



**Teollisuuden sivuvirtojen hyödyntäminen
kestomuovikomposiiteissa**

Tapio Tuomaala

Pro gradu tutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

2021

Tiivistelmä

Maailmanlaajuinen muovien kulutus on merkittävää ja kulutuksen määrä tulee yhä kasvamaan tulevina vuosina. Muovien valmistukseen käytettävien fossiilisten raaka-aineiden kulutusta on tarvetta vähentää, koska ehtyvät uusiutumattomat resurssit eivät riitä kasvavaan kulutukseen ja on myös tärkeää pyrkiä kohti hiili-neutraaliutta. Tavanomaisten muovien sijaan voidaan valmistaa biopohjaisia muoveja tai valmistaa kestopuovikomposiitteja, joissa käytetään osaksi raaka-aineina teollisuuden sivuvirtoja.

Teollisuus tuottaa vuosittain merkittäviä määriä sivuvirtoja, joita voidaan potentiaalisesti hyödyntää eri sovelluskohteissa kaatopaikalle sijoittamisen tai muun hävittämisen sijaan. Sopivia sivuvirtoja on mahdollista käyttää kestopuovikomposiiteissa täyteaineena. Tällaisia ovat esimerkiksi epäorgaaniset sivuvirrat, kuten polttoprosesseissa syntyvät tuhkat.

Keskeinen ongelma polymeerikomposiiteissa on hydrofiilisten täyteaineiden ja hydrofobisen polymeerimatriisin yhteensopimattomuus, joka aiheuttaa huonon adheesion täyteaineen ja polymeerimatriisin välillä. Se puolestaan johtaa komposiitin heikentyneisiin mekaanisiin ominaisuuksiin. Valmistettaessa sivuvirrasta ja kestopuovista komposiittia sivuvirta voidaan käsitellä yhteensopivuuden parantamiseksi. Tyypillinen tapa parantaa adheesiota polymeerien ja muiden materiaalien välillä on käyttää sopivaa kemiallista modifiointia.

Tässä tutkielmassa tarkastellaan yleisimpien fossiili- ja biopohjaisten kestopuovien rakenteita ja ominaisuuksia sekä kestopuovien tuotantomääriä ja kierrättämistä. Lisäksi käydään läpi kestopuovien kanssa potentiaalisesti hyödynnettäviä Suomen teollisuudessa syntyviä sivuvirtoja ja niiden hyödyntämiseen liittyvää lainsäädäntöä lyhyesti. Tutkielmassa tarkastellaan polttoprosesseissa syntyviä tuhkia esimerkkinä epäorgaanisesta sivuvirrasta ja miten sivuvirtaa voi sopivaa kiinnitysainetta ja käsittelyä käyttäen hyödyntää täyteaineena kestopuovikomposiiteissa.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO.....	4
2. KOMPOSIITEISSA KÄYTETTÄVIÄ KESTOMUOVEJA JA NIIDEN OMINAISUUKSIA	5
2.1. Polyolefiinit.....	6
2.1.1. Polypropeeni (PP).....	7
2.1.2. Polyeteeni (PE).....	11
2.2. Yleisimmät biomuovit	12
2.2.1. Polylaktidi (PLA)	12
2.2.2. Polybutyleenisukkinaaatti (PBS).....	14
2.2.3. Polyhydroksialkanoaatit (PHA)	15
2.3. Kestomuovien tuotanto ja kierrättäminen.....	16
3. KESTOMUOVIKOMPOSIITEISSA POTENTIAALISESTI HYÖDYNNETTÄVIÄ SIVUVIRTOJA SUOMESSA.....	21
3.1. Sivuvirtojen hyödyntämiseen liittyvä lainsäädäntö	27
3.2. Sivuvirtojen yhteensovittaminen kestopuovien kanssa komposiiteissa	28
4. TUHKIEN HYÖDYNTÄMINEN SIVUVIRTANA KESTOMUOVIKOMPOSIITEISSA	34
4.1. Silaani-käsitellyn lentotuhkan vaikutukset kierrätetyn HDPE-muovin mekaanisiin ominaisuuksiin	38
4.2. Steariinihapolla käsitellystä lentotuhkasta ja kierrätetystä polypropeenista valmistettu komposiitti	40
4.3. Lentotuhkan partikkelikoon vaikutus faasien väliseen vuorovaikutukseen PVC-lentotuhka komposiiteissa	41
4.4. Kationisilla pinta-aktiivisilla aineilla pinnoitettu pohjatuhka PP- ja PE-komposiiteissa	42
4.5. Lentotuhka palonesto- ja täyteaineena LDPE-muovissa	44
4.6. Muut sivuvirrat kestopuovikomposiiteissa.....	46
5. YHTEENVETO	47
6. KIRJALLISUUSVIITTEET	49

1. JOHDANTO

Maailmanlaajuinen muovien kulutus on vuositasolla 335 miljoonaa tonnia.¹ Viimeisen viiden vuoden aikana (2016-2020) maailmanlaajuinen muovien kulutus on myös kasvanut tasaisesti keskimäärin 2,5 % vuodessa. Usean ennusteen mukaan muovien kulutus saavuttaa 400 miljoonaa tonnia vuoteen 2025 mennessä.¹ Siten muovien valmistukseen tarvittavien raaka-aineiden kulutus myös kasvaa merkittävästi. Valtaosa muoveista valmistetaan tällä hetkellä fossiilisista raaka-aineista. Optimistisen arvion mukaan biomuovit voisivat kattaa 50 % kaikesta muovinkulutuksesta vuonna 2035.¹ Muovien valmistukseen käytettävät uusiutumattomat raaka-aineet voi siis korvautua osittain uusiutuvilla raaka-aineilla lähitulevaisuudessa.

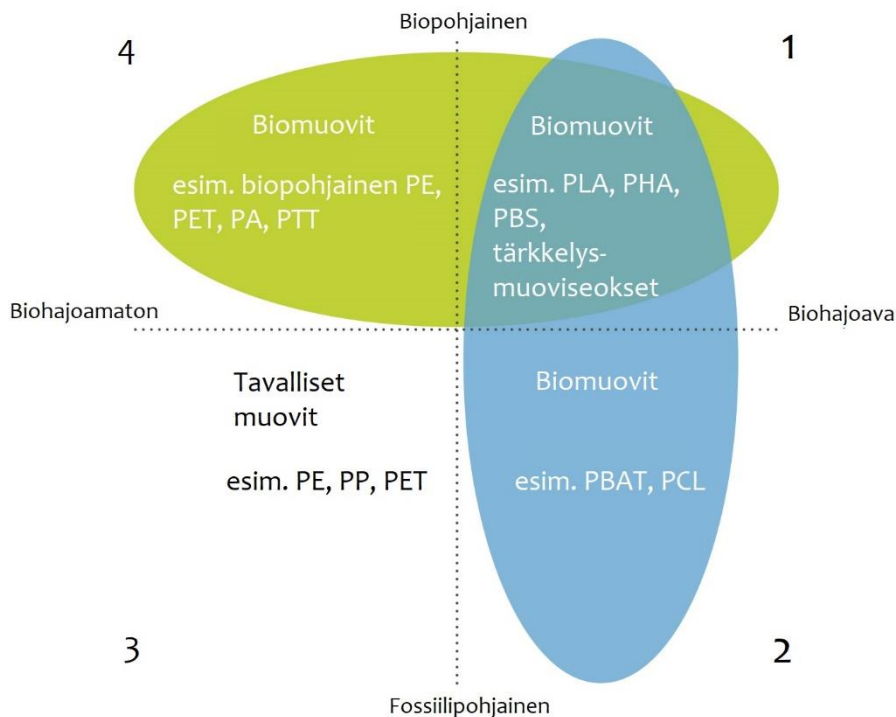
Teollisuus tuottaa vuosittain valtavia määriä sivuvirtoja, joita voidaan potentiaalisesti hyödyntää eri sovelluskohteissa kaatopaikalle jätteenä sijoittamisen sijaan. Käyttämällä teollisuuden hyödyntämättömiä sivuvirtoja muovimateriaalien valmistuksessa voidaan potentiaalisesti vähentää muovien valmistukseen tarvittavien neitseellisten raaka-aineiden määriä valmistamalla tavanomaisen muovin sijasta muovikomposiittia.

Komposiitit koostuvat matriisista ja siihen sulautumattomasta lujitteesta (tai täyteaineesta). Komposiitin ominaisuudet riippuvat matriisista, lujitteesta ja niiden välisestä adheesiosta.² Toisin sanoen matriisi ja täyteaine ovat komposiitissa eri faaseissa. Tämän tutkielman komposiittien matriisina on kestopuovi ja täyteaineena erilaiset sivuvirrat.

Tässä tutkielmassa tarkastellaan yleisimpien fossiili- ja biopohjaisten kestopuovien rakenteita ja ominaisuuksia sekä kestopuovien tuotantomääriä ja kierrättämistä. Lisäksi tarkastellaan kestopuovien kanssa potentiaalisesti hyödynnettäviä Suomen teollisuudessa syntyviä sivuvirtoja, niiden määriä sekä niiden hyödyntämiseen liittyvää lainsäädäntöä. Sivuvirtojen osalta esimerkkinä käydään läpi polttoprosesseissa syntyvien tuhkien koostumusta ja miten niitä voi sopivaa kiinnitysainetta ja käsittelyä käyttäen hyödyntää täyteaineena kestopuovikomposiiteissa.

2. KOMPOSIITEISSA KÄYTETTÄVIÄ KESTOMUOVEJA JA NIIDEN OMINAISUUKSIA

Kestomuovit ovat muoveja, joita voidaan sulattaa uudestaan ja muotoilla sopivaan muotoon.³ Kertamuovit ovat puolestaan muoveja, joita ei voi enää muokata uuteen muotoon niiden kerran saatua muotonsa.⁴ Muovit voidaan luokitella neljään eri kategoriaan riippuen siitä ovatko muovit fossiili- vai biopohjaisia, biohajoamattomia vai biohajoavia (kuva 1).⁵



Kuva 1. Muovien luokittelua fossiili- ja biopohjaisuuden sekä biohajoamisen suhteen.⁵ Käytetty ja käännetty European Bioplasticsin luvalla.

Muovi voi olla biopohjainen ja biohajoava (1), fossiilipohjainen ja biohajoava (2), fossiilipohjainen ja biohajoamaton (3) tai biopohjainen ja biohajoamaton (4). Siten biomuovit ovat joko biopohjaisia, biohajoavia tai molempia.⁵ Kuvassa 1 on esitetty esimerkkejä muoveista, jotka kuuluvat kuhunkin kategoriaan, ja osaa näistä muoveista käsitellään tässä tutkielmassa.

Termi biohajoava voi olla hieman harhaanjohtava, sillä biohajoavien muovien hajoaminen vaihtelee paljon sen suhteen hajoaako muovi tarkasti säädellyissä kompostointiolosuhteissa, maaperässä tai meressä. Zhu ja Wang⁶ ehdottavatkin artikkelissaan, että kullekin biohajoavalle muoville tulisi ilmoittaa sille paras hajoamisen ympäristö ko. muovituotteen etiketöinnissä.

European Bioplastics⁵ määrittelee biohajoavan muovin sellaiseksi, joka hajoaa mikro-organismien vaikutuksesta luonnollisiksi yhdisteiksi, kuten vedeksi, hiilidioksidiksi ja kompostimullaksi. Lisäksi tässä määrittelyssä kerrotaan biohajoamisen prosessin riippuvan materiaalia ympäröivän ympäristön olosuhteista (esim. sijainti ja lämpötila).⁵

Suomen lainsäädännön asetuksessa⁷ pakkauksista ja pakkausjätteistä on esitetty vaatimukset koskien biohajoavia pakkauksia ja siten myös niissä käytettäviä biomuoveja. Ko. asetuksen liitteessä 2 biohajoavalle pakkaukselle asetetaan vaatimukseksi, että biohajoavan pakkausjätteen on hajottava fyysisesti, kemiallisesti, termisesti tai biologisesti siten, että suurin osa syntyneestä kompostista hajoaa lopulta hiilidioksidiksi, biomassaksi ja vedeksi.⁷ Asetuksessa ei tosin esitetä vaatimuksia siihen, missä ajassa biohajoavan pakkauksen tulisi hajota.

2.1. Polyolefiinit

Polyolefiinit ovat polymeerejä, jotka valmistetaan olefiineista eli alkeeneista. Alkeenit valmistetaan pääasiassa fossiilisista lähteistä ja siten polyolefiinit ovat yleensä fossiilipohjaisia muoveja.⁸ Polymeroitaessa alkeenia polyolefiiniksi alkeenien kaksoissidokset reagoivat ja jäljelle jää täysin tyydyttyneitä eli pelkästään yksinkertaisia sidoksia sisältäviä hiilivetyketjuja. Polyolefiinimolekyylien (polymeeriketjujen) väliset voimat ovat dispersiovoimia, jotka ovat heikoimpia molekyylien välisiä voimia. Sen vuoksi polyolefiineilla on matalat sulamispisteet sekä kiteytymislämpötilat muihin kestomuoveihin verrattuna. Lisäksi niillä on yleisesti hyvä kemikaalinkestävyys monille liuottimille ja nesteille. Kaksoissidosten puuttuminen rakenteesta johtaa polyolefiinien matalaan reaktiivisuuteen, minkä vuoksi ne ovat hapettumisen suhteen stabiileja (pois lukien polypropeeni)

sekä vaikeita funktionalisoida. Taulukossa 1 on tiivistetty polyolefiinien kemiallisesta rakenteesta johtuvia ominaisuuksia sekä niiden hyötyjä ja haittoja.⁹ Tässä kappaleessa käsitellään polyolefiineistä yleisimmät eli polypropeeni (PP) ja polyeteeni (PE).

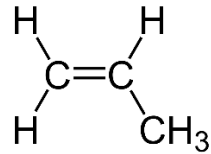
Taulukko 1. Polyolefiinien kemiallisesta rakenteesta johtuvia ominaisuuksia sekä niistä tulevia hyötyjä ja haittoja yleisesti. ^{Mukaillen 9}

Kemiallinen rakenne	Rakenteesta tuleva ominaisuus	Hyöty	Haitta
Täysin tyydyttynyt sidosrakenne (vain yksinkertaisia sidoksia)	Matala kemiallinen reaktiivisuus	Stabiili hapettumisen suhteen (huom. polypropeeni on kuitenkin altis hapettumiselle)	Vaikea funktionalisoida
Molekyylien välillä vallitsee dispersiovoimat	Matala kiteytymislämpötila, matala sulamispiste	Helppo prosessoida, helppo kierrättää	Ei sovellu korkean lämpötilan käyttökohteisiin
Hiilivety	Matala tiheys	Valmistettu polymeeri on kevyttä	Polymeeri on helposti syttyvää
Valmistetaan alkeeneista	Laaja raaka-ainesaatavuus, polymerisoituu usealla tavalla	Matala hinta, isoja tuotantomääriä	Hinnan vaihtelut

2.1.1. Polypropeeni (PP)

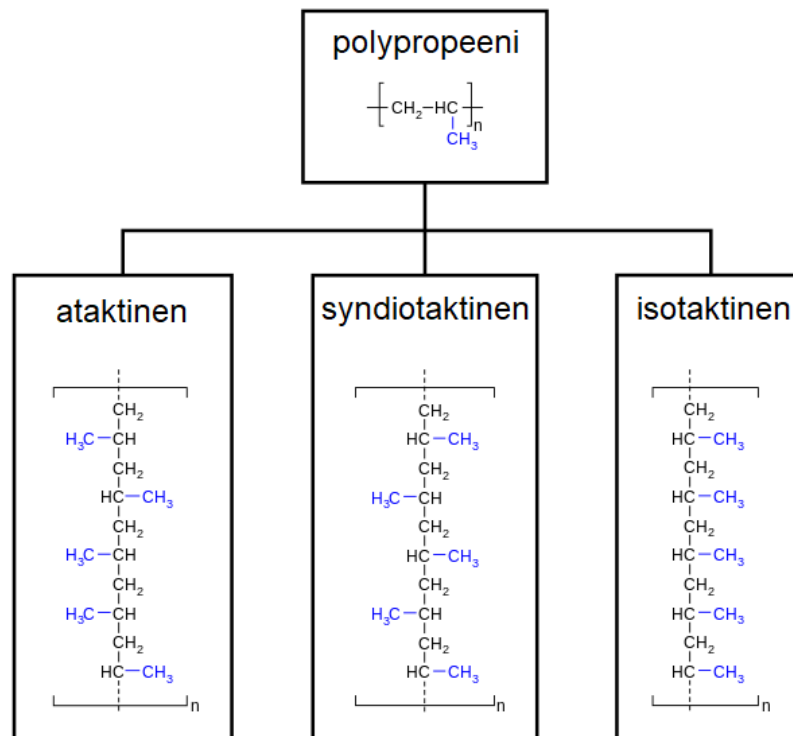
Propeeni (kuva 2) on tyydyttymätön hiilivety, joka on polypropeenin monomeeriyksikkö. Monomeeri on polymeerin perusyksikkö, joka voidaan laittaa reagoimaan toisten samojen monomeerimolekyylien kanssa niin, että lopulta

muodostuu pitkä polymeeriketju.¹⁰ Polymeroinnissa propeenimolekyylien kaksoissidokselliset hiilet muodostavat organometallisen katalyytin avulla pitkän lineaarisen molekyyliketjun, jossa joka toisessa hiilimolekyyliässä on kiinni metyyliryhmä (CH₃).¹¹



Kuva 2. Propeenin rakennekaava. Kuvan oikeudet: Creative Commons Public Domain.

