

Opinnäytetyö (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

2024

Akseli Raiko

Biojätepussien toiminnallisuus biokaasulaitoksilla



Opinnäytetyö (AMK) | Tiivistelmä

Turun ammattikorkeakoulu

Bio- ja kemiantekniikka

2024 | 62 sivua

Akseli Raiko

Biojätepussien toiminnallisuus biokaasulaitoksilla

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää biojätepussien toiminnallisuutta biokaasulaitoksilla. Työssä tutkittiin biokaasulaitoksien prosessien ja lopputuotteiden laatua sekä eri biojätepussien biohajoavuutta biokaasureaktorissa anaerobisissa olosuhteissa. Työn avulla kerättiin tietoa biojätepussien käyttäytymisestä biokaasulaitoksilla, koska nykyinen biohajoaville pakkauksille suunnattu standardi EN13432 ei ota huomioon biokaasulaitoksia, joissa ei käytetä kompostointiprosessia mädätyksen jälkeen. Tällöin biojätepusseja ei välttämättä hajoa riittävästi.

Työssä seulottiin biokaasulaitosprosesseista ja biokaasulaitoksien lopputuotteista saadut näyte-erät. Seuloilta kerättiin muovit ja paperit ja katsottiin, alittivatko näyte-erät lainsäädännön raja-arvot. Kerätyt muovit ja paperit määritettiin FTIR-spektrometrillä. Biojätepusseinäytteet laitettiin biokaasureaktoriin viideksi viikoksi, jonka jälkeen niiden hajoavuutta tutkittiin vertaamalla FTIR-spektrejä ja punnitustuloksia. Näytteiden hajoamista tutkittiin myös mikroskooppikuvia tarkastelemalla.

Työn tuloksista havaittiin biojätepussien 1, 2, 3, 4, 13, 14 ja 15 hajoavan yli 50 % biokaasureaktorissa viiden viikon kuluessa. Lopputuotteiden laatua tarkasteltaessa todettiin näytteiden H, J ja L alittavan maa- ja metsätalousministeriön asetuksen lannoitevalmisteista 964/2023 asettaman 0,5 % rajan epäpuhtauksille. Prosessinäytteistä D ja F alittivat saman rajan.

Asiasanat:

biomuovit, biokaasulaitos, biohajoavuus, anaerobinen hajoaminen

Bachelor's Thesis | Abstract

Turku University of Applied Sciences

Biotechnology and Chemical Engineering

2024 | 62 pages

Akseli Raiko

Functionality of biowaste bags at biogas plants

The aim of this thesis was to investigate the functionality of biowaste bags at biogas plants. The quality of biogas plant processes and end products were examined as well as the biodegradability of different biowaste bags in a biogas reactor under anaerobic conditions. Information was collected on the behaviour of biowaste bags at biogas plants, because the current standard EN13432 for biodegradable packaging does not consider biogas plants that do not use a composting process after digestion. At such plants, the biowaste bags may not decompose sufficiently.

Sample batches from biogas plant processes and biogas plant end products were sieved. Plastics and papers were collected from the sieves to see if the sample batches were below the legal limits. The collected plastics and papers were determined using an FTIR spectrometer. Biowaste bag samples were placed in a biogas reactor for five weeks, after which their degradability was studied by comparing FTIR spectra and weighing results. The degradation of the samples was also studied with microscopic images.

Biowaste bags 1, 2, 3, 4, 13, 14 and 15 were found to decompose by more than 50% in a biogas reactor within five weeks. When examining the quality of the end products, samples H, J and L were found to fall below the 0.5% limit for impurities set by the Ministry of Agriculture and Forestry Decree on Fertilizer Products 964/2023. Of the process samples, D and F were below the same limit.

Keywords:

bioplastics, biogas plant, biodegradability, anaerobic degradation

Sisältö

Käytetyt lyhenteet tai sanasto	8
1 Johdanto	10
2 Biomuovit	11
2.1 Biopohjaiset muovit	11
2.2 Biohajoavat muovit	12
3 Biokaasulaitosprosessi	14
3.1 Raaka-aineet biokaasuntuotannossa	14
3.2 Biojätteen esikäsittely tuotannossa	16
3.3 Kuiva- vs märkäprosessi	17
3.4 Anaerobinen hajoaminen biokaasureaktorissa	18
3.5 Mädätysjäännöksen hyödyntäminen	19
4 Standardit ja säädökset	21
4.1 EN 13432	21
4.2 Sertifikaatit	22
4.3 Sivutuotelainsäädäntö	23
4.4 Asetukset lannoitteista Suomessa ja Euroopassa	24
5 Työn toteutus	27
5.1 Prosessi- ja lopputuotenäytteiden muovipitoisuuden määrittäminen	27
5.2 Biopussien hajoaminen mädätysprosessissa	28
5.3 Seulonta	28
5.4 FTIR-analyysi	30
5.5 Mikroskopiointi	31
6 Tulokset	33
6.1 Biopussien hajoavuus mädätyksessä	33
6.2 Muovien määrä biokaasulaitosten prosesseissa	49
6.3 Lopputuotteiden laatu	53

