisinä.²⁷

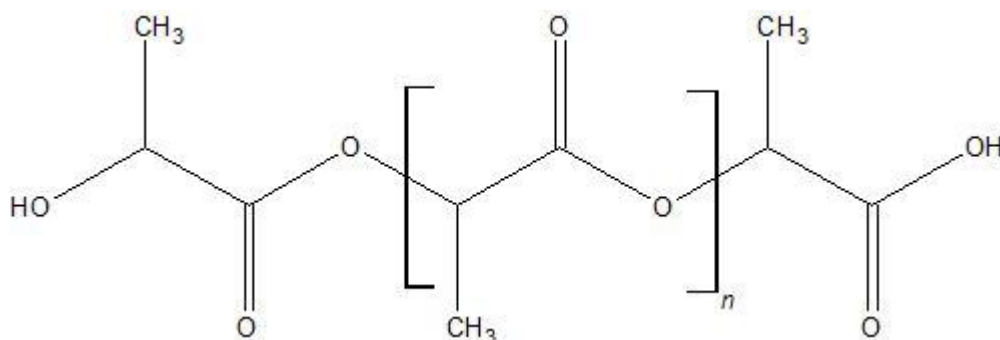
Biohajoavat muovit eivät pysty vielä kilpailemaan tavallisten öljypohjaisten muovien kanssa. Biohajoavien muovien valmistuskapasiteetti on vain murto-osa öljypohjaisten muovien tuotannosta. Edellisen vuosikymmenen lopussa biohajoavien muovien osuus vuosittaisesta muovituotannosta oli alle 0,2 %. Jotta biohajoavat muovit pystyisivät kunnolla kilpailemaan perinteisten muovien kanssa, vaaditaan tehokkaampia teknologisia ratkaisuja. Alhainen valmistuskapasiteetti ja kalliit valmistuksessa käytettävät teknologiat nostavat biohajoavien muovien hintaa, minkä takia biohajoavat muovit ovat vielä selkeästi perinteisiä muoveja kalliimpia. Biohajoavien muovien hinta voidaan saada tulevaisuudessa kilpailukykyiseksi, kun valmistuskapasiteetti saadaan tarpeeksi isoksi, muoveista saadaan tehokkaampia, öljyn hinta nousee sen rajallisuuden takia ja ympäristöasiat tulevat paremmin ihmisten tietoisuuteen.^{27,29}

Biohajoavia muoveja käytetään tällä hetkellä pääasiassa lyhytikäisissä tuotteissa, kuten pakkausmateriaaleina, kertakäyttöastioina, muovikasseissa ja maataloustuotteissa. Näissä käyttötarkoituksissa biohajoavuudesta on yleensä selkeää hyötyä, mikä edesauttaa biohajoavien muovien käyttöä. Biohajoavia muoveja on käytetty myös pidempi-ikäisissä tuotteissa, kuten tekstiileissä, autonosissa ja rakennusmateriaalina. Tällaisissa käyttötarkoituksissa biohajoavien muovien suunnittelu on tärkeässä osassa, jotta muovien biohajoavuus saadaan hyödynnettyä, mutta siitä ei ole haittaa toiminnallisuudelle.^{27,29}

4.1 Käytössä olevia biohajoavia muoveja

Polylaktidi (PLA) on maitohaposta valmistettu polymeeri. Sen valmistuksessa käytettävä maitohappo saadaan teollisesti jalostettujen bakteerien tuottamana. Bakteerien ravintona käytetään yleensä glukoosia tai sakkaroosia, joista bakteerit valmistavat maitohappoa käymisen avulla. Maitohapon synteettinen polymerointi on tehokasta, mutta kallista. Tavallisesti polymerointi tapahtuu ketjunavauksella. On kehitetty myös mikrobitehtaita, jotka valmistavat suoraan PLA:a, ilman synteettistä polymerointia.^{28,30}

