



Jesper Villanen

Terpeenien käyttö polystyreenin kierrätyksessä

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

16.4.2024

Tiivistelmä

Tekijä: Jesperi Villanen
Otsikko: Terpeenien käyttö polystyreenin kierrätyksessä
Sivumäärä: 58 sivua + 2 liitettä
Aika: 16.4.2021

Tutkinto: Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma: Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine: Kemian prosessitekniikka
Ohjaajat: Lehtori Timo Seuranen

Tietoisuus ilmastonmuutoksen ja ympäristön saastumisen aiheuttamista uhkista on viime vuosina lisääntynyt maailmanlaajuisesti. EU:n tavoitteet kasvihuonekaasujen vähentämisen ja jätteiden kierrätyksen tehostamisen suhteen lisäävät painetta näitä asioita koskevien menetelmien kehittämiseen. Lisääntyvän muovijätteen ja hankalasti kierrätettävän polystyreenijätteen kierrätysmenetelmien kehittäminen ovat ympäristön kannalta tärkeitä asioita.

Tämän insinööriyön tavoitteena oli tutkia polystyreenin kierrätystä liuottamalla sitä terpeeniliuokseen sekä selvittää, miten polystyreenin mahdollisesti sisältämät epäpuhtaudet saadaan poistettua. Tavoitteena oli myös saada talteen liuotettu polymeeri uudelleenkäsitteilyä varten ja suunnitella käytännössä toteutettava teollisen mittakaavan kierrätysprosessi.

Työn kirjallisessa osuudessa perehdyttiin terpeeneihin, niiden ominaisuuksiin ja käyttöön sekä polystyreenin eri kierrätystekniikoihin.

Laboratoriokokeissa liuotettiin erityyppisiä polystyreeneitä, koostumukseltaan erilaisiin terpeeniliuoksiin. Sentrifugia käytettiin joidenkin pigmenttiaineiden erotukseen liuoksista. Suodatuksella saatiin poistettua osa epäpuhtauksista ja haihdutuksella otettiin talteen käytetty terpeeniliuos ja jäljelle jäänyt polymeeri. Suodatuskakut analysoitiin FTIR-spektroskoopilla mahdollisten lisäaineiden löytämiseksi.

Insinööriyön tuloksena todennettiin, että työssä käytettyä polystyreenin liuotusta luonnon terpeeniliuokseen voidaan hyödyntää myös käytännön sovelluksissa. Kokeissa käytetyn terpeeniliuoksen ja polymeerin erotus ja talteenotto onnistuivat hyvin, mutta erityisesti suodatusmenetelmät ja polystyreenin sisältämien lisäaineiden määrittäminen vaativat lisätutkimusten tekoa. Työn tuloksena esitettiin myös teollisen mittakaavan polystyreenin kierrätyslaitoksen virtauskaavio.

Avainsanat: kierrätys, EPS, XPS, terpeenit, limoneeni, symeenit

Tämän opinnäytetyön alkuperä on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

Abstract

Author: Jesperi Villanen
Title: Recycling Polystyrene by Using Terpene
Number of Pages: 58 pages + 2 appendices
Date: 16 April 2024

Degree: Bachelor of Engineering
Degree Programme: Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major: Chemical Process Engineering
Supervisors: Timo Seuranen, Senior Lecturer

Although plastics have many superior characteristics compared to other materials, the negative environmental effects of plastics have received global attention. This has also led to stricter requirements of EU environmental legislation. Many studies have been done to develop more efficient use of raw materials and recycling methods of polystyrene waste.

This thesis was part of this development work. The aim of the thesis was to investigate the recycling of polystyrene by dissolving it in a terpene solution, and to find how to remove the possible impurities contained in polystyrene. The aim was also to recover the polymer and design a practical industrial-scale recycling process.

In the written part of the thesis, terpenes, their properties and use, as well as different polystyrene recycling techniques are addressed.

In laboratory experiments, different types of polystyrene were dissolved in terpene mixtures of different compositions. Centrifuge was used to separate some pigments after dissolution, and filtering removed part of the impurities. Filter cakes were analyzed by FTIR Spectroscopy (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) to identify unknown materials in the cakes. The terpene solution was recovered by distilling the solution containing terpenes and polymer with a rotary evaporator. Finally, distillation residue was dried in the oven and the remaining polymer was recovered.

As a result of the thesis, it was verified that the used method is possible to use also in practical applications. The separation and recovery of the terpene solution and the polymer used in the experiments were successful, but especially the filtration methods and the determination of the additives contained in polystyrene require further research. As another result of the thesis, a process diagram of an industrial-scale polystyrene recycling plant was presented. The process utilizes the solubility of polystyrene in the natural terpene mixture.

Keywords: recycling, EPS, terpenes, limonene, symene

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Muovit	2
3	Polystyreeni	4
3.1	Polystyreenin lajit	4
3.2	Polystyreenin kierrätys	5
3.2.1	Ensimmäinen kierrätysluokka	5
3.2.2	Toinen kierrätysluokka	5
3.2.3	Kolmas kierrätysluokka	6
3.2.4	Neljäs kierrätysluokka	6
3.3	Polystyreenin sisältämät lisäaineet	6
4	Biokaasulaitos	10
4.1	Terpeenien suodatus biokaasusta	15
4.2	Terpeenien ja terpenoidien ominaisuuksia	18
4.3	Terpeenien hyötykäyttö	21
4.4	Terpeenit ja biokaasulaitos	24
5	Laboratoriokokeet	27
5.1	Liuotuskokeet	28
5.2	Suodatuskokeet	31
5.3	Haihdutuksen ja polymeerin talteenotto	33
6	Kokeiden tulokset	35
6.1	Liuotuskokeiden tulokset	35
6.2	Suodatuskokeiden tulokset	37
6.3	Haihduksen ja polymeerin talteenoton tulokset	38
7	Tuloksista tehdyt johtopäätökset	38
8	Teollisen mittakaavan prosessit	51
8.1	Polystyvert Inc. Montreal, Kanada	51

8.2	PS Loop B.V. Terneuzen, Hollanti	52
8.3	Finfoam Oy. Salo, Suomi	54
8.4	Ehdotus jatkuvatoimiseksi kierrätysprosessiksi	55
9	Yhteenveto	57
	Lähteet	59
	Liitteet	
	Liite 1: Likaisen EPS-liuoksen suodatinpaperin FTIR	
	Liite 2: Keltaisen XPS-liuoksen suodatinpaperin FTIR	

Lyhenteet

ATH:	Alumiinitrihydraatti. Polymeerin halogeenivapaa palonestoaine.
C:N-suhde:	C:N-suhde kuvaa orgaanisen hiilen ja kokonaistypen prosenttiosuuk- sien suhdetta.
DECA:	Dekabromidifeenyylieetteri. Polymeerin halogeeneja sisältävä palo- nestoaine.
EPS:	Expanded polystyrene. Paisutettu polystyreeni. Kaupallinen nimi "styrokksi", myös yleisesti käytössä.
EUMEPS	European Manufacturers of Expanded Polystyrene. Euroopan EPS- muoviteollisuuden kattojärjestö.
FTIR	Fourier transform infrared spectroscope. Fouriermuunnettu infrapu- naspektroskooppi. Laitetta käytetään molekyylien funktionaalisten ryhmien tunnistamiseen.
GPPS	General purpose polystyrene. Yleiskäyttöinen polystyreeni. Kesto- muovilaji.
HALS	Hindered amine light stabilizer. Estynyt amiinivalostabilointiaine. Po- lymeerin valostabilointiin käytetty aineryhmä.
HBCD	Heksabromisyklododekaani. Polymeerin palonestoaineena aiemmin käytetty, nykyisin kielletty ympäristölle vahingollinen orgaaninen yh- diste.
HIPS	High impact polystyrene. Iskunkestävä polystyreeni. Kestomuovilaji.
HSY	Helsingin seudun ympäristöpalvelut.

OPS	Oriented polystyrene. Polystyreenikalvo. Kestomuovilaji.
ORC	Organic Rankine cycle. ORC-tekniikassa perinteisen höyryn tilalla kiertää kylmäaineita tai hiilivetyjä.
PE-HD	Korkeatiheyksinen polyeteeni. Kestomuovilaji.
PE-LD	Matalatiheyksinen polyeteeni. Kestomuovilaji.
PET	Polyetyleenitereftalaatti. Kestomuovilaji.
PF	Bakeliitti. Kertamuovilaji.
PP	Polypropeeni. Kestomuovilaji.
PS	Polystyreeni. Kestomuovilaji.
PUR	Polyuretaani. Kertamuovilaji.
PVC	Polyvinyylikloridi. Kestomuovilaji.
UTC	Unintentional trace contaminant. Tahaton jäännöskontaminantti. UTC-raja määrittelee aineen, seoksen tai esineen satunnaisesti sisältämän aineen maksimimäärän.
UVA	Ultraviolet light absorber. Ultraviolettivaloa absorboiva aine. Polymerin valostabilointiin käytetty aineryhmä.
XPS	Extruded polystyrene. Pursutettu polystyreenivahtomuovi.

1 Johdanto

Ilmaston lämpenemistä, ilmaston, maaperän ja vesien saastumista rajoittavien kansainvälisten sopimusten toteuttaminen vaatii tehokasta kiertotaloutta. Raaka-aineiden tehokkaampi käyttö, jätteiden vähentäminen ja niiden uudelleenkäytön ja kierrätyksen tehostaminen ovat keinoja tehokkaaseen kiertotalouteen pääsemiseksi. Euroopan unionin jätedirektiivin [1] seurauksena Suomeenkin säädettiin uusi jätelaki [2], joka astui voimaan vuonna 2021. Siinä ja sitä koskevissa asetuksissa on ohjeistettu myös muovien kierrätystä, jonka tärkeys on kasvanut muun muassa muovien käytön aiheuttamien mikromuoviongelmien vuoksi.

Tämän insinööriyön tarkoituksena oli tutkia polystyreenin kierrätystä liuottamalla sitä biokaasutuotannosta sivuvirtana saatavaan terpeeniliuokseen. Liuotus-, suodatus- ja haihdutuskokeissa tutkittiin, kuinka polystyreenin sisältämät epäpuhtaudet saadaan poistettua sekä kuinka polymeerin talteenotto onnistuu.

Laboratoriokokeiden lisäksi työ muodostui kirjallisuustyöstä ja pohdinnasta, kuinka prosessi saataisiin toteutettua teollisessa mittakaavassa. Lisäksi työn kirjallisessa osuudessa perehdyttiin terpeeneihin ja niiden ominaisuuksiin sekä polystyreenin erilaisiin kierrätystekniikoihin ja laitteistoihin.

Limoneenin hyödyntämistä EPS (Expanded Polystyrene) -jätteen käsittelyssä on 2000-luvulla tutkittu ympäri maailmaa. Aiheesta löytyy useita artikkeleita ja opinnäytetöitä. Limoneenin käyttö kiinnostaa sen ominaisuuksien ja käytön vuoksi. Limoneeni ja symeeni ovat eteeristen öljyjen ainesosia ja siten luontoystävällisempiä liuottimia kuin esimerkiksi asetoni ja tolueeni. [3.]

Tämä työ on osa hanketta Kaikki muovi kiertää – aluekokeiluilla käytäntöön. Espoon kaupunki toimii hankkeen pääkoordinaattorina. Muita yhteistyökumppaneita ovat VTT, HSY (Helsingin seudun ympäristöpalvelut), Muoviyhdistys ry, Muovipoli ry, Salpakierto Oy sekä ammattikorkeakoulut Metropolia ja LAB.

Hankkeen rahoittajina toimivat Euroopan unioni, Uudenmaan liitto ja Päijät-Hämeen liitto. Hankkeessa pyritään edistämään muovin kiertotaloutta erilaisilla tutkimuksilla ja pilotoinneilla. [4.]

2 Muovit

Lähes kaikki muovit ovat petrokemian tuotteita. Raaka-aineena käytetään tuotannon ylijääminä syntyviä hiilivetyjä, jotka aiemmin poltettiin öljynjalostamoiden soihduissa. Muovit koostuvat polymeereistä, jotka ovat isokokoisia ja ketjumaisia molekyylejä. Näihin polymeereihin voidaan lisätä lujite- ja täyteaineita, jolloin lopputuotteelle saadaan erilaisia ominaisuuksia. [5.]







Muoveja käytetään nykyisin kaikkialla mitä erilaisimmissa tarkoituksissa sen monien hyvien ominaisuuksien takia. Muoveja voidaan valmistaa myös biologisista prosesseista saaduista hiilivedyistä. Näistä tehdyt tuotteet voivat olla perinteisiä muoveja vastaavia tai biologisesti hajoavia. Muoviteollisuus ry:n mukaan kaikesta ihmisen käyttämästä öljystä 4 % riittää kaikkien muovituotteiden valmistukseen. Valtamuovit eli polyeteeni, polypropeeni, polystyreeni ja polyvinyylikloridi kattavat noin 80 % muovien kokonaiskäytöstä. [5.]

Muovien tekninen kehitys on mahdollistanut entistä kevyempien, vähemmän materiaalia sisältävien ja pitkäikäisempien tuotteiden valmistuksen. Esimerkiksi pakkaukset ovat keventyneet viimeisen kymmenen vuoden aikana vajaan kolmanneksen (28 %). Suomessa valmistetaan muovituotteita 600 000 tonnin verran vuodessa, joka on keskieuropalaista tasoa suhteutettuna talouden kokoon. Kaikkia muita valtamuoveja, paitsi PVC:tä valmistetaan myös Suomessa. Myös komposiittimuoviteollisuudessa käytettyä polyesterihartsia valmistetaan Suomessa. Suomessa on käytössä teknisiä- ja erikoismuovilajeja useita satoja, ja ne ovat suurelta osin tuontitavaraa. [5.]

Muovit voidaan jakaa kestumuoveihin ja kertamuoveihin. Kertamuoveilla tarkoitetaan muoveja, joita ei voida sulattaa ja muovata uudelleen niiden rakenteen vuoksi. Kertamuoveja ovat esimerkiksi polyuretaani (PUR), bakeliitti (PF) ja

komposiittimuovit. Komposiittimuovista käytetään myös nimitystä lujitemuovi. Taulukossa 1 ovat kestumuovien materiaalimerkinnät, ominaisuuksia sekä niiden käyttökohteita. [5.]

Taulukko 1 Kestumuovien jaottelu [6].

MATERIAALI-MERKINTÄ	NIMI	YLEISET OMINAISUUDET	ESIMERKKEJÄ KÄYTTÖKOhteista JA LAJITTELUSTA
	Polyeteeni-tereftalaatti	Kirkas, kova, kemikaaleja kestävä	Virvoitusjuoma- ym. pullot. Pantilliset pullot kauppojen automaateihin. Muut muovinkeräykseen.
	Polyeteeni high-density	Samea tai värillinen, joustava, vahamainen pinta	Mehupullot, virvoitusjuomakorit.
	Polyvinyylikloridi	Erittäin monimuotoinen ja -piirteinen	Putket, letkut, rakennusmateriaalit. Harvoin pakkausmateriaalia
	Polyeteeni low-density	Pehmeä, joustava, vahamainen pinta	Muovikassit, pussit, kalvot. Muovinkeräykseen
	Polypropeeni	Jäykkä, sitkeä, hyvin monikäyttöinen	Narut, rasiat, kalvot, pehmusteet. Muovinkeräykseen
	Polystyreeni	Lasin kirkas tai värjätty, hauras, vaahdotettu (EPS)	Rasiat, purkit, pehmusteet Muovinkeräykseen
	Muut	Kaikkien ylläolevien yhdistelmät ja muut materiaalit	Jos yli puolet pakkauksesta on muovia laita muovinkeräykseen.

Kestumuovit voidaan siis jakaa seitsemään kierrätysluokkaan, joita ovat

- polyetylenitereftalaatti (PET 01)
- korkeatiheyksinen polyeteeni (PE-HD 02)
- polyvinyylikloridi (PVC 03)
- matalatiheyksinen polyeteeni (PE-LD 04)

- polypropeeni (PP 05)
- polystyreeni (PS 06)
- muut, muun muassa monikerroksiset polymeerit (07) [6].

Kuusi ensimmäistä kierrätysluokkaa ovat eniten käytettyjä muovilajeja ja muodostavat yhdessä noin 90 % maailman muovintuotannosta. Viimeinen kierrätysluokka sisältää monikerroksiset polymeerit, joita ei vielä pystytä kierrättää tehokkaasti. [7.]

3 Polystyreeni

Polystyreeni on aromaattinen hiilivetytypolymeeri, jota valmistetaan styreenimoneerista polymeroimalla. Eri valmistusmenetelmillä saadut ominaisuuksien muutokset tekevät siitä monikäyttöisen raaka-aineen moneen käyttötarkoitukseen. Polystyreeni on yksi käytetyimmistä muovilaaduista. Käyttösovelluksia ovat muun muassa erilaiset pakkaukset, kertakäyttöastiat, lämpöeristeet ja polystyreenikalvot. [8.]

3.1 Polystyreenin lajit

Kirjallisuuden mukaan polystyreenit voidaan luokitella kolmeen luokkaan, joissa valmistusmenetelmät ja ominaisuudet ovat erilaiset. Nämä luokat ovat kiinteät, vaahdot ja kalvot. Kiinteisiin kuuluvat GPPS (General purpose polystyrene), yleiskäyttöinen polystyreeni ja HIPS (High impact polystyrene), iskunkestävä polystyreeni. Vaahtoihin kuuluvat muun muassa EPS (Expanded polystyrene), paisutettu polystyreeni ja XPS (extruded polystyrene), suulakepuristettu polystyreeni. Kalvoihin kuuluu OPS (Oriented polystyrene), orientoitu eli venytetty polystyreeni. [8.]

3.2 Polystyreenin kierrätys

Polystyreenin kierrätys vaatii laajan tietämyksen polystyreenin ominaisuuksista. Nämä ominaisuudet vaikuttavat jätemuovin keräämiseen, lajitteluun ja puhdistukseen. Eri materiaalien tarkka lajittelu on ensiarvoisen tärkeää, jotta kierrätysmuovista saadaan korkealaatuista ja sen ominaisuudet vastaisivat neitseellisesti raaka-aineista valmistettua muovia. Kirjallisuuden mukaan polystyreenin kierrätys voidaan jakaa neljään kierrätysluokkaan. [9.]

3.2.1 Ensimmäinen kierrätysluokka

Ensimmäisen kierrätysluokan menetelmissä teollisuus kierrättää omista prosesseistaan syntyvää polystyreenijätettä. Tällöin sen koostumus ja ominaisuudet tiedetään tarkalleen, ja se on puhdasta raaka-ainetta ekstruusio-prosessiin jatkokäsiteltäväksi. Tällä kierrätysmenetelmällä saadulla polystyreenillä on samat ominaisuudet kuin neitseellisellä muovilla, ja siitä valmistetuilla tuotteilla ominaisuudet pysyvät myös samoina. Tämän paljon käytetyn menetelmän etuina ovat menetelmän yksinkertaisuus ja edullinen hinta. [9.]

3.2.2 Toinen kierrätysluokka

Toiseen kierrätysluokkaan kuuluvissa jätemuovin kierrätysmenetelmissä käytetään mekaanisia tekniikoita. Kun polystyreenijäte sisältää epäpuhtauksia, niiden poistoon vaaditaan tehokkaita lajittelu- ja pesumenetelmiä. Tämän kierrätysluokan prosesseilla saaduilla polystyreeneillä ei ole enää samoja ominaisuuksia verrattuna neitseelliseen polystyreeniin. Prosessissa tapahtuu laadun heikentymistä, ja myös siitä valmistettujen tuotteidenkin ominaisuudet ovat alkuperäismuovista valmistettuja huonommat. [9.]

3.2.3 Kolmas kierrätysluokka

Kolmanteen kierrätysluokkaan kuuluvat kemialliset kierrätysmenetelmät, joissa polymeerit hajotetaan pienemmiksi molekyyleiksi kemiallisin ja biologisin keinoin. Hajoamistuotteita voidaan käyttää lähtöaineina uusissa polymerointireaktioissa. [9.]

3.2.4 Neljäs kierrätysluokka

Kun polystyreenijätettä ei voida kierrättää millään kolmessa ensimmäisessä luokassa mainituista menetelmistä, se on mahdollista kierrättää neljännen kierrätysluokan menetelmin. Tämän kierrätysluokan menetelmissä pyritään yleisimmin vain energian talteenottoon muovista sitä polttamalla, eikä muovimateriaalin uusiokäyttöön. Suurin tämän kierrätysluokan menetelmien ongelma on ei-toivotut kaasupäästöt, jotka voivat johtaa muunlaiseen saastumiseen. [9.]

3.3 Polystyreenin sisältämät lisäaineet

Polymeerin lisäaineet ovat aineita, jotka on sekoitettu siihen parantamaan polymeerin ominaisuuksia. Niillä parannetaan tarpeen mukaan polymeerin käytön ja valmistuksen vaatimia ominaisuuksia. Näitä ovat esimerkiksi lujuus, valo- ja lämpöherkkyys, palonesto, käyttöikä ja väri sekä elintarviketeollisuuden erityisvaatimukset. Kemiallisen koostumuksen ja yleisten toimintojen perusteella lisäaineet jaetaan yleisesti laatuluokkiin. Tyypillisesti lisäainepitoisuudet ovat pieniä, ja ne riippuvat polymeerin halutuista ominaisuuksista. Niiden pitoisuudet ovat normaalisti alle prosentin, mutta voivat vaihdella 0,1 %:sta ylöspäin, joidenkin palonestoaineiden osalta 10 %:iin. Pintalisäaineet kiinnittyvät polymeerin ulkopintaan. Yleisimmät lisäaineluokat ovat

- antioksidantit
- UV-stabilaattorit
- täyteaineet
- pigmentit
- kumit

- prosessivoiteluaineet
- antistaattiset aineet
- palonestoaineet [10, s. 18].