7 Pohdinta	57
8 Yhteenveto	60
Lähteet	61

Kuvat

Kuva 1. Muovien jaottelu. (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d)	11
Kuva 2. Mädätyksessä olleet biopussin palat olivat klimppiintyneet pyykkipusseissa.	28
Kuva 3. Työssä käytetty täryseula.	29
Kuva 4. Työssä käytetty analyysivaaka.	30
Kuva 5. Työssä käytetty Shimadzun FTIR-spektrometri MKII Golden Gate Single Reflection ATR-lisäosalla.	31
Kuva 6. Näytteen 1 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.	33
Kuva 7. Näytteen 2 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.	34
Kuva 8. Näytteen 3 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.	34
Kuva 9. Näytteen 4 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.	34
Kuva 10. Näytteen 5 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.	35
Kuva 11. Näytteen 6 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.	35
Kuva 12. Näytteen 7 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.	35
Kuva 13. Näytteen 8 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.	36
Kuva 14. Näytteen 9 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.	36
Kuva 15. Näytteen 10 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.	36
Kuva 16. Näytteen 11 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.	37
Kuva 17. Näytteen 12 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.	37
Kuva 18. Vertailunäytteenä 13 toimineen märkälujapaperipussin mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.	37
Kuva 19. Vertailunäytteenä 14 toimineen märkälujapaperisuursäkin mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.	38
Kuva 20. Polyeteeniroskapussi vertailunäytteen 15 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.	38

Kuva 21. Seulalta kerättyjen muovien muotoja.	50
Kuva 22. Seulottujen muovien likaisuus.	51

Kuviot

Kuvio 1. Valmistajan x eniten hajonnut näyte 4. Punaisella spektri ennen mädätystä ja mustalla mädätyksen jälkeen.	40
Kuvio 2. Valmistajan y eniten hajonnut näyte 7. Punaisella spektri ennen mädätystä ja mustalla mädätyksen jälkeen.	41
Kuvio 3. Valmistajan z eniten hajonnut näyte 12. Punaisella spektri ennen mädätystä ja mustalla mädätyksen jälkeen.	42
Kuvio 4. Vertailunäytteen 14 spektrit ennen (musta) ja jälkeen (punainen) mädätyksen.	42
Kuvio 5. Vertailunäytteen 13 spektrit ennen (musta) ja jälkeen (punainen) mädätyksen.	43
Kuvio 6. Vertailunäytteen 15 spektrit ennen (musta) ja jälkeen (punainen) mädätyksen.	44
Kuvio 7. Näytteen 1 spektrit ennen (musta) ja jälkeen (punainen) mädätyksen.	44
Kuvio 8. Näytteen 2 spektrit ennen (punainen) ja jälkeen (musta) mädätyksen.	45
Kuvio 9. Näytteen 3 spektrit ennen (punainen) ja jälkeen (musta) mädätyksen.	46
Kuvio 10. Näytteen 5 spektrit ennen (musta) ja jälkeen (punainen) mädätyksen.	46
Kuvio 11. Näytteen 6 spektrit ennen (punainen) ja jälkeen (musta) mädätyksen.	47
Kuvio 12. Näytteen 8 spektrit ennen (punainen) ja jälkeen (musta) mädätyksen.	47
Kuvio 13. Näytteen 8 spektrit ennen (punainen) ja jälkeen (musta) mädätyksen.	48

Kuvio 14. Näytteen 10 spektrit ennen (punainen) ja jälkeen (musta) mädätyksen.	49
Kuvio 15. Näytteen 11 spektrit ennen (punainen) ja jälkeen (musta) mädätyksen.	49

Taulukot

Taulukko 1. Biopussinäytteiden painonmuutokset mädätyksessä.	39
Taulukko 2. Biokaasuprosessinäytteiden muovimäärät.	53
Taulukko 3. Lopputuotteiden muovimäärät.	54

Käytetyt lyhenteet tai sanasto

bio-PA	Biopohjainen polyamidi (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.)
bio-PE	Biopohjainen polyeteeni (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.)
bio-PET	Biopohjainen polyeteenitereftalaatti (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.)
bio-PP	Biopohjainen polypropeeni (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.)
CA	Selluloosa-asetaatti (WasteTrade n.d.)
CAB	Selluloosa-asetaattibutyaatti (WasteTrade n.d.)
CAP	Selluloosa-asetaattipropionaatti (WasteTrade n.d.)
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, Fourier-muunnosta hyödyntävä infrapunaspektroskopia (Gasmel n.d.)
PBS	Polybuteenisukkinaatti (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.)
PCL	Polykaprolaktoni (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.)
PEF	Polyetyleenifuranoaatti (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.)
PGA	Polyglykoli happo (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.)
PHA	Polyhydroksialkaonaatti (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.)
PLA	Polylaktidi (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.)
PVOH	Polyvinyylialkoholi (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.)