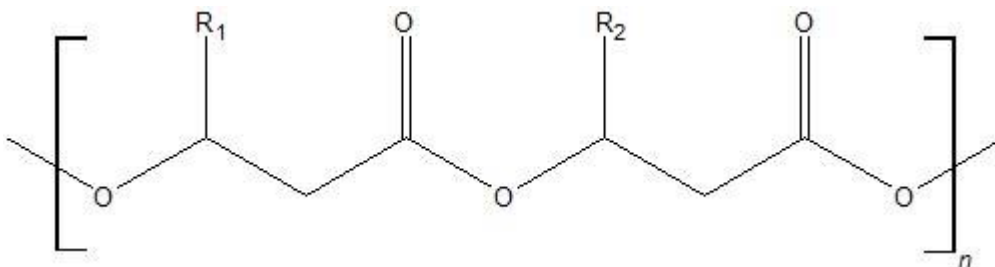
Ominaisuuksiltaan PLA on monikäyttöinen, helposti kierrätettävä ja käsiteltävä, kompostoitava, läpinäkyvä, vedenkestävä ja sillä on korkea molekyylipaino³¹. PLA:a voidaan valmistaa perinteisillä muovien valmistusmenetelmillä ilman tarvetta muokata välineistöä. Suurimpana erona on tarve kunnolliseen kuivatukseen, koska PLA hajoaa kosteuden ja lämmön vaikutuksesta. PLA:n suurimpia heikkouksia ovat alhainen lasisiirtymä T_g ja heikko iskunkestokyky. PLA:n rakenne on kuvattu kuvassa 7.³⁰



Kuva 7 PLA rakenne³⁰

Polyhydroksialkonaatti (PHA) on hydroksialkonaateista valmistettu polyesteri. Nämä toimivat luonnossa bakteerien energiavarastoina vähäravinteisissa oloissa, joissa on paljon hiiltä tarjolla. Erilaisia PHA:ja on käytetty filmien, päällystetyn paperin ja pahvin, kompostipussien, kertakäyttöastioiden, pullojen ja terien valmistukseen. Nämä tuotteet ovat täysin biohajoavia. PHA:a valmistetaan yleensä bakteerien avulla. Bakteereille syötetään ravinnoksi glukoosia, jonka hiilipitoisuus on hyvin korkea. Käyttämällä tuotannossa *E.coli* bakteeria, ei ole päästy lähellekään perinteisten muovien tuotantokustannuksia. Bakteerien ravinnoksi glukoosin tilalle on ehdotettu erilaisia jätteitä, mutta silloin tuotannon määrä on laskenut huomattavasti. Vaihtoehtoisia raaka-aineita on löydetty kasviöljyistä tai hiilihydraateista, mutta bioreaktoreilla on selkeitä rajoituksia verrattuna perinteisiin valmistustapoihin. Olojen pitää olla hyvin tarkkaan säädeltyjä, jätettä syntyy koko ajan ja tuotanto on rajallinen.²⁸

Yleisin PHA on polyhydroksibutyraatti (PHB), joka polymerisoidaan 3-hydroksibutyraatista. Ominaisuuksiltaan PHB on PP:n kaltaista, mutta se on kovempaa ja hauraampaa. Toinen tunnettu PHA on polyhydroksibutyraatin ja valeraatin kopolymeeri poly(3-hydroksibutyraatti-ko-3-hydroksivaleraatti) (PHBV). Tätä käytetään pakkausmateriaalina ja se on pehmeämpää ja kestävämpää kuin PHB. PHA polymeerien perusrakenne, sekä PHB- ja PHBV-polymeerien rakenteet on esitetty kuvassa 8.³¹

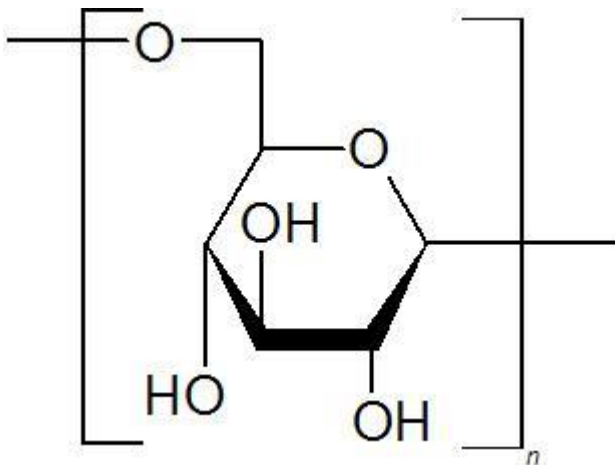


Kuva 8 PHA polymeerien perusrakenne. PHB:ssä R_1 ja R_2 ovat metyyli-ryhmiä. PHBV:ssä R_1 on metyyli-ryhmä ja R_2 etyyli-ryhmä.³²