Polypropeenilla on kolme erilaista stereokemiallista konfiguraatiota, isotaktinen, syndiotaktinen ja ataktinen riippuen kiinnittyneiden metyyliryhmien orientaatiosta. Isotaktinen polypropeeni on yleisin kaupallinen polypropeenin muoto ja siinä kaikki metyyliryhmät sijaitsevat polymeeriketjun samalla puolella. Syndiotaktisessa polypropeenissa joka toinen metyyliryhmä sijaitsee vastakkaisella puolella polymeeriketjua edeltävään metyyliryhmään nähden. Ataktisessa polypropeenissa metyyliryhmät sijaitsevat satunnaisesti polymeeriketjun molemmin puolin.¹¹ Seuraava kuvassa 3 on rakennekaavat polypropeenin stereokemiallisista konfiguraatioista.



Kuva 3. Polypropeenin stereokemialliset konfiguraatiot: ataktinen, syndiotaktinen ja isotaktinen. Kuvan oikeudet: Creative Commons CC0 1.0 Universal Public Domain Dedication.

Polypropeenin rakenteessa ei esiinny funktionaalista ryhmää. Metyyliryhmien stereokemialliset konfiguraatiot polypropeenissa vaikuttavat sen ominaisuuksiin. Isotaktisella polypropeenilla on korkea kiteisyysaste johtuen säännöllisestä toistuvasta rakenteesta. Se tuo polypropeeniin hyviä mekaanisia ominaisuuksia, kuten jäykkyyttä ja vetolujuutta. Syndiotaktisella polypropeenilla on parempi iskulujuus ja kirkkaus, mutta se on vähemmän jäykkää kuin isotaktinen. Ataktisella polypropeenilla on epäsäännöllisen rakenteen vuoksi matala kiteisyysaste, mistä johtuen ataktinen polypropeeni on amorfista ja tahmeaa.¹¹

Polypropeeni on erittäin altis hapettumiselle. Hapettuminen tapahtuu herkimmin tertiäärisissä hiilissä (polypropeenin tapauksessa ne hiilet, joihin metyyliryhmät ovat kiinnittyneet). Hapettuminen aikaansaa polypropeenin polymeeriketjun katkeamista pienentäen polypropeenin moolimassaa. Polymeerin hapettuminen tapahtuu vapaiden radikaalien ketjureaktion kautta. Hapettuminen tapahtuu polypropeenin tavallisissa prosessointiolosuhteissa mikäli polypropeenia ei stabiloida.¹¹

Polypropeeni koostuu useista eripituisista polymeeriketjuista. Mitä pidempi polypropeeniketju on, sitä suurempi on. polypropeenipolymeerin moolimassa. Polypropeenin painokeskimääräinen molekyyliaino (moolimassa) vaihtelee yleensä 220000–700000 g/mol välillä. Molekyyliainon kasvattaminen tuo polypropeeniin parempaa iskulujuutta ja venymää sekä vähemmän haurautta.¹¹ Polymeerin moolimassajakauma kuvaa variaatiota moolimassassa tietyssä polymeerin valmistetussa erässä. Moolimassajakauma on kapea, jos useimmat polymeeriketjut ovat likimäärin yhtä pitkiä. Vastaavasti moolimassajakauma on leveä, jos polymeeriketjut poikkeavat laajalti pituudessa toisistaan. Moolimassajakauma mitattuna painokeskimääräisen molekyyliainon (moolimassan) suhteena numerokeskimääräiseen molekyyliainoon (M_w/M_n) voi vaihdella polypropeenilla 2,1–11,0 välillä. Numerokeskimääräinen molekyyliaino viittaa tietyn moolimassan polymeeriketjujen lukumäärään ja painokeskimääräinen molekyyliaino viittaa tietyn moolimassan polymeeriketjujen massaan. Moolimassajakauma vaikuttaa polypropeenin prosessoitavuuteen. Leveä moolimassajakauma johtaa (sulalla) polypropeenilla suurempaan leikkausherkkyyteen kapeaan moolimassajakaumaan verrattuna. Leikkausherkillä materiaalilla, kuten sulalla polypropeenilla, viskositeetti muuttuu leikkausnopeuden muuttuessa. Sulan polypropeenin viskositeetti pienenee kun virtauksen suhteellinen nopeus (esimerkiksi ruuvissa tai virtauskanavassa) kasvaa.¹¹

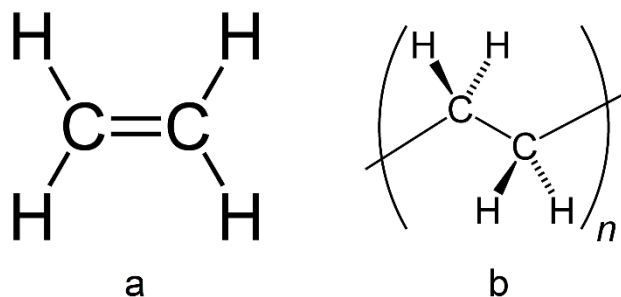
Polypropeenin polymeeriketjussa ei ole elektronien vapaan liikkumisen mahdollistavaa sidorakennetta. Tämän vuoksi polypropeenilla on huono sähkönjohtavuus. Korkean läpilyöntikestävyyden (dielectric strength) ja suhteellisen permittiivisyyden vuoksi polypropeeni toimii hyvänä sähköneristeenä.¹¹

Polypropeenissa ei ole poolisia kovalenttisia sidoksia, polypropeeni sisältää vain hiiltä ja vetyä, joten polypropeeni on pooliton. Sen vuoksi polypropeeni absorboi helpommin poolittomia molekyylejä kuin poolisia. Polypropeeni kestää esimerkiksi saippuonia, kostutteita ja alkoholeja. Nestemäiset hiilivedyt ja klooratut liuottimet voivat aiheuttaa polypropeenin turpoamista, pehmentymistä tai pinnan säröytymisen. Voimakkaat hapettimet, kuten konsentroitunut rikkihappo, voi aiheuttaa polypropeenin turpoamista ja hajoamista. Suuri määrä absorboitua materiaalia voi aiheuttaa polypropeenin fysikaalisten ominaisuuksien häviämistä.¹¹

Polypropeeni on käytetyin polymeeri autoteollisuuden materiaaleissa, esimerkiksi puskureita valmistetaan polypropeenista. Sitä käytetään myös lääketieteellisissä sovelluksissa kuten ruiskuissa, pienissä kodinkoneissa (esim. kahvinkeitimissä), suurissa kodinkoneissa (esim. pesukoneiden rummuissa), tekstiileissä ja kuitukankaissa, kuten kalastusverkoissa, sekä pakkausmateriaaleissa.¹¹

2.1.2. Polyeteeni (PE)

Polyeteeni on käytetyin kestopuovi ja sen monomeeriyksikkönä on eteeni. Tyypillisimmät polyeteenin tyypit ovat matalan tiheyden polyeteeni LDPE ja korkean tiheyden polyeteeni HDPE.¹⁰



Kuva 4. Eteenin (a) ja polyeteenin (b) rakennekaavat. Kuvan oikeudet: Creative Commons Public Domain.

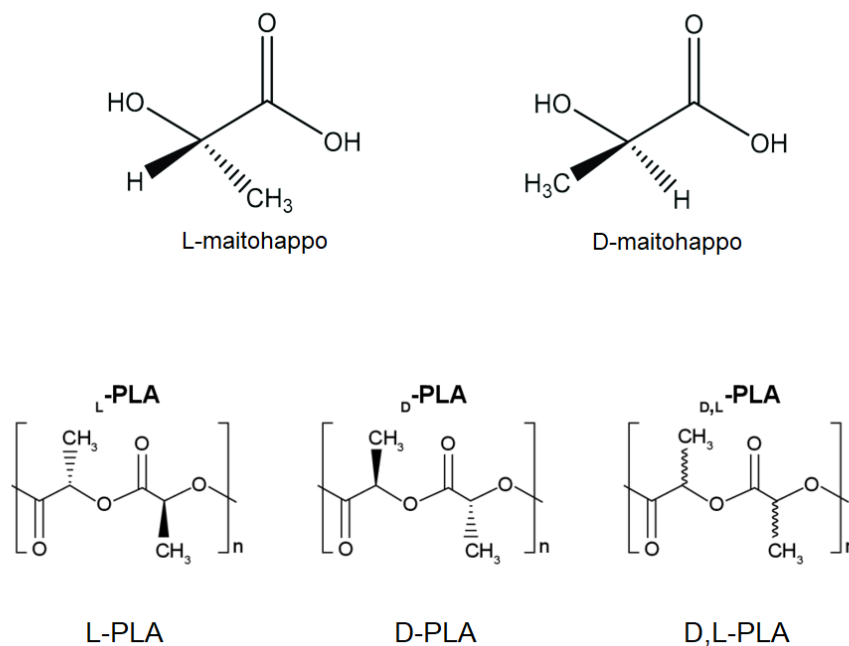
Polyeteenissä ei ole funktionaalista ryhmää ja siinä ei ole poolisia kovalenttisia sidoksia. Polymeeriketjujen lineaarisuus mahdollistaa molekyylien tehokkaan pakkautumisen ja siten korkean kiteisyysasteen. Polymeeriketjun haarautuminen sivuketjuihin pienentää kiteisyysastetta. Tätä kautta polyeteenillä on erilaisia mahdollisuuksia polymeeriketjun rakenteelle, jotka vaikuttavat polyeteenin ominaisuuksiin. Kiteisyysasteen kasvaminen lisää tiheyttä, jäykkyyttä, kovuutta, vetolujuutta, lämmön- ja kemikaalinkestävyyttä, virumisenkestävyyttä, sulkuominaisuuksia (barrier properties) ja läpikuultamattomuutta. Samalla jännitys säröytymisen kestävyys, läpäisevyys ja iskunkestävyys vähenevät. Esimerkiksi LDPE polyeteeni on ketjurakenteeltaan haarautunut (kiteisyysaste 50%) ja HDPE polyeteeni on lineaarinen (kiteisyysaste 90%).¹⁰

Polyeteenillä on erinomainen kemikaalinkestävyys. Hapot, emäkset ja suolat eivät reagoi polyeteenin rakenteeseen, mutta voimakkaat hapettimet hajottavat rakennetta.¹⁰ Polyeteeni toimii hyvänä sähköneristeenä, sillä polypropeenin tavoin polyeteenin rakenteessa ei ole elektronien vapaata liikkumista mahdollistavaa sidosrakennetta. LDPE polyeteeniä käytetään paljon erilaisissa (pakkaus)kalvoissa ja HDPE:tä käytetään laajalti puhallusmuovatuissa tuotteissa, kuten erilaisissa pulloissa ja polttoainekanistereissa.¹⁰

2.2. Yleisimmät biomuovit

2.2.1. Polylaktidi (PLA)

Maitohappo on polylaktidin (PLA) lähtöaine ja se esiintyy kahdessa optisesti aktiivisessa stereokemiallisessa konfiguraatiossa, L-maitohappona ja D-maitohappona. Kondensaatioreaktion avulla saadaan muodostettua vaihtoehtoisten reaktioreittien kautta polylaktidia.¹² Merkittäviä PLA:n tuottajia ovat NatureWorks ja Total Corbion.^{13,14}



Kuva 5. Maitohapon enantiomeerit ja polylaktidin (PLA) keskeiset isomeerit.
Kuvan oikeudet: Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported.

Polylaktidin mekaaniset ominaisuudet ja käyttäytyminen kiteytymisessä riippuu vahvasti polylaktidin moolimassasta ja stereokemiallisesta rakenteesta. Puhtaalla L- ja D-polylaktidilla sulamispiste on 170°C-180°C ja puhtaalla L- ja D-polylaktidien raseemisella seoksella (1:1) sulamispiste on 230°C. Korkea optisen puhtauden arvo nostaa polylaktidin kiteisyysastetta. Vähemmän optisesti puhdas polylaktidi on amorfinen, L- ja D-polylaktidit ovat osakiteisiä (semicrystalline) ja D,L-polylaktidi on amorfinen.¹²

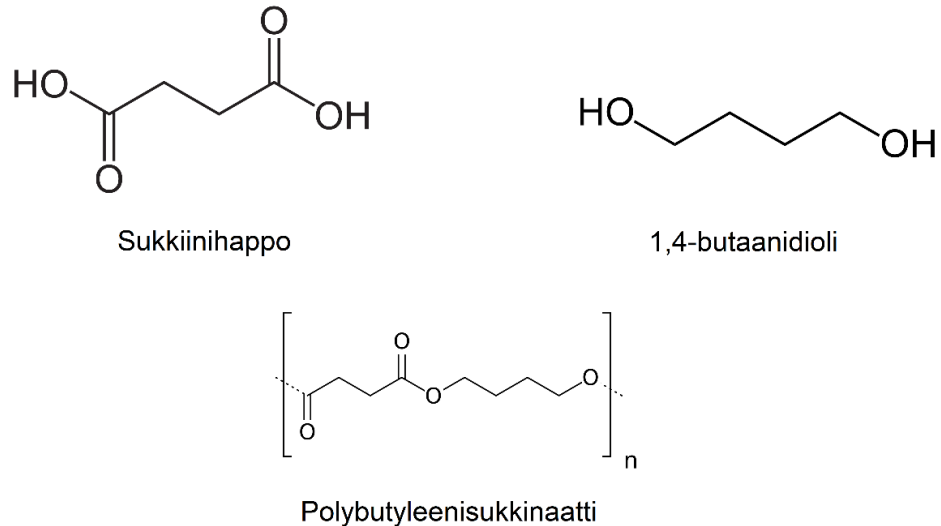
Polylaktidikalvojen kestävyyttä on tutkittu pitämällä niitä jäteveden käsittelyolosuhteissa, kaatopaikalla ja oikeissa kompostointiolosuhteissa.¹⁵ Tutkimuksessa havaittiin merkittävät erot polylaktidikalvojen hajoamisnopeudessa. Jäteveden käsittelyolosuhteissa polylaktidikalvot eivät hajonneet 15 kuukaudessa, vaan niihin muodostui runsaasti valkoisia laikkuja. Kaatopaikalla polylaktidikalvot olivat pilkkoutuneet palasiksi 15 kuukauden aikana mutta eivät hajonneet. Oikeissa kompostointiolosuhteissa kalvoista ei ollut visuaalisen tarkastuksen perusteella mitään jäljellä 34 päivän kompostoinnin jälkeen lämpötilassa 45–

70°C.¹⁵ Näiden lisäksi esimerkiksi Itämeressä PLA-kalvo ei hajoa vuodessa lainkaan vaan pilkkoutuu.¹⁶

Polylaktidia hajottavat mikro-organismit eivät ole laajalti levittäytyneitä ympäristössä, joten PLA on vähemmän altis mikrobien hyökkäykselle kuin muut synteettiset alifaattiset (ei sisällä bentseenirengasta rakenteessa) polymeerit.¹⁷ Tämä selittääkin todennäköisesti PLA:n hidasta biohajoamista eri ympäristöissä, ainakin matalammissa lämpötiloissa.