TS	Total Solids, kuiva-aine (Kymäläinen & Pakarinen 2015)
VS	Volatile Solids, orgaaninen kuiva-aine (Kymäläinen & Pakarinen 2015)

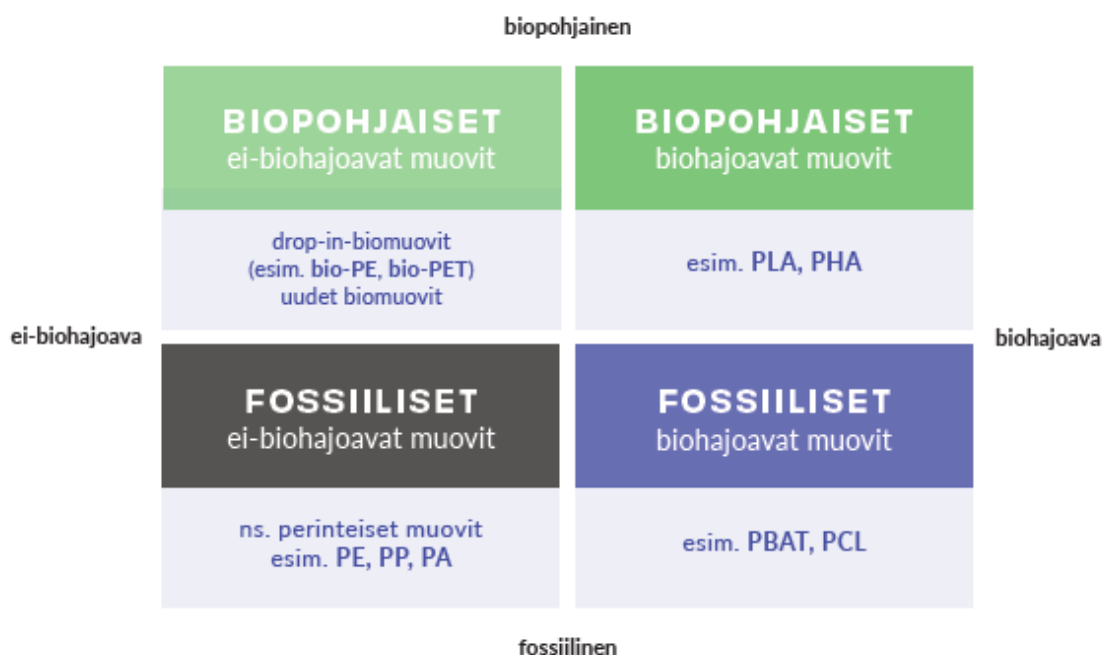
1 Johdanto

Opinnäytetyön toimeksiantajana oli Suomen Biokierto ja Biokaasu ry ja aiheena oli biojätepussien toiminnallisuus biokaasulaitoksilla. Työllä vastattiin alan yritysten ja yhdistysten tutkimustarpeeseen koskien eri biojätepussien hajoamista biokaasulaitosprosesseissa, ja muovien ja paperien määrää prosessivaiheissa sekä lopputuotteissa. Lainsäädäntö koskien lannoitteita ja komposteja tiukkenee 1.1.2028 ja siksi prosessien toimivuus ja valmistettujen tuotteiden laatu on hyvä tarkastaa. Tällä hetkellä on huolen aiheena standardin EN13432 toimivuus biokaasulaitoksilla, joissa ei ole jälkikompostointia. Osa biomuovipusseista ei hajoa riittävästi ja aiheuttavat siten muun muassa tukoksia prosesseissa venymisen takia. Myös kunnallinen biojätteen erilliskeräys alkaa 19.7.2024 (Ympäristöministeriö 2021). Keräyksen aloituksen myötä biojättemäärät biokaasulaitoksilla tulevat todennäköisesti kasvamaan ja tällöin myös on riski, että biojätteen sisältämien epäpuhtauksien määrä kasvaa ja täten voi aiheutua haittaa biokaasulaitosten prosesseille ja lopputuotteiden laadulle.

Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää muovien ja paperien määrä näyte-erissä ja tutkia niiden hajoavuutta prosessien erivaiheissa. Opinnäytetyö käsittelee keskeisimmät tiedot biomuoveista, biokaasulaitosprosessista ja säädöksistä, jotka koskevat biokaasuntuotantoa ja biojätepakkauksia. Lopussa vastataan kysymykseen, miten biojätepussit ovat hajonneet sekä kerrotaan muovien määrät biokaasuprosesseissa ja arvioidaan lopputuotteiden laatua.

2 Biomuovit

Biomuovit voidaan jakaa biopohjaisiin ei-biohajoaviin muoveihin, biopohjaisiin biohajoaviin muoveihin sekä biohajoaviin ei-biopohjaisiin muoveihin. (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.) Kuvassa 1 on jaoteltu esimerkkien avulla muovit eri kategorioihin. Esimerkit eivät kata kaikkia kategoriaan kuuluvia muoveja.