Tärkkelys muodostuu amyloosista ja amylopektiinistä (kuva 9).³³ Tärkkelystä on saatavilla maataloustuotteista laajalti, minkä takia se olisi hyvä raaka-aine polymeerien valmistukseen. Puhdas tärkkelys hajoaa nopeasti luonnossa ilman haittavaikutuksia. Tästä syystä puhtaasta tärkkelyksestä valmistetut polymeerit hajoavat noin kuukaudessa kompostissa. Tämän hyvin nopean hajoamisen haittapuolena on tärkkelyspohjaisten muovien heikko kestävyys. Nämä muovit hajoavat kosteuden vaikutuksesta ja niiden ominaisuudet heikkenevät nopeasti. Tästä syystä tärkkelyspohjaisista polymeereistä valmistetaan yleensä komposiitteja muiden

polymeerien kanssa, esimerkiksi vinyylialkoholien. Näiden komposiittien biohajoavuus on yleensä suoraan verrannollista tärkkelyksen osuuteen.²⁸

Puhtaiden tärkkelyspolymeerien valmistusta haittaavat tärkkelysmolekyylien sisäiset vetysidokset, jotka muodostavat ketjujen väleille vahvoja sidoksia, jolloin ketjut eivät pääse liikkumaan toistensa lomitse lämmitettäessä. Tämän takia tärkkelystä ei ole mahdollista valmistaa nykyisillä yleisesti käytössä olevilla teknologioilla, vaan tärkkelyspolymeerien prosessointi vaatii tarkkoja pehmittimiä ja omat valmistuslaitteiston.³⁴



Kuva 9 Tärkkelyksen perusrakenne³⁴

Selluloosaa on onnistuttu modifioimaan siten että, sitä on mahdollista muokata lämpökäsittelyllä muoveiksi. Vetysitoutunutta selluloosaa ei ole mahdollista prosessoida vetysidosten takia. Selluloosa kärsii siis samasta ongelmasta tärkkelyksen kanssa.²⁸

Selluloosasta valmistettuihin polymeereihin lukeutuvat selluloidi, joka valmistetaan nitroselluloosasta ja kamferista ($C_{10}H_{16}O$). Selluloidilla korvattiin aiemmin norsunluuta esimerkiksi biljardipalloissa. Selluloosa-asetaattia on käytetty kuvafilmien materiaalina ja sitä valmistetaan liuottamalla asetaattia etikkahappoon ja asetaattianhydrideihin rikkihapon kanssa. Selluloosa-asetatti ftalaattia (CAP), joka on selluloosa-asetatin johdannainen, käytetään lääketieteessä. Sitä voidaan käyttää lääkkeiden päällysteenä, jolloin lääkkeitä pystytään vapauttamaan tarkemmin haluttuna ajankohtana.²⁸

4.2 Biohajoavien muovien kierrätys

Perinteiset kierrätysmenetelmät eivät ole käytännöllisiä biohajoavien muovien kohdalla. Biohajoavia muoveja ei ole tarpeeksi markkinoilla, jotta niiden mekaaninen tai kemiallinen kierrätys olisi kannattavaa. Toiseksi biohajoavuus saattaa haitata muiden muovien kierrätystä hajoamalla tärkkelykseksi ja luonnon kuiduiksi. Kolmanneksi jotkut biohajoavat muovit sisältävät eri kerroksia, joissa on eri muovilaatuja, mikä vaikeuttaa kierrätystä huomattavasti.²⁷