2.2.2. Polybutyleenisukkinaaatti (PBS)

Polybutyleenisukkinaaatti (PBS) valmistetaan pääasiassa yhden tai kahden dikarboksyylihapon ja yhden diolin suoralla sulapolykondensaatiolla (direct melt polycondensation).¹⁸ Valmistuksessa käytetään dikarboksyylihappoina pääasiassa sukkiinihappoa eli meripihkahappoa, adipiinihappoa ja/tai tereftaalihappoa. Diolina käytetään lähinnä 1,4-butaanidiolia.¹⁸ Esimerkiksi PTT Global Chemical Public Company Limited:n ja Mitsubishi Chemicalsin yhteisyrityksen PTT MCC Biochemin tehdas valmistaa PBS-muovia (biopohjainen sisältö 35-50%) biopohjaisesta sukkiinihaposta ja 1,4-butaanidiolista maailman suurimpana bio- ja fossiilipohjaisen PBS:n valmistajana.¹⁹ Polybutyleenisukkinaatin rakenteessa funktionaalinen ryhmä on esteri.

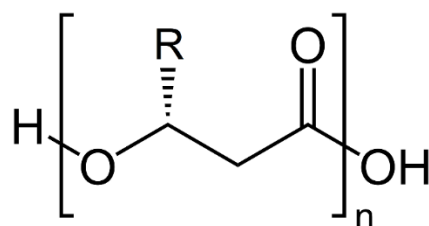


Kuva 6. Polybutyleenisukkinaatin rakenne ja sen valmistuksen keskeiset raaka-aineet. Kuvan oikeudet: Creative Commons Public Domain.

Hoshino et. al²⁰ tarkasteli biomuovien, mm. PBS:n, PBSA:n (PBSA on sukkiini- ja adipiinihaposta sekä 1,4 butaanidiolista valmistettu PBS-muovi) ja PLA:n hajoamista maaperässä. Näytteitä vietiin 19 eri kohteeseen Japanissa. Kolmesta mainitusta biomuovista nopeimmin hajosi PBSA, toiseksi nopeimmin PBS ja hitaimmin PLA. Maaperässä olevan typhen määrä korreloi biomuovien hajoamisen kanssa eri näytteenoton aikoina. Mikrobinen aktiivisuus on korkeampaa orgaanisen materiaalin suhteen rikkaassa maaperässä. Tutkijat pohtivat, että typpi maaperässä voi olla tärkeää mikro-organismeille hajottamisessa, sillä biomuovit itsessään sisältävät vain hiiltä, vetyä ja happea.²⁰ Tutkimuksen maantieteellisen sijainnin huomioiminen on tärkeä, koska maaperän erot vaikuttavat biohajoavuuden tuloksiin.

2.2.3. Polyhydroksialkanoaatit (PHA)

Polyhydroksialkanoaatit (PHA) ovat mikro-organismien syntetisoimia solunsisäisiä energiavarastoja.²¹ Polyhydroksialkanoaattien monomeeriyksiköt ovat pääasiassa (R)-3-hydroksirasvahappoja, joilla voi olla useita erilaisia sivuketjuja. PHA:t voidaan luokitella rakenteen mukaan lyhytketjuisiksi, keskipitkäketjuisiksi tai pitkäketjuisiksi (kuva 7).²²



Kuva 7. Polyhydroksialkanoaattien yleinen rakenne. Sivuketjuja R on useita erilaisia ja sen pituus luokittelee PHA:n ketjunpituuden seuraavasti. Lyhyketjuisessa PHA:ssa R on metyyli tai etyyli. Keskipitkäketjuisessa PHA:ssa R on propyyli, butyyli, pentyyli, heksyyli tai heptyyli. Pitkäketjuisessa PHA:ssa R sisältää yli 14 hiiltä toistuvaa rakennetta kohden.²² Kuvan oikeudet: Creative Commons Public Domain.

PHA:n valmistuksen haasteena on usean eri tyyppisen PHA:n seoksen muodostuminen yksittäisen tyyppin sijaan.²¹ Polyhydroksialkanoaattien rakenteessa funktionaalinen ryhmä on esteri.

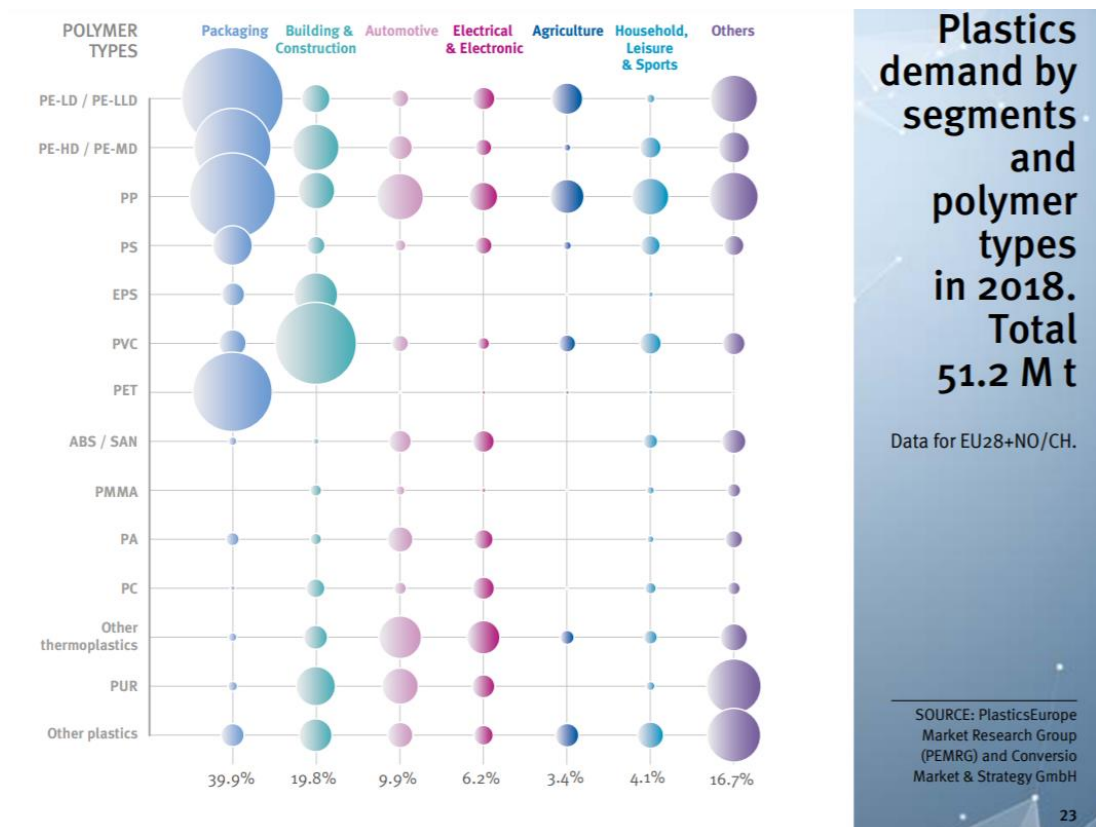
Merkittävä valmistajayritys PHA-markkinoilla on Danimer Scientific, joka valmistaa PHA:ta rypsiöljyn (canola oil) pohjalta fermentoimalla.²³ Yrityksen valmistama PHA on yrityksen ilmoittamien tietojen mukaan ensimmäinen (bio)muovi, joka on sertifioitu kaikissa ympäristöissä hajoavaksi, ja on lisäksi ruokakontaktiin sertifioitu (FDA hyväksytty).²⁴ Yrityksen Nodax PHA koostuu (R)-3-hydroksialkanoaatti komonomeereistä, joilla on keskipitkät sivuketjut, ja (R)-3-hydroksibutyraateista.²⁵

2.3. Kestomuovien tuotanto ja kierrättäminen

Geyerin, Jambeckin ja Law:n²⁶ vuonna 2017 julkaistussa tutkimuksessa arvioitiin, että arviolta vuodesta 1950 vuoteen 2015 mennessä koko maailmassa oli tuotettu yhteensä 6300 miljoonaa tonnia muovijätettä, josta karkeasti vain 9 % oli kierrätetty, 12 % poltettu ja 79 % kasattu kaatopaikoille tai kerääntynyt luontoon. Tutkijat arvioivat myös, että mikäli muovin tuotantomäärät ja jätteenkäsittely jatkuu samalla tavalla, arviolta 12000 miljoonia tonnia

muovijätettä kasaantuu kaatopaikoille tai luontoon vuoteen 2050 mennessä.²⁶ Muovien tehokkaalle kierrättämiselle on näin ollen iso tarve.

Plastics European²⁷ vuoden 2019 julkaisun mukaan maailmassa tuotettiin 359 miljoonaa tonnia muovia vuonna 2018, josta 61,8 miljoonaa tonnia tuotettiin Euroopassa. Kaikesta muovista 51 % tuotettiin Aasiassa, jossa suurimpana tuottajana maailmassa Kiina tuotti 30 % kaikesta muovista. Muovien tarve Euroopassa eri aloihin ja muovilaatuihin lajiteltuna vuotena 2018 oli kuvan 8 mukainen.²⁷



Kuva 8. Muovien tarve Euroopassa eri aloihin ja muovilaatuihin lajiteltuna vuotena 2018.²⁷ Kuvaa käytetty Plastics European luvalla.

Kuvan 8 tietojen perusteella Euroopassa vuonna 2018 muovia käytettiin kaikista sovellusaloista eniten pakkaussovelluksiin, joissa käytettiin eri muovilaaduista eniten polyetyleenä (LDPE, LLDPE, HDPE ja MDPE) sekä polyetyleenitereftalaattia (PET). Toiseksi suurimpana sovellusalana oli rakentaminen, jossa käytettiin eniten PVC (polyvinyylidikloridi) muovia.

Muovien kierrätystapoja on taulukossa 2 esitetyn luokittelun²⁸ perusteella neljää eri tyyppiä, joista mekaaninen kierrätys on pääasiallisesti käytössä oleva tapa. Mekaaninen kierrätys sisältää primäärisen ja sekundäärisen kierrätyksen. Suljetussa kierrossa tapahtuvassa kierrätyksessä eli primäärisessä kierrätyksessä kierrätettävä materiaali käytetään samaan käyttötarkoitukseen uudestaan, kun taas sekundaarisessa kierrätyksessä materiaali käytetään uudestaan matalamman laatuvaatimuksen käyttötarkoitukseen.²⁹

Taulukko 2. Muovien kierrätyksen termit.²⁸

	ISO 15270 mukaiset määritelmät
primäärinen kierrätys	mekaaninen kierrätys
sekundäärinen kierrätys	mekaaninen kierrätys
tertiäärinen kierrätys	kemiallinen kierrätys
kvaternäärinen kierrätys	energian talteenotto

Brouwer et. al³⁰ ehdottivat tutkimuksessaan teoreettisia raja-arvoja muovipakkauksien kierrätyksen arvoketjulle. Ehdotetut raja-arvot olivat pakkausmateriaalien kierrätysaste (net packaging recycling rate) ja keskimääräinen polymeerin puhtausaste kierrätettävälle muoville (average polymer purity of the recycled plastics).³⁰ Sivuvirtoja sisältävän komposiitin kierrätettävyyden kannalta puhtausaste on varmasti tärkeä raja-arvo. Taulukossa 3 on esitetty luokittelua kierrätetyistä muoveista verrattuna niiden käyttötarkoitukseen.

Taulukko 3. Kierrätettyjen muovien luokittelu suhteessa niiden käyttötarkoitukseen.³⁰ MFI = melt flow index, sulavirta. Käytetty ja käännetty Creative Commons Attribution 4.0 International-lisenssin nojalla.

Käyttötarkoitus	Käyttöön lopun jälkeinen kiertotapa (EoL Fate)	Tuotetyypit	Tyypillinen hyväksyttävä huononeminen (degradation)	Tyypillinen hyväksyttävä kontaminaatio
Ruokakontakti ei kontaminaatiota (F-NC)	Kiertävä (Circular) Suljettu kierto	Pullosta pulloksi (bottle-to-bottle) (PET, HDPE) Pullosta pakkausastiaksi (bottle-to-tray) (PET) Läpinäkyvä kalvosta kalvoksi (clear, film-to-film) (LDPE)	Hyvin rajallinen PET pullo: IV > 0,76 HDPE pullo: MFI < 3 PET pakkausastia (tray): IV > 0,70 LDPE kalvo: 1 < MFI < 6 HDPE kalvo: MFI < 0,4	Hyvin rajallinen Muut polymeerit: PET-muovissa < 50 ppm Polyolefiineissa: Muut polyolefiinit < 1% Ei-polyolefiinit < 50 ppm Ei-polymeerit < 50 ppm Kalvoille spesifinen: vain läpinäkyviä (only clear) Sula-suodatus (melt filtration) < 50 µm
Ei-ruokakontakti Matala kontaminaatio (NF-LC)	Kiertävä Osittaisesti suljettu kierto (semi-closed loop)	Pullosta pulloksi (HDPE, PP) Pullosta kuiduksi (PET) Ei-läpinäkyvä kalvosta kalvoksi (LDPE, HDPE)—esim., roskapussit, maatalouskellut (agricultural film), ohutseinäiset ruiskuvalutuotteet (PP, PE) Pipe (PP)	Rajallinen seuraaville (limited for) PET kuitu: IV > 0,62 LDPE, PP kalvo: MFI < 0,4 HDPE, PP pullo: MFI < 3 PP putki: MFI ≈ 2 Merkittävä seuraaville (significant for): PE, PP ruiskuvalu (MFI voi olla > 3, korkeintaan 30)	Rajallinen PET kuitu ja LDPE, PP kalvo ruokakontaktimateriaalina Ruiskuvalu ja pullo (PO): Muut polymeerit: Muut polyolefiinit < 5% Ei-polyolefiinit < 1% Ei-polymeerit < 50 ppm Kalvoille spesifinen: kaikki värit Sula-suodatus < 200 µm
Ei-ruokakontakti Merkittävä kontaminaatio (NF-SC)	Kiertävä Avoin kierto	Suurten tuotteiden ekstruusiolle kuten terassilautoille (decking), paneeleille ja katukalusteille (MPO)	Merkittävä MPO: 2 < MFI < 7	Merkittävä Muut polymeerit (PET, muut) < 10–20% (riippuu prosessointiolosuhteista) Ei-polymeerit < 5% (riippuu koosta) Sula-suodatus < 800 µm
Ei-kierrätettävä Korkea kontaminaatio (NR-HC)	Lineaarinen	Lämpöarvolta korkeille poltettaville materiaaleille (sementtiteollisuus) Poltto energian talteenotolla	Rajaton	Näennäisesti rajaton (quasi-unlimited) Ei-polymeeri, kontaminaatio vaikuttaa palamiseen

Taulukon 3 pohjalta tarkasteltaessa sivuvirtoja sisältävää kestopuovikomposiittia voisi teoriassa kierrättää, mikäli sivuvirran massaosuus materiaalissa on alle 5 % (ei-polymeerit < 5 %, ja huomioiden myös muiden kontaminaatioiden rajat). Myös sivuvirran partikkelikoon tulee olla alle 800 µm ja lisäksi kierrätetty muovi käytettäisiin kierrätyksen jälkeen suurten ekstruusiotuotteiden valmistamiseen, jotka eivät mene ruokakontaktiin (NF-SC kategoria taulukossa, ei-ruokakontakti merkittävällä kontaminaatiolla).