Kuva 1. Muovien jaottelu. (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d)

2.1 Biopohjaiset muovit

Biopohjainen tarkoittaa sitä, että materiaali on ainakin osittain peräisin biomassasta eli biologista alkuperää olevasta orgaanisesta materiaalista. Esimerkkejä biomassasta ovat kasvit, puut, levät, meren eliöt, mikro-organismit, eläimet. Biopohjainen voi tarkoittaa myös sitä, että materiaalin tuottamiseen käytetty raaka-aine on peräisin mistä tahansa orgaanisesta jätteestä. (Bioplastics Europe n.d.) Biopohjaisia biohajoattomia muoveja ovat niin sanotut drop-in -biomuovit, joita ovat bio-PET (polyeteenitereftalaatti), bio-PE (polyeteeni), bio-PP (polypropeeni) ja bio-PA (polyamidi) sekä biomuovit, jotka

eivät ole kemiallisesti identtisiä minkään fossiilisen muovin kanssa, kuten PEF (polyetyleenifuranoaattiin). (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.) Lisäksi on biohajovia biopohjaisia muoveja, jotka esitellään luvussa 2.2.

Biopohjaisten muovien valmistamiseen käytettyä biomassaa voidaan saada eri raaka-aineista. Biopohjaisten muovien valmistuksen raaka-aineet voidaan jaotella ensimmäiseen, toiseen ja kolmanteen sukupolveen. Tällä hetkellä biopohjaisia muoveja valmistetaan yleisimmin hiilihydraattipitoisista ravintokasveista, kuten maissista tai sokeriruo'osta, tai öljyisistä kasveista. Näitä perinteisiä viljelykasveja kutsutaan ensimmäisen sukupolven raaka-aineiksi, ja ne ovat nykyisin resurssitehokkain ja kustannustehokkain tapa tuottaa biopohjaisia muoveja. (Bio-plastics Europe n.d.)

Toisen sukupolven raaka-aineita biopohjaisille muoveille ovat selluloosa, ei syötävät ruoantuotannon sivuvirrat ja rehukasvit sekä puutisleet. Kolmannen sukupolven raaka-aineisiin biopohjaisten polymeerien tuottamiseksi kuuluvat esimerkiksi levät, hiilidioksidi, metaani sekä kehityksessä olevat raaka-aineet. (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.)

2.2 Biohajoavat muovit

Biohajoavia muoveja on biopohjaisia ja ei-biopohjaisia. Biopohjaisia biohajoavia muoveja ovat PLA (polylaktidi), PHA:t (polyhydroksialkaonaatit), PBS (polybuteenisukkinaatti), PGA (polyglykoli happo) sekä selluloosapohjaiset CA (selluloosa-asettaatti), CAB (selluloosa-asettaattibutyyraatti), CAP (selluloosa-asettaattipropionaatti) ja tärkkelyspohjaiset muovit. Useat PLA-laadut sopivat käytettäväksi teollisessa kompostointiprosessissa. Tärkkelyspohjaisista muoveista valmistetaan usein kompostoituvia biojätepusseja ja näiden mekaanisia ominaisuuksia voidaan parantaa sekoittamalla tärkkelyspohjaiseen muoviin esimerkiksi PLA:a, PHA:a tai PBAT:a (polybuteeni-adipaatti-tereftalaatti). Biohajoavia fossiilisista raaka-aineista valmistettuja muoveja ovat PCL (polykaprolaktoni), PBAT ja PVOH (polyvinyylialkoholi). Molempia

muovityyppejä hyödynnetään seostamalla niitä muihin biomuoveihin. (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.; Mikkonen 2017.)

Biohajoavia muoveja, jotka on suunniteltu biojätteen keräämiseen, voidaan käsitellä yhdessä biojätteen kanssa. Toisinaan nämä biohajoavat muovikassit kuitenkin voivat aiheuttaa ongelmia biojätteen käsittelylaitoksilla, esimerkiksi takertumalla laitteisiin. Käsittelylaitosten kompostointiprosessit ovat usein liian nopeita, jotta muovit ehtisivät hajota prosessin aikana riittävästi, joten niitä joudutaan erikseen poistamaan kompostista seulomalla. Huolimatta näistä haasteista biohajoavat muovikassit edistävät kuitenkin biojätteen erilliskeräystä, mikä tekee siitä hygieenisempää ja helpommin käsiteltävää. Tämä puolestaan vähentää sekajätteen määrää, mikä parantaa sekajätteen laatua ja mahdollistaa tehokkaamman energian talteenoton. (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.)

3 Biokaasulaitosprosessi

Biokaasun tuottaminen on biologinen prosessi, joka tapahtuu ilman happea, eli se on anaerobinen hajoamisprosessi. Biokaasuteknologia tarjoaa mahdollisuuden kierrättää ravinteita, tuottaa uusiutuvaa energiaa ja edistää materiaalien kierrätystä. Sitä voidaan soveltaa monenlaisissa mittakaavoissa, alkaen pienistä maatilakohtaisista ratkaisuista aina suuriin, jopa sata tuhatta tonnia vuodessa käsitteleviin biokaasulaitoksiin. Lisäksi biokaasuteknologiaa voidaan integroida erilaisiin tulevaisuuden biojalostamokonsepteihin, jolloin raaka-aineiden hyödyntäminen voidaan optimoida. (Kymäläinen & Pakarinen 2015.)