Pintalisäaineisiin lasketaan kuuluviksi

- mineraaliöljyt
- vahat
- esterit
- rasvahapot. [10, s. 18].

Antioksidantit

Antioksidantit voidaan jakaa primaarisiin ja sekundaarisiin antioksidantteihin. Primaarisia antioksidantteja käytetään suojaamaan polymeeriä valmistusprosessin ja käyttöön aikana. Yleisimmin käytettyjä primaarisia antioksidantteja ovat fenoliset antioksidantit, jotka suojaavat polymeeriä ennen kaikkea sen valmistusprosessin aikaisissa korkeissa lämpötiloissa. [11, s. 31.]

Sekundääristen antioksidanttien toiminta perustuu hydroperoksidien hajottamiseen. Tämä vaikuttaa ehkäisevästi polymeerin hajoamisreaktioihin. Sekundaarisista antioksidanteista tärkeimpiä ovat fosfori- ja rikkiyhdisteet, joita ovat esimerkiksi fosfiitit ja tioetterit. Fosfiittien tärkein tehtävä on suojata polymeeriä valmistusprosessin korkeilta lämpötiloilta. Jotkut fosfiitit ottavat osaa myös polymeerin käyttöön aikaiseen lämpötilastabilointiin. Tioettereiden käyttö perustuu niiden kykyyn suojata polymeeriä niiden käyttöön aikana tapahtuvilta lämpöalvistuksilta. Ne eivät kuitenkaan anna suojaa valmistusprosessin korkeita lämpötiloja vastaan. [11, s. 35–37.]

UV-stabilaattorit

Valostabilointiaineet ovat yhdisteitä, jotka suojaavat polymeerejä valon aiheuttamilta hapettumisreaktioilta käyttöön aikana. UV-säteilyä absorboivat yhdisteet (UVA) kattavat pääosan valostabilointiaineina käytetyistä yhdisteistä. Nykyisin

yleisesti käytetään estyneitä amiinivalostabilointiaineita (HALS). Ne eivät kuitenkaan absorboi UV-säteilyä, vaikka ovatkin tehokkaita kaikissa polymeereissä.

[11, s. 38.]

Täyteaineet

Täyteaineiden käytöllä pienennetään polymeerien valmistuskustannuksia korvaamalla osa polymeeristä muilla aineilla. Osa täyteaineista parantaa kuitenkin myös polymeerien ominaisuuksia kuten esimerkiksi sen lujuutta. Lisäksi niillä voidaan vaikuttaa polymeerin jäykkyyteen, viskositeettiin ja painoon. Täyteaineet voivat sisältää myös metalleja, mutta talkki, lasikuitu ja kalsiumkarbonaatti ovat yleisimmin käytetyt. [11, s. 17.]

Pigmentit ja väriaineet

Polymeerien ulkoisten ominaisuuksien muuttamiseen käytetään pigmentti- ja väriaineita. Käytetyt orgaaniset tai epäorgaaniset pigmenttiyhdisteet eivät liukene polymeeriin. Orgaanisia yhdisteitä olevat väriaineet sen sijaan liukenevat siihen. Valo aiheuttaa polymeerissä hajoamisreaktioita. Polymeerin värjäys suojaa sitä valon aiheuttamilta haitallisilta reaktioilta. Joillakin pigmenttiaineilla voi kuitenkin olla polymeerin stabiilisuuteen haitallisia vaikutuksia. Hiilimusta on yksi tärkeimmistä pigmenttiaineista. Muita epäorgaanisia pigmenttejä ovat muun muassa titaanioksidi, dikromitrioksidi ja dirautatrioksidi. Orgaanisia pigmenttejä ovat esimerkiksi kupariftalosyaniini ja atsoyhdisteet. [11, s. 26–27; 16.]

Prosessivoiteluaineet

Voiteluaineet käsittävät suuren ryhmän polymeerien prosessointia helpottavia aineita. Lähteen mukaan voiteluaineet jaetaan sisäisiin ja ulkoisiin voiteluaineisiin. [11, s. 20.]

Sisäiset voiteluaineet sopivat yhteen polymeerimatriisin kanssa ja turvottavat polymeeriä. Tällöin polymeeriketjujen liike kasvaa ja polymeerin pehmenemislämpötila laskee. Tästä on seurauksena polymeerihiukkasten ja molekyylien välisen kitkan pieneneminen ja viskositeetin lasku. [11, s. 20.]

Ulkoiset voiteluaineet eivät sovi yhteen polymeerimatriisin kanssa. Niiden tarkoitus on vähentää kitkaa ja adheesiota sulan polymeerin ja kuumien metallipintojen välillä. Ne myös vähentävät valmiiden tuotteiden välisiä vuorovaikutuksia. [11, s. 20.]

Rasvahappoja, hydroksihappoja ja näiden johdannaisia käytetään yleisesti polymeerien voiteluaineina. Vahoja voidaan käyttää voiteluaineena PET:lle. Modifioitu soodaligniini on yksi uusimpia voiteluaineita. [11, s. 20.]

Kumit

Kumi (butadieeni) on yksi polystyreenin hauraiden ominaisuuksien vahvistamiseen käytetty lisäaine. Iskunkestävässä polystyreenissä käytetty polybutadieeni on dispergoituneena koko polystyreeniin. [10, s. 25.]

Antistaattiset aineet

Muoveja pidetään yleisesti hyvinä sähköeristeinä. Niiden pinnalla voi kuitenkin tapahtua vuorovaikutuksia, jotka aiheuttavat haitallisia sähkövarauksia. Pinta voi varautua voimakkaasti. Varaus voi aiheuttaa kipinöintiä ja häiriötä elektroniille laitteille, ja pahimmillaan voi tapahtua räjähdys. Sähköiseen pintaan voi kertyä pölyä ja likaa. Varsinkin pöly voi aiheuttaa räjähdysvaaran. Polymeerin sähkönjohtavuutta lisätään antistaattisilla lisäaineilla ja niillä estetään edellä mainittuja haittoja. Antistaattiset lisäaineet jaotellaan sisäisiin ja ulkoisiin lisäaineisiin. Esterit, amiinit ja amidit ovat yleisimmin käytetyt sisäiset antistaattiset lisäaineet. [11, s. 21–22.]

Palonestoaineet

Polymeerit ovat tunnetusti helposti syttyviä ja paloherkkiä aineita. Niiden palaessa syntyvät kaasut voivat olla myrkyllisiä ja aiheuttaa korroosiota. Tämä on syy palonestoaineiden käytölle. Palonestoaineet voidaan jakaa halogeeneja sisältäviin ja halogeenivapaisiin aineisiin. [11, s. 27.]

Halogeenivapaat palonestoaineet voidaan jakaa epäorgaanisiin ja orgaanisiin palonestoaineisiin. Epäorgaanisista palonestoaineista yleisimmin käytettyjä ovat alumiinitrihydraatti (ATH) ja sitä vastaavat hydraatit. Niiden etuja ovat edullinen hinta, ja ne ovat vain vähän myrkyllisiä. Fosfori- ja typpiyhdisteet ja eräät hiilenmuodostusmekanismeilla toimivat palonestoaineet ovat orgaanisia ja halogeenivapaita palonestoaineita. [11, s. 28.]

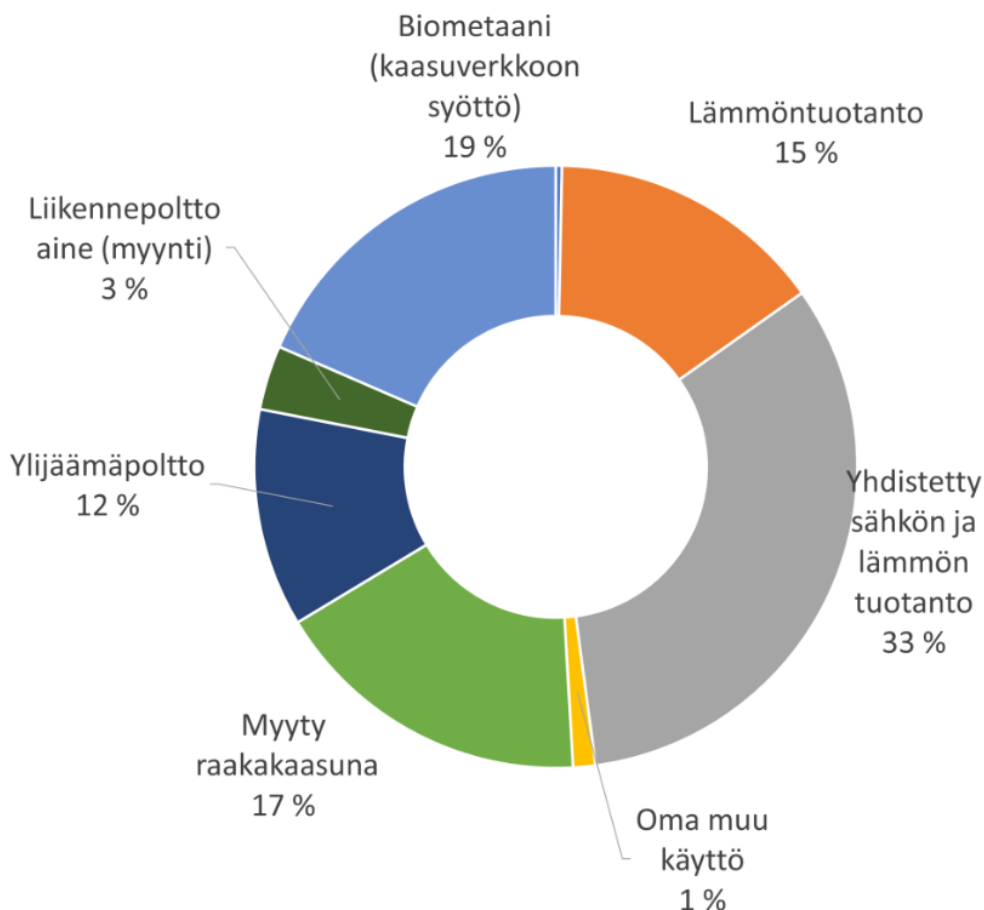
Käytössä on edelleen palonestoaineita, jotka ovat halogenisoituja, ja sisältävät myös antimonia. Ne ovat perinteisiä ja toimivat parhaiten tietyissä tapauksissa. Suosituimmat aineet ovat dekabromidifeenyylieetteri (DECA) ja antimonitrioksididi. Muitakin bromiyhdisteitä käytetään. Osa niistä on kuitenkin kielletty EU:n alueella niiden myrkyllisyyden vuoksi. Yksi kielletyistä aineista on yleisesti vuo-teen 2016 asti käytetty HBCD. [11, s. 28; 12.]

4 Biokaasulaitos

Vaatus fossiilisista polttoaineista luopumiseen, jätteidenkäsittelyn tiukkenevat säädökset sekä ongelmat sähkön ja lämmön tuotannossa ovat lisänneet kiinnostusta uusiutuvien polttoaineiden tuotantoon. Myös taloudelliset seikat puoltavat tätä kehitystä.

Suomessa biokaasulaitokset käyttävät raaka-aineinaan pääosin yhdyskuntien biojätteitä, vedenpuhdistamoilta saatavaa puhdistuslietettä ja maataloilta saatavaa lantaa sekä muuta bioperäistä ainesta. Suomessa oli vuonna 2023 yhteensä 85 erikokoista biokaasun tuotantolaitosta sekä 34 kaatopaikkakaasun keräily pistettä. Biokaasun tuotanto vuonna 2022 vastasi energiamäärältään 713 GWh:a ja biometaanin osalta 200 GWh:a, eli yhteensä 913 GWh:a. [13; 14.]

Kuvassa 1 on biokaasun ja biometaanin käyttökohteiden jakaantuminen vuonna 2022.



Kuva 1 Biokaasun ja biometaanin käyttökohteet [13].

Biokaasulaitoksissa mädätetään bioperäinen materiaali hapettomissa olosuhteissa. Hajotuksen suorittavat mikrobit. Prosessin tuotoksena saatu biokaasu sisältää pääosin metaania (40–70 %) ja hiilidioksidia (30–60 %). [15.]

Mädätysprosessi voi olla tyypiltään psykoofiilinen, mesofiilinen tai termofiilinen, riippuen mädätysprosessin lämpötilasta. Lämpötilalla on tärkeä rooli anaerobisessa mädätysprosessissa, koska se vaikuttaa voimakkaasti metanogeenisten ja happoa tuottavien mikro-organismien käyttäytymiseen. Psykoofiilisen prosessin lämpötila-alue on 10–30 °C, mesofiilisen prosessin 30–40 °C ja termofiilisen

50–60 °C. Luonnossa biokaasua muodostuu laajalla lämpötila-alueella 0–97 °C. [16, s. 173; 17, s. 4.]

Anaerobisia mädättämöprosesseja käytetään normaalisti joko mesofiilisissä tai termofiilisissä lämpötiloissa. Näissä lämpötila-alueissa orgaanisen aineen hajottamiseen osallistuvien bakteerien kasvu on optimaalinen. [18.]

Mesofiiliset mädätysprosessit

Optimaalinen kasvulämpötila-alue mesofiilisille bakteereille on 30–40 °C, joten mädätysreaktoreita käytetään noin 35 °C:n lämpötiloissa. Lämpötilan laskiessa alle 35 °C:n reaktionopeudet laskevat huomattavasti. Yli 45 °C:ssa aktiivisuus laskee jyrkästi mesofiilisten bakteerien toiminnan heiketessä lämpötilan vaikutuksesta. Tämän takia prosessissa tarvitaan hyvä lämpötilan säätö. Mesofiiliset prosessit ovat vakaampia, kuin termofiiliset, koska mesofiilisissä lämpötiloissa kasvaa enemmän bakteereja ja ne ovat myös kestävämpiä ja mukautuvampia muuttuviin ympäristöolosuhteisiin. [18.]

Termofiiliset mädätysprosessit

Optimaalinen kasvulämpötila-alue termofiilisille bakteereille on 50–60 °C. Tästä syystä prosessia käytetään noin 55 °C:ssa. Termofiilinen prosessi on nopeampi kuin mesofiilinen, joten päästään lyhyempiin retentioaikoihin. Korkeamman lämpötilan johdosta termofiilisessä prosessissa on vähemmän patogeenejä. Tämä ei ole merkityksellinen asia, mikäli prosessissa käytetään hygienisointia. Yhtenä termofiilisen prosessin haittana verrattuna mesofiiliseen on myös korkeamman lämpötilan vaatima lisäenergian tarve ja sitä kautta suuremmat käyttökustannukset. Termofiilisten prosessien haittana on myös suurempi herkkyys käyttö- ja ympäristöolosuhteiden vaihtelulle, joten ne vaativat parempaa lämpötilojen hallintaa. Termofiilistä mädätystä ei suositella paljon typpeä sisältäville raaka-aineille, joiden sisältämät ammoniakki ja ammoniumionit voivat haitata mädätysprosessia. Termofiilinen prosessi voi olla käyttökelpoinen, kun on saatavilla korkean kiintoainepitoisuuden omaavaa raaka-ainetta, käyttöön sopivalla C:N-

suhteella. C:N-suhde kuvaa orgaanisen hiilen ja kokonaistypen prosenttiosuuk-sien suhdetta, jota voidaan käyttää jätteen kompostointikelpoisuuden mittana. [18.]

Lämmöntarve syötetyn raaka-aineen esilämmitykseen ja mädätysreaktoriin saa-daan tyydytettyä paikan päällä, joko suoralla muunnoksella biokaasusta läm-möksi tai ottamalla se CHP (Combined Heat and Power) -yksiköstä. Mädätysre-aktori tulee myös eristää, jottei ympäristön lämpötila pääse vaikuttamaan mädä-tysprosessiin. [18.]

Molemmissa yllä mainituissa mädätysprosesseissa on tärkeää pitää lämpötila mahdollisimman vakiona, koska pienetkin lämpötilan vaihtelut voivat vaikuttaa laitoksen toimintakykyyn ja biokaasun tuotannon nopeuteen. Äkillinen lämpöti-lan lasku saattaa estää metaania tuottavien bakteerien (metanogeenien) toimin-nan. Lämpötilan säätö on yksi tärkeimmistä anaerobisen mädätysprosessin suunnitteluparametreista. [18.]

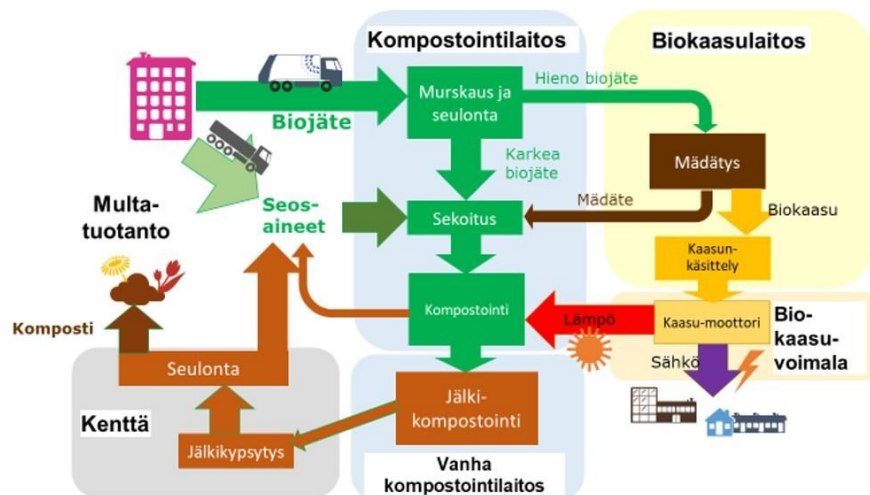
Psykrofiiliset mädätysprosessit

Psykrofiilisiä mädätysprosesseja käytetään vallitsevissa ympäristön lämpöti-loissa, eivätkä ne tarvitse lisälämmitystä. Ne ovat rakenteeltaan yksinkertaisem-pia kuin meso- ja termofiiliset prosessit. Haittana psyrokrofiilisessa mädätyksessä on kuitenkin prosessin hitaus. Tämän prosessin tutkimus- ja kehitystyö lisääntyy sen edullisuuden takia. Mädätysprosessin muuttaminen lämmitettäväksi on kal-lista, ja mädätysreaktorin lämmittäminen biokaasulla voi johtaa kannattamatto-maan toimintaan. [17.]

Ämmässuon biokaasu- ja kompostilaitos

HSY:n (Helsingin seudun ympäristöpalvelut) Ämmässuon jätteenkäsittelylaitok-sella biojäte käsitellään biokaasulaitoksen ja kompostointilaitoksen muodosta-massa prosessissa, jossa biojäte mädätetään ja kompostoidaan. Mädätyspro-sessi on Ämmässuolla mesofiilinen. Molempiin prosesseihin ohjataan aina bio-jätteestä sopivin osa. Tämä käsittelytapa mahdollistaa biokaasun sisältämän

energian tehokkaan talteenoton, ja kiertoon palautuvan kompostin mukana palautuvat myös humus, fosfori ja typpi. Menetelmää kutsutaan nimellä osavirtamädätys. Menetelmän ansiosta vähenevät myös biojätteen käsittelyssä aiheutuvat hajuhaitat ja jätevesipäästöt. Jokainen mädätetty biojätetonnei tuottaa prosessista noin 200 m³ biokaasua. [19.] Kuvassa 2 on kaavio Ämmässuon käsitteilylaitoksesta.

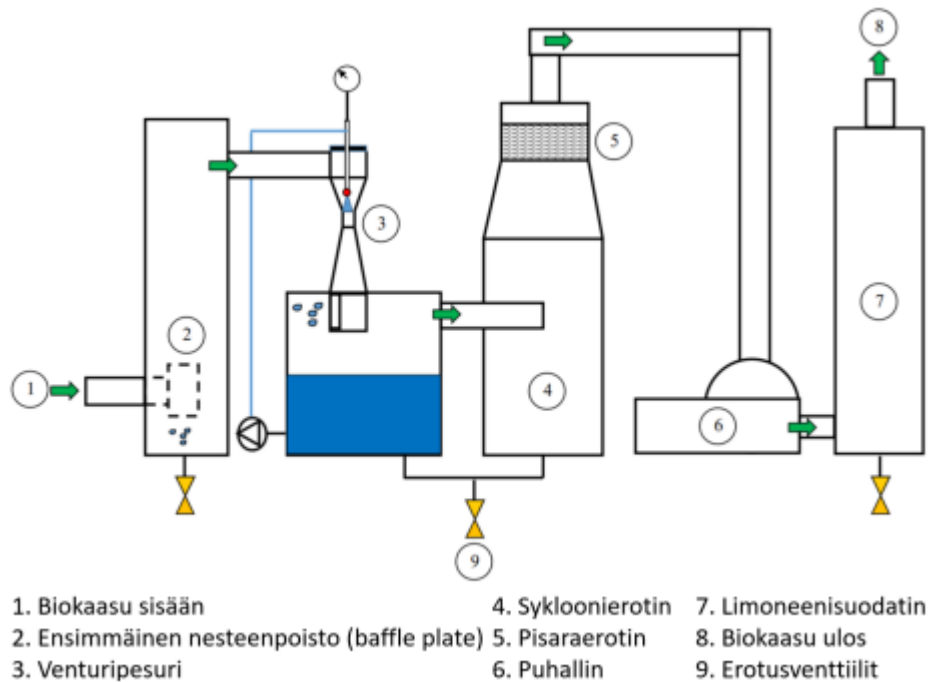


Kuva 2 Ämmässuon prosessien virtauskaavio [19].