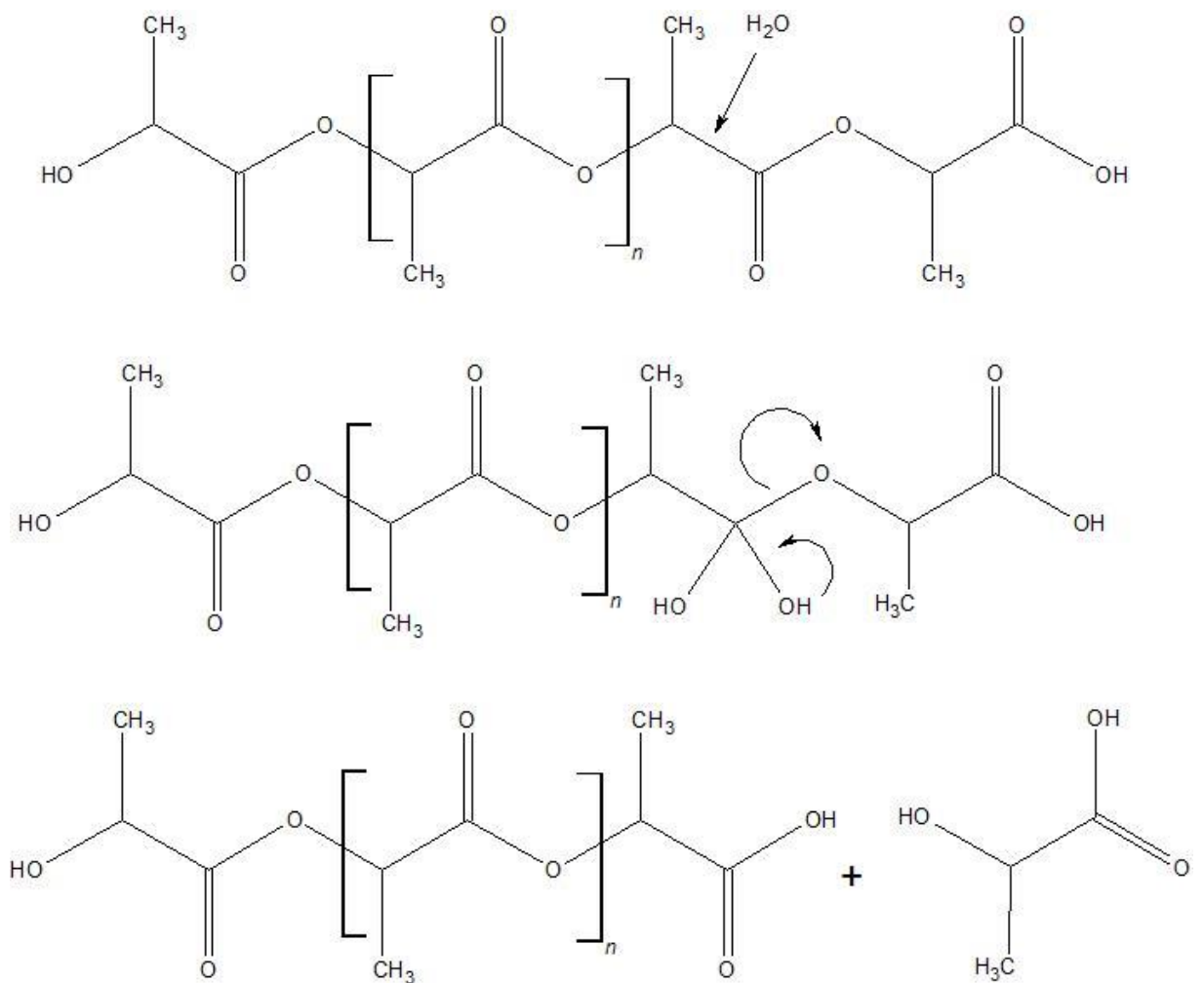
Polttaminen energiantuotantoon on yksi vaihtoehto biohajoavien muovien kierrätykselle. Jos biohajoavat muovit on valmistettu luonnon raaka-aineista, toimivat ne uusiutuvana energiana. Tällöin ei kuitenkaan hyödynnetä muovien biohajoavuutta ja niiden todellisesta hyödyistä energiantuotannossa on vähän tieteellistä tietoa.²⁷