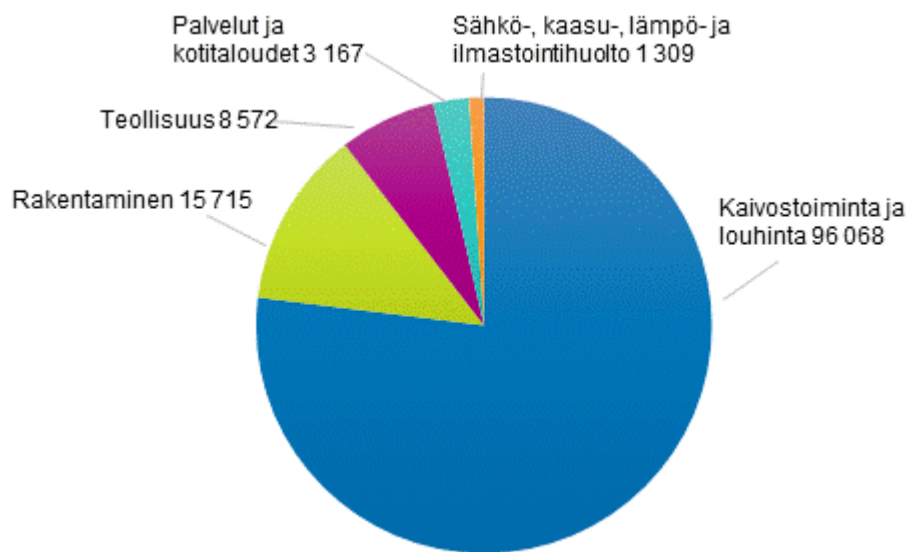
Sivuvirtoja sisältävien kestopuovikomposiittien kierrättäminen vaikuttaa näin ollen ongelmalliselta. Komposiitissa sivuvirran osuus ei voi olla suuri, koska kierrätystä ajatellen sivuvirta on komposiitin sisältämän muovin epäpuhtautta.

Käytännössä sivuvirtaa sisältävien kestopuovikomposiittien mahdolliseen kierrättämiseen vaikuttaa todennäköisesti myös muoveja kierrättävän laitoksen käytössä olevan erotusmenetelmän tekniikan soveltuvuus komposiitin erottelamiseen ja vastaanottaako laitos muun toimintansa ja lainsäädännön puolesta tällaisia komposiittimateriaaleja kierrätysprosessiinsa. Esimerkiksi Suomessa Fortumin Riihimäen Kiertotalouskylässä tunnistetaan ja lajitellaan eri muovilaadut infrapunateknologiaan perustuvilla optisilla lajittelijoilla.³¹ Lassila & Tikanoja yrityksen mukaan optinen lajittelija ei tunnista hiilimustaa väriä muovissa.³² Jos esimerkiksi kestopuovikomposiitti sisältää väriltään tummaa sivuvirtaa, komposiitti tulee myös olemaan tummansävyinen ja siten todennäköisesti lähellä mustaa väriä. Tällöin komposiitin sisältämän muovilaadun tunnistaminen oikeaksi optisella lajittelijalla voi olla haastavaa, ainakin nykyisellä käytössä olevalla teknologialla.

Uudet teknologiat voivat toisaalta toimia tulevaisuudessa ratkaisuna haastavasti tunnistettavien muovien (tai komposiittien) lajittelussa. Esimerkiksi PRISM-teknologia³³, jossa muovipakkaukset merkitään koodatuilla fluoresoivilla etiketeillä optisten lajittelulaitteiden luettavaksi, voisi toimia ratkaisuna myös pääasiassa kestopuovia sisältävien komposiittien kierrättämisessä. Ainakin mikäli komposiitit muutoin hyväksyttäisiin vastaanotettavaksi tällaista lajitteluteknologiaa käyttäviin kierrätyslaitoksiin.

3. KESTOMUOVIKOMPOSIITEISSA POTENTIAALISESTI HYÖDYNNETTÄVIÄ SIVUVIRTOJA SUOMESSA

Teollisuus tuottaa vuosittain valtavia määriä jätettä tai sivuvirtoja, joita voidaan potentiaalisesti hyödyntää eri sovelluksissa. Suomessa vuonna 2018 jätteiden kertymät sektoreittain ja jätelajeittain on esitetty kuvassa 9.³⁴



Kuva 9. Jätteiden kertymät sektoreittain ja jätelajeittain vuonna 2018 ympyrädiagrammina ilmaistuna, lukumäärät ilmaistu 1000 tonnia vuodessa.³⁴

Tilastokeskuksen tuottama diagrammi.

Jätteitä kertyi vuonna 2018 Suomessa yhteensä 128 miljoonaa tonnia, joista kaivostoiminnan ja louhinnan osuus oli valtava, yli 75 %. Tilastokeskuksen mukaan mineraalijätteiden osuus jätteiden kokonaiskertymästä oli noin 90 prosenttia. Kaivostoiminnan ja louhinnan lisäksi mineraalijätteitä syntyi erityisesti rakentamisesta, jonka jätteistä valtaosa oli läjitettyjä maamassoja.³⁴

Taulukossa 4 on esitetty Suomessa vuonna 2018 tuotettujen jätteiden määrät materiaalihyödynnyksen ja kaatopaikkasijoituksen suhteen jäteluokittain lajiteltuna. Tilastokeskuksen tuottamien tietojen lisäksi taulukkoon on täydennetty seuraavat sarakkeet: "Materiaalihyödynnyksen osuus kokonaismäärästä (%)" ja "Kaatopaikkasijoituksen ja muun hävityksen osuus kokonaismäärästä (%)".

Näihin sarakkeisiin on laskettu taulukon lukumäärillä materiaalihyödynnyksen ja kaatopaikkasijoituksen ja muun hävityksen prosenttiosuudet jätteiden kokonaismäärästä.

Taulukko 4. Jätteiden käsittely Suomessa vuonna 2018. Lukumäärät 1000 tonnia. Taulukko on muodostettu Tilastokeskuksen³⁵ tuottaman tiedon pohjalta, johon on lisätty ja laskettu prosenttiosuus-sarakkeet.

Jäteluokka	Käsittelytapa				
	Yhteensä	Materiaali- hyödynnys	Kaatopaikkasijoitus ja muu hävitys	Materiaalihyödynnyksen osuus jätteiden kokonaismäärästä (%)	Kaatopaikkasijoituksen ja muun hävityksen osuus jätteiden kokonaismäärästä (%)
Yhteensä	125234	14506	104379	11,6	83,347
Kemialliset jätteet	519	298	150	0,2	0,12
Metallijätteet	200	200	1	0,2	0,001
Lasijätteet	133	122	0	0,1	0
Paperi- ja pahvijätteet	563	525	0	0,4	0
Muovi ja kumijätteet	100	44	1	0	0,001
Puujätteet	3 269	125	2	0,1	0,002
Eläin- ja kasvijätteet	952	798	9	0,6	0,007
Kotitalous- ja muut sekalaiset jätteet	2 165	242	56	0,2	0,045
Lietteet	737	224	111	0,2	0,089
Mineraalijätteet	115 365	11206	103890	8,9	82,957
Muut jätteet	1 230	722	159	0,6	0,127
Josta vaarallista jätettä	1 736	225	1332	0,2	1,064

Taulukosta havaitaan, että materiaalihyödynnyksen osuus kokonaismäärästä oli vain 11,6 % ja kaatopaikkasijoituksen ja muun hävityksen osuus oli 83 %. Kaatopaikalle sijoitettu tai muuten hävitetty jäte oli lähes kokonaan mineraalijätettä, määrältään 103890 tonnia. Suurin osa materiaalihyödynnetyistä jätteistä oli myös mineraalijätettä, määrältään 11206 tonnia (8,9 %). Tilastokeskuksen

mukaan muusta kuin mineraalijätteistä kaatopaikalle päätyi enää viisi prosenttia.³⁴ Erityisesti mineraalijätettä olisi siis potentiaalisesti hyödynnettävissä valtavia määriä sivuvirtana. Esimerkiksi poltossa syntyvät tuhkat kuuluvat mineraalijäte-käsitteen alle EU:n jätetilastoasetuksen³⁶ mukaan ja Tilastokeskus käyttää ko. asetuksen mukaista luokittelua jätetilastojensa koostamisessa.

Sivuvirtojen hyödyntäminen on tärkeää globaalisti, valtion tasolla ja paikallisesti. Logistiikan näkökulmasta on hyvä tietää mitä sivuvirtoja on saatavilla lähietäisyyksillä, koska yleisesti ottaen pidemmät kuljetusmatkat kasvattavat kustannuksia ja myös hiilijalanjälkeä.

Kemin Digipolis Oy teki vuonna 2015 selvityksen, jonka mukaan Meri-Lapissa syntyy teollisen toiminnan seurauksena noin 1,7 miljoonaa tonnia sivuvirtoja vuodessa.³⁷ Nämä sivuvirrat on esitetty määrän mukaan järjestettynä taulukossa 5.

Taulukko 5. Meri-Lapin teolliset sivuvirrat määrän mukaan pienenevässä järjestyksessä. (tonnia (t = 1000 kg) /vuosi). Tiedot on tuottanut Kemmin Digipolis Oy vuonna 2015 Arktisen teollisuuden sivuvirrat hankkeessa.³⁷

Sivuvirta	Määrä t/a
Ferrokromikuona	650 000
Rosterikuona	400 000
Epäkuraantti poltettu kalkki	200-20 000
Kalsiitti + suodatinpöly	60 000
Poltettu/sammunut kalkki	30 000
Vedenpuhdistussakka	20 000
Dolomiitti-tiilijäte	20 000
Kuitusavi	19 800
Kalsiitti	15 000
Bioliete	12 100
Soodasakka	11 400
Lentotuhka	9 800
Kuorimon hiekkurijäte	9 100
Pohjatuhka	5 500
Suodatinpöly	5 000
Kalsiumkarbonaatti	2 700
MgO-C Tiilijäte	2 000
Kalkkijäte	200

Taulukon 5 perusteella nähdään, että suurimman sivuvirran Meri-Lapissa muodostaa metalliteollisuuden ferrokromi- ja rosterikuona, jota syntyy yhteensä noin miljoona tonnia vuodessa. Toiseksi suurin määrä muodostuu metsä- ja paperiteollisuuden sivuvirroista. Taulukosta ilmenee esimerkkinä metalliteollisuuden sivuvirtojen määrän suuruus suhteessa metsäteollisuuden sivuvirtojen määrään, vaikkei taulukko kuvastakaan kuin maantieteellisesti pienen teollisuusalueen sivuvirtoja Suomessa.

Pohjois-Pohjanmaalla Oulun alueella vuosina 2017-2019 toteutetussa Northern Ostrobothnia Industrial Symbiosis System (NOISS) hankkeessa^{38,39} tunnistettiin kiertotalouden aloitteissa sellu- ja paperiteollisuudessa syntyvien

sakkojen ja lietteiden, terästeollisuuden sivuvirtojen, biomassapohjaisten tuhkien, betonimurskan, mineraalivillajätteen, valokuitukaapelijätteen, puujätteen, sahanpurun, kalkinpolton ja dolomiitin murskauksen sivuvirtojen ja allitekalsiitin hyödyntäminen sivuvirtoina. Taulukossa 6 on koostettuna hankkeessa esiteltyjen sivuvirtojen määriä.^{40,39}

Taulukko 6. NOISS-hankkeessa ilmoitettuja sivuvirtoja ja niiden määriä.^{39,40}

Sivuvirta	Määrä arviolta (tonnia vuodessa)
Rakennuspurkujätteiksi luokiteltavia jakeita ja maa-aineksia (YLVA-tietokannasta, vuonna 2017 Pohjois-Pohjanmaa)	431000
LD-kuona (SSAB Raahe)	200000
LD-liete (SSAB Raahe)	150000
MA-liete (SSAB Raahe)	150000
Rikinpoistokuona (SSAB Raahe)	100000
CHP-tuhka (Oulun Energian Toppilan CHP-laitoksesta ja Stora Enson paperitehtaan energiantuotannosta.)*	100000
Betonimurske (Pohjois-Pohjanmaan ELY-keskuksen mukaan ilmoitettu määrä)	12734
Puujäte	11437
Sähkö- ja elektroniikkaromu (ELY-keskus, vuonna 2017)	3326
Maatalousmuovien käytöstä syntyvä jätemäärä (Pohjois-Pohjanmaan arvioitu määrä)	1500
Muovipakkauksia ja muita muoveja (ELY:n valvomat jätteenkäsittelijät keräsivät vuonna 2017)	730

LD-kuona = masuuni- ja konvertterikuona, LD = Linz-Donawitz -prosessi, CHP = combined heat and power, sähkön ja lämmön yhteistuotanto. * Huom. Oulun Energian Toppila 1 CHP laitos on poistunut käytöstä⁴¹, Toppila 2 laitos yhä käytössä.⁴² Stora Enson Oulun paperitehdas muunnetaan pakkauskartonkitehtaaksi.⁴³

Hanke oli Oulun ammattikorkeakoulun, Oulun yliopiston, Luonnonvarakeskuksen ja Koulutuskuntayhtymä OSAO:n yhteishanke, ja siten kuvastaa ainakin osaa Pohjois-Pohjanmaalla ja siten myös Oulun alueella hyödynnettävistä sivuvirroista.

Yleisesti ottaen sivuvirroista oli hankala löytää kattavaa koko maata ja eri teollisuudenaloja koskevaa tietoa. Tämän vuoksi tässä tutkielmassa päädyttiin tarkastelemaan Tilastokeskuksen jätetilastoa ja lisäksi esimerkkeinä Meri-Lapin sivuvirtoja koskevaa selvitystä ja Oulun alueella tehdyn NOISS-hankkeen julkaisussa mainittuja sivuvirtoja.

3.1. Sivuvirtojen hyödyntämiseen liittyvä lainsäädäntö

Jätelain⁴⁴ mukaan määritellään onko aine tai esine jäte vai sivutuote. Aineen katsotaan olevan sivutuote, mikäli sen jatkokäytölle on varmuus, tai sitä voidaan käyttää suoraan sellaisenaan tai tavanomaisen teollisen käytännön mukaisesti muunnettuna, se esiintyy tuotantoprosessin oleellisena osana tai aine täyttää sen suunniteltuun käyttöön liittyvät vaatimukset eikä sen käyttö aiheuta kokonaisuutena arvioiden vaaraa ihmisille tai ympäristölle. Valtioneuvoston asetuksella voidaan antaa myös tarkempia säännöksiä jätelajeittain siitä, milloin aine tai esine ei ole enää jätettä. Aine voidaan tältä pohjalta luokitella sivutuotteeksi, jos aine on läpikäynyt hyödyntämistoimen, sillä on käyttötarkoitus, johon sitä käytetään yleisesti, tai sillä on markkinat ja kysyntää, sillä on käyttötarkoituksensa mukaiset tekniset ominaisuudet ja täyttää sitä vastaaviin tuotteisiin sovellettavat säädökset ja on lisäksi jo edellä mainitusti ihmisille ja ympäristölle vaaraton kokonaisuutena arvioiden.⁴⁴

Jätelaissa siis käytetään sanaa sivutuote, kun teollisuuden aloilla puhutaan sivuvirrasta. Sivuvirtojen hyödyntämiseen liittyy jätelain lisäksi myös keskeisesti jäteasetus⁴⁵, ympäristönsuojelulaki⁴⁶ ja -asetus⁴⁷, lannoitevalmistelaki⁴⁸ ja -asetus⁴⁹ (esim. sivuvirtojen käyttöön lannoituksessa), asetus jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa (MARA-asetus)⁵⁰, jäteverolaki⁵¹, REACH-asetus⁵² sekä Euroopan unionin jätelainsäädäntö⁵³. EU:n jätelainsäädännössä on end-of-waste määrittely eli määritelmä siitä, milloin jäte lakkaa olemasta jätettä. Määritelmä esiintyy myös samankaltaisena Suomen jätelaissa eri tavoin

muotoiltuna ja ilman käsitettä end-of-waste, kuten edellä jo viitattiin.⁴⁴ Jos sivuvirta täyttää end-of-waste -kriteerit eli sen katsotaan olevan tuote jätteen sijasta, kuuluu sivuvirta REACH-asetuksen piiriin (REACH = Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals). REACH-asetuksen mukaan tuotetta (eli tässä tapauksessa sivuvirtaa) täytyy valmistaa EU:ssa tai maahantuoda EU:n ulkopuolelta vähintään yksi tonni vuosittain, jotta tuote on rekisteröitävä. Mikäli sivuvirran ei katsota olevan tuote, sitä koskee jätelainsäädännön velvoitteet. REACH ja EU:n jätelainsäädäntö eivät ole samanaikaisesti voimassa, vaan sovellettava lainsäädäntö riippuu siitä, katsotaanko sivuvirran olevan jäte vai tuote.