Biokaasulaitoksessa muodostuvasta biokaasusta tuotetaan sähköä ja lämpöä biokaasuvoimalassa. Siellä on kaksi 1,56 MW:n moottoria, joita käytetään vuorotellen. Moottorien pakokaasuista lämpö otetaan talteen ORC-yksiköllä. ORC-tekniikassa (Organic Rankine Cycle) perinteisen höyryn tilalla kiertää kylmäainetta tai hiilivetyä. Biokaasuvoimalassa tuotettu lämpö johdetaan aluelämpöverkkoon ja käytetään muun muassa biojätteen käsittelylaitosten ja prosessien lämmitykseen. Biokaasuvoimala tuotti 10 959 MWh sähköä ja alueella hyödynnettiin sen tuottamaa lämpöä kaikkiaan 9 389 MWh. [19.]

4.1 Terpeenien suodatus biokaasusta

Biokaasureaktorin jälkeen puhdistamaton, epäpuhtauksia ja prosessin kannalta haitallisiakin aineita sisältävä raakakaasu johdetaan biokaasun suodatuslaitteistoon, jonka prosessi on esitetty kuvassa 3. [20.]

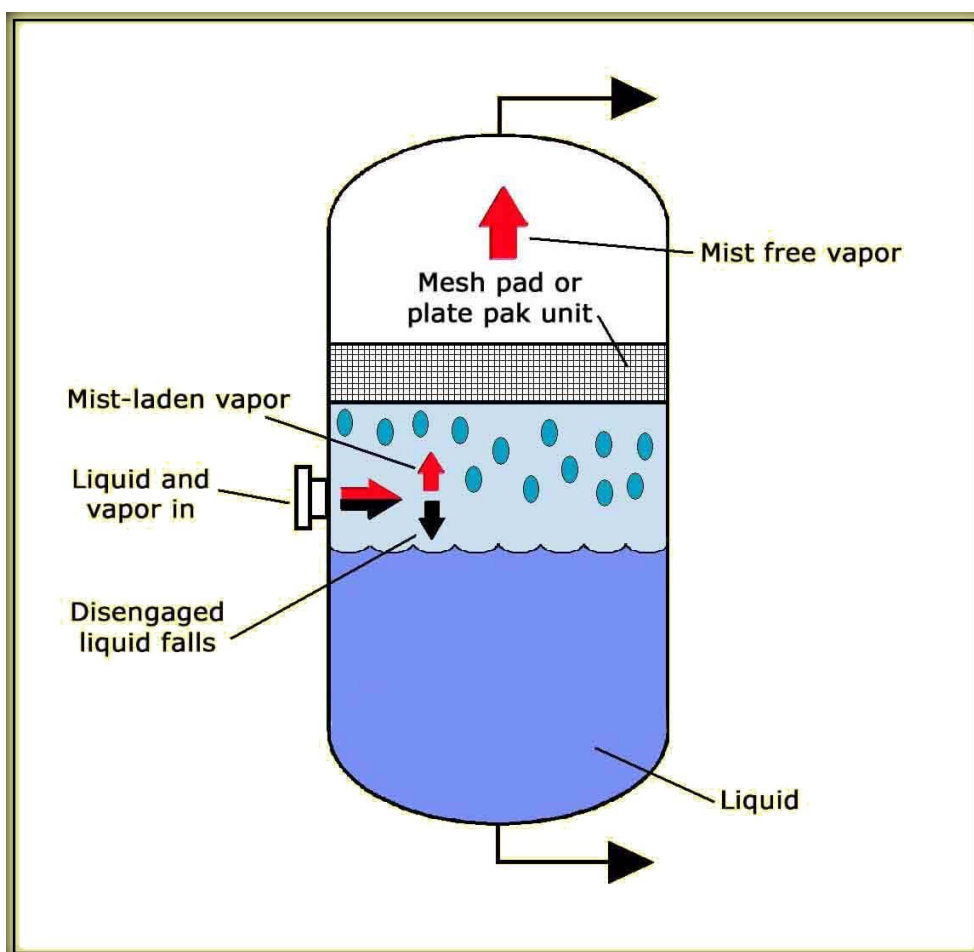


Kuva 3 Biokaasun suodatuslaitteisto [20].

Laitteisto poistaa symeenin ja limoneenin lisäksi rikkivetyä, ammoniakkia ja pieniä määriä muita yhdisteitä. Ensimmäinen yksikkö on baffle plate -tyyppinen suodin. [20.]

Kahden faasin toisistaan erottamiseen voidaan käyttää kahta erityyppistä suodatustekniikkaa. Suodatin voi olla rakenteeltaan verkoista tai siivekkeistä koottu. Molemmat rakenteet soveltuvat kaikkien faasien erotukseen. Suodatintyyppin valinnassa on huomioitava olosuhteet, virtausnopeus ja vaadittu suodatusteho. [21.]

Kaasu- ja nestefaasin toisistaan erotukseen, eli tässä tapauksessa biokaasun kosteuden poistoon, käytetään sekä verkko- että siiveketyypin suodattimia ja niiden yhdistelmiä. Verkkotyypisissä suodattimissa päällekkäiset verkot muodostavat tiheän solurakenteen. Kulkeutuessaan solurakenteen läpi nestepisarat osuvat verkon filamentteihin ja jäävät niihin kiinni, kaasun jatkaessa kulkuaan suodattimen läpi. Kaasuvirtauksen mukanaan tuomat uudet nestepisarat kasvattavat filamenteissa kiinni olevien pisaroiden kokoa. Lopulta painovoima aiheuttaa pisaroiden putoamisen säiliön pohjalle, josta kerääntynyt neste saadaan erotusventtiilin kautta otettua talteen. Kuvassa 4 on kuvattuna tämä nesteen ja kaasun erotusprosessi. [21.]



Kuva 4 Nesteen erotus kaasusta [21].

Siiveketyypin suodattimet koostuvat kehikosta, joka sisältää vaihtelevan määrän siivekkeitä. Siivekkeet voivat olla erimuotoisia ja tyyppisiä. Periaate on saman

kaltainen kuin verkkotyypisissä suodattimissa. Siivekkeet pysäyttävät kaasuvirtauksen mukana kulkeutuvat nestepisarat ja ne putoavat säiliön alaosaan. [21.]

Verkkotyypiset suodattimet voivat erottaa pisaroita, joiden halkaisija on noin 3 μm . Siiveketyypiset suodattimet pystyvät erottamaan pisaroita, joiden halkaisija on noin 10 μm . Suodatustehokkuus voi olla erittäin korkea, jopa yli 99,9 %, jos pisaroiden kokoluokka on oikea. Verkkotyypiset suodattimet toimivat yleensä erittäin alhaisilla virtausnopeuksilla, kun taas siiveketyypisiä käytetään suuremmilla virtausnopeuksilla. Jos vaaditaan tehokasta suodatusta suurella virtausnopeudella, on mahdollista asentaa molempien suodatintyyppien etupuolelle verkkosuodin ennen varsinaista suodatinyksikköä. Tällöin etupuolelle asennettu verkkosuodin toimii pisaran kasvattajana varsinaiselle suodatinyksikölle. [21.]

Kuvassa 4 ensimmäisen nesteenpoiston jälkeen biokaasu johdetaan venturipesurin yläosaan. Venturiputki koostuu kolmesta pääosasta, suppenevasta sisäänmenoputkesta, venturin kurkusta ja laajenevasta ulostuloputkesta. Puhallin voidaan asentaa venturi-syklonijärjestelmän tulo- tai lähtöpuolelle. Tällä tuotetaan voima, jolla saadaan biokaasun ja sen mukana kulkevien ainehiukkasten nopeus kiihtymään venturiputken suppenevassa sisääntuloputkessa. [22.]

Venturin kurkussa ainehiukkaset joutuvat kosketuksiin nestepisaroiden kanssa. Venturipesurin tehokkuus on sitä parempi, mitä suurempi on kaasun mukanaan kuljettamien ainepartikkeleiden ja tuotettujen nestepisaroiden välinen nopeusero. Venturin kurkkuosan nestepisarot voidaan tuottaa kahdella eri tekniikalla. Yleisimmin käytetyssä tekniikassa valutetaan neste kurkun alueelle ja annetaan sen läpi virtaavan suurinopeuksisen kaasun tehdä hajotus. Tällöin hajotuksen vaatima energia saadaan kierrätyspuhaltimesta. Toinen tapa pisaroiden tuottamiseksi on sumuttaa neste suuttimen läpi, jolloin sumutuksen vaatima energia otetaan erillisestä nesteenkierrätyspumpusta. [22.]

Osa nestepisaroista saavuttaa lähes kaasun virtausnopeuden poistuessaan venturin kurkusta. Venturin laajennusosassa kaasun virtausnopeus laskee, kun

putken poikkipinta-ala kasvaa. Laajennusosassa nestepisaroiden luovuttaessa osan kineettisestä energiastaan saadaan talteen osa siitä energiasta, joka käytettiin kiihdytykseen. Suurin osa ainehiukkasia sisältävistä nestepisaroista puotaa erottimen pohjalle, josta ne voidaan poistaa erotusventtiilin kautta. [22.]

Osa pisaroista jatkaa kaasun mukana syklonierottimeen, jossa kaasu saatetaan pyörivään liikkeeseen. Keskipakovoima pakottaa nestepisarat ja muut raskaamat ainesosat erottimen ulkokehälle, josta ne valuvat säiliön alaosaan. Sieltä ne ovat poistettavissa erotusventtiilin kautta. Syklonierottimen yläosassa on vielä pisaranerotin, jonka jälkeen kaasu johdetaan puhaltimen kautta limoneenisuodattimeen. Limoneenisuodatin sisältää terpeenejä ja muita yhdisteitä suodattavia aineita, jotka ovat poistettavissa suodattimen alaosan erotusventtiilin kautta. Puhdistettu biokaasu johdetaan suodattimen yläosasta biolaitoksen kaasuväylään. [20.]

Kaasuväylästä kaasu johdetaan biokaasupumppaamon kautta biokaasuväylään siellä olevien kahden biokaasumootorin polttoaineeksi. Pumppaamossa kaasusta poistetaan vielä haitallisia aineita. Pumppaamon lämmönvaihdinjärjestelmässä kaasu jäähdytetään 2 °C:seen. Tällöin sen sisältämä vesihöyry kondensoituu, ja samalla kaasusta poistuu myös muita kaasumaisia yhdisteitä. Biokaasun kuivausosan jälkeen kaasu virtaa ennen biokaasuväylään menoa aktiivihilisuodattimen läpi. Suodatin poistaa adsorboimalla ne ainekset, jotka eivät kuivausosassa vielä poistuneet. Näitä ovat muun muassa haihtuvat orgaaniset yhdisteet, rikkivety ja siloksaanit. [23.]

4.2 Terpeenien ja terpenoidien ominaisuuksia

Terpeenit ovat suuri joukko yhdisteitä, joita löytyy suurimmaksi osaksi eri kasveista ja niiden osista. Niitä voidaan löytää myös joistakin hyönteisistä ja meren eliöistä. [24, s. 25.]

Terpeenit ja terpenoidit tunnetaan sekundaarisina metaboliitteina, koska ne muodostuvat primaaristen metaboliittien (aminohapot, sokerit, vitamiinit jne.) entsyymaattisten resektioiden seurauksena. Terpeenit kuuluvat sekundaaristen metaboliittien suurimpaan luokkaan. Terpeenit ovat yksinkertaisia hiilivetyjä, kun taas terpenoidit ovat muunneltuja terpeeniryhmiä, jotka sisältävät erilaisia funktionaalisia ryhmiä. [25, s. 2.]

Kemialliselta rakenteeltaan terpeenit koostuvat isopreeniyksiköistä, jonka molekyylikaava on $(C_5H_8)_n$. Ne voidaan luokitella sen mukaan, montako isopreeniyksikköä (n) on niiden molekyylikaavassa. [24, s. 26.]

Biologisissa prosesseissa on välttämättömiä ja ei-välttämättömiä terpeenejä. Välttämättömät terpeenit ovat yleensä terpeenjä, joiden molekyylikaavassa on 15 kappaletta tai enemmän hiiliatomeja, ja joita kasvit, hyönteiset tai levät tarvitsevat elämän ja kasvun tukemiseksi. Aiemman hiiliatomimäärän omaavat terpeenit ovat ei-välttämättömiä terpeenejä, jotka auttavat muissa biologisissa prosesseissa tai edistävät elimistön puolustusta ja toimintaa, mutta eivät ole ratkaisevia selviytymisen kannalta. [26.]

Taulukossa 2 on esitetty terpeenien luokittelu. Ensimmäisessä sarakkeessa on terpeeniluokka, toisessa isopreeni yksiköiden lukumäärä ja kolmannessa hiiliatomien lukumäärä.

Taulukko 2 Terpeenien luokittelu [24].

Terpeeniluokka	Isopreeniyksiköiden lukumäärä	Hiiliatomien lukumäärä
Hemiterpeenit	1	5
Monoterpeenit	2	10
Seskviterpeenit	3	15
Diterpeenit	4	20
Sesterpeenit	5	25

Triterpeenit	6	30
Tetraterpeenit	8	40
Polyterpeenit	>8	>40

Hemiterpeenit ovat yksinkertaisimpia terpeenejä. Useimmat niistä esiintyvät luonnossa öljyinä, ja ne ovat veteen liukenemattomia. Jotkut sokeria sisältävät molekyylit ovat vesiliukoisia. Näitä yhdisteitä löytyy kasvien osista. Tunnetuin hemiterpeeni on isopreeni, joka on kaikkien terpeenien perusrakenneyksikkö. [24, s. 26.]

Monoterpeenit koostuvat kymmenestä hiiliatomista, ja niissä on kaksi isopreeniyksikköä. Niitä löytyy korkeampien kasvien, hyönteisten, sienien ja meren eliöiden kudoksista. Monoterpenoiden tunnettuja hiilirunkoja on yli 30. Niistä noin 20 on yleisiä. Ne voidaan jakaa asyklisiin, monosyklisiin ja bisyklisiin tyypeihin. Jokaisessa ryhmässä monoterpenoidit voivat olla yksinkertaisina tyydyttymättöminä hiilivetyinä tai sisältää funktionaalisia ryhmiä (alkoholit, aldehydit ja ketonit). [24, s. 27.]

Seskviterpeenit ovat toissijaisten aineenvaihduntatuotteiden luokka. Ne koostuvat kolmesta isopreeniyksiköstä. Niitä esiintyy lineaarisissa, sykklisissä, bisyklisissä ja trisyklisissä muodoissa. Luonnossa ne esiintyvät hiilivetyinä tai niiden hapettuneina muotoina kuten alkoholit, hapot, aldehydit ja ketonit. Seskviterpeenit sisältävät myös kasveista peräisin olevia eteerisiä öljyjä sekä niiden aromaattisia komponentteja. Useimmilla seskviterpeeneillä on syklinen perusrakenne. [24, s. 28.]

Diterpeenit koostuvat neljästä isopreeniyksiköstä. Ne voidaan luokitella lineaariisiin, bisyklisiin, trisyklisiin, tetrasyklisiin, pentasyklisiin tai makrosyklisiin diterpeeneihin, riippuen niiden runkoytimeistä. Luonnossa niitä esiintyy yleisesti monihapettuneessa muodossa keto- ja hydroksyyliyhymien kanssa. Nämä ovat usein esteröityjä alifaattisilla tai aromaattisilla hapoilla. [24, s. 29.]

Sesterpeenit koostuvat viidestä isopreeniyksiköstä. Luonnossa niitä löytyy sienistä, meren eliöistä, hyönteisistä, jäkälästä ja erilaisista eliöiden suojavahoista. Ne voivat olla lineaarisissa, monosyklisissä, bisyklisissä, trisyklisissä, tetrasyklisissä ja makrosyklisissä muodoissa. [24, s. 30.]

Triterpeenit koostuvat kuudesta isopreeniyksiköstä. Näitä muodostuu biosynteesin kautta ei-syklisestä hiilivedystä ($C_{30}H_{50}$), kvaleenista. Niillä on suhteellisen monimutkainen syklinen rakenne, ja useimmat niistä ovat alkoholeja, aldehydejä ja karboksyylihappoja. Triterpeeneissä on monia metyyliiryhmiä, minkä takia se voi hapettua alkoholeiksi, aldehydeiksi ja karboksyylihapoiksi. Nämä ominaisuudet tekevät siitä monimutkaisen. Lisäksi triterpeeneillä on monia aktiivisia kohtia mahdollistaen glykosylaation. Tämä muuttaa sen toiseksi suureksi yhdisteryhmäksi (saponiinit). [24, s. 31.]

Tetraterpeenit koostuvat kahdeksasta isopreeniyksiköstä. Yleisimpiä tetraterpenoideja ovat karotenoidit, jotka ovat luonnossa esiintyviä rasvaliukoisia pigmenttejä. Yleisimmin tunnetut karotenoidit ovat joko yksinkertaisia tyydyttymättömiä hiilivetyjä (lykopeni $C_{40}H_{56}$). Lykopenin syklioituminen molekyylin molemmissa päissä tuottaa bisyklisen hiilivedyn, joka tunnetaan yleisesti nimellä beta-karoteeni. Beta-karoteenia esiintyy luonnossa kasveissa. Karotenoideja esiintyy erityisesti korkeampien kasvien kukissa ja hedelmissä. Ne ovat yleensä ksantofyllejä esteröitynä rasvahappojen jäämillä. [24, s. 32.]

Polyterpeenit koostuvat yli kahdeksasta isopreeniyksiköstä. Polyterpenoidien luokkaan sisältyvät kumit. Luonnon kumi on suuren molekyylipainon omaava polymeeri, jonka isopreeniyksiköt ovat järjestäytyneet cis-muotoon. Jotkut kasvit tuottavat polyisopreenia, jossa on trans-kaksoissidoksia. [24, s. 33.]

4.3 Terpeenien hyötykäyttö

Liuottimet ja puhdistusaineet

Terpeenien liuottavia ominaisuuksia hyödynnetään monenlaisissa puhdistus- ja liuotinaineissa. Esimerkiksi D-limoneenin käytöllä puhdistusaineena on seuraavia etuja:

- Se on biohajoava tuote.
- Se ei sisällä otsonikerrosta heikentäviä kemikaaleja.
- Se on hyväksytty elintarvikekäyttöön.
- Se on ympäristöystävällinen aine.
- Se ei ole syöpää aiheuttava.
- Se voi korvata myrkyllisen tärpätin maaliohenteissa.
- Se luokitellaan myrkyttömäksi kemikaaliksi.
- Se hajoaa biologisesti nopeasti ja on vähemmän myrkyllinen kuin klooratut liuottimet. [27.]

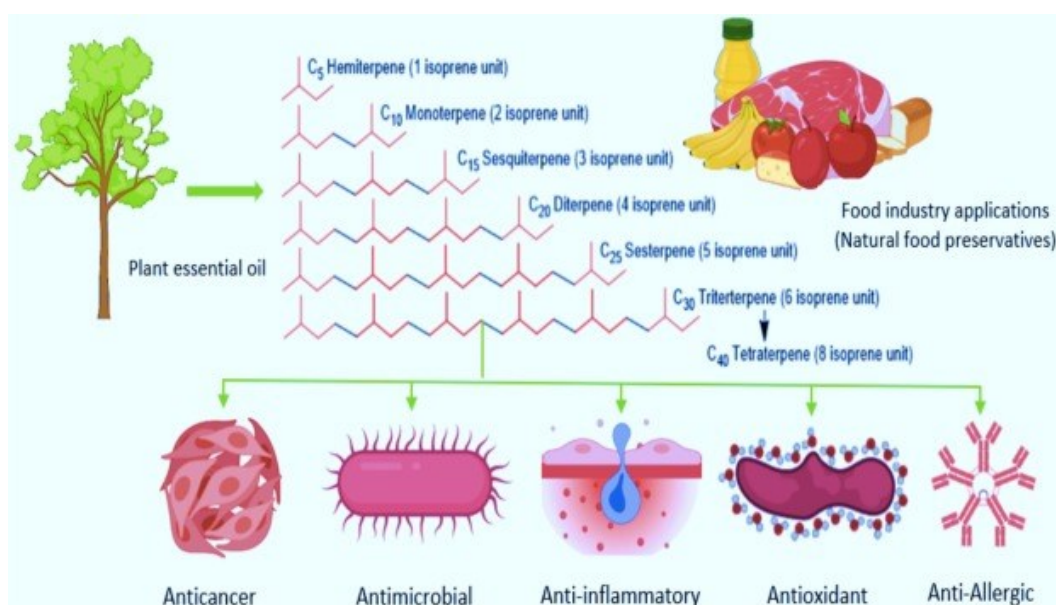
D-limoneeniliuotin voi korvata monia haitallisempia liuottimia, kuten asetonin, metyylietyyliketonin, tolueenin ja ksyleenin. Se voi myös korvata suurimman osan klooratuista liuottimista. Se ei itsessään ole vesiliukoinen, joten valmistuksessa tiettyihin käyttötarkoituksiin, kuten tervan ja asfaltin poistoon, lisätään erityistä pinta-aktiivista ainetta. [27.]