Muiden muovien tapaan, myös biohajoavien muovien kohdalla kaatopaikat ovat huonoin vaihtoehto jätteenkäsittelyssä. Muista muoveista poiketen biohajoavat muovit tuottavat kaatopaikkojen anaerobisissa oloissa metaania muiden biomateriaalien tapaan. Metaani on hyvin vahva kasvihuonekaasu, jota voidaan hyödyntää, jos se saadaan otettua talteen. Tämä toimii kuitenkin vain hyvin ylläpidetyissä kaatopaikoissa.²⁷

Biohajoavien muovien suurin hyöty verrattuna perinteisiin muoveihin on niiden biohajoavuus. Tätä kykyä pystytään parhaiten hyödyntämään kompostoinnissa, missä siitä saadaan tuotteena ravinnerikasta kompostia. Kompostointi tapahtuu kontrolloidusti mikrobien toimesta aerobisissa, lämpimissä ja kosteissa olosuhteissa. Prosessissa syntyvä hiilidioksidi on osa hiilen luonnollista kiertokulkua, eikä se näin lisää kasvihuonekaasupäästöjä.²⁷

Osa muoveista hajoaa pienemmiksi osiksi, mutta eivät kuitenkaan ole biohajoavia. Eri järjestöt, kuten ISO (International Standards Organization) ja ASTM International, ovat tehneet standardeja muovien biohajoavuudelle²⁷. Näiden standardien mukaan muovin sisältämästä hiilestä 90 % pitää hajota hiilidioksidiksi 180 päivän aikana. Hajoamisen pitää tapahtua samaa tahtia luonnonmateriaalien, kuten lehtien ja paperin kanssa. Biomassasta ei saa myöskään löytyä yli 10 % alkuperäisestä muovista, kun massa siivilöidään 2 mm siivilän läpi. Luonnollisesti hajoamisessa ei saa myöskään syntyä kasveille haitallisia yhdisteitä. Suurin osa biohajoavista tuotteista ei hajoa kunnolla kotikompostoinnissa, vaan ne olisi parempi kierrättää teollisissa kompostilaitoksissa, joissa on tarkasti säädellyt olosuhteet.²⁷

Biohajoavien muovien hajoaminen alkaa hydrolyysillä, jossa polymeerien ketjut katkeavat veden avulla. PLA:n hydrolyysi on esitetty kuvassa 10. Hydrolyysi voi tapahtua mihin sattumanvaraisesti mihin polymeeriketjun kohtaan tahansa, minkä takia on todennäköisempää, että pitkät ketjut katkeavat ennen lyhyitä. Näin polymeerien molekyyliaino pienenee nopeasti ja mikrobit pääsevät käsiksi pienempiin yhdisteisiin. Polymeeriketjujen hajoaminen hydrolyysillä vaatii toimiakseen tarpeeksi kosteutta komposteissa, mutta liika kosteus tekee komposteista anaerobisia, jolloin mikrobitoiminta ei ole optimaalista. Hydrolyysin jälkeen loppu hajoaminen tapahtuu mikrobien entsyymien toimesta monimutkaisemmilla mekanismeilla.³¹



Kuva 10 PLA:n Hydrolyysi³¹

5. Yhteenveto

Muovit ovat nousseet 1900-luvun aikana suosituksi käyttömateriaaliksi. Muovit ovat kevyitä, halpoja, kestäviä ja helppoja muokata. Näiden ominaisuuksien takia muoveilla on voitu korvata muita materiaaleja ja samalla säästää rahaa ja ympäristöä. Muovit on valmistettu polymeereistä, jotka ovat suuria ketjumaisia makromolekyylejä ja ne muodostuvat pienemmistä toistuvista yksiköistä. Polymeerien pienin yksikkö on monomeeri.

Muovien valmistuksessa käytetään öljypohjaisia raaka-aineita, minkä seurauksena muovien valmistuksessa ja polttamisessa syntyy hiilidioksidipäästöjä. Muoveihin lisätään myös erilaisia lisäaineita, jotka voivat olla ympäristölle ja ihmisille haitallisia. Nämä lisäaineet voivat joutua ympäristöön huolimattoman hävittämisen seurauksena. Varsinkin meriin joutunut muovi on aiheuttanut ongelmia ympäristölle. Muovia on löydetty kuolleiden lintujen ja muiden merenelävien vatsa- ja eläimistä ja jäänyt jumiin meressä olevaan muovijätteen. Eläimistä on myös löydetty mikromuoveja, jotka siirtyvät ruokaketjussa eteenpäin aina ihmisiin asti.