Jäteverolaissa⁵¹ on määrätty vero koskien kaatopaikalle toimitettavaa jätettä. Veron suuruus on 70 euroa tonnia jätettä kohden.⁵¹ Yrityksille tulee siis isoja menetyksiä, jos potentiaalisia sivuvirtoja täytyy toimittaa kaatopaikalle eikä niitä saada hyötykäyttöön. Esimerkiksi kuvitteellisessa tilanteessa, jossa edellä mainitun Meri-Lapin sivuvirroista kaikki lentotuhka toimitettaisiin kaatopaikalle, tulisi maksaa vuosittain 686 000 euroa veroa kaatopaikalle siirtämisestä (laskennallisesti määritetty taulukon 5 avulla). Lentotuhka on kaiken lisäksi määrältään suhteellisen pieni sivuvirta Meri-Lapin teollisuuden sivuvirroista (taulukko 5). Kyseessä on siis erittäin merkittävät tappiot vuositasolla, mikäli sivuvirtoja toimitetaan jätteinä kaatopaikalle isoja määriä.

3.2. Sivuvirtojen yhtensovittaminen kestumuovien kanssa komposiiteissa

Keskeinen ongelma polymeerikomposiiteissa on hydrofiilisten täyteaineiden ja hydrofobisen polymeerimatriisin yhtensopimattomuus. Se aiheuttaa huonon adheesion, ts. tarttuvuuden täyteaineen ja polymeerimatriisin välillä, joka puolestaan aiheuttaa huonon kuormituksen jakautumisen näiden kahden faasin välillä. Komposiitin mekaaniset ominaisuudet heikkenevät tämän ilmiön vuoksi.⁵⁴ Täyteaineena käytettävä sivuvirta olisi hyvä käsitellä sopivalla menetelmällä ja aineella paremman adheesion saavuttamiseksi.

Adheesio katsotaan aiheutuvan useasta eri mekanismista.⁵⁵ Mikroskooppisessa mittakaavassa mekanismina toimii mekaaninen lukitus (mechanical interlocking), jossa tarttumispinnan pinnankarheus (surface roughness) toimii keinona lukittumiselle. Tällöin kiinnittyvä aine tunkeutuu tarttumispinnan epäsäännöllisyyksiin, kuten esimerkiksi huokoseen (pore). Tämä havaitaan optisella- tai elektronimikroskopiolla ja siten esimerkiksi SEM (scanning electron microscopy, pyyhkäisyelektronimikroskopia) kuvat soveltuvat mekanismin havaitsemiseen.⁵⁵ Elektrostaattisissa mekanismeissa pintavaraus (surface charge) on makroskooppisen tason tekijä. Elektrostaattiset voimat (electrostatic forces) vastustavat kiinnittyvän aineen ja tarttumispinnan eroamista toisistaan.⁵⁵

Diffuusio, kostutus (wetting), kemiallinen sitoutuminen, happo-emäs vuorovaikutus ja heikon rajakerroksen (weak boundary layer) teoria koskevat adheesio molekyylitason ja atomitasoisen vuorovaikutuksia. Diffuusioteoria on sovellettavissa pääasiassa silloin, kun tarttuva aine ja tarttumispinta ovat molemmat suhteellisen pitkäketjuisia polymeerimolekyylejä, jotka pystyvät liikkumaan toistensa suhteen. Tässä teoriassa adheesio muodostuu tarttuvan aineen ja tarttumispinnan molekyylitason diffuusiosta lomittain toisiinsa nähden.⁵⁵

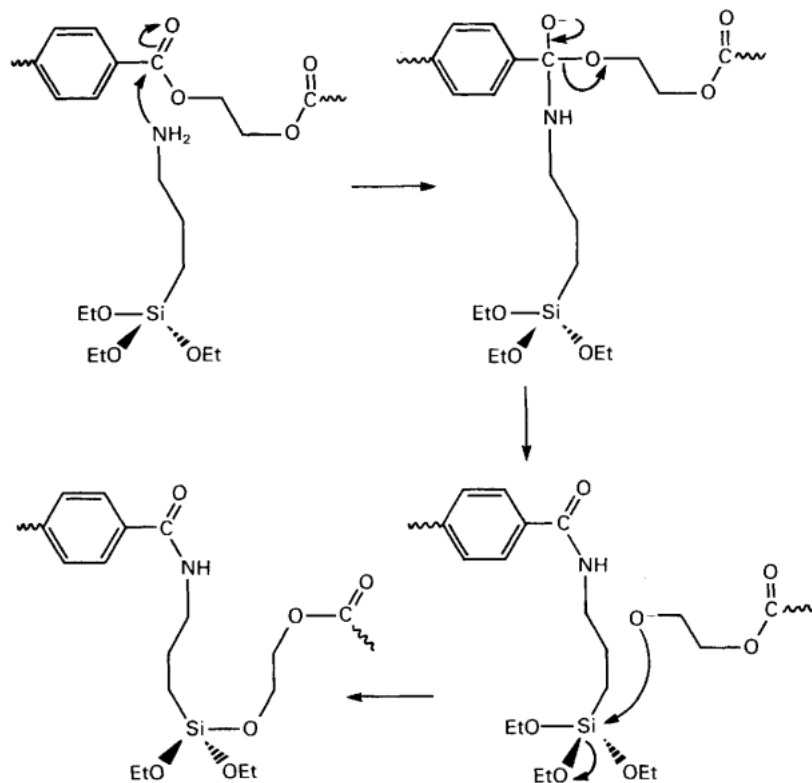
Kostutus-teoria koskee nestemäisten aineiden adheesiota tarttumispintaan. Sen mukaan adheesio muodostuu molekyylitasoisen kontaktista kahden materiaalin välillä ja niiden rajapintojen välisistä voimista (interfacial forces). Jatkuvan kontaktin muodostamisen prosessia kiinnittyvän aineen ja kiinnityspinnan välillä sanotaan kostutukseksi. Kiinnittyvän aineen pintajännityksen tulisi olla pienempi kuin tarttumispinnan kriittinen pintajännitys (critical surface tension).⁵⁵

Kemiallisessa sitoutumisessa kiinnittyvän aineen ja tarttumispinnan välille muodostuu kemiallisia sidoksia. Kovalenttiset sidokset ovat tässä yhteydessä usein vahvimpia ja kestävimpiä. Happo-emäs adheesioteorian mukaan adheesio syntyy Lewis happojen ja emästen (ts. elektrofiilien ja nukleofiilien) poolisesta vetovoimasta tarttuvan aineen ja tarttumispinnan rajapinnalla.⁵⁵

Heikon rajakerroksen teorian mukaan sidosmurtuma (bond failure) tarttuvan aineen ja tarttumispinnan rajapinnassa syntyy koheesiomurtumasta (cohesive break) tai heikosta rajakerroksesta. Heikko rajakerros voi johtua tarttuvasta aineesta, tarttumispinnasta, ympäristöstä tai kaikista kolmesta. Heikko rajakerros

voi esiintyä tarttuvassa aineessa tai tarttumapinnassa, jos epäpuhtautta on konsentroituneena lähellä kiinnittymispintaa (bonding surface) ja epäpuhtaus muodostaa heikon kiinnittymisen. Murtumisen tapahtuessa heikko rajapinta murtuu, vaikka murtuminen näyttääkin tapahtuvan tarttuvan aineen ja tarttumapinnan rajapinnassa.⁵⁵

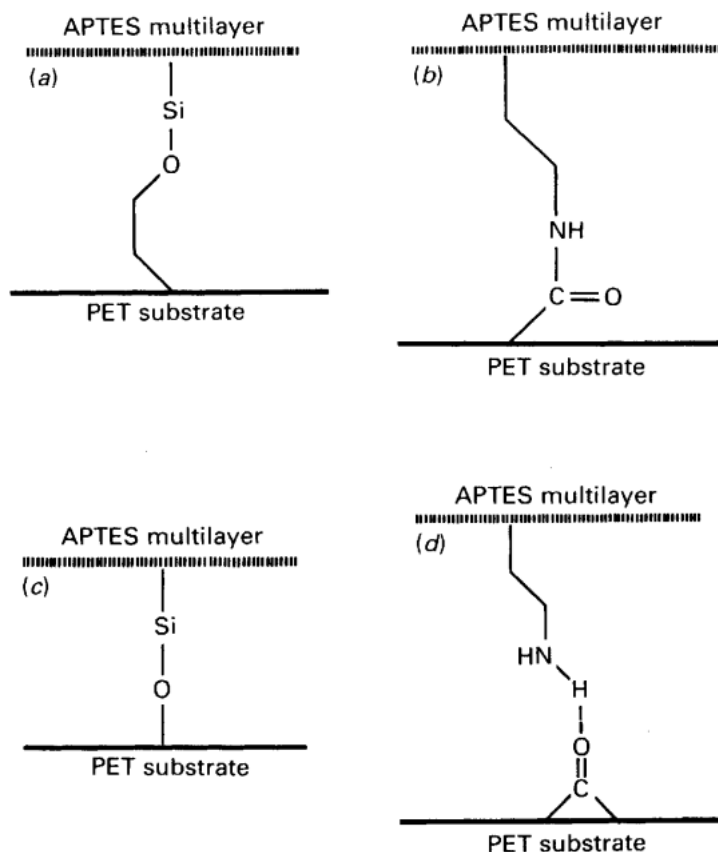
Yleisin tapa parantaa adheesiota polymeerien ja muiden materiaalien välillä on silaanien käyttäminen kiinnitysaineena (coupling agent).⁵⁶ Esimerkiksi 3-aminopropyylitrietoksisilaanin (APTES) ja PET:n (polyetyleenitereftalaatti, polyesteri-muovi) välisen kiinnittymisen reaktiomekanismiksi on ehdotettu seuraavaa kaksivaiheista reittiä. APTES molekyylin sisältämä aminoryhmä toimii nukleofiilinä hyökäten nukleofiilisessä substituutiossa PET:n karbonyylihiileen. Esterin halkeamisessa syntyvän alkoksidin uskotaan seuraavassa vaiheessa toimivan nukleofiilinä, kiinnittyen nukleofiilisellä substituutiolla APTES molekyylin silyyli-päähän. Näin APTES molekyyli kiinnittyy osaksi PET-polymeeriketjua. Seuraava kuva 10 havainnollistaa tätä mekanismia.⁵⁷



Kuva 10. APTES:n kiinnittymisen reaktiomekanismi PET-rakenteeseen.⁵⁷

Kuvaa käytetty The Royal Society of Chemistryn luvalla.

APTES:n kiinnittymiseksi PET-rakenteeseen on esitetty myös muita mahdollisia reittejä. Esteri-rakenteesta lohkeava alkoksidi voi reagoida toisen APTES molekyylin kanssa, joka voi olla jo kiinnittyneenä PET-rakenteeseen APTES molekyylin amiini-päästä, tai joka on jo kiinnittyneenä APTES-verkkorakenteeseen (kuva 11 a). APTES molekyyli voi myös ristisilloittaa APTES-kerroksen kanssa käymättä läpi edellä olevan mekanismin toista vaihetta (kuva 11 b). On myös kaksi muuta reittiä kiinnittymiselle, jotka eivät liity edellä esitettyyn kaksivaiheiseen mekanismiin. APTES voi myös kiinnittyä PET-rakenteen polymeeriketjun päiden hydroksyyliiryhmiin siloksaanirakenteen kautta (kuva 11 c). Lisäksi APTES voi kiinnittyä PET-rakenteeseen vetysidoksella aminoryhmästä PET:n karbonyyliiryhmän happeen (kuva 11 d).⁵⁷



Kuva 11. APTES-kerroksen ja PET-rakenteen välisiä mahdollisia vuorovaikutuksia. (a) = linkittyminen alkoksiryhmän kautta, (b) = linkittyminen aminoryhmän kautta, (c) = linkittyminen pinnan hydroksyyliiryhmän kautta ja (d) = linkittyminen vetysidoksen kautta. Multilayer = monikerrosrakenne.⁵⁷ Kuvaa käytetty The Royal Society of Chemistryn luvalla.

On hyvä huomioida, että yllä mainitut mekanismit on kehitetty edellä tarkastellussa tutkimuksessa⁵⁷ siltä pohjalta, että PET-muovia pinnoitetaan suoraan APTES:lla orgaanisessa liuottimessa. Tällöin muodostuu myös kuvassa 11 mainittua APTES-monikerrosrakennetta. Käsiteltäessä sivuvirtoja vastaavalla tavalla esimerkiksi ennen sulaprosessointia muovin kanssa nämä APTES-monikerrosrakenteet voisivat mahdollisesti muodostua vastaavasti kiinnittyen myös sivuvirran kemialliseen rakenteeseen. Tällöin sivuvirta-partikkeleita voisi olla osana APTES-monikerrosrakennetta, joka puolestaan potentiaalisesti kiinnittyy muovin kemialliseen rakenteeseen edellä esitettyjen mekanismien kaltaisesti. APTES on hyvä hydrolysoida ennen kuin sivuvirtaa voidaan käsitellä, jotta APTES:n EtO-päät saadaan muutettua reaktiivisiksi hydroksyyliiryhmiksi.

Niiden avulla APTES voisi todennäköisimmin kiinnittyä paremmin sivuvirran kemialliseen rakenteeseen APTES:n amiini-pään (-NH₂) ohella.

4. TUHKIEN HYÖDYNTÄMINEN SIVUVIRTANA KESTOMUOVIKOMPOSIITEISSA

Tuhka on epäorgaaninen aines, joka jää jäljelle poltettaessa polttoaine täydellisesti hapettavassa kaasukehässä.⁵⁸ Koska tuhka on polttoprosessin sivuvirta, se kestää korkeita lämpötiloja. Tästä syystä valmistettaessa tuhkaa sisältäviä kestumuvikomposiitteja tuhka ei pala prosessoinnin aikana ja soveltuu siltä osin hyvin komposiitin valmistukseen. Tuhkaa syntyy myös teollisissa polttoprosesseissa vuosittain suuria määriä, joten saatavuuden puolesta se on myös potentiaalinen sivuvirta kestumuvikomposiiteissa.