D-limoneeniliuottimen pitoisuus määrittelee sen käyttötarkoituksen. Joissakin tapauksissa käytetään 90-prosenttista d-limoneenituotetta kuorma-autojen ja rakennuskoneiden puhdistukseen raskaista öljyistä. Yli 50 % sisältäviä d-limoneeniliuottimia voidaan käyttää esimerkiksi liimojen, asfaltin, purukumin, hiiliveityjen, musteiden, tervan ja vahojen poistamiseen. Tuotteita, jotka sisältävät 20–50 % d-limoneenia käytetään autoteollisuudessa esimerkiksi jarruosien ja öljyisten moottoreiden puhdistukseen. Niissä on yleensä mukana pinta-aktiivisia aineita, joten ne ovat helposti huuhdeltavissa pois käyttökohteen pinnalta. Tämän pitoisuuden omaavia aineita käytetään myös käsienpesussa, siivousalan liikkeissä ja suurkeittiöissä käytettävissä tuotteissa. Alle 20 % d-limoneenia sisältäviä aineita ovat lasinpuhdistusaineet, lattianpesuaineet, verhoilunpuhdistusaineet ja vastaavat. [27.]

Lääkeaineet ja elintarviketeollisuus

Terpeenien useat, ihmisen terveyttä edistävät ominaisuudet antavat niiden hyödyntämiselle yhä laajenevia mahdollisuuksia. Niiden syöpää ehkäisevät, mikrobeja vastustavat, tulehdusta ehkäisevät, hapettumista ehkäisevät ja allergiaa vastustavat ominaisuudet ovat nykyisin lisääntyvän tutkimuksen kohteita. Nämä terveydelliset näkökohdat mahdollistavat terpeenien käytön lääke- ja elintarviketeollisuudessa. [28, s. 1.]

Kuvassa 5 on esitetty eteeristen öljyjen käyttömahdollisuuksia.



Kuva 5 Eteeristen öljyjen potentiaalisia käyttökohteita. [28.]

Suurin osa terpenoideista on rakenteeltaan vaihtelevia ja biologisesti aktiivisia. Niitä käytetään maailmanlaajuisesti monien sairauksien hoitoon. Monet terpenoidit estävät syöpäsolujen kasvua, minkä takia niitä käytetään syöpälääkkeinä. Esimerkiksi taksoli ja sen johdannaiset. Terpeenejä ja sen johdannaisia käytetään myös malarialääkkeinä, kuten artemisiniini ja sen sukulaisyhdisteet. [25. s.2.]

Kosmetiikka

Terpeenien lääkinällisten ominaisuuksien takia niitä käytetään myös ihonhoitotuotteissa. Tärkeimpiä terpeenien etuina ovat niiden aromaattiset ominaisuudet, joilla saadaan aikaan orgaaninen ja houkutteleva tuoksu. Tämä vähentää usein ihoa ärsyttävien synteettisten tuoksujen käyttötarvetta. Terpeenien tulehduksia ehkäisevät ominaisuudet voivat auttaa erilaisissa ihosairauksissa, kuten ekseemassa. Karyofyleenillä ja pineenillä on tällaisia ominaisuuksia. Myös terpeenien hapettumista ehkäisevät ominaisuudet puoltavat niiden käyttöä ihonhoitotuotteissa. Humuleenillä, beeta-karyofyleenillä ja myrseenillä olevat, syöpää ehkäisevät vaikutukset voivat hidastaa ihosyöpäsolujen kasvua ja ovat siten myös hyviä aineita ihonhoitotuotteissa käytettäväksi. [29.]

Terpeenien tuoksuominaisuudet ovat moninaisia ja vaihtelevat sitrushedelmien makeasta limoneenin tuoksusta laventelistä saatavaan rauhoittavaan linaloolin tuoksuun. Hajuvesissä käytetyt yleisimmät terpenit ovat limoneeni, linalooli ja pineeni. Terpeeneihin ja aromaattisten yhdisteiden sopivien sekoitussuhteiden löytäminen on yksi hajuvesiteollisuuden tärkeä elementti. Myrseeni on myös yksi hajuvesissä käytetyistä terpeeneistä. [30.]

Terpenit, jotka ovat luonnon omia tuotteita, tuottavat myös ylimääräistä mainosarvoa niistä valmistetuille tuotteille verrattuna synteettisistä yhdisteistä valmistettuihin tuotteisiin [30].

4.4 Terpenit ja biokaasulaitos

Viime vuosina on tutkittu paljon terpeenien muodostumista ja vaikutuksia biokaasulaitosten toimintaan. Yksi tutkimus tehtiin Ruotsissa Karine Arrheniuksen (SP Swedish Research Institute) toimiessa tutkimuksen johtajana. Hankkeen tukiryhmään sisältyi biokaasun tuottajien, jalostajien ja laitetoimittajien henkilöstöä. Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää terpeenien syntyä ja vaikutusta biometaanin tuotannon eri vaiheissa sekä niiden vaikutuksista laitteistoihin, työympäristöön sekä loppukäyttöön. Tutkimukseen osallistui kahdeksan tuotantolaitosta eri puolilta Ruotsia. Niiden joukossa oli sekä mesofiilista että termofiilista mädätystekniikkaa käyttäviä laitoksia. [31.]

Ruokajätettä, vedenpuhdistamoiden jätelietettä, lantaa ja muuta orgaanista aineesta syötteenään käyttävissä biokaasulaitoksissa orgaaninen aines jalostetaan lopputuotteiksi, joita ovat pääasiassa metaani ja hiilidioksidi. Biokaasu sisältää myös monia muita kaasumaisia aineita, mutta paljon pienempinä pitoisuuksina. Jotkut näistä aiheuttavat hajuhaittoja ja saattavat olla haitallisia prosessille, ympäristölle, laitteille ja ihmisen terveydelle. Terpeenit, joista erityisesti p-symeeni ja d-limoneeni, näyttävät olevan ominaisia yhdisteitä biokaasussa, joka on tuotettu ruokajätettä syötteenään käyttävällä laitteistolla. On myös esitetty, että näitä aineita kulkeutuu myös ajoneuvoissa käytetyn biometaanin joukkoon, kun kaasu on puhdistettu laadultaan polttoaineeksi soveltuvaksi. Biometaanin terpeenipitoisuudet riippuvat käytetystä syöte seoksesta, biokaasun valmistusprosessista ja käytetystä puhdistustekniikasta. Terpeeneitä on myös löydetty biokaasulaitoksien prosessivesistä, kuten esimerkiksi kuivausasteen kondenssivedestä ja laitosten joidenkin osien ilmanäytteistä. [31.]

Biokaasulaitosten terpeeneihin on yhdistetty monia ongelmia. Biokaasussa olevien terpeenien pitoisuudet voivat olla niin korkeita, että ne peittävät biometaanin hajusteaineena käytetyn tetrahydrotiofeenin (THT) hajun. Korkeina pitoisuuksina ne saattavat kondensoitua maakaasuputkistoon ja vaikuttaa muoviputkistojen ja niissä olevien osien kestävyYTEEN. Joillakin ruotsalaisilla biokaasulaitoksilla on epäilty, että terpeenit liuottavat sähkökaapeleita ja muita venttiileiden ja pumppujen kumisia ja muovisia osia, aiheuttaen käyttöhäiriöitä ja tiheämpää laitteiden huoltotarvetta. Lisäksi on ilmoitettu puhaltimien jälkeisten kumisten kompensattoreiden vaurioista, joita terpeenit ovat aiheuttaneet. Kompensattorit vaimentavat puhaltimista johtuvia ääniä ja värinöitä putkistoissa. Monoterpeenit ovat ihoa ja limakalvoja ärsyttäviä aineita ja voivat aiheuttaa ihottumaa. Työperäisen altistumisen raja-arvoksi on Ruotsissa määritelty 150 mg/m^3 . Tämä koskee yksittäisiä monoterpeenejä sekä kokonaismonoterpeeniä. [31.]

Ruotsissa tehdyssä tutkimuksessa havaittiin korrelaatio syötteeseen sekoitetun ruokajätteen määrän ja biokaasusta mitattujen terpeenipitoisuuksien kanssa. Korkeilla syöteseoksen ruokajätteen määrillä (yli 70 %) havaittiin terpeeni pitoisuuksien tasaantuminen. Tässä tutkimuksessa terpeeni pitoisuudet vaihtelivat

360–1650 mg/m³. P-symeeni oli selvästi biokaasun hallitseva terpeeni, kun käytettiin mesofiilista mädätystä yhtä poikkeusta lukuun ottamatta. Tässä poikkeuksessa D-limoneeni oli hallitseva terpeeni. Vastaavasti termofiilista mädätystä käyttävissä biokaasulaitoksissa havaittiin tasainen D-limoneenin / p-symeenin suhde. D-limoneeni oli selvästi hallitseva terpeeni biokaasulaitosten syötteissä, yli 90 %:n osuudella kaikista syötteen terpeeneistä. Mädätysjätteissä hallitseva terpeeni taas oli p-symeeni yli 90 %:n osuudella. Terpeenipitoisuudet biokaasusta jalostetussa biometaanissa vaihtelivat 5–240 mg/m³. Terpeenien poistotehokkuudeksi saatiin eri tekniikoille seuraavat arvot: vesipesuri 93 %, 83 % ja 95 %, PSA (Pressure Swing Adsorption) 100 % ja amiinipesuri 71 %, 85 % ja 65 %. Poistotehokkuus on ilmoitettu prosentteina biokaasun sisältämästä terpeenimäärästä. [31.]

Tässä tutkimuksessa testattiin vain pienemmän kokoluokan amiinipesureita. Suuremman luokan pesuriyksiköissä kaasu jäähdytetään esikäsitelyssä 5 °C:seen, ja niiden poistotehokkuus on melkoisella varmuudella verrattavissa tässä esitettyjen muiden tekniikoiden poistotehokkuuteen. Biokaasun terpeenipitoisuuden ja sitrushedelmien käytön välistä mahdollista yhteyttä selvitettiin tässä tutkimuksessa ottamalla ja analysoimalla näytteitä kolmena vuoden ajan kohtana kolmessa biokaasulaitoksessa. Saatuja terpeenipitoisuuksia verrattiin sitrushedelmien maahantuontimääriin. Näytemäärän pienuuden takia ehdotettiin tutkimusta, jossa näytteitä otettaisiin kerran kuukaudessa viidestä eri biokaasulaitoksesta. [31.]

Ruotsalaisen tutkimuksen tuloksiin perustuen oletetaan, että terpenit tulevat biokaasulaitoksiin, koska syöteseos sisältää D-limoneenia, joka on suurelta osin lähtöisin sitrushedelmistä. Sitrushedelmäjätteet kattavat 50–60 % kaikesta käsitellystä hedelmäjätteestä. Näyttää siltä, että mesofiilisessa prosessissa suurin osa D-limoneenista muuttuu p-symeeniksi syöteseoksen sisällä, kun taas termofiilisessa prosessissa osa D-limoneenista höyrystyy biokaasuun ennen tätä muuttumista. Tämä prosessien erilainen toiminta voidaan selittää lämpötilojen erolla ja sillä, että prosesseissa on eri mikro-organismit, joilla on erilaiset ominaisuudet. Tutkimuksessa havaittiin myös yksi huomiota herättävä poikkeus

mesofiilisessa prosessissa, jossa muuttumista ei tapahtunut. Todennäköisesti jonkin syöteaineen puuttumisen tai läsnäolon takia. Tämä ilmiö havaittiin myös toisaalla, ja molemmilla kerroilla ruokajäte mädätettiin jätevesilietteen kanssa yhdessä. Tämän asian selvitys vaatisi lähteen mukaan lisätutkimuksen tekemistä. [31.]

Biokaasun sisältämien terpeenien määrä on suhteessa syöteseoksen sisältämän ruokajätteen määrään riippumatta käytetystä mädätysprosessista noin 70 %:iin asti. Kun syöteseoksen sisältämän ruokajätteen määrä on yli 70 %, näyttää terpeenipitoisuus tasaantuvan. Syöteseoksen terpeenipitoisuus vaihtelee vuodenaikojen mukaan ja korreloi sitrushedelmien kulutuksen mukaan. Perustuen syötteistä otettuihin näytteisiin, arvioidaan, että syötteissä oleva D-limoneeni joko imeytyy vahvasti syötteeseen tai se muuttuu myöhemmin metaaniksi. Suurin osa biokaasun sisältämästä terpeenistä saadaan talteen prosessivedestä, koska biokaasun jalostustekniikat erottavat terpeenit tehokkaasti. Tutkimuksen perusteella todettiin terpeeneillä olevan vaikutusta myös käytettyihin kumi materiaaleihin. Terpeenien korkeat pitoisuudet, joita löydettiin biokaasuista, jalostetuista kaasuista, vesinäytteistä ja työpaikkojen ilmasta voivat johtaa terpeenien kondensoitumiseen paikoissa, joissa fyysiset olosuhteet muuttuvat. Jos terpeenit kondensoituvat, ja koska ne eivät ole vesiliukoisia, ne voivat muodostaa öljymäisen kalvon kohteeseen. [31.]

5 Laboratoriokokeet

Laboratoriokokeet toteutettiin Metropolian Myyrmäen kampuksen laboratoriotiloissa. Liuotuskokeissa keskityttiin tutkimaan liuotusnopeuksia käyttäen eri liuottimia sekä sekoituksen ja lämpötilan vaikutusta liuotusnopeuksiin. Lisäksi tutkittiin, kuinka paljon polystyreeniä pystytään liuottamaan tiettyyn määrään liuotinta. Lopuksi liuotettiin suurempi määrä kolmea eri polystyreenilaatua suodatus ja haihdutuskokeisiin. Suodatusvaiheessa tutkittiin eri suodatusvaihtoehtoja, käyttäen suodatinpapereita ja sentrifugia. Lopuksi tehtiin liuottimen ja polymeerin erotus haihduttamalla.

5.1 Liuotuskokeet

Käytettyjen liuottimien tiheydet olivat lähellä toisiaan. Nopeuskokeissa käytettyjen liuottimien määrät olivat kaikilla samat (10 ml). Kokeissa, joissa tutkittiin lämpötilan ja sekoituksen vaikutusta, liuottimen määrää kasvatettiin 50 ml:aan. Käytetyt liuottimet ja niiden tiheydet olivat

- kaupallinen limoneeni 849,35 kg/m³
- biolaitokselta saatu raakaterpeeniliuos 853,19 kg/m³
- raakaterpeenistä tislauksella puhdistettu terpeeniliuos 850,90 kg/m³
- kierrätetty limoneeni 840,28 kg/m³
- 3 %-vol etanolia sisältävä terpeeniliuotin 853,66 kg/m³
- kierrätetty 3 %-vol etanolia sisältävä terpeeniliuotin 854,47 kg/m³.

Nopeuskokeissa käytetyt polystyreenikappaleet olivat askartelukaupoista saatavia samankokoisia pallon muotoisia kappaleita, jolloin niiden liuotuspinta-alat ja massat olivat lähes yhtä suuria. Nämä valittiin nopeuskokeisiin niiden tasalaatuisen muodon vuoksi. Nopeuskokeiden jälkeen jatkettiin polystyreenin lisäystä liuottimiin niin kauan, kunnes liuos oli kylläinen eikä polystyreeniä enää liuennut. Lisätty polystyreeni oli eristeenä käytettävästä palasta lohkottuja pieniä kappaleita. Tämä polystyreeni oli silmämääräisesti puhdasta, mutta saattoi sisältää

epäpuhtauksia. Kokeisiin yritettiin ottaa mahdollisimman puhdasta materiaalia. Kuvassa 6 on liuotuskokeiden koeasettelu sekä kokeissa käytettyjä liuottimia.



Kuva 6 Liuotusnopeuskokeissa käytettyjä liuottimia ja koeasetelma.

Nopeuskokeet suoritettiin kaatamalla liuotin ensin dekantterilasiin ja pudottamalla polystyreenipallot vasta sen jälkeen liuottimeen. Jos pallot olisi pudotettu ensin ja sitten vasta kaadettu liuotin, olisi jonkin pallon päälle voinut tulla enemmän liuotinta. Se olisi vaikuttanut liuotusnopeuteen, ja tulos olisi ollut virheellinen. Kokeita tehtiin myös erikokoisissa dekantterilaseissa. Toisissa laseissa pallot olivat hyvin tiiviisti ja liuottimen pinta oli korkeammalla, toisissa taas pal-

loilla oli sivuttaissuunnassa enemmän tilaa, mutta pohjalla liuottimen pinta matalammalla. Kokeet tehtiin kaksi kertaa, poissulkien isompien dekanterilasien kanssa tehdyt kokeet.

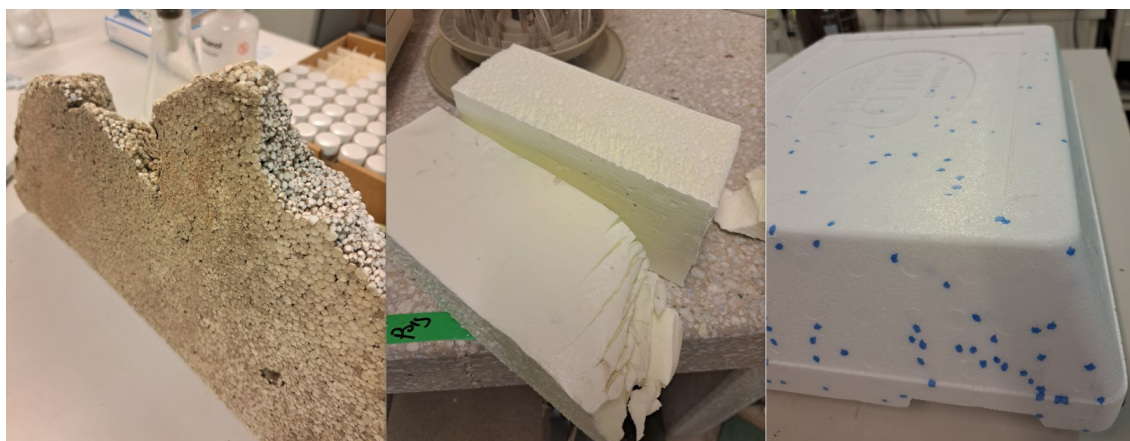
Lämpötilan ja sekoituksen vaikutusta tutkittiin 3:ssa eri lämpötilassa, joita olivat huoneenlämpötila (20,8 °C), 40 °C ja 60 °C. Kokeissa käytettiin kuvan 7 mukaista koeasetelmaa.



Kuva 7 Lämpötilan ja sekoituksen vaikutuskokeisiin käytetty koeasetelma.

Kuten edellä mainittiin, lämpötila- ja sekoituskokeissa liuotinta käytettiin 50 ml:aa, jotta voitiin käyttää isompaa dekantterilasia, ja saadaan magneettisauva pyörimään kunnolla mahdollistaen sekoituksen. Polystyreenin massa näissä kokeissa oli noin 3–4 g. Näissä kokeissa käytetyt polystyreenikappaleet olivat myös askartelukaupoista saatavia pallon muotoisia kappaleita. Kokeet tehtiin 2 kertaa. Nopeus-, lämpö- ja sekoituskokeiden jälkeen saadut liuokset yhdistettiin.

Viimeisissä liuotuskokeissa käytettiin tislauksella esipuhdistettua terpeeniliuosta. Jokaiseen kokeeseen käytettiin 900 ml:aa liuotinta ja noin 100 g polystyreeniä. Kuvassa 8 on käytetyt polystyreenilaadut.

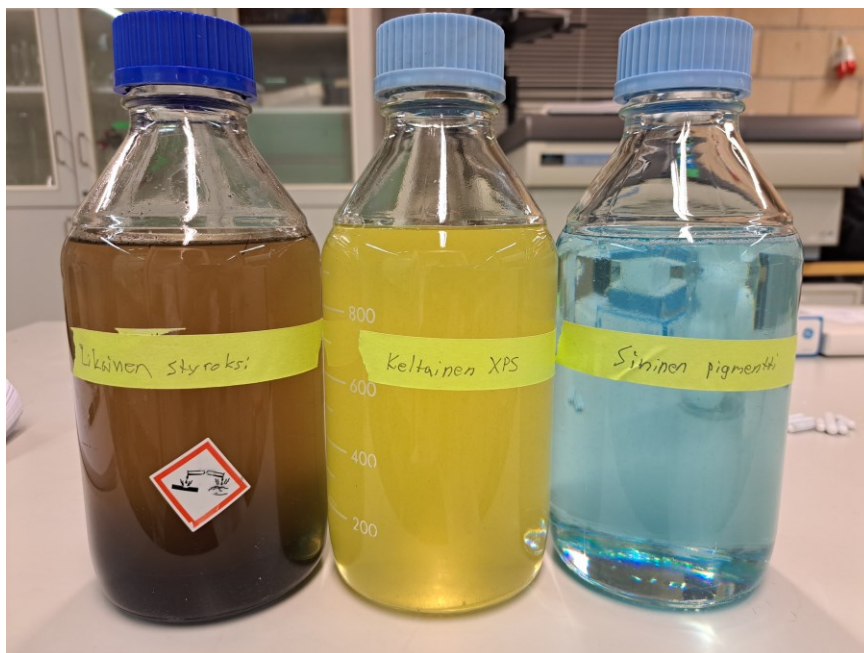


Kuva 8 Suodatus- ja haihdutuskokeissa käytetyt polystyreenilaadut.