Biokaasuprosessi voi keskittyä jätteiden, lietteiden tai jätevesien käsittelyyn, jonka ensisijainen tavoite on muuttaa käsiteltävät jätteet ympäristölle ystävälliseen muotoon. Samalla prosessissa voidaan tuottaa energiaa ja kierrättää ravinteita. Toisaalta prosessin alkukohtana voi olla myös energian tuotanto, jolloin yleisesti käytetään erityisesti energiakasveja. Näin voidaan myös palauttaa ravinteita takaisin energiakasvien viljelyyn. Nämä lähtökohdat voidaan myös yhdistää esimerkiksi hyödyntämällä energiakasvien tai levien viljelyssä jätevirtojen ravinteita. (Kymäläinen & Pakarinen 2015.)

3.1 Raaka-aineet biokaasuntuotannossa

Biokaasun valmistus on prosessi, jossa hyödynnetään eloperäistä materiaalia. Tämä prosessi käyttää monenlaisia biomassoja, kuten maatalouden, kaupunkien ja teollisuuden sivutuotteita ja jätteitä. Tyypillisesti näissä raaka-aineissa on runsaasti helposti hajoavia aineita, kuten hiilihydraatteja, proteiineja ja rasvoja. Nämä aineet hajoavat nopeasti anaerobisissa olosuhteissa, eli hapettomissa ympäristöissä, tuottaen biokaasua. Puu, joka sisältää vaikeasti hajoavaa orgaanista ainetta, ei ole optimaalinen raaka-aine tähän prosessiin sellaisenaan. Yleisesti ottaen biokaasun tuotannossa kestävimät ja

tehokkaimmat raaka-aineet ovat ne, jotka syntyvät erilaisissa biomassan käsittelyketjuissa sivutuotteina ja jätteinä. (Kymäläinen & Pakarinen 2015.)

Biokaasulaitoksen raaka-aineiden valinta tapahtuu pääasiassa niiden sopivuuden ja saatavuuden mukaan. Useat tekijät vaikuttavat raaka-aineiden sopivuuden arviointiin, ja tämän vaatii ymmärrystä anaerobisen hajoamisprosessin tarpeista. Saatavuus vaihtelee paikallisesti ja on avainasemassa biokaasulaitoksen kannattavuudelle ja häiriöttömälle toiminnalle ympäri vuoden. Monenlaiset raaka-aineet soveltuvat biokaasun tuotantoon. Niiden soveltuvuutta arvioidaan esimerkiksi niiden helposti hajoavan orgaanisen aineksen määrän, metaanituottopotentiaalın, kuiva-ainepitoisuuden, hiili-typpisuhteen ja ravinteiden koostumuksen perusteella. On tärkeää ottaa huomioon myös mahdolliset inhiboivat tai toksiset aineet raaka-aineessa. Käytännössä erilaisia raaka-aineita voidaan käyttää seoksena, jotta optimaaliset olosuhteet saavutetaan. Tällaista prosessia kutsutaan yhteiskäsittelyksi. (Kymäläinen & Pakarinen 2015.)

Raaka-aine koostuu vedestä ja kuiva-aineesta, ja biokaasutuotantoprosessit voivat olla joko märkiä tai kuivia. Kuiva-aineesta käytetään lyhennettä TS (total solids) tai suomenkielistä lyhennettä KA (kuiva-aine) ja orgaanisesta aineesta lyhennettä VS (volatile solids). Materiaalin kokonaismassasta puhuttaessa käytetään sanaa märkäpaino, englanniksi wet weight (ww). Märissä prosesseissa kuiva-ainepitoisuus on enintään noin 15 %, kun taas kuivissa prosesseissa se voi olla jopa 45 %. Biokaasun muodostuminen tapahtuu kuiva-aineen orgaanisen osan hajotessa. Epäorgaaninen aine jää mädätysjäännökseen yhdessä hajoamattoman orgaanisen aineksen ja veden kanssa. Biokaasun tuotannon kannalta tärkeä tekijä on syötteen VS/TS-suhde. Mitä isompi suhde ja mitä helpommin hajoavaa VS-ainesta on, sitä sopivampi syöte on biokaasuprosessille. (Kymäläinen & Pakarinen 2015.)

Saavuttaakseen vakaan hajoamisprosessin tulee hallita reaktorisyötteen kuiva-ainepitoisuus ja orgaanisen aineen pitoisuus. Optimitilanteessa syötejakeista muodostuu seos, jonka KA-pitoisuus on sopivalla tasolla ja laimennusvettä ei tarvita seoksen suhteen muuttamiseen. Biokaasuprosessissa toimivat mikro-

organismit tarvitsevat ravinteita, kuten hiiltä, typpeä fosforia ja rikkiä energialähteeksi ja solujen kasvuun. Hivenaineita ja vitamiineja taas tarvitaan entsyymitoiminnan ylläpitoon. Parasta olisi, jos kaikki tarvittavat ravinteet olisivat luonnollisesti läsnä syötteessä, mikä vähentäisi tarvetta erillisille lisäravinteille. Yhteiskäsittely on tehokas menetelmä säätää syötteen ravinteiden suhdetta optimaaliseksi, mikä edistää tasapainoista hajoamista ja biokaasun tuotantoa. (Kymäläinen & Pakarinen 2015.)