Muovijätteen määrää pyritään vähentämään muovien käytön vähentämällä, muovituotteiden uudelleenkäytöllä, muovien kierrätyksellä ja energiantuotannossa hyödyntämisellä. Kaatopaikoille päättämistä pyritään välttämään, koska silloin muovien valmistuksessa ja kuljetuksessa syntyy päästöjä, mutta muovien sisältämää energiaa ei saada hyödynnettyä käytön jälkeen.

Tällä hetkellä tehokkain tapa kierrättää muoveja on mekaaninen kierrätys. Mekaanisessa kierrätyksessä muoveja käytetään uudelleen alkuperäisiä tuotteita vastaavissa käyttökohteissa. Mekaaniset kierrätysprosessit perustuvat muovien sulattamiseen ja uudelleen muovaamiseen ja siihen sopii parhaiten homogeeninen muovijäte. Pienet määrät muita muoveja ja epäpuhtauksia, voi laskea kierrätetyn muovin ominaisuuksia ja arvoa.

Kemiallisessa kierrätyksessä muovien polymeerit hajotetaan kemiallisin menetelmin pienimolekyylisiksi yhdisteiksi tai monomeereiksi. Näitä saatuja yhdisteitä hyödynnetään polttoaineina tai uusien muovien valmistuksessa, jolloin polttoaineiden tai puhtaiden raaka-aineiden tarve vähenee. Kemiallisen kierrätyksen kustannukset ovat vielä korkeat, minkä seurauksena se ei ole taloudellisesti kilpailukykyistä.

Vaihtoehtona perinteisille muoveille on kehitetty biohajoavia muoveja. Näiden valmistukseen voidaan käyttää luonnosta saatavia materiaaleja, kuten tärkkelystä, selluloosa ja maitohappoa. On olemassa myös öljypohjaisia biohajoavia muoveja, mutta niitä ei voida pitää uusiutuvina materiaaleina, mikä laskee niiden ympäristöllistä hyötyä. Parhaimmillaan biohajoavat muovit voidaan hävittää komposteissa tavallisten biomateriaalien seassa. Biohajoavien muovien valmistuskapasiteetti on tällä hetkellä vielä hyvin rajallinen, mikä nostaa niiden hintaa ja estää laajan hyödyntämisen.

Muovien kierrättämistä tulisi lisätä ja kehittää tehokkaampia lajittelumenetelmiä. Paremmalla lajittelulla pystytään hyödyntämään tehokkaammin niin mekaanista kuin kemiallistakin kierrätystä. Jos kierrätystä ei lisätä, syntyy vain enemmän ja enemmän muovijätettä ja turhia ilmastopäästöjä. Muovit sisältävät paljon energiaa, jota tulisi hyödyntää käytön jälkeen vieläkin tehokkaammin.

Lähteet

1. Al-Salem SM, Lettieri P, Baeyens J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Manage.* 2009;29(10):2625-2643.
2. Krähling H, Sartorius I. 10.31 - sustainable management of material and energy resources. In: Möller KM, ed. *Polymer science: A comprehensive reference*. Amsterdam: Elsevier; 2012:581-595.
3. Hopewell J, Dvorak R, Kosior E. Plastics recycling: Challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences.* 2009;364(1526):2115-2126.
4. Subramanian PM. Plastics recycling and waste management in the US. *Resour Conserv Recycling.* 2000;28(3-4):253-263.
5. Campbell IM. *Introduction to synthetic polymers*. Second edition ed. New York: Oxford University Press Inc.; 2000.
6. Zhang M, June SM, Long TE. 5.02 - principles of step-growth polymerization (polycondensation and polyaddition). In: Möller KM, ed. *Polymer science: A comprehensive reference*. Amsterdam: Elsevier; 2012:7-47.
7. PlasticsEurope. (2015). plastics - the facts 2015: An analysis of european plastics production, demand and waste data. .
8. Mulder KF. Sustainable consumption and production of plastics? *Technological Forecasting and Social Change.* 1998;58(1):105-124.
9. Oehlmann J, Schulte-Oehlmann U, Kloas W, et al. A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci.* 2009;364(1526):2047-2062.
10. Thompson RC, Moore CJ, vom Saal FS, Swan SH. Plastics, the environment and human health: Current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences.* 2009;364(1526):2153-2166.