Suodatuskokeissa käytettiin jäteasemalta saatua, erittäin likaista EPS:ää, rautakaupasta haettua keltaista XPS:ää sekä varaosaliikkeestä ostetun kylmälaatin polystyreeniä, joka sisälsi sinistä pigmenttiä.

5.2 Suodatuskokeet

Liuotuksen jälkeen saadut liuokset ovat kuvassa 9.



Kuva 9 Suodatus- ja haihdutuskokeisiin menevät liuokset.

Suodatuskokeissa liuoksista yritettiin poistaa epäpuhtauksia suodattamalla ne alipaineella suodatin paperin läpi. Suodatinpaperina käytettiin 8 μm :n ja 12–15 μm :n partikkelikokoja suodattavia papereita. Kokeissa käytettiin kuvan 10 mukaista yksinkertaista suodatusyksikköä, jossa alipaine saadaan aikaan veden virtauksen avulla. Pullossa ollut paine suodatusten aikana vaihteli 0,2–0,3 bar. Suodatusten lisäksi kokeiltiin sentrifugia poistamaan mustaa pigmenttiä, jonka tiedettiin olevan grafiittia.

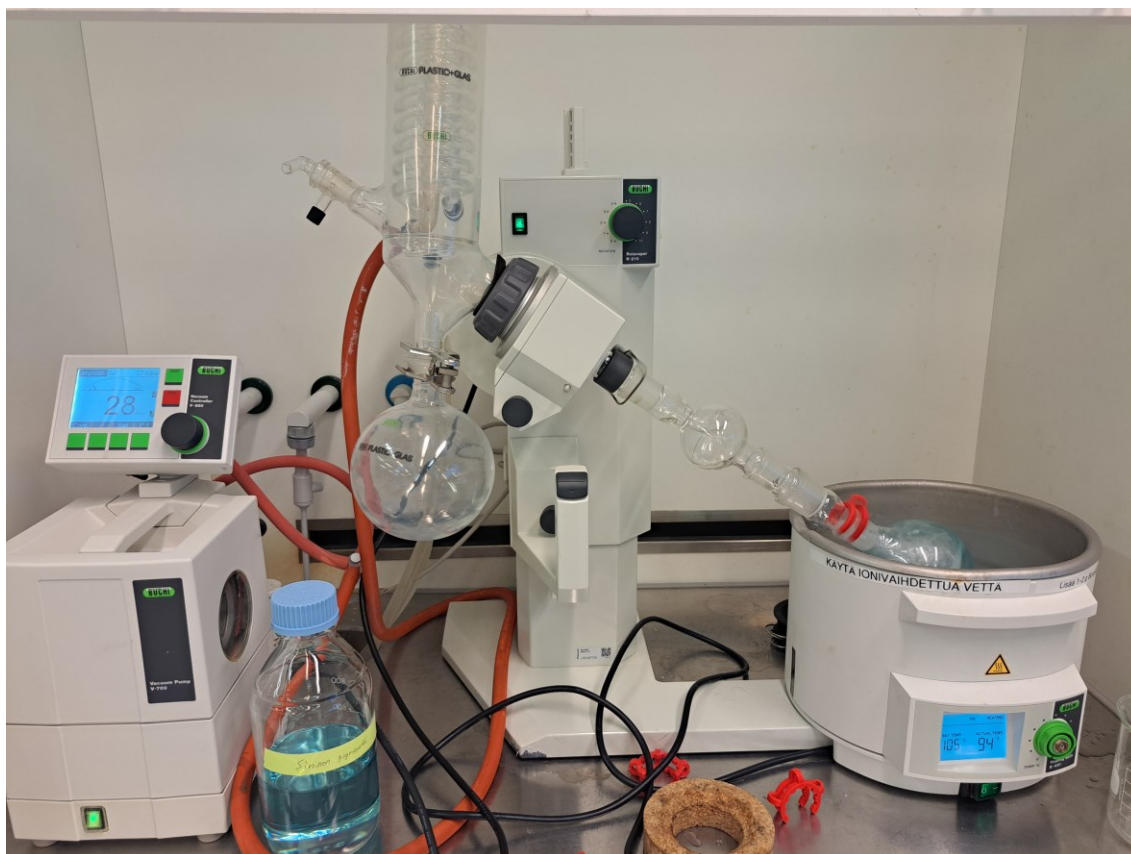


Kuva 10 Suodatuskokeissa käytetty laitteisto.

Kokeiden tarkoituksena oli selvittää suodatusnopeutta, kuinka paljon paperiin jää kiintoainetta sekä sitä mitä paperiin jääneet aineet mahdollisesti ovat.

5.3 Haihdutus ja polymeerin talteenotto

Terpeeniliuottimen haihdutus ja talteenotto toteutettiin Büchin R-210 -pyöröhaihduttimella. Haihdutin koostui vesihauteesta, siellä pyörivästä kolvista, jäähdytintornista, talteenottokolvista ja pumpusta, jolla saatiin aikaan tarvittava alipaine. Käytetty laitteisto on kuvassa 11.



Kuva 11 Haihdutuksessa käytetty pyöröhaihdutin.

Paine, jota käytettiin, vaihteli 20–30 millibaarin välillä. Haihdutus tehtiin mahdollisimman pitkälle, mutta siten, että polymeeri saataisiin vielä juoksevana kolvista ulos. Haihdutukset tehtiin kullekin liukselle kahdessa osassa johtuen kolvin koosta.

Haihdutuksen jälkeen otettiin liuotin ja alitteeksi jäänyt polystyreeni talteen. Polystyreeni laitettiin kuivumaan petrimaljoihin, kellolaseihin ja alumiinivuokiin. Kuivaus tehtiin uunilla 90 °C:n lämpötilassa.

6 Kokeiden tulokset

6.1 Liuotuskokeiden tulokset

Nopeuskokeissa käytettiin 10 ml:aa liuotinta ja noin 1,5 g:n painoisia polystyreenipalloja. Kokeista saadut tulokset ovat taulukossa 3. Maksimiliuotuskokeita ei toistettu.

Taulukko 3 Nopeuskokeiden tulokset eri liuottimille

Käytetty liuotin	PS (g)	Liuotusaika (s)	PS (g) max
Kierrätetty limoneneeni	1,6185	997	3,9051
Kierrätetty limoneneeni	1,5268	967	-
Etanolia sisältävä terpeeniliuos	1,4936	763	3,9268
Etanolia sisältävä terpeeniliuos	1,5141	752	-
Kierrätetty, etanolia sisältävä terpeeniliuos	1,5135	647	3,944
Kierrätetty, etanolia sisältävä terpeeniliuos	1,5351	669	-
Tislaamalla esipuhdistettu terpeeniliuos	1,5435	782	4,1071
Tislaamalla esipuhdistettu terpeeniliuos	1,5092	795	-
Kaupallinen limoneneeni	1,4882	914	-
Kaupallinen limoneneeni	1,4876	936	-

Raaka terpeeniliuos	1,6462	1534	3,3516
Etanolia sisältävä terpeeniliuos	1,5231	1055	3,5042
Kierrätetty, etanolia sisältävä terpeeniliuos	1,4719	918	3,4827
Kierrätetty limoneneeni	1,4897	992	3,4169

Taulukon neljässä viimeisessä kokeessa käytettiin isompaa dekanterilasia.

Lämpötilan ja sekoituksen vaikutuksista saadut tulokset ovat taulukossa 4. Liuottimena käytettiin 50 ml:aa tislauksella esipuhdistettua terpeeniliuosta.

Taulukko 4 Lämpötila- ja sekoituskokeista saadut tulokset

Lämpötila (°C) ja sekoitus	PS (g)	Liuotus aika (s)	Haihtunut liuotin (g)
20,9 Ei sekoitusta	3,4685	990	-
20,8 Ei sekoitusta	3,4061	1051	-
20,9 Sekoitus	3,3625	203	-
20,9 Sekoitus	3,2511	165	-
45,9 Ei sekoitusta	3,2881	248	0,1181
48,2 Ei sekoitusta	3,3187	248	0,1287
47,7 Sekoitus	3,1938	107	1,2438
40,2 Sekoitus	3,3131	132	0,2431
63,5 Ei sekoitusta	3,3395	127	0,5995
63,0 Ei sekoitusta	3,3125	101	1,0225
62,3 Sekoitus	3,4421	87	1,0521
60,1 Sekoitus	3,2954	76	0,5854

Huonelämpötiloissa tehdyistä kokeista ei mitattu haihtuneen liuottimen massaa.

6.2 Suodatuskokeiden tulokset

Suodatusnopeuksien tulokset ovat esitetty taulukossa 5. Keltaiselle XPS:lle ei tehty kokeita 8 µm:n suodatinpaperilla.

Taulukko 5 Suodatusajat liuoksille.

Suodatettu liuos	Suodatusaika (12–15 µm)	Suodatusaika (8 µm)
Sinistä pigmenttiä sisältävä EPS	17 min 44 s	1 h 30 min*
Likainen EPS	7 min 32 s	1 h 24 min
Keltainen XPS	4 h 3 min	-

Suodatinpaperiin jääneen materiaalin massat ovat esitetty taulukossa 6. Taulukossa on koottu yhteen kaikkien suodatuskertojen yhteismassat. Likaiselle EPS:lle ja keltaiselle XPS:lle 12–15 µm:n suodatus tehtiin kahdessa osassa. Sinistä pigmenttiä sisältävälle EPS:lle tehtyä 8 µm:n suodatusta ei pystytty työaikasyistä tekemään loppuun saakka, ja suodatuksesta oli yllä olevassa ajassa saatu tehtyä loppuun vain noin yksi viidesosa. Tämän perusteella suodatus olisi kestänyt todella kauan.

Taulukko 6 Suodatinpaperiin jääneen materiaalin massat.

Suodatettu liuos	Kuiva-aineen määrä (g)	Liuottimen määrä (g)
Sinistä pigmenttiä sisältävä EPS	0,7634	4,4186
Likainen EPS	41,3166	26,4053
Keltainen XPS	1,6442	7,3160

6.3 Haihdutuksen ja polymeerin talteenoton tulokset

Tislauksella esipuhdistetun terpeeniliuoksen tiheys oli 850,90 kg/m³. Haihdutuksen jälkeiset tiheydet talteen otetuilla liuottimilla olivat seuraavat:

- XPS 848,70 kg/m³
- sininen EPS 848,05 kg/m³
- likainen EPS 845,26 kg/m³.

Talteen otettujen liuottimien määrät olivat seuraavat:

- XPS 563,27 ml
- sininen EPS 632,24 ml
- likainen EPS 611,76 ml.

Taulukossa 7 on esitetty alitteeksi jääneen polymeerin ja liuottimen massat heti haihdutuksen jälkeen sekä kuivauksen jälkeen.

Taulukko 7 Polymeerin massat haihdutuksen sekä polymeerien kuivauksen jälkeen.

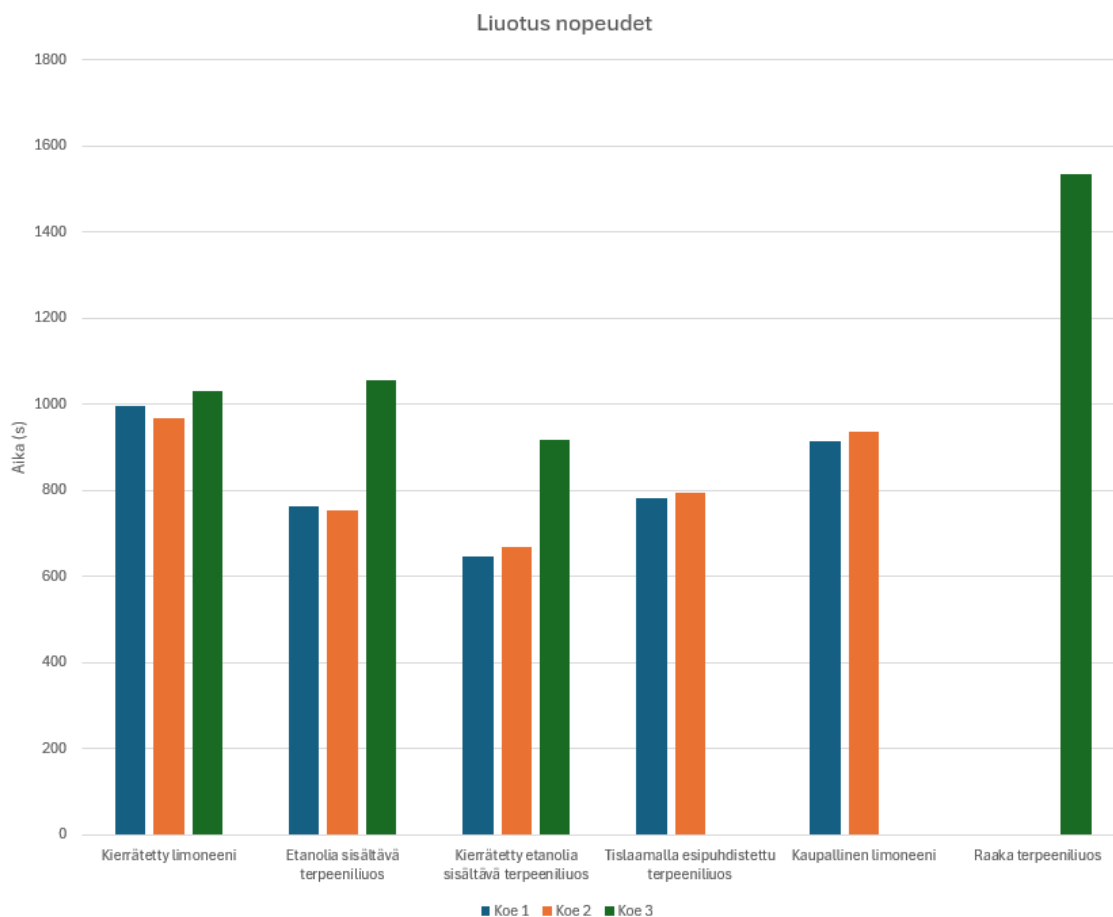
Polymeeri	Haihdutuksen jälkeen (g)	Kuivauksen jälkeen (g)
XPS	299,5712	109,9693
Sininen EPS	80,8551	46,1120
Likainen EPS	232,1111	67,3024

Sinisen EPS:n kohdalta puuttuu toisen haihdutuskokeen jälkeiset massat.

7 Tuloksista tehdyt johtopäätökset

Liuotuskokeet

Eri liuottimille tehtyjen nopeuskokeiden tulokset on esitetty kuvassa 12. Kuvassa Y-akselilla on aika sekunteina.



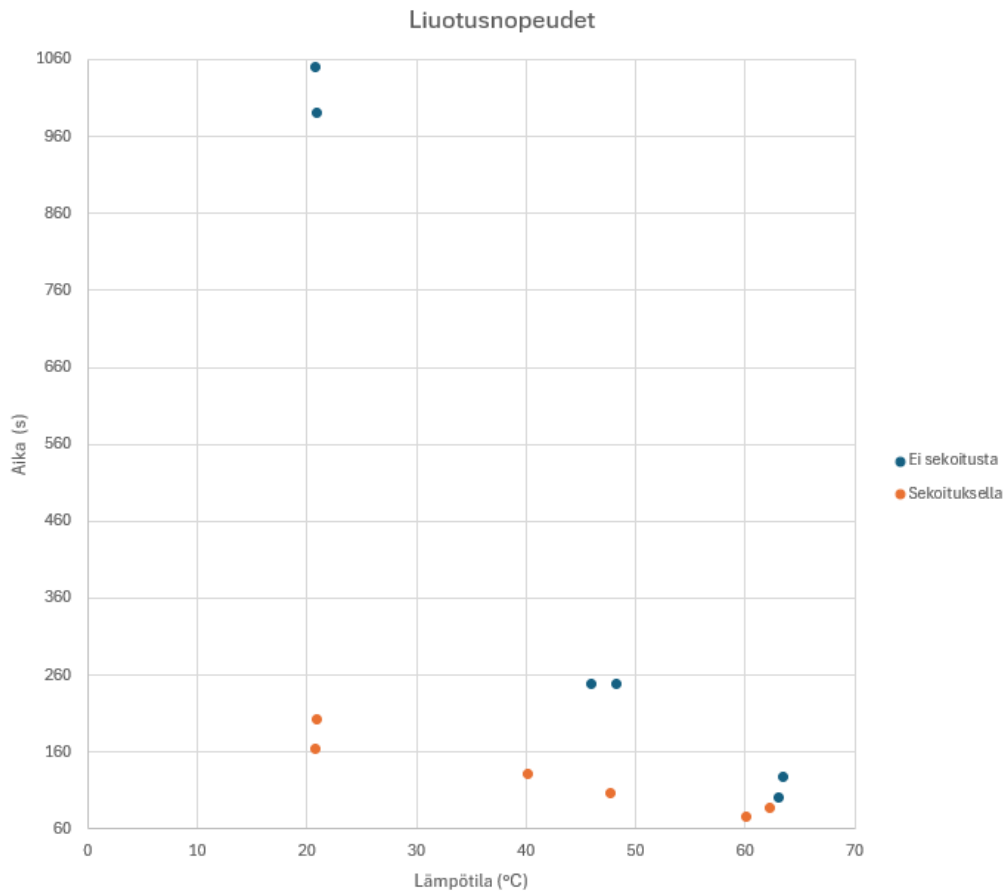
Kuva 12 Käytettyjen liuottimien liutusnopeudet.

Erään tutkimuksen [32] mukaan 3 vol-% etanolia sisältävä liuotin vaikuttaa liuotusnopeuteen. Liuotusnopeus paranee, kun liuoksen viskositeetti laskee. Myös näissä kokeissa havaittiin, että etanolia sisältävällä terpeeniliuoksella saatiin nopeimmat liutusajat. Kokeissa 3 käytettiin isompaa dekantterilasia, minkä takia kappaleen kosketuspinta-ala oli pienempi liuottimen kanssa, mikä johti hitaampaan liuotusnopeuteen. Raaka terpeeni oli selkeästi kokeiden hitaimmin liuotettava liuotin. Raaka terpeeni sisältää paljon epäpuhtauksia, mikä voidaan huomata jo sen kuvassa 7 nähtävästä oranssista väristä.

Maksimiliuotuksesta saadut tulokset poikkeavat merkittävästi verrattuna limoneenin ja symeenin kirjallisuudesta saatuihin PS:n liukoisuusarvoihin. Kirjallisuuslähteen mukaan PS:n liukoisuus p-symeeniin on 0,30 g/ml ja d-limoneeniin

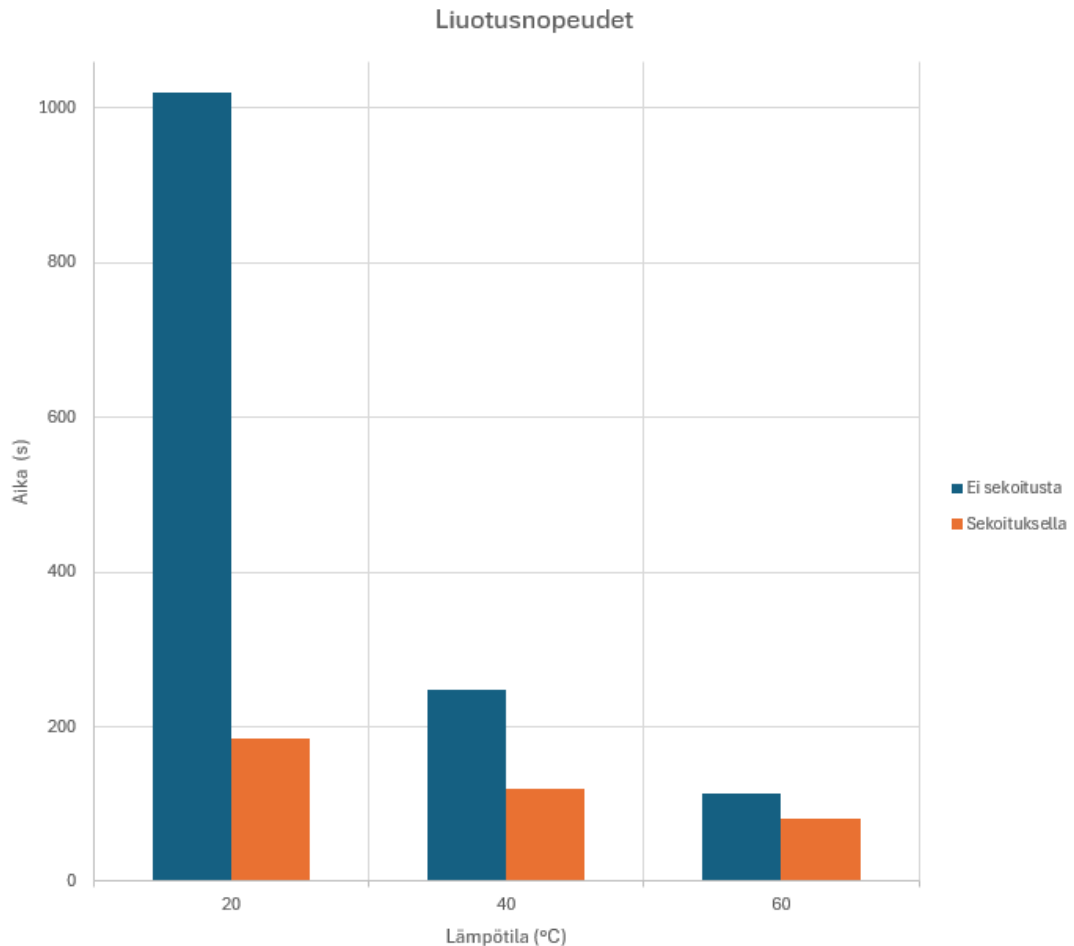
0,26 g/ml. Polystyreeni voi sisältää massastaan jopa 10 % erilaisia palonestoaineita, pigmenttejä ja muita lisäaineita. Näissä kokeissa saatiin jopa yli 25 % kirjallisuusarvoja suurempia liukoisuusarvoja. Kokeissa kesti useampi päivä ja tarkkaa ajankohtaa, jossa liukenemista ei enää tapahtunut, oli vaikea määrittää. Kokeissa myös huomattiin, että liuokseen oli jo aikaisemmin alkanut muodostua kiinteämpää faasia, vaikka polystyreeni näytti edelleen liukenevan. Maksimiliuotuskokeiden tuloksia ei voida pitää luotettavina. [33.]