Tuhkan muodostumiseen vaikuttavat monet tekijät. Tällaisia tekijöitä ovat polttotekniikka, poltto-olosuhteet (esim. lämpötila), palamisnopeus, ilman syöttö, käytetyt suodattimet, kattilan kunto, tuhkan talteenottojärjestelmä sekä kuinka paljon tuhkasta on pohja- ja lentotuhkaa. Lisäksi tuhkan muodostumiseen vaikuttavat käytettävät polttoaineet, niiden alkuperä sekä kuinka polttoaineita on käsitelty ennen polttoa.⁵⁹ Kiinteissä polttoaineissa tuhkaa muodostavat alkuaineet ovat pääasiassa pii, alumiini, rauta, kalsium, magnesium, natrium, kalium, fosfori, rikki ja kloori. Niiden eri kemialliset yhdisteet polttoaineessa toimivat pohjana tuhkaa muodostavalle ainekselle.⁶⁰ Metallien rikastumista erikokoisiin hiukkasiin voidaan jaotella seuraavasti taulukon 7 mukaisesti.⁶¹

Taulukko 7. Metallien rikastuminen erikokoisiin hiukkasiin. Taulukko muodostettu lähteen tietojen pohjalta.⁶¹

Alkuaineet, jotka rikastuvat vain vähän tai eivät ollenkaan pieniin hiukkasiin.	Metallit, joiden pitoisuudet hieman kasvavat hiukkaskoon pienentyessä.	Metallit, joiden pitoisuudet kasvavat useimmiten hiukkaskoon pienentyessä.
Al, Ca, Cs, Fe, Mg, Th, Ti (yhteensä näitä alkuaineita on 22 kpl, joista suurin osa on harvinaisia maametalleja)	Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ni, Sr, U, V	As, Cd, Ga, Mo, Pb, Sb, Se, W, Zn

Metallien käyttäytyminen polttoprosessin aikana vaikuttaa merkittävästi siihen rikastuvatko raskasmetallit lento- vai pohjatuhkaan. Esimerkiksi haihtuvat metallit, kuten kadmium, lyijy ja sinkki, rikastuvat lentotuhkaan ja ei-haihtuvat alkuaineet, kuten kupari ja kromi, rikastuvat pohjatuhkaan. Tätä kautta lento- ja pohjatuhkan kemialliset koostumukset ovat erilaiset.⁵⁹

Puutuhkan raskasmetallipitoisuudet ovat pieniä, mutta kadmiumpitoisuuksia on määritetty puutuhkasta ja sitä pidetään puutuhkan kriittisimpänä raskasmetallina.⁵⁹ Taulukossa 8 on esitetty puun poltossa muodostuvien lentotuhkien raskasmetallipitoisuuksia.

Taulukko 8. Puupohjaisten lentotuhkien raskasmetallipitoisuuksia (mg/kg).⁵⁸

Raskasmetalli	Pitoisuus mg/kg
Arseeni (As)	1 - 60
Kadmium (Cd)	6 - 40
Koboltti (Co)	3 - 200
Kromi (Cr)	40 - 250
Kupari (Cu)	200
Elohopea (Hg)	0 - 1
Mangaani (Mn)	6000 - 9000
Nikkeli (Ni)	20 - 100
Lyijy (Pb)	40 - 1000
Seleeni (Se)	5 - 15
Vanadiini (V)	20 - 30
Sinkki (Zn)	40 - 700

Valmistettaessa sivuvirtaa sisältävää komposiittia tulee huomioida komposiitin metallien enimmäismäärät lopullisen käyttötarkoituksen vaatimusten mukaisesti. Esimerkiksi Eurooppalaisen standardin EN 13432:2000⁶² mukaan kompostoitava pakkausmateriaali saa sisältää taulukon 9 mukaiset enimmäismäärät eri alkuaineita.

Taulukko 9. Pakkausmateriaalin ja koko pakkauksen alkuainesisällön enimmäismäärä. Eurooppalaisen standardin (SFS-)EN 13432:2000 liitteestä A.⁶² Standardin lainaus on tehty Suomen Standardisoimisliitto SFS ry:n luvalla.

Alkuaine	mg/kg (on dry substance)
Zn	150
Cu	50
Ni	25,0
Cd	0,5
Pb	50
Hg	0,5
Cr	50
Mo	1
Se	0,75
As	5
F	100

Tuhkan pääkoostumus ilmoitetaan tyypillisesti oksideiksi laskettuna sisältäen SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, SO₃ ja P₂O₅ prosenttiosuuk-
sina ko. tuhkan massasta. Useat mineraalit voivat hajota tai hapettua polton
aikana. Sen vuoksi tuhkan määrä ei vastaa suoraan sitä epäorgaanisen aineen
määrää, joka polttoaineessa on alkuperäisessä tilassaan.⁵⁸ Käytetty polttoaine
vaikuttaa kuitenkin muodostuvan tuhkan koostumukseen. Esimerkiksi eräiden
Suomessa käytettyjen puupolttoaineiden tuhkien (pääkomponenttien) koostu-
mukset ovat taulukossa 10 esitetyn mukaiset.⁵⁸

Taulukko 10. Eräiden puupolttoaineiden tuhkan koostumus (p-%) pääkomponenttien oksideina.⁵⁸

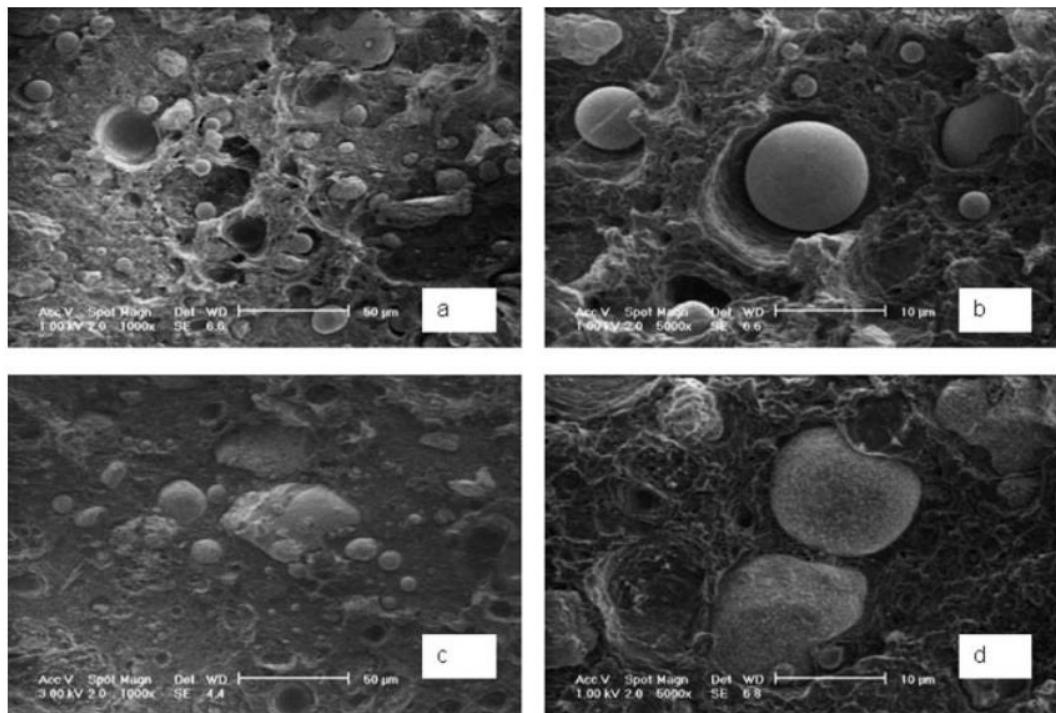
Puulaji	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	TiO ₂
Koivu	57,8	11,5	7,7	7,7		3,8	3,8	7,7		
	46,0	15,0	14,9	11,6	1,3	2,6	0,9	8,6		
Mänty	42,0	15,2	1,0	16,0	5,5	4,5	4,6	3,0		
Kuusi	36,7	29,6	1,0	10,0	8,5	4,2	1,0	3,2		
Paju	30,8	26,5	4,8	5,1	0,2	2,1	0,4	0,3	0,3	0,02
Männyn kuori	40,0	3,3	2,6	2,6	5,0	3,7	14,5	2,0		
	40,6	7,6	4,8	4,5	0,3	2,0	1,3	0,5	5,3	0,10
Kuusen kuori	50,5	3,5	2,6	4,2	1,8	1,6	21,7	2,8		
Koivun kuori	60,3	4,1	3,5	5,9	1,0	4,8	3,0	0,7		
Sahanpuru (mänty)	41,8	12,3	5,2	11,8	1,9	1,9	8,3	0,2	2,0	0,10

Taulukosta 10 nähdään, että puupolttoaineiden tuhkien pääkomponentti on puulajista ja materiaalista riippumatta kalsium. Korkeassa palamisen lämpötilassa muodostuneen puupolttoaineiden tuhkan kalsium on kalsiumoksidin muodossa.⁶³

4.1. Silaani-käsitellyn lentotuhkan vaikutukset kierrätetyn HDPE-muovin mekaanisiin ominaisuuksiin

Atiklerin, Basalpin ja Tihminlioglun⁵⁴ tutkimuksessa valmistettiin komposiitteja käyttäen kivihiilivoimalaitoksen lentotuhkaa sekä kalsiumkarbonaattia (CaCO₃) täyteaineena kierrätetyssä HDPE-muovissa. Tutkimuksessa selvitettiin näiden täyteaineiden vaikutusta valmistetun komposiitin mekaanisiin ja morfologisiin ominaisuuksiin. Lentotuhkaa modifioitiin pintakäsittelmällä se hydrolysoidulla silaanilla, jotta lentotuhkan ja HDPE:n yhteensopivuus paranisi. Käytetty silaani oli 3-aminopropyylitrietoksisilaani (APTES) ja se hydrolysoitiin etanolissa. Komposiitteja valmistettiin käyttämällä täyteaineena 10, 20, 30 ja 40 m-% kalsiumkarbonaattia, käsittelemätöntä lentotuhkaa ja edellä mainittua APTES-

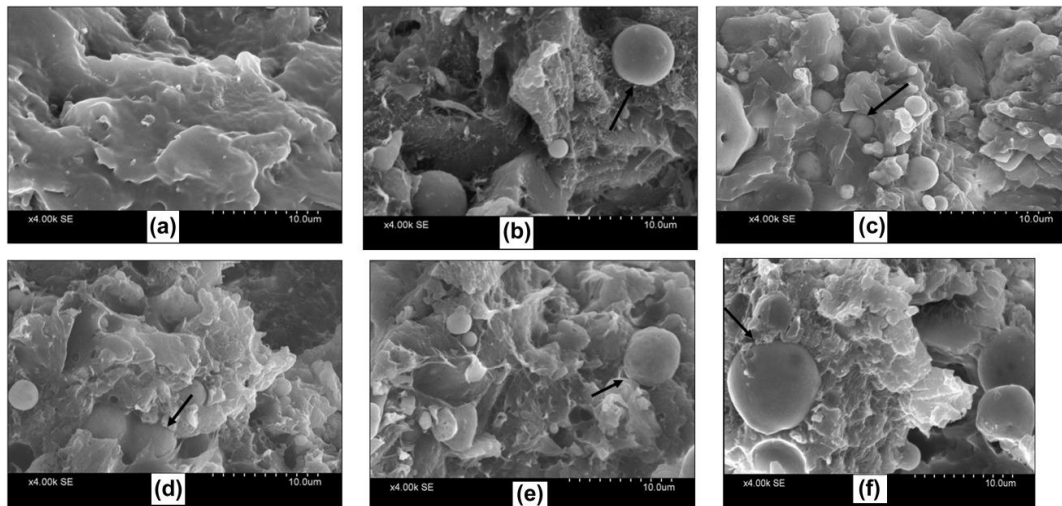
käsiteltyä lentotuhkaa. Täyteaineen osuutta kasvattamalla komposiitin vetolujuus, sitkeys ja murtovenymä heikkenivät ja kimmomoduulin arvo (ts. jäykkyys) kasvoi. Kalsiumkarbonaattiin ja käsittelemättömään lentotuhkaan verrattuna käsitellyn lentotuhkan massaosuuden kasvattaminen heikensi vähemmän vetolujuutta, kasvatti enemmän kimmomoduulia ja heikensi enemmän murtovenymää. SEM kuvista havaittiin, että käsitelty lentotuhka oli paremmin kiinnittynyt (ts. parempi adheesio) komposiittimatriisiin kuin käsittelemätön ja kalsiumkarbonaatti ei ollut kiinnittynyt lainkaan.⁵⁴ Seuraavassa kuvassa 12 on esitetty yksi näistä SEM kuvista, joka havainnollistaa hyvin adheesiota lentotuhkan ja HDPE:n välillä. Tutkijoiden näkemyksen mukaan lentotuhka voi korvata kalsiumkarbonaatin täyteaineena HDPE-komposiiteissa.⁵⁴



Kuva 12. 30 m-% lentotuhkaa sisältävien HDPE/lentotuhka komposiittien SEM-kuvat.⁵⁴ a ja b = käsittelemätön lentotuhka, c ja d = silaanikäsitelty (APTES) lentotuhka. Kuvan pallomaiset partikkelit ovat lentotuhkaa. Kuvaa käytetty Wileyn luvalla.

4.2. Steariinihapolla käsitellystä lentotuhkasta ja kierrätetystä polypropeenista valmistettu komposiitti

Sengupta et al.⁶⁴ tutkimuksessa valmistettiin Intiassa sijaitsevan lämpövoimalaitoksen lentotuhkasta ja kotitalousjätteistä tulleesta kierrätetystä polypropeenista komposiittia käyttäen 50 m-% käsiteltyä lentotuhkaa täyteaineena. Käsittely tehtiin silaanien sijaan steariinihapolla, joka on uusiutuva kemikaali ja edullisempi silaaneihin verrattuna. Lentotuhkan pinnoitus tehtiin upottamalla lentotuhkaa asetonit/tolueeni-liuoksiin, joihin oli liuotettu eri massaprosenttiosuudet (0, 1, 2, 3 ja 5 m-%) steariinihappoa lentotuhkan massaan nähden. SEM-kuvien perusteella komposiiteilla, jotka sisälsivät 1 m-% ja 2 m-% lentotuhkan massaan nähden steariinihapolla käsiteltyä lentotuhkaa (ts. 100 g lentotuhkaa kohden 1 g steariinihappoa liuenneena asetonit/tolueeni-liuoksessa pinnoituksessa), oli tutkijoiden näkemyksen mukaan paras adheesio lentotuhkan ja polypropeeni-matriisin välillä eri tavoin pintakäsitellyistä lentotuhkista.⁶⁴ Kuvassa 13 on SEM-kuva käsitellystä ja käsittelemättömästä lentotuhkasta PP-matriisissa.



Kuva 13. Steariinihapolla käsitelty lentotuhka polypropeenimatriisissa, SEM-kuvat. a = kierrätetty polypropeeni, b = käsittelemätön lentotuhka ja PP, c = 1 m-% steariinihapolla lentotuhkan massaan nähden käsitelty lentotuhka ja PP, d = vastaavasti kuin c, mutta käsittely 2 m-% steariinihapolla lentotuhkan massaan nähden, e = vastaavasti kuin c, mutta käsittely 3 m-% steariinihapolla lentotuhkan massaan nähden, f = vastaavasti kuin c, mutta käsittely 5 m-% steariinihapolla lentotuhkan massaan nähden.⁶⁴ Kuvaa käytetty Wileyn luvalla.