Biokaasulaitoksilla hyödynnettäviä raaka-aineita saadaan muun muassa maataloudesta lannan, hävikkirehujen ja kasvijätteiden muodossa sekä yhdyskuntabiojätteestä, joka koostuu muun muassa ruoantähteistä, paperista ja puutarhajätteestä. Yhdyskuntajätteessä on aina mukana eläinperäistä ainesta, ja sen käsittelyä säätelee sivutuoteasetus (EY asetus 1069/2009 ja 142/2011), joka vaatii materiaalin hygienisoinnin. Ennen biokaasun tuotantovaihetta biojäte on käsiteltävä esikäsittelyllä, jotta epäpuhtaudet saadaan erotettua ja syöte saadaan tasalaatuisiksi. Raaka-ainetta saadaan myös puhdistamolietteistä ja teollisuuden sivutuotteista ja jätteistä. (Kymäläinen & Pakarinen 2015.) Tässä opinnäytetyössä keskitytään yhdyskuntabiojätteeseen ja siinä oleviin biojätteenkeräyspusseihin.

3.2 Biojätteen esikäsittely tuotannossa

Erilliskerätyssä biojätteessä on erilaisia epäpuhtauksia, joita ovat esimerkiksi muovit, styroksi, metallit, puu, avaamattomat pakkaukset, kivet ja hiekka. Ennen biojätteen syöttämistä biokaasureaktoriin on tärkeää poistaa nämä epäpuhtaudet mahdollisimman hyvin. Biojäte siirretään vastaanoton jälkeen joko hihnan, ruuvin tai työkoneen avulla esimurskaimelle. Esimurskaimen tehtävänä on avata biojätteen muovipussit ja pakkaukset sekä hienontaa suuret kappaleet. Tämän jälkeen linjastossa yleensä käytetään magneettia metallien poistamiseksi. Esimurskauksen jälkeen biojäte voidaan seuloa kevyen pakkausmateriaalin eli rejektin poistamiseksi tähti-, tuuli- tai rumpuseulalla, tai puristaa ruuvipuristimella, jolloin biojäte ja rejekti erotetaan. (Kymäläinen & Pakarinen 2015.)

Kuivatyyppisissä laitoksissa massa on sopivaa reaktoriin menemiseen esikäsitteilyn jälkeen ja voidaan siirtää syötteenvalmistukseen. Märkätyyppisissä biokaasulaitoksissa biojäte muutetaan vielä pumpattavaan muotoon. Tyypillisesti biojätteen kuiva-ainepitoisuus on 20–35 %. Biolietteen tulee kuitenkin olla pumpattavaa, joten kuiva-ainepitoisuus tulee säätää 10–15 %:iin, reaktorille soveltuvaksi. Bioliete voidaan valmistaa muun muassa jälkimurskaimella, johon lisätään neste, tai pumppusekoittimella, sekoitussäiliössä tai pulpperilla, joka sekoittaa nesteen ja biojätteen terävien terien avulla. Jälkimurskauksella voidaan tarkoittaa myös homogenisointia. (Kymäläinen & Pakarinen 2015.)

Sivutuoteasetus sijoittaa biojätteen luokkaan 3, mikä merkitsee, että ennen loppukäyttöä biojäte on hygienisoitava ja sen palakoko ei saa ylittää 12 mm:ä. Biojätettä käsittelevissä laitoksissa käytetään märkäseulontaa, jossa erotetaan yli 12 mm kappaleet ja varmistetaan sivutuoteasetuksen noudattaminen sekä parannetaan prosessin toimivuutta. (Kymäläinen & Pakarinen 2015.)

Lisäksi voidaan käyttää erilaisia menetelmiä, joilla tehostaa kaasuntuottoa. Fysikaalisia menetelmiä ovat erilaiset hienomurskaimet ja homogenisaattorit. Myös hygienisointiyksikön käyttö ennen bioreaktoria toimii fysikaalisena esikäsitteilynä perustuen massan termiseen hajottamiseen. Kemialliset menetelmät pohjautuvat pääasiassa happojen ja emästen käyttöön. Biologisiin menetelmiin voidaan laskea biokaasuprosessin jakaminen kahteen vaiheeseen, jossa ensimmäisessä vaiheessa on optimoitu pH hydrolyysiä ja asidogeneesiä varten. (Kymäläinen & Pakarinen 2015.)