Lämpötilan ja sekoituksen vaikutusta liuotusnopeuteen havainnoidaan kuvassa 13. Kuvassa Y-akselilla on aika sekunteina ja X-akselilla on käytetty lämpötila.



Kuva 13 Lämpötilan ja sekoituksen vaikutus polystyreenin liuotusnopeuteen.

Kuvasta voidaan todeta, että pelkällä sekoituksella huonelämpötilassa on merkittävä vaikutus liuotusnopeuteen. Kuvassa 14 on laskettu kokeiden keskiarvot ja esitetty tulokset pylväsdiagrammin avulla.



Kuva 14 Lämpötilan ja sekoituksen vaikutus polystyreenin liuotusnopeuteen. Esitetty lasketuilla kokeiden keskiarvoilla.

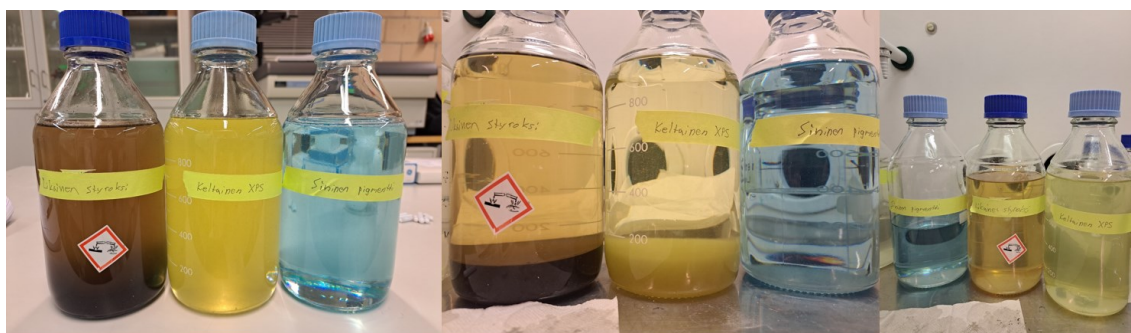
Kuvista huomataan sekoituksen ja lämmityksen huomattava vaikutus liuotusnopeuteen. Kuitenkin yli 60 °C:ssa sekoituksella ei ole enää niin merkittävää vaikutusta liuotusnopeuteen, kuin nähdään alhaisemmissa lämpötiloissa olevan.

Koska kokeet suoritettiin kuvan 7 mukaisella laitteistolla, lämpötilan säätö tarkasti oli hyvin hankalaa. Lisäksi massan mittaus vaa'alla oli epätarkkaa, joten haihtuvien liuottimien massoja voidaan pitää vain suuntaa antavina. Kokeiden

tuloksista kuitenkin ilmenee selkeästi ennakkoon oletettu tulos. Sekoituksella ja lämpötilalla on liuotusnopeuteen merkittävä vaikutus.

Suodatuskokeet

Parhaiten epäpuhtauksien poistossa suodatuskokeissa onnistuttiin likaisen EPS:n ja keltaisen XPS:n kohdalla. Sinisestä liuoksesta ei saatu poistettua kuin pelkkää pölyä. Kuvassa 15 ovat liuokset ennen suodatusta ja suodatuksen jälkeen sekä ennen suodatusta, kun ensin odotettiin, että raskaammat partikkelit painuvat pohjaan.



Kuva 15 Vasemmalta: liuokset ennen suodatusta, faasit erottuneina ja suodatuksen jälkeen.

Likaisesta EPS:stä saatiin suodatuksella erotettua yli 40 % liuotetusta massasta. Tämän takia polystyreenin määrä oli huomattavasti pienempi kuin kahdella muulla liuoksella. Tämä vaikutti myös suodatusaikaan, joka likaisella styrokksilla oli kaikkein nopein. Suodatuksella saatiin erotettua pääasiassa hiekkaa ja muita epäpuhtauksia. Likaisen EPS:n suodatinpaperit ovat kuvassa 16.



Kuva 16 Likaisen EPS-liuoksen suodatinpaperit

Kaikissa suodatuskokeissa huomattiin noin 5 minuutin kohdalla selkeä virtauksen hidastuminen ja suodatinpaperin tukkeutuminen. Keltaisen XPS:n suodatuksessa tukkeutuminen oli voimakkainta. Keltaisen XPS:n suodatus 12–15 μm :n suodatinpaperilla kesti huomattavasti kauemmin kuin kahdella muulla liuoksella. Tämän takia 8 μm :n suodatuskoe jätettiin tekemättä kokonaan. Mikäli haluttaisiin käyttää erotuskyvyllään hienompaa suodatinpaperia, tulisi käyttää erilaista suodatinyksikköä. Yksikössä tulisi olla suurempi paine-ero suodattimen läpi, jotta saataisiin aikaan suurempi virtausnopeus.

Suodatinpapereita tutkittiin Shimadzu IRSpirit:llä. FTIR:llä (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) saatuja tuloksia verrattiin Shimadzun laajaan kirjastoon ja löydettiin joitakin mahdollisia aineita.

Kuvan 16 likaisista suodatinpapereista saatiin parhaimmat vastaavuudet eri pigmenteille ja mineraaleille. Spektrit kuitenkin poikkeavat jonkin verran, mistä voi-

daan päätellä, että likainen styrokso voi sisältää todella paljon erilaisia materiaaleja. Liitteessä 1 on esitetty likaisen suodatinpaperin spektri. Vertailuspektrinä on China Clay.

Keltaisen XPS:n suodatinpaperit ovat kuvassa 17. Tummista pisteistä tehdyt analyysit FTIR:llä ovat liitteessä 2.

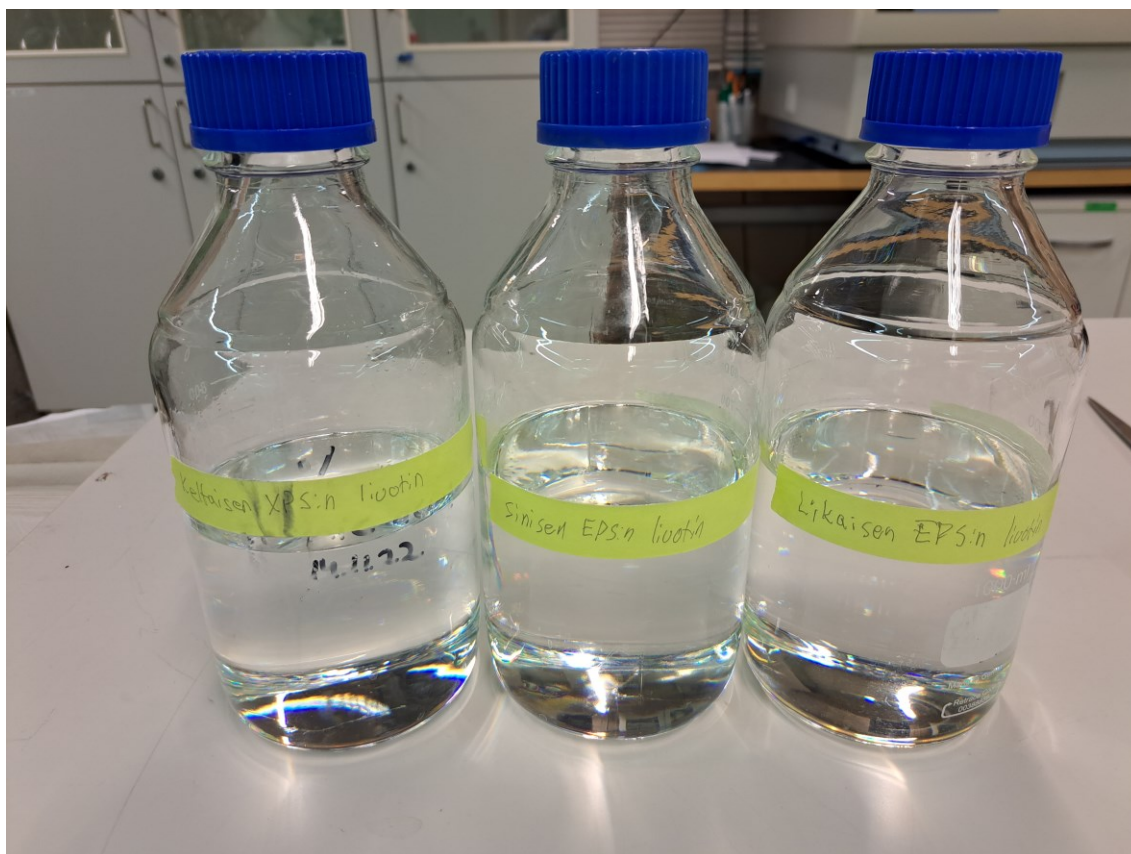


Kuva 17 Keltaisen XPS-liuoksen suodatinpaperit.

FTIR:llä saadun tuloksen perusteella löydettiin talkkia, joka on yksi polystyreenin lisäaineista. Muista suodatinpapereista saatiin FTIR:llä vain paperin ja selluloosan spektrejä, mistä voidaan olettaa niiden olevan suodatinpapereista tulleita tuloksia. Sinisen EPS-liuoksen suodatukseen käytetyissä suodatinpapereissa ei ollut kuin hieman pölyä.

Haihdutus ja polymeerin talteenotto

Kaikki talteen otetut liuottimet olivat yhtä kirkkaita ja esipuhdistetun terpeeniliuoksen kellertävä väri oli poistunut suodatus- ja haihdutusvaiheessa. Liuosten tiheydet olivat myös lähellä toisiaan. Voidaan päätellä, että epäpuhtaudet jäivät alitteeseen. Kuvassa 18 on haihdutuksen jälkeen talteen otetut liuottimet.



Kuva 18 Talteen otetut liuottimet.

Ensimmäiset sinisen EPS:n haihdutuskokeesta saadut polymeerit laitettiin virheellisesti petrimaljoihin, jotka oli valmistettu polystyreenistä, eivätkä kestäneet vielä mukana olevaa liuotinta. Tämän takia petrimaljat osittain liukenivat ja liimautuivat pöytään kiinni. Uuniin niitä ei voinut laittaa. Kuvassa 19 on edellä mainitut petrimaljat ja toisen kokeen kellolasiin laitettu polymeeri.



Kuva 19 Sinisen EPS-liuoksen talteen otetut polymeerit.

Likaisen EPS-liuoksen haihdutuskokeesta talteen otetut polymeerit ovat kuvassa 20.



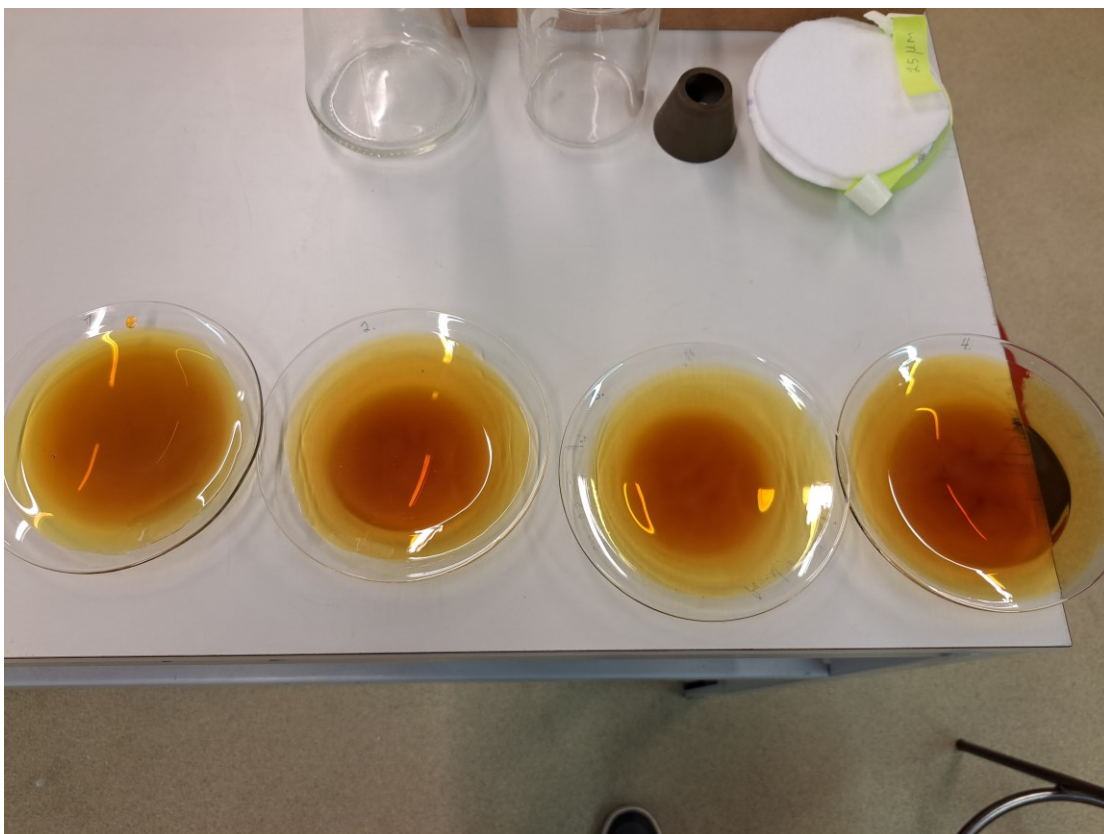
Kuva 20 Likaisen EPS-liuoksen talteen otetut polymeerit.

Keltaisen XPS-liuoksen haihdutuskokeesta talteen otetut polymeerit ovat kuvassa 21.



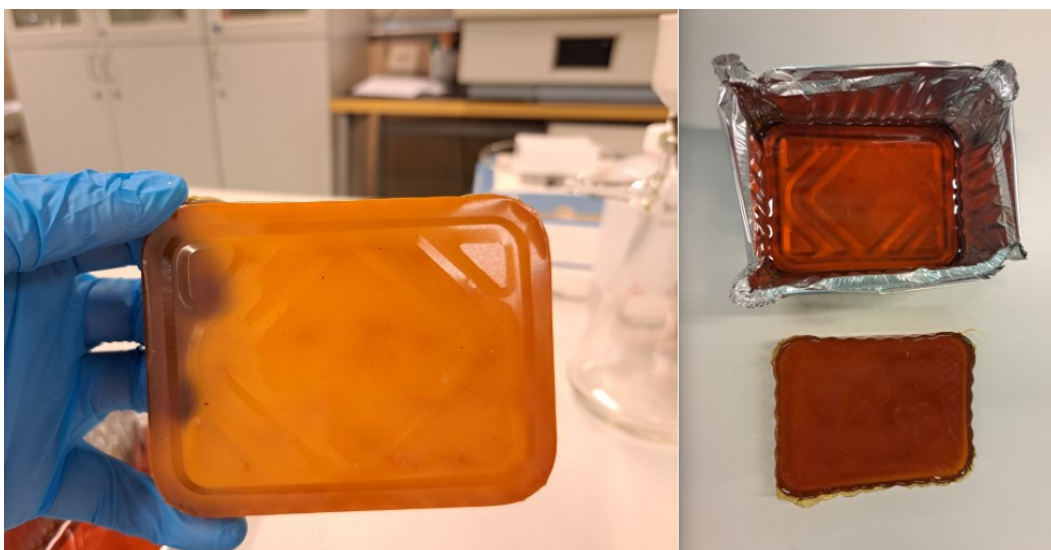
Kuva 21 Keltaisen XPS-liuoksen talteen otetut polymeerit.

Uunikuivatuksen jälkeiset, likaisen EPS-liuoksen ja sinisen EPS-liuoksen kellolasit ovat kuvassa 22. Kuvassa vasemmalla on sinisen EPS:n kellolasi. Sininen väri on poistunut uunilla kuivatuksen jälkeen ja kaikki näyttävät saman värisiltä.



Kuva 22 Kellolasit uunikuivatuksen jälkeen. Vasemmalla on sinistä pigmenttiä sisältävän kellolasi.

Uunikuivatuksen jälkeiset, keltaisen XPS-liuoksen vuoat ovat kuvassa 23.



Kuva 23 Keltaisen XPS-liuoksen polymeerit uunikuivatuksen jälkeen.

Liuotukseen käytetyistä liuottimista saatiin haihdutuksella talteen seuraavat määrät:

- XPS-liuos 63,3 %
- sininen EPS-liuos 72,7 %
- likainen EPS-liuos 68,7 %.

Oletuksena oli, että likaisesta EPS-liuoksesta saatava liuottimen määrä olisi pienin, johtuen suodatusvaiheessa paksuun kakkuun jääneen liuottimen suuresta määrästä. Pienin määrä saatiin kuitenkin talteen XPS-liuoksesta. Yksi syy tähän on, että XPS-liuos oli selkeästi kaikkein viskooseinta ja haihdutus jouduttiin lopettamaan aiemmin. Toisaalta sinisestä EPS-liuoksesta talteen saadun liuottimen suurin osuus johtuu osaltaan myös toisesta tapahtuneesta virheestä petrimaljojen lisäksi. Haihdutusta jatkettiin liian pitkään, minkä takia polymeeri pääsi hieman jähmettymään ja tarttui kolviin kiinni.

Liuottimen haihdutuksen jälkeiset, alitteeksi jääneiden polymeerien ja muiden kuiva-aineiden massaosuudet olivat kolvissa seuraavat:

- XPS 36,7 %
- sininen EPS 57,0 %
- likainen EPS 29,0 %.

Sinisen suurin osuus johtuu edellä mainitusta haihdutuksen jatkamisesta liian pitkään. Valitettavasti toisesta osuudesta ei sinisen osalta saatu dataa talteen johtuen petrimaljojen sopimattomuudesta kuivatusosuuteen. Petrimaljoista saatiin kuitenkin polymeerin massa talteen heti haihdutuksen jälkeen. Tämä massa oli 134,4372 grammaa, joka on reilusti enemmän kuin taulukossa 7 mainittu, pitkälle edenneen haihdutuksen 80,8551 grammaa. Voidaan siis olettaa, että petrimaljoissa olevat polymeerit sisälsivät huomattavasti enemmän liuotinta.

Taulukossa 8 on koottuna liuotetun, suodatetun ja kuivauksen jälkeiset kuiva-aineiden massat.

Taulukko 8 Kuiva-aineiden massat.

Liutettu materiaali	Liutettu massa (g)	Suodatuksella poistettu massa (g)	Kuivauksen jälkeinen massa (g)
XPS	101,1347	1,6442	109,9693
Sininen EPS	101,4034	0,7634	46,1120
Likainen EPS	101,3996	41,3166	67,3024

Oletuksena oli, että yhteensä suodatuksella ja kuivauksella saadut massat olisivat pienemmät kuin liutettu massa. Massojen vähenemistä tapahtuu joka vaiheessa, kun liuos siirretään toiseen astiaan. Suurimmat virheet tulevat oletettavasti haihdutusvaiheessa. Kolviin jäävä alite sisältää suuren määrän polystyreeniä verrattuna liuoksen sisältämään liuottimeen, minkä takia se on hyvin viskooisia ja vaikeaa saada ulos kolvista. Tästä hyvänä esimerkkinä oli sinisellä EPS:llä tehty toinen koe, minkä takia kolviin jäi paljon polymeeriä. Kolvi jouduttiin jättämään likoamaan moneksi päiväksi, jotta se saatiin taas käyttöön.

Likaisen EPS:n kohdalla suodatetun ja kuivatetun yhteismassa oli 108,6190 grammaa, joka on enemmän kuin liuotettiin. Yksi syy tähän oli, että kuivauksen jälkeen huomattiin myöhemmin, että osa kellolaseista oli vielä pohjalta pehmeää ja sisälsi liuotinta. XPS:n kohdalla oli todennäköisesti tapahtunut samoin, eli kuivatusta olisi tullut jatkaa pidempään ja mahdollisesti suuremmassa lämpötilassa. XPS:ää kuivatettiin kuitenkin yhteensä 264 tuntia, mutta kerätty polystyreeni oli silti vielä pehmeää ja sisältää mahdollisesti liuotinta. Likaisen EPS-liuoksen suodatuksessa jäi eniten liuotinta paksuun kakkuun, ja suodatinpaperin punnituksessa kakku on voinut vielä sisältää liuotinta, mikä puolestaan nostaa massaa.