11. Derraik JG. The pollution of the marine environment by plastic debris: A review. *Mar Pollut Bull.* 2002;44(9):842-852.
12. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain directives. .
13. Sánchez-Soto M, Rossa A, Sánchez A, Gámez-Pérez J. Blends of HDPE wastes: Study of the properties. *Waste Manage.* 2008;28(12):2565-2573.
14. Briassoulis D, Hiskakis M, Babou E. Technical specifications for mechanical recycling of agricultural plastic waste. *Waste Manage.* 2013;33(6):1516-1530.
15. McDonald S, Ball R. Public participation in plastics recycling schemes. *Resour Conserv Recycling.* 1998;22(3):123-141.
16. Aznar MP, Caballero MA, Sancho JA, Francés E. Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant. *Fuel Process Technol.* 2006;87(5):409-420.
17. AK, Singh R, Mishra D. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2010;14(1):233-248.
18. Çam Ç, Bal A, Güçlü G. Synthesis and film properties of epoxy esters modified with amino resins from glycolysis products of postconsumer PET bottles. *Polymer Engineering & Science.* 2015;55(11):2519-2525.
19. Achilias D, Roupakias C, Megalokonomos P, Lappas A, Antonakou E. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *J Hazard Mater.* 2007;149(3):536-542.
20. Karayannidis GP, Chatziavgoustis AP, Achilias DS. Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid by alkaline hydrolysis. *Adv Polym Technol.* 2002;21(4):250-259.

21. Kao C, Cheng W, Wan B. Investigation of alkaline hydrolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. *J Appl Polym Sci.* 1998;70(10):1939-1945.
22. Chen C, Chen C, Lo Y, Mao C, Liao W. Studies of glycolysis of poly (ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. I. influences of glycolysis conditions. *J Appl Polym Sci.* 2001;80(7):943-948.
23. Chen J, Chen L, Cheng W. Kinetics of glycolysis of polyethylene terephthalate with zinc catalyst. *Polym Int.* 1999;48(9):885-888.
24. Acar I, Orbay M. Aminoglycolysis of waste poly(ethylene terephthalate) with diethanolamine and evaluation of the products as polyurethane surface coating materials. *Polymer Engineering & Science.* 2011;51(4):746-754.
25. Acar I, Bal A, Güçlü G. The effect of xylene as aromatic solvent to aminoglycolysis of post consumer PET bottles. *Polymer Engineering & Science.* 2013;53(11):2429-2438.
26. Kurokawa H, Ohshima M, Sugiyama K, Miura H. Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) in the presence of aluminium tiisopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol. *Polym Degrad Stab.* 2003;79(3):529-533.
27. Song JH, Murphy RJ, Narayan R, Davies GB. Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci.* 2009;364(1526):2127-2139.
28. Mooney BP. The second green revolution? production of plant-based biodegradable plastics. *Biochem J.* 2009;418(2):219-232.
29. Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment.* 2002;10(1-2):19-26.
30. Hagen R. 10.12 - polylactic acid. In: Möller KM, ed. *Polymer science: A comprehensive reference.* Amsterdam: Elsevier; 2012:231-236.

31. Siracusa V, Rocculi P, Romani S, Dalla Rosa M. Biodegradable polymers for food packaging: A review. *Trends Food Sci Technol*. 2008;19(12):634-643.
32. Keshavarz T, Roy I. Polyhydroxyalkanoates: Bioplastics with a green agenda. *Curr Opin Microbiol*. 2010;13(3):321-326.
33. Bastioli C. Properties and applications of mater-bi starch-based materials. *Polym Degrad Stab*. 1998;59(1):263-272.
34. Glittenberg D. 10.07 - starch-based biopolymers in paper, corrugating, and other industrial applications. In: Möller KM, ed. *Polymer science: A comprehensive reference*. Amsterdam: Elsevier; 2012:165-193.