3.3 Kuiva- vs märkäprosessi

Mädätysprosessi biokaasulaitoksilla on joko märkä- tai kuivaprosessi. Keskeinen ero prosessien välillä on syöttömateriaalien kuiva-ainepitoisuus. Märkäprosesseissa käytetään pääasiassa lietemäisiä syöttömateriaaleja, joiden KA-pitoisuus on alle 15 %. Kuivaprosesseissa syöttömateriaalit ovat kuivia ja niiden KA-pitoisuus vaihtelee 20–40 %. Märkäprosessit ovat yleensä

jatkuvatoimisia, kun taas kuivaprosessit voivat olla joko jatkuvatoimisia tai panostoimisia. Jatkuvatoimisessa prosessissa syöttöä ja poistoa hallitaan säännöllisin väliajoin. Panosprosessissa reaktori täytetään, suljetaan, annetaan syötteen hajota tietty aika ja tyhjennetään. Märkäprosesseissa syntyy mädätysjäännös, joka on lietemäinen. Tämä jäännös voidaan hyödyntää sellaisenaan, erotella kuiva- ja nestejakeiksi tai jalostaa edelleen uusiksi tuotteiksi. Kuivaprosessien mädätysjäännös yleensä kompostoidaan. (Kymäläinen & Pakarinen 2015.)

3.4 Anaerobinen hajoaminen biokaasureaktorissa

Orgaanisen aineen anaerobinen hajoaminen on biokaasun tuotannon perusta. Tähän hajoamiseen osallistuu monia eri mikro-organismeja, jotka toimivat yhteistyössä käyttäen toistensa hajoamistuotteita omina syötteinään ja niin edelleen. Anaerobinen hajoamisprosessi jakautuu neljään päävaiheeseen, jotka ovat hydrolyysi, fermentaatio eli asidogeneesi, anaerobinen hapettuminen eli asetogeneesi ja metaanin muodostuminen eli metanogeneesi. Jokaisessa vaiheessa toimii omat mikro-organisminsa. (Kymäläinen & Pakarinen 2015.)

Hydrolyysissä, hajoamisen ensimmäisessä vaiheessa, hiilihydraatit, proteiinit ja rasvat hajoavat pienemmiksi osiksi ja liukenevat. Nämä suuret orgaaniset molekyylit eivät ole suoraan käyttökelpoisia mikrobisolujen ravinnoksi, joten solut erittävät entsyymejä hajottaakseen ne. Esimerkiksi amylaasientsyymit hajottavat hiilihydraatteja tärkkelyksestä tuottaen sokereita, proteaasit pilkkovat proteiineja aminohapoiksi ja lipaasit hajottavat rasvoja rasvahapoiksi ja glyseroliksi. Nämä entsyymejä tuottavat mikrobit tunnetaan hydrolyyttisinä bakteereina, jotka osallistuvat myös asidogeneesiin, seuraavaan hajoamisvaiheeseen. (Kymäläinen & Pakarinen 2015.)

Fermentaatio eli asidogeneesi on hajoamisen toinen vaihe. Siinä muodostuu erilaisia orgaanisia happoja ja alkoholeja, kun fermentoivat mikrobit käyttävät esimerkiksi sokereita, aminohappoja ja alkoholeja muodostaen samalla myös ammoniakkia, hiilidioksidia ja vetyä. Näitä muodostuneita orgaanisia happoja

kutsutaan haihtuviksi rasvahapoiksi (VFA, volatile fatty acids). Anerobisessa hapettumisessa eli asetogeneesissä asetogeneesiset bakteerit tuottavat haihtuvista rasvahapoista ja muista asidogeneesin tuotteista raaka-aineita, kuten asetaattia, vetyä, ja hiilidioksidia metaanin tuotantoon. Anaerobinen hapettuminen tarkoittaa, että reaktioihin osallistuu hapettuneita yhdisteitä, esimerkiksi nitraattia, sulfaattia ja karbonaattia. Asetogeenien ja metanogeenien välillä on syntrofinen yhteys, jossa ne toimivat symbioosissa pitäen vedyn määrän tasapainossa. Metanogeneesissä eli metaanin muodostumisessa metanogeenit käyttävät asetaattia, vetyä ja hiilidioksidia metaanin ja hiilidioksidin tuottamiseen ja näin syntyy biokaasua. (Kymäläinen & Pakarinen 2015.)

3.5 Mädätysjäännöksen hyödyntäminen

Mädätysjäännös koostuu syötettyjen raaka-aineiden jäännöksistä. osa orgaanisesta kuiva-aineesta muuntuu eri yhdisteiksi ja biokaasuksi, kun taas epäorgaaniset aineet päätyvät jäännökseen. Mädätysjäännöksen kuiva-aine- ja orgaanisen aineksen pitoisuus on yleensä alempi kuin syöttömateriaalissa, koska osa siitä hajoaa biokaasuprosessin aikana. Tämä tekee mädätysjäännöksestä juoksevampaa ja tasalaatuisempaa. Mädätysjäännös tulee hygienisoida, jotta siitä valmistettavat lopputuotteet olisivat turvallisia. Biokaasulaitoksissa hallitaan hygieniariskejä usein erillisellä hygienisointikäsitelyllä, jossa materiaalit lämpökäsitellään alle 12 mm palakoossa vähintään tunnin ajan 70 °C lämpötilassa. Hygienisointiyksikkö voi olla joko ennen tai jälkeen biokaasuprosessin tai sisältyä muuhun prosessiin. Termofiilinen biokaasuprosessi on tehokkaampi hygienisointimenetelmä kuin mesofiilinen prosessi johtuen korkeammasta lämpötilasta. (Kymäläinen & Pakarinen 2015.)