8 Teollisen mittakaavan prosessit

Tässä luvussa esitellään kolme eri puolilla maailmaa toteutettua teollisen mittakaavan polystyreenin kierrätysmenetelmää. Esitykseen valittiin kolmannen kierrätysluokan prosessit, joissa hyödynnetään polystyreenin kemiallista kierrätystä. Kierrätyslaitokset sijaitsevat Kanadassa (Polystyvert Inc.), Hollannissa (PS Loop B.V.) ja Suomessa (Finfoam Oy). Prosesseista saatuja tietoja hyödynnettiin tämän työn lopputuloksena saadun jatkuvatoimisen polystyreenin kierrätysprosessin suunnittelussa.

8.1 Polystyvert Inc. Montreal, Kanada

Kanadalainen yritys Polystyvert Inc. rakentaa Montrealin alueelle liuotukseen perustuvan polystyreenin kierrätyslaitoksen. Laitos otetaan käyttöön vuoden 2024 loppuun mennessä. Laitoksessa on mahdollista kierrättää 9 000 tonnia käytettyä EPS-muovia. Yrityksen toimitusjohtajan Nathalie Morinin mukaan yhtiöllä on erityisesti kyky käsitellä likaantunutta EPS-muovia. Samalla hän mainitsi, että nykyisin käytetään paljon mekaanisia tekniikoita kierrätyksessä, mutta niillä ei voida käsitellä likaantuneita muoveja. [34.]

Polystyvert käyttää EPS:n kierrätyksessään kahta liuotinta, ensin symeeniä ja sitten heptania, erottaessaan hyvän materiaalin huonosta. Se on liuotusprosessi, jossa epäpuhtauksia sisältävään polystyreenin lisätään liuotin. Liuotin liuottaa vain polystyreenin, jolloin se muuttuu nesteeksi. Kaikki muu jää kiinteään olomuotoon. Tämä mahdollistaa epäpuhtauksien poiston suodatuksen ja puhdistusprosessien avulla. Lopuksi kun kaikki epäpuhtaudet on poistettu, lisätään toinen liuotin ja se saostaa polystyreenin ja se palaa takaisin kiinteään faasiin. Tuloksena on liuottimen ja polystyreenin seos, jotka voidaan erottaa toisistaan. Tämän jälkeen liuotin kierrätetään prosessissa ja polystyreenistä tehdään pellettejä. [34.]

Polystyvert on käyttänyt pilottilaitosta vuodesta 2018 lähtien. Laitos voi tuottaa 1 000 tonnia kierrätettyä EPS:ää vuodessa, enimmäkseen käytettäväksi asiakkaiden tuotannon kokeiluissa. Valmistuessaan, uuden laitoksen vuotuinen 9 000 tonnin kapasiteetti on noin 15 % kaikista Quebecin kaatopaikoille vuosittain haudatusta EPS:stä. Yhtiön tiedottajan mukaan prosessi myös vähentää kasvihuonepäästöjä noin 90 % verrattuna neitseelliseen valmistukseen. Työpaikkoja syntyy noin 30. [34.]

Polystyvert rakentaa ensimmäistä kaupallisen mittakaavan kierrätyslaitosta todistaakseen laitteiston toimivuuden ja esitelläkseen teknologiaansa. Viime kädessä yhtiö kuitenkin laskee toiminnan lisenssien varaan. Yhtiö työittää parhailaan ensimmäistä lisensointisopimustaan, joka mahdollistaa rakentamisen Eurooppaan ja kertoi että teknologia on herättänyt huomattavaa kiinnostusta kolmansien osapuolien taholta. Tällä strategialla toiminta saadaan maailmanlaajuisiksi. [34.]

Lisäksi toimitusjohtaja kertoi, että teknologia on valmis kaupallistamista varten. Raaka-ainetta eli liikaista muovia on saatavilla, ja löytyy asiakkaita, jotka haluavat enemmän kierrätettyä tuotetta. Polystyvert odottaa aluksi prosessoivansa enemmän teollisuudesta peräisin olevaa materiaalia, mutta uskoo, että kuluttajapuolen materiaalin määrä kasvaa, kun ihmiset tulevat tietoisiksi laitoksesta. [34.]

8.2 PS Loop B.V. Terneuzen, Hollanti

Hollannissa Terneuzenissa sijaitseva EPS-eristemuovijätteen teollisen kierrätyksen pilottilaitos avattiin uudelleen kesällä vuonna 2022.

PS Loop -hanke sai alkunsa viisi vuotta aiemmin osuuskuntamuotoisena.

Osuuskunnassa oli 70 jäsentä yli 15 Euroopan maasta. Jäsenet edustivat melkein koko Euroopan PS-vaahtomuoviteollisuutta. Tiellään yhteistyöstä kannattavaksi liiketoiminnaksi koronapandemian ja energian hinnan nousun aikaan saamat ongelmat aiheuttivat Polystyrene Loop B.V:n ajautumisen konkurssiin. [35.]

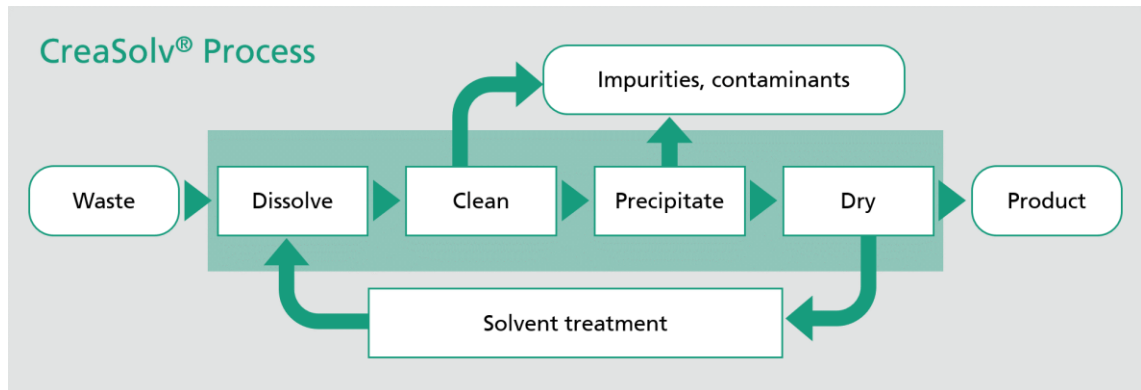
Tämä teollisuushanke kuitenkin täyttää Euroopan komission tärkeän tehtävän muovien kierrätystavoitteiden toteuttamisessa osana EU:n kiertotalousstrategiaa, joten saksalainen yritysten yhteenliittymä osti konkurssin jälkeen laitoksen ja perusti yhtiön nimeltä PS Loop B.V. Uusi perustettu yhtiö on 100-prosenttisesti saksalaisen GEC Groupin omistama tytäryhtiö. GEC Group koostuu saksalaisista EPS toimijoista, kuten Bachl, Brohlburg ja Rygol. Yhteenliittymää tukevat EPS raaka-aineen toimittajat, kuten BASF, Bewi, Sunpor, Synthos ja Unipol. Lisäksi mukana on itävaltalainen Hirsch ja palonestoaineita valmistaja ICL. Nämä kaikki toimivat Euroopan kattojärjestön EUMEPSin alaisuudessa. [35.]

Vuonna 2023 teollisuuslaitos otettiin normaaliin toimintakäyttöön. Laitoksen käyttämä CreaSolv®-teknologia mahdollistaa purku- ja korjaustöistä peräisin olevan palosuojatun EPS-muovin kierrätyksen. HBCD:tä on käytetty palonestoaineena vaahtoeristyslevyissä 1960-luvulta lähtien. Sen käyttö kuitenkin kiellettiin vuonna 2016 ja nyt käytetään muita palonestoaineita. Kielto merkitsi myös sitä, että suuria määriä HBCD:tä sisältävää EPS-jätettä ei voitu enää kierrättää normaalisti. PS Loopin käyttämällä tekniikalla saadaan kierrätettyä myös HBCD:tä sisältävää EPS:ää teollisessa mittakaavassa. Lopputuotteena on täysin kierrätetty PS-raaka-aine, jota käytetään uusien EPS-eristetuotteiden valmistukseen. Yhdessä ICL:n kanssa prosessin tavoitteena on myös ottaa talteen tärkeä raaka-aine, bromi. [36.]

Terneuzenin laitos kierrättää 3 000 tonnia HBCD:tä sisältävää EPS:ää vuonna 2024. Tehtaan maksimi kapasiteetti on 8 000 tonnia vuodessa. Tämä määrä vähentää CO₂ päästöjä noin 50 %. [36.]

PS Loop B.V. tuottaa tällä hetkellä jatkuvasti kierrätettyä polystyreeniä 5 tonnia viikossa EPS-jätteestä, joka sisältää vanhaa palonestoainetta. Testitulokset ovat osoittaneet, että PS Loop B.V:n HBCD-hiukkaspitoisuudet pysyvät selvästi alle UTC-arvon 100 mg/kg. Tämä on tärkeää, koska se mahdollistaa kierrätetyn polystyreenin ja siitä tuotetun granulaatin uudelleenkäytön uusissa EPS/XPS-tuotteissa, kuten esimerkiksi eristelevyissä. [37.]

PS Loop B.V.:n käyttämä CreaSolv®-tekniikka on esitetty kuvassa 24.



Kuva 24 CreaSolv®-prosessin vaiheet [38].

Prosessi koostuu seuraavista toimenpiteistä:

- Liuotus. Käytetyssä prosessissa liuotus on prosessin ydin. Tiivistetty EPS-jäte murskataan ensin ja sitten liuotetaan.
- Puhdistus. Puhdistuksessa erotetaan liukenemattomat epäpuhtaudet ja jäljelle jää kirkas liuos. Epäpuhtaudet voidaan hävittää tai ne voidaan kierrättää, jos ne sisältävät arvokkaita aineita.
- Saostus. Muuttamalla liuotusominaisuuksia lisäaineiden avulla polystyreeni saostuu ja HBCD jää liuokseen. Tislauksella saadaan liuotin otettua talteen. Jäljelle jäänyt HBCD-liete kuljetetaan lähellä olevaan bromin talteenottoyksikköön jatkokäsittelyyn.
- PS:n kuivaus. Saostunut polystyreenigeeli kuivataan.
- PS-lopputuote. Ekstruudaus-prosessin kautta saadaan granulaatteja, joita käytetään uusien polystyreenituotteiden valmistukseen. [38].

Jos HBCD-pitoisuudet ovat suuria, voidaan edellä kuvattu prosessi toistaa useamman kerran. [39.]

8.3 Finnfoam Oy. Salo, Suomi

Finnfoam Oy valmistaa EPS- ja XPS-muovieristeitä rakentamisen eri tarkoituksiin. Kemiamedian mukaan yhtiö rakennuttaa Saloon XPS- ja EPS-muovista

valmistettujen polystyreenieristelevyjen kierrätyslaitoksen siellä jo olevalle tehdasalueelleen. Tehtaalla käsiteltävää raaka-ainetta on kerätty jo vuodesta 2019 lähtien. Kerätty PS-jäte on usein likaista, joten se ei sovellu kierrätettäväksi mekaanisin menetelmin. Tämä oli syy, miksi kehitettiin kemiallista kierrätysprosessia. Finnfoam Oy käyttää kierrätysmenetelmässään hedelmäpohjaista liuotinta. Käytetylle liuottimelle ja koko prosessille on haettu patenttia. [40.]

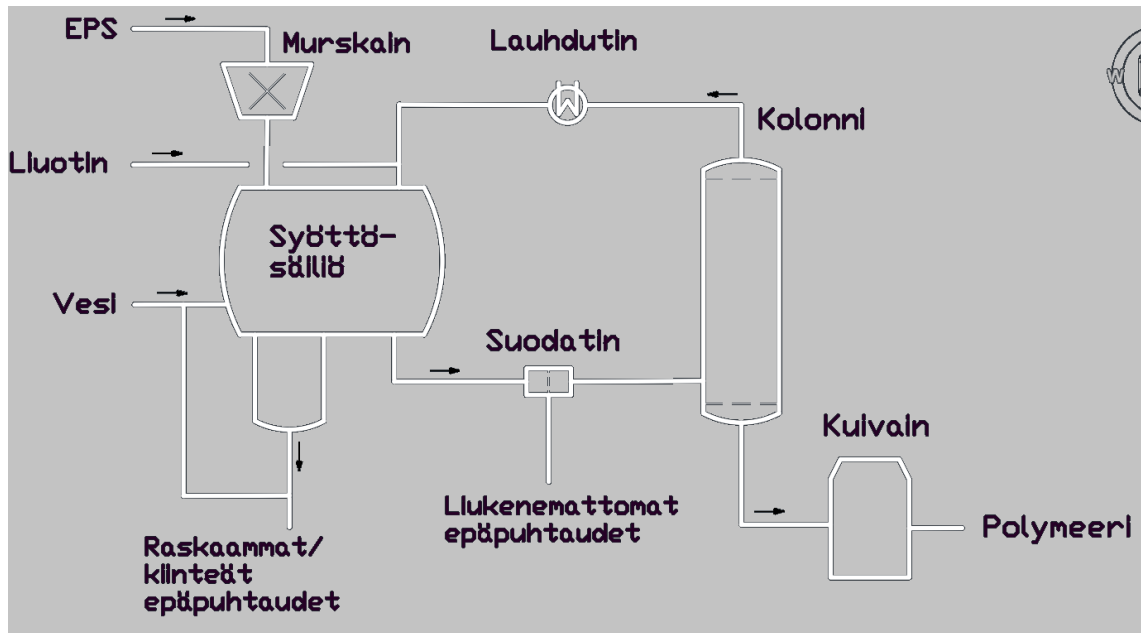
Finnfoam Oy:n käyttämässä prosessissa PS-jäte liuotetaan nestemäiseen olomuotoon ja siitä poistetaan epäpuhtaudet siivilöimällä. Tämän jälkeen liuotin haihdutetaan ja otetaan uudelleen kiertoon. Takaisin kiinteään olomuotoon palautunut polystyreeni muutetaan rakeiksi. Rakeita voidaan hyödyntää uusien polystyreenituotteiden valmistukseen. [40.]

Finnfoam Oy osti puolet polystyreenin keräykseen ja kierrätykseen erikoistuneesta laitalaisesta yhtiöstä nimeltään PS Processing. Aiemmin suuri osa PS-jätteestä kuljetettiin ulkomaille kierrätettäväksi. Nyt se saadaan kierrätettyä kotimaassa, ja näin varmistetaan myös raaka-aineen riittävyys uudella kierrätyslaitoksella. [40.]

Finnfoam Oy:n Salon PS:n kierrätyslaitos on tällä hetkellä käynnistysvaiheessa, eikä yhtiö ymmärrettävistä syistä halua avata tuotantoprosessiaan ulkopuolisille. [41.]

8.4 Ehdotus jatkuvatoimiseksi kierrätysprosessiksi

Tutkimuksen aikana hahmoteltiin jatkuvatoimista kierrätysprosessia. Yksinkertainen virtauskaavio on esitetty kuvassa 25.



Kuva 25 Jatkuvatoinen EPS-jätteen kierrätysprosessi.

EPS-jäte tuodaan murskaimen kautta syöttösäiliöön, johon johdetaan myös biokaasutehtaalta saatu liuotin. Säiliössä on pieni vesikierto, jonka kautta saadaan ulos raskaamat kiinteät epäpuhtaudet. Prosessivirtaus jatkaa syöttösäiliöltä suodattimelle, joka poistaa virran mukana tulleet liukenemattomat epäpuhtaudet. Suodattimen jälkeen virtaus johdetaan kolonniin, jossa liuotin erotetaan uudelleen kierrätettäväksi lauhduttimen kautta. Kolonnin alitteeksi jäänyt virtaus johdetaan kuivaimelle, jossa haihdutetaan polymeeriin jähmettymisen estämiseksi jätetty liuotin. Tämän jälkeen polymeeri voidaan esimerkiksi pelletoida ja viedä uuden muovituotteen raaka-aineeksi.

HSY:n biokaasutehtaalta saadaan vuosittain noin 10–15 tonnia terpeeniliuosta. Tällä määrällä pystyttäisiin käsittelemään vuosittain noin 2,8–4,2 tonnia polystyreeniä. Kun liuotinta pystytään kierrättämään prosessissa, käsitellyn polystyreenin määrä moninkertaistuu. Polystyreeni EPS-muodossa painaa yleensä 15–30 kg kuutiometriä kohden [42]. Jätelavojen tilavuudet vaihtelevat 10 ja 35 m³ välillä [43]. Ongelmaksi muodostuu polystyreenijätteen kuljetus.

30 m³ lavalla kuljetettaisiin 30 kg/m³ tiheydeltään olevaa polystyreeniä vain 900 kg ja olettaen, että styroksikappaleiden väliin ei jäisi yhtään ilmaa. Käytännössä

ilman osuus on huomattavasti suurempi laskien kuorman painoa merkittävästi. Kuljetuksen haasteiden ratkaisemiseksi vaihtoehtona voisi olla säiliöt, joissa olisi jo valmiiksi liuotinta. Säiliöt sijoitettaisiin paikkoihin, joissa syntyy paljon polystyreeni jätettä, kuten tavaratalojen pihoille ja rakennustyömaille. Tällöin myös prosessin syötössä olevan murskaimen käyttötarve poistuisi.

Prosessissa olevaa vesikiertoa tulisi testata toimivuuden kannalta. Prosessiin voi joutua vettä myös polystyreenin epäpuhtauksista, jolloin se saataisiin ulos säiliön vesijalan kautta. Suurempien epäpuhtauksien poisto voidaan tehdä myös eri partikkelikokoja suodattavien suodattimien avulla.

Puhdistus tulee toteuttaa halutun lopputuotteen mukaan. Mikäli pienimmän pigmenttikoon partikkelit halutaan poistaa tehokkaasti, sentrifugi voisi olla yksi vaihtoehto. Teollisen mittakaavan sentrifugi on toisaalta hyvin kallis ratkaisu.

Prosessissa kannattaa myös harkita polystyreenin saostamista ennen haihdutusta, kuten PS Loopilla B.V. tekee. Tämä voisi olla toinen ratkaisu epäpuhtauksien poistoon.

Kolmas vaihtoehto on asentaa sarjaan erikokoisia ja -tyyppisiä suodatinyksiköitä.

9 Yhteenveto

Muoveilla on suuri määrä ylivertaisia ominaisuuksia verrattuna muihin materiaaleihin. Kuitenkin maailmanlaajuisesti muovien ympäristölle haitallisia ominaisuuksia tullaan lisääntyvässä määrin vähentämään tulevaisuudessa. Muovien kierrätysmenetelmiä kehitetään, ja tutkitaan toimia, jotka mahdollistavat tehokamman kiertotalouden ja raaka-aineiden käytön. Tämä insinöörityö oli yksi osa tuota kehitystä, keskittyen polystyreenin kierrätykseen, ja erityisesti terpeeniin hyödyntämiseen kierrätysprosessissa. Työ oli erittäin kiinnostava ja ajankohtainen.

Laboratoriokokeissa käytettiin ominaisuuksiltaan erilaisia polystyreenejä. Käytettyjen terpeeniliuosten koostumus myös vaihteli tutkimustarpeen mukaan. Laboratoriossa päätyövaiheita olivat polystyreenin liuotus terpeeniin, saadun liuoksen suodatus, liuottimena toimineen terpeenin haihdutus liuoksesta ja polystyreenin talteenotto.

Liuotuskokeissa todettiin sekoituksella ja lämpötilalla olevan suuri vaikutus liuotusnopeuteen. Tämä vaatisi optimointia sopivan suhteen löytämiseksi. Suodatuksella saatiin poistettua likaisesta polystyreenistä hiekkaa ja muita epäpuhtauksia. Suodatuksen jälkeen käytettyjä suodatinpapereita tutkittiin FTIR:llä, ja löydettiin muun muassa talkkia. Talkki on yksi polystyreenin valmistuksessa käytetyistä lisäaineista. Sentrifugilla saatiin poistettua erään polystyreenin sisältämä musta pigmentti, jonka poistamiseen suodattamalla tarvittaisiin toisenlainen suodatusyksikkö. Suodatuksella ei saatu kuitenkaan poistettua erään polystyreenin sisältämää sinistä väriainetta, jonka voidaan olettaa olevan liuenneena liuokseen. Väriaine on elintarvikkeissa hyväksytty väriaine, mutta aineesta ei saatu valmistajalta tarkempaa tietoa. Laboratoriokokeiden perusteella polymeerin kuivausta tulisi jatkaa kauemmin tai korkeammassa lämpötilassa, sillä terpeenien mukanaolo polymeerissä voi tuottaa ongelmia jatkoprosessissa.

Työn tuloksena ja laboratoriokokeisiin perustuen hahmoteltiin prosessikaavio polystyreenin jatkuvatoimiselle kierrätysprosessille. Prosessin kannalta olennaista on kierrätettävän materiaalin keruu, lajittelu ja niiden kustannustehokas toteutus. Polystyreenin sisältämät lisäaineet ja niiden poisto vaativat lisätutkimusten tekoa. Mikäli halutaan puhtaampaa kierrätettyä polystyreeniä, mahdollisten liukenevien epäpuhtauksien pitoisuudet tulee tutkia myös ja järjestää niiden poisto.