Tutkijat vertasivat heidän käsittelemäänsä lentotuhkaa sisältävien komposiittien tuloksia silaaneilla ja muilla kaupallisilla kiinnitysaineilla käsiteltyihin vastaaviin komposiitteihin. Vertailtujen mekaanisten ominaisuuksien puolesta tutkijoiden näkemyksen mukaan steariinihappo on tehokas kiinnitysaine lentotuhkalle kierrätetyn polypropeenin komposiiteissa.⁶⁴

4.3. Lentotuhkan partikkelikoon vaikutus faasien väliseen vuorovaikutukseen PVC-lentotuhka komposiiteissa

Khoshnoudin ja Abu-Zahran⁶⁵ tutkimuksessa selvitettiin lentotuhkan partikkelikoon vaikutusta PVC:n (polyvinyylidikloridi) ja lentotuhkan faasien väliseen vuorovaikutukseen (interfacial interaction) PVC-lentotuhka komposiiteissa. Tutkimuksessa käytetty kova PVC (rigid PVC) hankittiin Shintech yritykseltä. Lentotuhkaa siivilöitiin erikseen 50 µm ja 25 µm partikkelikoon läpäisevillä siivilöillä ja niiden pohjalta nimettiin kaksi lentotuhkaerää FA50 ja FA25. Siivilöimätön lentotuhka FA ja siivilöidyt lentotuhkat analysoitiin XRF:llä niiden kemiallisen koostumuksen selvittämiseksi.⁶⁵

Taulukko 11. Tutkimuksessa käytettyjen lentotuhkien kemiallinen koostumus.⁶⁵

	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe₂O₃ (%)	FeO (%)	SO₃ (%)
FA	25,08	11,57	11,84	8,73	24,95	8,56	9,28
FA25	23,11	10,62	31,16	14,54	10,57	0,91	9,10
FA50	34,80	10,18	14,82	17,89	16,61	0,66	5,04

Pienemmän partikkelikoon lentotuhka (FA25) sisälsi merkittävämmän osuuden CaO:a ja suuremman partikkelikoon lentotuhka (FA50) sisälsi merkittävämmän osuuden SiO₂ ja Fe₂O₃. Käsittelemättömiä ja siivilöityjä lentotuhkia käyttäen valmistettiin komposiitit C, C25 ja C50, jotka sisälsivät 10 m-% kutakin kyseessä olevaa lentotuhkajaa. Komposiitit valmistettiin lämmittämällä ja sekoittamalla raaka-aineet keskenään.⁶⁵

Komposiitit karakterisoitiin mm. BET (Brunauer–Emmett–Teller) pinta-ala -analyysillä, SEM-EDS:llä (SEM kytkettynä energiadiispersiiviseen röntgen spektroskooppiin, EDS) ja niille tehtiin vetojännitys- (ASTM D638) ja viskoelastisten ominaisuuksien mittaukset (DMA, dynamic mechanical analysis). Tulosten perusteella SiO₂ ja CaO olivat merkittävimmät faasit, jotka vaikuttivat komposiittien ominaisuuksiin. Komposiitilla, joka sisälsi pienemmän partikkelikoon lentotuhkaa (C25, sisältää 25 µm partikkelikoon siivilän läpäissyttä lentotuhkaa), oli paremmat mekaaniset ja viskoelastiset ominaisuudet sekä mikrorakenne. Tämä johtui lentotuhkan partikkelien suuremmasta pinta-alasta sekä suuremmasta CaO:n pitoisuudesta. Suuremman partikkelikoon lentotuhka FA50 oli kovempaa (hardness) kuin pienemmän partikkelikoon tuhka FA25 ja siten myös komposiitti C50 oli kovempi kuin C25. Tämä johtui FA50:n korkeammasta Fe₂O₃ pitoisuudesta.⁶⁵ Faasien välistä vuorovaikutusta arvioitiin Pukanszkyn ja Kubatin malleilla, minkä perusteella pienemmän partikkelikoon lentotuhkaa sisältävällä komposiitilla oli pienempi adheesio ja korkeampi faasien välinen vuorovaikutus. SEM-EDS-tutkimusten perusteella faasien rajapinnalla suurin alkuainekonsentraatio on piillä (Si). Se viittaa tutkijoiden aikaisempaan havaintoon siitä, että hydroksyyliyhdyt (–OH) SiO₂ pinnalla voi merkittävästi parantaa faasien välistä adheesiota ja on tutkijoiden näkemyksen mukaan tärkein syy lentotuhkan ja polymeerin väliselle hyvälle adheesiolle.⁶⁵

4.4. Kationisilla pinta-aktiivisilla aineilla pinnoitettu pohjatuhka PP- ja PE-komposiiteissa

Kim et al.⁶⁶ tutkimuksessa selvitettiin mekaanisia ominaisuuksia PP- ja PE-komposiiteista, joissa käytettiin aromaattisilla kationisilla pinta-aktiivisilla aineilla pinnoitettua pohjatuhkaa. Pohjatuhkaa sisältävistä PP- ja PE-komposiiteista valmistettiin myös parkkipaikan ajoeste komposiitin sovellettavuuden demonstroimiseksi.⁶⁶

Pohjatuhka oli peräisin kivihiilivoimalaitoksesta ja se jauhettiin kuulamylyllä sekä lajiteltiin sen jälkeen siivilöimällä eri partikkelikokoluokkiin. SEM-EDX analyysin perusteella käsittelemätön pohjatuhka sisälsi massaprosentteina 23,42 % Si; 7,76 % Al; 7,03 % Ca ja 5,93 % Fe merkittävimpinä komponentteina.

ICP-MS analyysin perusteella raskasmetallien Co, Pb ja Cd pitoisuudet olivat <0,001 m-%. PP ja PE (HDPE) hankittiin tutkimusta varten kaupallisilta toimijoilta.⁶⁶

Pohjatuhkan pinnoitukseen valittiin aromaattinen pinta-aktiivinen aine ei-aromaattisen sijaan, koska tutkijat halusivat parantaa lopullisen komposiitin mekaanisia ominaisuuksia rakenteessa olevien jäykkien aromaattisten renkaiden avulla. Pinnoitus tehtiin liuottamalla pinta-aktiivinen aine metanoliin ja tämä liuos sekoitettiin pohjatuhkan kanssa antaen seoksen olla huoneenlämmössä sekoituksessa yön yli ioninvaihdon tapahtumiseksi. Sen jälkeen käsitelty pohjatuhka suodatettiin ja kuivattiin 60°C:ssa 3 päivää. Tutkijat esittivät pohjatuhkan pinnoituksen tapahtuvan seuraavasti. Pohjatuhkan pinnalla on (esimerkiksi) $O^- Na^+$. Pinnoituksessa pinta-aktiivisen aineen kationiosa eli N^+ :n sisältävä rakenne kiinnittyy pohjatuhkan O^- anioniin ja samalla muodostuu suolaa NaCl (Cl^- on myös pinta-aktiivisessä aineessa).⁶⁶

Komposiittien mekaaniset ominaisuudet heikkenivät pohjatuhkan osuuden kasvaessa ja riippuivat pohjatuhkan osuudesta enemmän kuin pohjatuhkan partikkelikoosta. Pohjatuhkan pinnoittaminen vaikutti merkittävästi mekaanisiin ominaisuuksiin. Erityisesti komposiitin puristusmurtolujuus (compressive strength) kasvoi komposiitin sisältäessä suuremman massaosuuden pohjatuhkaa. Muut mekaaniset ominaisuudet heikkenivät pohjatuhkan massaosuuden kasvaessa. Tämä mekaanisten ominaisuuksien heikkeneminen oli kuitenkin vähäisempää käsiteltyä pohjatuhkaa sisältävillä komposiiteilla verrattuna käsittelemätöntä pohjatuhkaa sisältäviin komposiitteihin.⁶⁶

Mielenkiintoista tutkimuksessa oli parkkipaikan ajoesteen valmistaminen ruiskuvalulla pohjatuhkaa sisältävistä PP- ja PE-komposiiteista ja ko. tuotteen analysoiminen ja vertaaminen kaupalliseen vastaavaan tuotteeseen ja standardiin. Materiaalipoikkeuksena tuotteen valmistuksessa oli muuhun tutkimuksessa tehtyyn nähden, että käytetyt muovit olivat kierrätettyä polypropeenia ja polyeteeniä. Näin täysin kierrätetystä muovista ja pohjatuhkasta valmistettu tuote läpäisi standardin ja vastasi kaupallista tuotetta, kuten nähdään taulukosta 12. Vaikka tuhkan lisääminen heikensi komposiittien

mekaanisia ominaisuuksia, ruiskuvaletut tuotteet läpäisivät silti standardin ja olivat yhtä hyviä kuin jo markkinoilla ollut kaupallinen tuote.⁶⁶

Taulukko 12. Ruiskuvaletun tuotteen standardi-testin tulokset.⁶⁶

Testi	Standardi (läpäisyrajat)	Kaupallinen tuote	Kierrätetty tuote (tutkimuksessa valmistettu)
Ominaispaino (specific gravity)	> 0,9	1,0	1,1
Tuhkasisältö (%)	< 30,0	24,8	15,4
Vetolujuus (MPa)	> 11,7	15,8	15,7
Taivutuslujuus (flexural strength) (kN)	> 9,8	10,2	10,5
Muodonmuutos (distortion) (%)	< 0,5	0,1	0,1

Valmistetun kierrätystuotteen ulkonäkö vastasi myös kaupallista vastaavaa tuotetta. Tutkijat esittivät tulosten pohjalta, että pohjatuhkaa sisältävillä PP- ja PE-komposiiteilla on potentiaalisia sovelluskohteita esimerkiksi salaojaputkissa, turva-aidoissa ja roskakoreissa.⁶⁶

4.5. Lentotuhka palonesto- ja täyteaineena LDPE-muovissa

Laskan et al.⁶⁷ tutkimuksessa selvitettiin lentotuhkan käyttöä täyteaineena LDPE-muovissa. Komposiiteista määritettiin mekaanisia ja termisiä ominaisuuksia sekä syttyvyys. Lentotuhkaa täyteaineena käyttäen valmistettiin LDPE-komposiitit, jotka sisälsivät 1-, 5-, 20- ja 50 m-% lentotuhkaa. Kaikki paitsi 50-

m% lentotuhkaa sisältävä komposiitti pystyttiin valmistamaan ruiskuvalulla. Lentotuhkan lisääminen kasvatti viskositeettiä prosessoinnissa. Vetolujuus ja murtovenymä heikkenivät ja kimmomoduulin arvo kasvoi lentotuhkan osuuden kasvaessa komposiitissa. TG (termogravimetria) ja DSC (differential scanning calorimetry, differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria) analyysien pohjalta havaittiin, että 5 m-% lentotuhkaa sisältävä komposiitti alkoi hajoamaan 20°C korkeammassa lämpötilassa kuin pelkkä LDPE. Syttyvyystestissä käytettiin 50 m-% lentotuhkaa sisältävää komposiittia, joka paloi hitaammin kuin pelkkä LDPE ja sen sulamislämpötila oli yli 150°C, mikä on noin 50°C korkeampi kuin puhtaalla LDPE:llä. Lentotuhka oli jakautunut epätasaisesti syttyvyystestin näytteessä. Lentotuhkaa sisältävät kohdat komposiitissa eivät olleet rikkoutuneet (tear), mutta kohdat missä oli vähemmän lentotuhkaa, olivat sulaneet ja vahingoittuneet reilusti pinnasta. Tutkijat ehdottivat, että mekaanisten ominaisuuksien puolesta tätä lentotuhkaa voisi käyttää jopa 20 m-% lentotuhkaa sisältävissä LDPE-komposiitissa.⁶⁷

Kaikkien edellä esitettyjen tutkimusten komposiittimateriaalien yleisin adheesiomekanismi on todennäköisesti mekaaninen lukitus. SEM-kuvista oli yleisesti nähtävissä, että tuhkapartikkelit asettuvat muovimatriisin koloihin ja epäsäännöllisiin kohtiin. Niiden komposiittien tapauksissa, joiden SEM-kuvista nähdään tuhka-partikkelien selvää painautumista matriisia vasten, voidaan arvioida tuhkan kiinnittyneen myös kemiallisella sitoutumisella mekaanisen lukituksen lisäksi. Tutkimuksista tuli myös ilmi, että kiinnitysaineella tai pinta-aktiivisella aineella käsitellyn tuhkan lisääminen komposiittiin heikensi komposiitin mekaanisia ominaisuuksia vähemmän verrattuna käsittelemättömän tuhkan käyttöön komposiitissa. Tulokset viittaavat parantuneeseen adheesioon käsitellyn tuhkan osalta. Pienemmän partikkelikoon tuhkan käyttäminen komposiitissa antoi heikomman adheesion tulokset Pukanszky ja Kubatin malleilla komposiiteissa verrattuna suuremman partikkelikoon tuhkaan. Mutta pienemmän partikkelikoon tuhkan käyttäminen antoi komposiitille paremmat mekaaniset ja viskoelastiset ominaisuudet sekä paremman mikrorakenteen, joten partikkelikoon pienentäminen viittaisi kuitenkin käytännössä myös paremman adheesion saavuttamiseen komposiitissa.

4.6. Muut sivuvirrat kestopuovikomposiiteissa

Tuhkien lisäksi on luonnollisesti muita sivuvirtoja, joita voidaan potentiaalisesti hyödyntää kestopuovikomposiiteissa. Esimerkiksi VTT:n⁶⁸ tutkimuksessa tarkasteltiin kuitusaven hyödyntämistä PLA ja PP komposiiteissa. Kuitusavi on paperin ja pahvin valmistamisessa syntyvä sivuvirta, joka sisältää pääasiassa lyhyitä selluloosakuitujen jakeita, kalsiumkarbonaattia ja kaoliinisavea. Kuitusaven epäorgaaniset jakeet sisältävät tyypillisiä lisäaineita tai täyteaineita, joita käytetään ekstruusiolla valmistetuissa muovituotteissa tuomaan jäykkyyttä ja parempaa prosessoitavuutta. Tutkimuksen tuloksena havaittiin, että kuitusavi toi lujuutta ekstruusiolla valmistettuihin komposiittiputkiin. Lujuus oli verrattavissa tavanomaisten täyteaineiden tuomaan lujuuteen.⁶⁸

5. YHTEENVETO

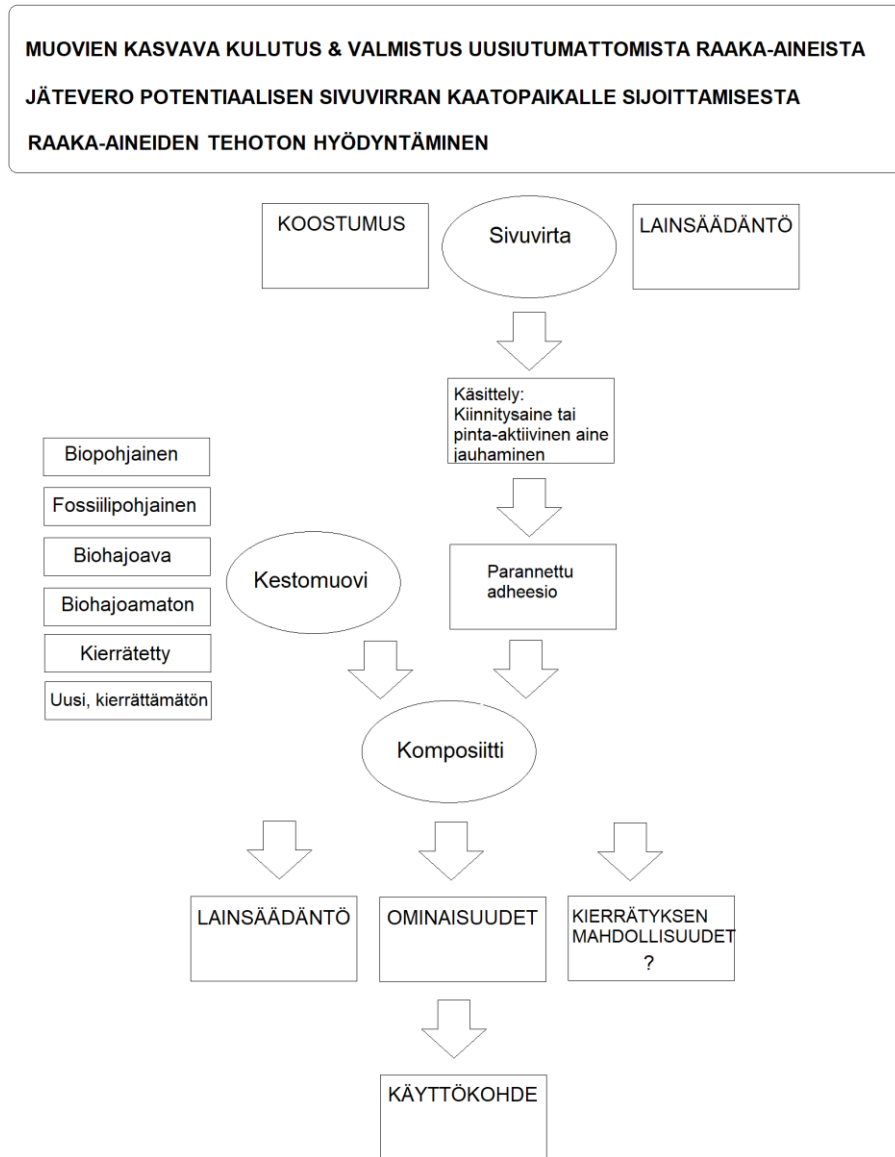
Kasvava raaka-aineiden kulutus luo suurta tarvetta materiaalien tehokkaalle hyödyntämiselle. Materiaalien järkevämpi käyttö, kuten kestopuovien kierrättäminen ja teollisuuden sivuvirtojen hyödyntäminen kestopuovikomposiiteissa, voi vähentää raaka-aineiden kulutusta. Hyödynnettäessä sivuvirtoja kestopuovikomposiiteissa tulee ottaa huomioon ajantasainen lainsäädäntö koskien mm. sovelluskohteena olevan tuotteen raskasmetallipitoisuuksien sallittuja enimmäismääriä. Lainsäädännön lisäksi esimerkiksi sovelluskohteen mekaaniset ja muut tekniset vaatimukset tulee huomioida.