Tässä työssä saatiin vastauksia terpeenien hyödyntämiseen polystyreenin kierrätyksessä. Työn tuloksia voidaan myös hyödyntää jatkotutkimusten suunnittelussa sekä suunniteltaessa jatkuvatoimista, teollisen mittakaavan polystyreenin kierrätyslaitosta.

Lähteet

- 1 Jätehuolto ja kierrätys:neuvostolta uudet säännöt. Verkkoaineisto. Eurooppa-neuvosto. <<https://www.consilium.europa.eu/fi/press/press-releases/2018/05/22/waste-management-and-recycling-council-adopts-new-rules/>> Luettu 10.1.2024.
- 2 Jätelainsäädäntö. Verkkoaineisto. Ympäristöministeriö. <https://ym.fi/jatelainsaadanto> Luettu 10.1.2024.
- 3 Mollehuara, M. A; Cuadrado, A. R; Vidal, V. L. & Camargo, S. D. Systematic review: Analysis of the use of D-limonene to Reduce the Environmental Impact of Discarded Expanded Polystyrene. 2022. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Vol. 1048, s. 12003.
- 4 Kaikki muovi kiertää – aluekokeiluilla käytäntöön. Verkkoaineisto. Espoon kaupunki. <<https://www.espo.fi/fi/kestava-kehitys/kaikki-muovi-kiertaa-aluekokeiluilla-kaytantaan#typaketti-5-muovi-julkisissa-hankinnoissa-52291>> Luettu 16.1.2024.
- 5 Muovit ovat monipuolinen materiaaliryhmä. Verkkoaineisto. Muoviteollisuus ry. <<https://www.plastics.fi/fin/muovitieta/muovit/>> Luettu 16.1.2024.
- 6 Muovien materiaalimerkit. Verkkoaineisto. Sumi Oy. <<https://sumi.fi/pakkaus-kiertaa/muovien-kierratys/muovien-materiaalimerkit/>> Luettu 16.1.2024.
- 7 Muovilajit. Verkkoaineisto. Suomen ympäristökeskus. <[https://www.materiaalikiertoon.fi/fi-FI/Materiaalit_ja_kiertotalous/Muovit_ymparisto_ja_kiertotalous/Muovilajit\(62572\)](https://www.materiaalikiertoon.fi/fi-FI/Materiaalit_ja_kiertotalous/Muovit_ymparisto_ja_kiertotalous/Muovilajit(62572))> Luettu 16.1.2024.
- 8 Know more about different types of polystyrene and their applications. Verkkoaineisto. <<https://www.styrene-uae.com/blog/know-more-about-polystyrene-applications/>> Luettu 18.1.2024.
- 9 Salisu, A. & Maigari, Y. S. 2022. Polystyrene and its recycling: A Review. Proceedings of Materials Science and Technology Society of Nigeria Kaduna State Chapter. ReserchGate.
- 10 Smith, Susan H. 1998. Extraction of Additives from Polystyrene and Subsequent Analysis. Thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University. ReserchGate.

- 11 Nikula, Antti. 2017. Polymeerien lisäaineet ja lisäaineantioksidanttien kemialliset määritysmenetelmät. Pro gradu -tutkielma. Jyväskylän yliopisto. JYX-julkaisuarkisto.
- 12 Kol, Rita; Carrieri, Elisabetta; Gusev, Sergei; Verswyvel, Michiel; Niessner, Norbert; Lemonidou, Angeliki; Achilias, Dimitris S. & De Meester, Steven. 2023. Removal of undissolved substances in the dissolution-based recycling of polystyrene waste by applying filtration and centrifugation. *Separation and Purification technology*. Vol. 325, s. 124682.
- 13 Tilastot. Verkkoaineisto. Suomen biokierto ja biokaasu ry. <<https://biokierto.fi/tilastot/#:~:text=Tilastokeskuksen%20ennakkotietojen%20mukaan%20vuonna%202022,biometaanin%20kokonaistuotannosta%20on%20noin%202022%20%25>> Luettu 20.1.2024.
- 14 Biokaasu. Verkkoaineisto. Suomen biokierto ja biokaasu ry. <<https://biokierto.fi/biokaasu/biokaasu-ja-maatilat/>> Luettu 21.1.2024.
- 15 Biokaasu. Verkkoaineisto. Suomen biokierto ja biokaasu ry. <<https://biokierto.fi/biokaasu/>> Luettu 21.2.2024.
- 16 Basinas, Panagiotis; Chamrádová, Katerína & Rusín, Jirí. 2021. Two-stage psychrophilic anaerobic digestion of food waste: Comparison to conventional single-stage mesophilic process. *Waste management*. Vol. 119, s. 172–182.
- 17 Akindolire, Muyiwa Ajoke; Rama, Haripriya & Raapnarain, Ashira. 2022. Psychrophilic anaerobic digestion: A critical evaluation of microorganisms and enzymes to drive the process. *Renewable & sustainable energy reviews*. Vol. 161, s. 112394.
- 18 Mesophilic and thermophilic systems. Verkkoaineisto. Wales AD Centre. <<https://www.walesadcentre.org.uk/ad-information/technologies/mesophilic-and-thermophilic-systems/>> Luettu 24.1.2024.
- 19 Ämmässuon jätteenkäsittelykeskuksen toiminta vuonna 2020. Verkkoaineisto. Helsingin seudun ympäristöpalvelut. <https://julkaisu.hsy.fi/sv/index/ammassuon-jatteenkasittelykeskuksen-toiminta-vuonna-2020.html#c_otsikko_13> Luettu 24.1.2024.
- 20 Simola, Katja. 2022. Biokaasusta eroteltujen terpeenien analysointi ja käyttömahdollisuudet. Insinööriyö. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
- 21 2Ph separation. Verkkoaineisto. AFP Tech. <<https://www.afptech.eu/en/engineering/2ph-separation>> Luettu 3.2.2024.

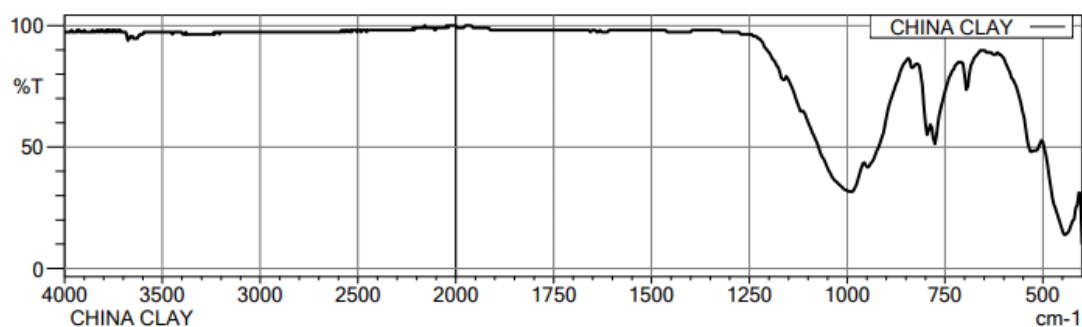
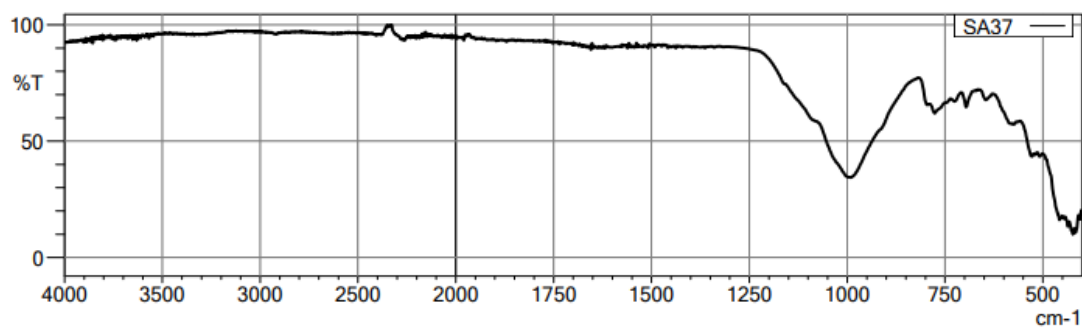
- 22 Sanders, Dwayne. 2016. Venturi scrubbers, physics & The Big Bang Theory. Processing magazine.
- 23 Moussa, Karam. 2024. Terpenes In Biogas Plant Digesting Biowaste From Circular Economy Perspective. Case: Ämmässuo Biogas Plant. Master's thesis. Lappeenranta-Lahti University of Technology LUT. Lutpub-tietokanta.
- 24 Belinda, Irma; Mabou, Florence Déclaire & Yossa, Nzeuwa. 2021. TERPENES: structural classification and biological activities. IOSR Journal of Pharmacy and Biological Sciences. Vol. 16, s. 25-40.
- 25 Al-Taweel, Areej & Perveen, Shagufta. 2018. Terpenes and Terpenoids. E-kirja. IntechOpen.
- 26 Guide to Terpene Chemical Properties. Verkkoaineisto. Spex. <<https://www.spex.com/getmedia/5f2a85eb-89a3-45c3-a35f-1e87a99e0bf3/Product-Guide-Terpene-Chemical-Properties.pdf?ext=.pdf>> Luettu 10.3.2024.
- 27 Why is D-Limonene a Good Solvent?. Verkkoaineisto. Vertec Biosolvents. <<https://www.vertecbiosolvents.com/why-is-d-limonene-a-good-solvent>> Luettu 13.3.2024.
- 28 Masyita, Ayu; Mustika Sari, Reka; Dwi Astuti, Ayun; Yasir, Budiman; Rahma Rumata, Nur; Emran, Talha Bin; Nainu, Firzan & Simal-Gandara, Jesus. 2022. Terpenes and terpenoids as main bioactive compounds of essential oils, their roles in human health and potential application as natural food preservatives. Food Chemistry:X. Vol. 13, s.100217–100217.
- 29 Terpenes and Skin Care: A Beginners's Guide. Verkkoaineisto. Gold Coast Terpenes. <<https://goldcoasterpenes.com/terpenes-and-skin-care-a-beginners-guide/>> Luettu 14.3.2024.
- 30 Terpenes: The Secret Behind the Fragrance in Perfumes. Verkkoaineisto. Terpene Lab. <<https://terpene-lab.com/knowledge-base/terpenes-the-secret-behind-the-fragrance-in-perfumes/>> Luettu 14.3.2024.
- 31 Arrhenius, Karine; Carlsson, My; Engelbrektsson, Johan; Fischer, Andreas; Holmqvist, Albin; Jansson, Anna; Rosell, Lars & Yaghooby, Haleh. 2017. Terpenes in biogas plants digesting food wastes. Energiforsk AB.
- 32 Inagaki, Yasuhito; Miyashita, Mayumi; Noguchi, Tsutomu & Watanabe, Haruo. 1998. A new recycling system for expanded polystyrene using a Natural solvent. Part 1. A new recycling technique. Packaging technology & science. Vol. 11, s. 19–27.

- 33 Duque, Gema; García, María Teresa; Gracia, Ignacio; de Lucas, Antonio & Rodríguez, Juan Fransisco. 2009. Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process. Waste management. Vol. 29, s. 1814–1818.
- 34 Canada's Polystyvert building \$30M commercial EPS recycling plant. Verkkoaineisto. Sustainable Plastics. <<https://www.sustainableplastics.com/news/commercial-scale-solvent-based-recycling-plant-eps-be-built-canada>> Luettu 28.2.2024.
- 35 June 22, 2022 Restart of the Polystyrene Loop initiative - the closed loop recycling of EPS insulation materials. Verkkoaineisto. PS Loop. <<https://www.psloop.eu/news/launch-ps-loop/>> Luettu 28.2.2024.
- 36 June 12, 2023 Unique Recycling Solution for Eps Insulation Materials Launched. Verkkoaineisto. PS Loop. <<https://www.psloop.eu/news/operation/>> Luettu 28.2.2024.
- 37 February 15th, 2024 New Milestone Towards A Circular Economy For The Eps Industry. Verkkoaineisto. PS Loop. <https://www.psloop.eu/news/new_milestone/> Luettu 28.2.2024.
- 38 Recycling plastics - The CreaSolv® Process. Verkkoaineisto. Fraunhofer IVV. <<https://www.ivv.fraunhofer.de/en/recycling-environment/recycling-plastics-creasolv.html#:~:text=The%20CreaSolv%C2%AE%20Process%20is,%2C%20wood%2C%20and%20undissolved%20polymers.>> Luettu 29.2.2024.
- 39 Guide for collection and pretreatment of EPS. Verkkoaineisto. PS Loop. <<https://www.psloop.eu/downloads/>> Luettu 29.2.2024.
- 40 Polystyreeni kiertämään kemiallisesti – Finnfoamin käsittelylaitos valmistumassa Saloon. Verkkoaineisto. Kemiamedia. <<https://www.kemiamedia.fi/polystyreeni-kiertamaan-kemiallisesti-finnfoamin-kasittelylaitos-valmistumassa-saloon/>> Luettu 1.3.2024.
- 41 Kurkola, Susanna. 2024. Markkinoinnin ja viestinnän asiantuntija, Finnfoam Oy. Keskustelu 26.1.2024.
- 42 Mitä polystyreeni on? Verkkoaineisto. Hotwire Systems. <<https://www.hotwiresystems.com/fi/mita-polystyreeni-eps-xps-on-styrox-eri-kayttomuotojen/#:~:text=T%C3%A4m%C3%A4%20materiaali%20on%20edullista%20ja,kierr%C3%A4tt%C3%A4%20ja%20k%C3%A4ytt%C3%A4%20uudelleen%20kokonaan>> Luettu 13.3.2024.

- 43 Vaihtolavat. Verkkoaineisto. Remeo. <<https://remeo.fi/tuotteet/vaihtolavat/>> Luettu 13.3.2024.

Likaisen EPS-liuoksen suodatinpaperin FTIR

SHIMADZU



C:\LabSolutions\LabSolutionsIR\Data\SA37.ispd

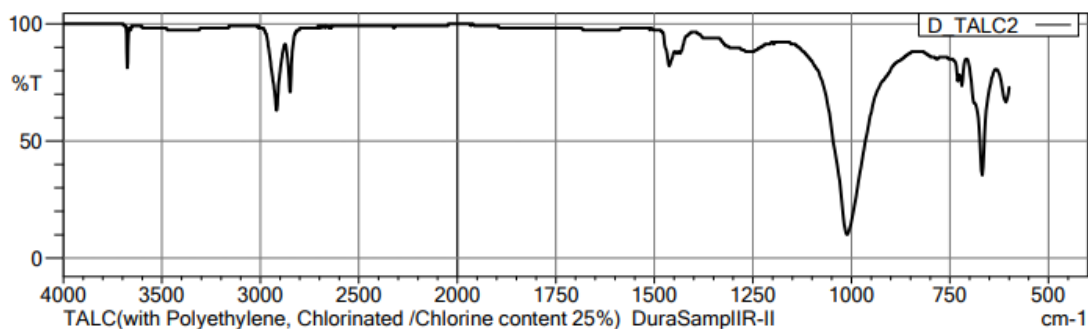
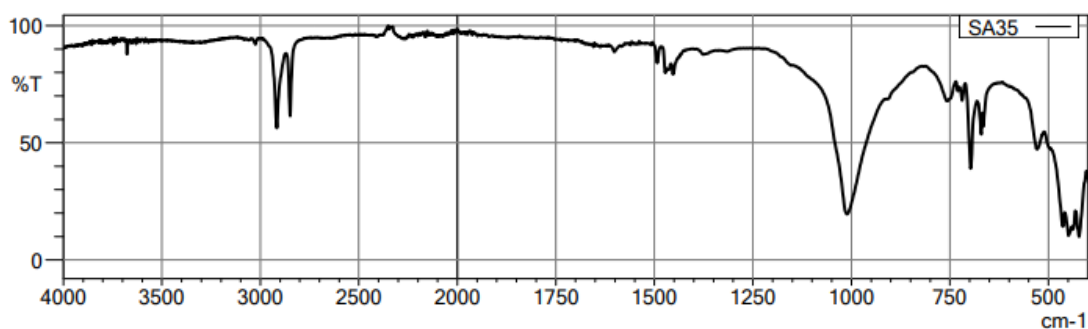
	Score	Library	Name	Comment
1	860	131 - ATR, Paints Databases	CHINA CLAY	CHINA CLAY H2 Al2 O8 Si2 x H2 O 1332-58-7 ATR single bounce MW: 258.16 additive inorganic (c) 2022 STJapan Inc. J02653/A04305
2	845	1283 - ATR, Paints Databases	PIGMENT BLACK 19, Kremer	PIGMENT BLACK 19, Kremer ATR single bounce pigment earth (c) 2022 Nicodomo AC311/NIC07626

3	841	1230 - ATR, Paints Databasets	BOHEMIAN GREEN EARTH, IMITATION, Kremer	BOHEMIAN GREEN EARTH, IMITATION, Kremer ATR single bounce pigment earth (c) 2022 Nicodom AC316/NIC07570
4	840	2622 - ATR, Paints Databasets	CHLORITE, MICA AND QUARTZ, Rio Tinto	CHLORITE, MICA AND QUARTZ, Rio Tinto ATR single bounce inorganics/minerals (c) 2022 Nicodom AC062/NIC09282
5	833	2618 - ATR, Paints Databasets	GRANITE GREY, DRIED, Kremer	GRANITE GREY, DRIED, Kremer ATR single bounce filler additive (c) 2022 Nicodom AC079/NIC09273
6	829	1266 - ATR, Paints Databasets	ISEO BROWN, Kremer	ISEO BROWN, Kremer ATR single bounce pigment earth (c) 2022 Nicodom AC244/NIC07606
7	828	1444 - ATR, Paints Databasets	TAUNUS OCHRE, LIGHT, Kremer	TAUNUS OCHRE, LIGHT, Kremer ATR single bounce pigment earth (c) 2022 Nicodom AC237/NIC07812
8	825	2624 - ATR, Paints Databasets	PUMICE POWDER, Kremer	PUMICE POWDER, Kremer ATR single bounce inorganics/minerals (c) 2022 Nicodom AC123/NIC09286

9	822	2628 - ATR, Paints Databasets	SODIUM ORTHOSILICATE	SODIUM ORTHOSILICATE Na4O4Si 1344-09-8 ATR single bounce MW: 183.92 additive (c) 2022 Nicodom E550I/NIC09294
10	818	1362 - ATR, Paints Databasets	PIGMENT RED 259, Kremer	PIGMENT RED 259, Kremer ATR single bounce pigment mineral (c) 2022 Nicodom AC153/NIC07720

Keltaisen XPS-liuoksen suodatinpaperin FTIR

SHIMADZU



C:\LabSolutions\LabSolutionsIR\Data\SA35.ispd

	Score	Library	Name	Comment
1	829	27 - ATR-Inorganic2	D_TALC2	TALC(with Polyethylene, Chlorinated /Chlorine content 25%) DuraSamplIR-II
2	828	171 - ATR-Polymer2	D_Styrene_Ethylene_Butylene2	Styrene/Ethylene-Butylene ABA Block Copolymer(Styrene content 28%) DuraSamplIR-II
3	828	28 - ATR-Polymer2	D_Styrene-Ethylene-Butylene	Styrene-Ethylene-Butylene DuraSamplIR-II
4	825	2274 - ATR, Paints Databases	C101 BLUE CRAYON, Concorde	C101 BLUE CRAYON, Concorde ATR single bounce crayon (c) 2022 Nicodan V184/NIC08895

5	811	40 - ATR, Paints Databases	STYRENE/ETHYLENE/BUTYLENE COPOLYMER	STYRENE/ETHYLENE/BUTYLENE COPOLYMER (CH ₂ CHC ₆ H ₅) _x (CH ₂ CH ₂) _y (C ₄ H ₈) _z 66070-58-4 ATR single bounce MW: 186.3 aba block28% styrene (c) 2022 STJapan Inc. J60216/A00715
6	809	2276 - ATR, Paints Databases	LIGHT BLUE CRAYON, Tesco	LIGHT BLUE CRAYON, Tesco ATR single bounce crayon (c) 2022 Nicodom V185/NIC08897
7	809	121 - T-Polymer2	T_PE_Chlorinated-1	Polyethylene, Chlorinated(Chlorine content 25%) with TALC Transmission(Microscope)
8	801	3302 - ATR, Paints Databases	POLYSTYRENE-BLOCK-POLY(ETHYLENE-RAN-BUTYLENE)-BLOCK-POLYSTYRENE, Sigma Aldrich	POLYSTYRENE-BLOCK-POLY(ETHYLENE-RAN-BUTYLENE)-BLOCK-POLYSTYRENE, Sigma Aldrich C14H18 66070-58-4 ATR single bounce (c) 2022 Sigma-Aldrich, Co. U02131/200557
9	795	2275 - ATR, Paints Databases	GREY CRAYON, Tesco	GREY CRAYON, Tesco ATR single bounce crayon (c) 2022 Nicodom V189/NIC08896
10	794	30 - ATR-Inorganic2	D_TALC4	TALC(Polyethylene, Chlorinated/Chlorine content 48%) DuraSampleIR-II