Kestopuovikomposiitissa käytettävä muovimatriisi voi olla fossiili- tai biopohjainen sekä biohajoava tai biohajoamaton. Mikäli komposiitilla halutaan olevan biohajoavuutta, pitää olla tietoinen missä ympäristössä ja missä ajassa komposiitin tulee hajota ja valita siten sopiva kestopuovi käytettäväksi komposiittiin.

Tavoiteltaessa kokonaisuudessaan pienempää raaka-aineiden käyttöä olisi hyvä, että sivuvirtaa sisältävä kestopuovikomposiitti voitaisiin myös kierrättää. Teknisen tutkimusarvion mukaan voi olla ongelmallista käyttää yli 5 m-% sivuvirtaa (ei-polymeeria) kestopuovin seassa kierrätystä ajatellen. Lisäksi kierrätyslaitosten pitäisi pystyä vastaanottamaan ja erottelemaan komposiitti sekä sen sisältämä sivuvirta eri muovityypeistä käytössä olevilla erotusmenetelmillä. Kierrätys voi toisaalta olla mahdollista toteuttaa tulevaisuudessa kierrätystekniikoiden kehittyessä.

Tässä tutkielmassa tarkasteltiin sivuvirtojen hyödyntämistä kestopuovikomposiiteissa. Keskeinen ongelma täyteaineiden, kuten sivuvirtojen, yhteensovittamisessa kestopuovien kanssa on huono adheesio. Puutteellinen adheesio aiheuttaa osaltaan mekaanisten ominaisuuksien heikkenemistä komposiiteissa. Adheesiota voidaan parantaa kemiallisella tai mekaanisella käsittelyllä. Käytettävää sivuvirtaa voidaan käsitellä esimerkiksi kiinnitysaineella tai pintaaktiivisella aineella. Myös partikkelikoon pienentäminen jauhamalla voi myös mahdollisesti parantaa adheesiota. Käytettäessä käsiteltyä sivuvirtaa, sen massaosuuden kasvattaminen komposiitissa heikentää komposiitin mekaanisia

ominaisuuksia vähemmän verrattuna käsittelemättömän sivuvirran käyttöön komposiitissa. Epäorgaaninen sivuvirta, esimerkiksi tuhka, voi toisaalta mahdollisesti sopivalla massaosuudella lisättynä tuoda komposiittiin hieman palonesto-ominaisuuksia tai ainakin jonkin verran korkeampaa lämpöä kestäviä ominaisuuksia.



Kuva 14. Graafinen yhteenveto tutkielman aiheesta.

6. KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Biron, M., teoksessa: *A Practical Guide to Plastics Sustainability*, 1. painos, Plastics Design Library, William Andrew Publishing, NY, USA, **2020**; 595–627.
2. Biron, M., teoksessa: *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*, 2. painos), Plastics Design Library, William Andrew Publishing, NY, USA, **2013**; 769–829.
3. Biron, M., teoksessa: *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*, William Andrew, NY, USA, **2012**, 1-29.
4. Dodiuk, H., Goodman, S. H., *Handbook of Thermoset Plastics*, William Andrew, NY, USA, **2013**, 1.
5. European Bioplastics. *What are bioplastics?* <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/> (haettu 18.4.2021)
6. Zhu, J., Wang, C., *Mar. Pollut. Bull.*, **2020**, 161 Part B, 111774.
7. Oy, E. P. FINLEX ®. *Valtioneuvoston asetus pakkauksista ja pakkausjätteistä*. <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140518> (haettu 30.10.2020).
8. Benvenuto, M. A. *Industrial Chemistry*, Walter de Gruyter GmbH & Company KG, Berlin, Germany, **2014**, 57.
9. Craver, C.; Carraher, C., *Applied Polymer Science: 21st Century*, Elsevier, **2000**, 73-75.
10. Chanda, M., *Plastics Technology Handbook*, CRC Press, **2017**, 1.
11. Maier, C.; Calafut, T., *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook*, William Andrew, NY, USA, **1998**, 3-7.
12. Garlotta, D., *J. Polym. Environ.* **2001**, 9(2), 63–84.
13. NatureWorks. *About Natureworks*, <https://www.natureworksllc.com/About-NatureWorks> (haettu 18.4.2021).
14. Total Corbion. *Total Corbion PLA: a market leader in bioplastics*, <https://www.total.com/energy-expertise/projects/bioenergies/pla-bioplastic> (haettu 14.4.2021).
15. Rudeekit, Y., Numnoi, J., Tajan, M., Chaiwutthinan, P., Leejarkpai, T., *J. Met. Mater. Miner*, 18(2), **2008**, 83-87.
16. YLE. *SYKE selvitti: Yleinen biopohjainen muovi PLA ei hajonnut vuoden aikana meressä lainkaan* <https://yle.fi/uutiset/3-11068310> (haettu 22.9.2020).

17. Tokiwa, Y., Calabia, B. P., Ugwu, C. U., Aiba, S. *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, *10* (9), 3722–3742.
18. Xu, J.; Guo, B.-H., *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*, Microbiology Monographs; Springer: Berlin, Heidelberg, **2010**, 347–388.
19. Packaging Europe. *Supporting the Circular Economy with Compostable Packaging Solutions* <https://packagingeurope.com/api/content/e8db8a72-ee56-11e8-94b2-120e7ad5cf50/> (haettu 4.12.2020).
20. Hoshino, A., Sawada, H., Yokota, M., Tsuji, M., Fukuda, K., Kimura, M. *Soil Sci. Plant Nutr.* **2001**, *47*, 35–43.
21. Raza, Z. A., Abid, S., Banat, I. M., *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2018**, *126*, 45–56.
22. Roy, I., P. M, Visakh. (toim.), *Polyhydroxyalkanoate (PHA) Based Blends, Composites and Nanocomposites*, Royal Society of Chemistry, London, **2015**, 18-19.
23. Danimer Scientific. *PHA: Beginning of Life*, <https://danimerscientific.com/pha-beginning-of-life/> (haettu 8.12.2020).
24. Danimer Scientific. *PHA Certifications* <https://danimerscientific.com/pha-certifications/> (haettu 8.12.2020).
25. Noda, I.; Lindsey, S. B.; Caraway, D., *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*; Chen, G. G.-Q., Ed., Microbiology Monographs, Springer: Berlin, Heidelberg, **2010**, 237–255.
26. Geyer, R.; Jambeck, J.; Law, K., *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1700782.
27. Plastics Europe. *Plastics - the Facts 2019*, https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf (haettu 18.4.2021)
28. Hopewell, J.; Dvorak, R.; Kosior, E., *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **2009**, *364* (1526), 2115-2126.
29. Chilton, T.; Burnley, S.; Nesaratnam, S., *Resour. Conserv. Recycl.* **2010**, *54* (12), 1241–1249.
30. Brouwer, M. T.; Thoden van Velzen, E. U.; Ragaert, K.; ten Klooster, R., *Sustainability* **2020**, *12* (23), 10021.

31. Fortum. *Fortum Riihimäki muovien lajittelu* <https://www.fortum.fi/yrityksille-ja-yhteisöille/kierratys-ja-jatepalvelut/kierratystuotteet-ja-palvelut/muovit> (haettu 29.1.2021)
32. Lassila & Tikanoja. *Muovin kierrätys - Kysymyksiä ja vastauksia* <https://tietopankki.lt.fi/muovimuuvi-kysymyksiä-ja-vastauksia> (haettu 25.2.2021).
33. Slater, F. *New sorting technology seeks to simplify the recycling process* <https://packagingeurope.com/api/content/6e153262-3dbe-11ea-b3e5-1244d5f7c7c6/> (haettu Jan 29, 2021).
34. Espo, J., Tilastokeskus. *Vuoden 2018 jätekertymä palasi vuoden 2016 tasolle - materiaalina hyödynnettävän jätteen osuus kasvoi hieman*, http://www.stat.fi/til/jate/2018/jate_2018_2020-06-17_tie_001_fi.html (haettu 9.12.2020).
35. Espo, J., Tilastokeskus. *Liitetaulukko 2. Jätteiden käsittely 2018*, http://www.stat.fi/til/jate/2018/jate_2018_2020-06-17_tau_002_fi.html (haettu 9.12.2020).
36. Euroopan Unioni. *KOMISSION ASETUS (EU) N:o 849/2010*, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:32010R0849&from=EN> (haettu 10.11.2020).
37. Ailinpieti, P. et al. *Kiertotalous Lapin ammattikorkeakoulussa* <http://www.theseus.fi/handle/10024/170241> (haettu 27.11.2020).
38. Oulun ammattikorkeakoulu. *Teolliset symbioosit Pohjois-Pohjanmaalla hanke*, <https://www.oamk.fi/c5/fi/tutkimus-ja-kehitys/hankkeet/noiss/hankekuvaus/> (haettu 17.11.2021).
39. Leppänen, T.; Longi, H. *Teolliset symbioosit Pohjois-Pohjanmaalla hanke, Kiertotalouden aloitteet ja niiden liiketoimintapotentiaalinen arviointi*, https://www.oamk.fi/c5/files/3615/5790/0808/Raportti_Kiertotalouden_aloitteiden_arviointi.pdf (haettu 18.4.2021)
40. Honkakoski, M. Luonnonvarakeskus. *Eräiden sivuvirtojen määrät Pohjois-Pohjanmaalla*, https://www.oamk.fi/c5/files/4715/6439/1781/Raportti_Eraiden_sivuvirtojen_maarat_Pohjois-Pohjanmaalla.pdf (haettu 18.4.2021)
41. Hinkula, E. Yle. *200 miljoonan euron biovoimalaitoksen rakentaminen aloitetaan Oulussa ensi kesänä* <https://yle.fi/uutiset/3-10007256> (haettu 17.11.2021).

42. Oulun Energia. *Voimalaitokset*, <https://www.oulunenergia.fi/oulunenergia/energiantuotanto/voimalaitokset/> (haettu 17.11.2021).
43. Stora Enso. *Pakkauskartongin valmistus Oulussa* <https://www.storaenso.com/fi-fi/about-stora-enso/stora-enso-locations/oulu-mill/packaging-production-at-oulu-mill> (haettu 17.11.2021).
44. Oy, E. P. FINLEX ®. *Ajantasainen lainsäädäntö: Jätelaki 646/2011*, <https://finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2011/20110646?search%5Btype%5D=pika&search%5B> (haettu 27.11.2020).
45. Oy, E. P. FINLEX ®. *Ajantasainen lainsäädäntö: Valtioneuvoston asetus jätteistä 179/2012*, <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2012/20120179> (haettu 5.2.2021).
46. Oy, E. P. FINLEX ®. *Ajantasainen lainsäädäntö: Ympäristönsuojelulaki 527/2014*, <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140527> (haettu 5.2.2021).
47. Oy, E. P. FINLEX ®. *Ajantasainen lainsäädäntö: Valtioneuvoston asetus ympäristönsuojelusta*, <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140713> (haettu 5.2.2021).
48. Oy, E. P. FINLEX ®. *Ajantasainen lainsäädäntö: Lannoitevalmistelaki 539/2006* <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2006/20060539> (haettu 5.2.2021).
49. Euroopan Unioni. *Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 2003/2003*, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:32003R2003&from=FI> (haettu 5.2.2021).
50. FINLEX ®. *Säädökset alkuperäisinä: Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakennuksessa 843/2017*, <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2017/20170843> (haettu 5.2.2021).
51. Oy, E. P. FINLEX ®. *Ajantasainen lainsäädäntö: Jäteverolaki 1126/2010* <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2010/20101126> (haettu 5.2.2021).
52. Euroopan Unioni. *Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1907/2006*, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:02006R1907-20210101&from=FI> (haettu 5.2.2021).

53. Euroopan Unioni. *Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2008/98/EY*, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:02008L0098-20180705&from=EN> (haettu 5.2.2021).
54. Atikler, U., Basalp, D., Tihminlioglu, F., *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 4460–4467.
55. Ebnesajjad, S., Ebnesajjad, C., *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, 2nd edition., William Andrew: Amsterdam, **2013**, 77-91.
56. Michael, F.; Khalid, M.; Walvekar, R.; Siddiqui, H.; bellam balaji, A., *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites*, Woodhead Publishing, UK, **2017**; 33–54.
57. Bui, L. N., Thompson, M., McKeown, N. B., Romaschin, A. D., Kalman, P. G., *Analyst* **1993**, *118* (5), 463–474.
58. Alakangas, E., Hurskainen, M., Laatikainen-Luntama, J., Korhonen, J., *Suomessa Käytettävien Polttoaineiden Ominaisuuksia*, *VTT Technology* **258**; **2016**, 59.
59. Karhu, Hanna., *Puu- ja turveperäisen lentotuhkan laadun vaihtelu*, Oulun yliopisto, **2011**, 17-20.
60. Werkelin, J.; Skrifvars, B.-J.; Zevenhoven, M.; Holmbom, B.; Hupa, M., *Fuel* **2010**, *89* (2), 481–493.
61. Raiko, R., Saastamoinen, J., Hupa, M., Kurki-Suonio, I. *Poltto Ja Palaminen*, International Flame Research Foundation, Suomen kansallinen osasto, Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, **1995**.
62. Suomen Standardoimisliitto SFS ry. *SFS-EN 13432, SFS Pakkaukset. Vaatimukset pakkauksille, jotka ovat hyödynnettävissä kompostoinnin ja biohajoamisen avulla. Testausmenettely ja arviointiperusteet pakkauksen hyväksynnälle*, <https://sales.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CEN/ID2/1/6416.html.stx> (haettu 19.2.2021).
63. Misra, M. K.; Ragland, K. W.; Baker, A. J., *Biomass Bioenergy* **1993**, *4* (2), 103–116.
64. Sengupta, S.; Maity, P.; Ray, D.; Mukhopadhyay, A., *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130* (3), 1996–2004.
65. Khoshnoud, P.; Abu-Zahra, N., *Vinyl Addit. Technol.* **2019**, *25* (2), 134–143.

66. Kim, H.; Choi, J.; Chen, J.; Chun, B., *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2015**, *17*, 781–789.
67. Porabka, A.; Jurkowski, K.; Laska, J., *Polimery*, **2015**, *60*, 251–257.
68. Immonen, K.; Wikström, L.; Torvinen, K.; Furu, L.-E.; Saari, T., teoksessa: *Proceedings of the Biocomposites Conference Cologne (BCC)* **2017**.