Yleensä mädätysjäännöstä voidaan hyödyntää sellaisenaan, mutta etenkin suuremmissa biokaasulaitoksissa sen jatkokäsittely on tarpeellista massavirtojen ja ravinteiden hallinnan kannalta. Mädätysjäännöksen käsittely alkaa yleensä neste- ja kuivajakeen erottamisesta. Erotusprosesseja on useita

erilaisia, kuten ominaispainoeroihin, partikkelikokoon ja haihdutukseen perustuvia menetelmiä. Erotusprosesseilla pyritään usein jakamaan mädätysjäännöksessä oleva typpi ja fosfori typpipitoiseen nestejakeeseen ja fosforipitoiseen kuivajakeeseen. Nestejake voidaan hyödyntää sellaisenaan mutta jatkokäsittely on usein tarpeen johtuen ilmasto-olosuhteista. Nestejakeen jatkokäsittelymenetelmiä ovat esimerkiksi strippaus, haihdutus, kiteytys, kalvosuodatustekniikat sekä biologinen että kemiallinen käsittely. Erotettu kuivajake varastoidaan yleensä aumoissa, mutta se ei yleensä kompostoidu itsestään riittävästi. Kuivajakea voidaan käyttää sellaisenaan pelloilla tai se voidaan jälkistabiloida eli kompostoida, jolloin siihen sekoitetaan riittävästi esimerkiksi puu- tai oksahaketta, kuorta, turvetta tai turpeen ja puuainesten seoksia. Tällä varmistetaan, että massassa on happea ja helposti hajoavaa orgaanista ainesta kompostointiprosessin käynnistymiseksi. Muodostettu seos aumataan kentälle. (Kymäläinen & Pakarinen 2015.)

4 Standardit ja säädökset

Biopussien valmistukselle, hajoamiselle ja biokaasulaitoksilla tuotetuille lopputuotteille on asetettu useita säädöksiä, standardeja ja sertifikaatteja. Sertifikaatit pohjautuvat pääasiassa standardiin EN 13432 Pakkaukset. Vaatimukset pakkauksille, jotka ovat hyödynnettävissä kompostoinnin ja biohajoamisen avulla. Näillä säädöksillä pyritään varmistamaan biopussien biohajoavuus tietyissä olosuhteissa ja estämään liiallinen epäpuhtauksien määrä lopputuotteissa.

4.1 EN 13432

EN 13432 on eurooppalainen standardi, joka määrittelee biohajoavien ja kompostoituvien pakkausmateriaalien vaatimukset. Se sisältää määritelmät biohajoavuudelle ja kompostoitavuudelle, testausmenetelmät, raaka-ainevaatimukset sekä merkintöjen ja tunnusten käytön ohjeet. Standardi asettaa aikavaatimukset materiaalin täydelliselle hajoamiselle koti-, teollisuus- ja maaperäkompostoinnissa. Sen tavoitteena on varmistaa ympäristöystävällisten materiaalien käyttö ja edistää niiden asianmukaista hajoamista ja turvallisuutta. Standardi määrittelee vaatimuksia pakkausten ja pakkausmateriaalien biologisen käsiteltävyyden arviointiin. Arviointi sisältää karakterisoinnin, biohajoavuuden, disintegraation, kompostin laadun, ja tunnistettavuuden arviointiprosessit. (SFS-EN 13432 2001.)

Standardi määrittelee täydellisen aerobisen biohajoavuuden mikro-organismien avulla tapahtuvaksi orgaanisen kemiallisen yhdisteen hajoamiseksi, minkä hajoamistuotteina muodostuu hiilidioksidia, vettä, erilaisia kivennäissuoloja ja uutta biomassaa. Anaerobisen hajoamisen määritelmässä hajoamisessa muodostuu hiilidioksidia, metaania, erilaisia kivennäissuoloja ja uutta biomassaa. (SFS-EN 13432 2001.)

Biohajoavuuden arviointiprosessi jaetaan aerobisen ja anaerobisen biohajoavuuden testeihin. Aerobisessa biohajoavuustestissä testin kesto aika on

enintään 6 kuukautta ja testimateriaalin biohajoavuusprosentin täytyy olla minimissään 90 %. Anaerobisessa biohajoavuustestissä testausajan tulee olla enintään 2 kuukautta ja biokaasun tuottoon perustuvan biohajoavuusprosentin olla minimissään 50 % testimateriaalin teoreettisesta arvosta. (SFS-EN 13432 2001.) Standardi perustelee anaerobisen biohajoavuustestin alhaisempaa arvoa sillä, että kaikissa kaupallisissa biokaasulaitoksissa käytettäisiin osana prosessia lyhyttä aerobista stabilointivaihetta, jossa biohajoaminen jatkuisi, vaikka todellisuudessa tätä vaihetta ei kaikkialla käytetä. Tämän takia ei voida sanoa kaikkien kompostoituvien muovien toimivan optimaalisesti anaerobisessa biokaasuntuotannossa.

Disintegraation arviointiprosessi sisältää aerobisen kompostoinnin ja anaerobisen kaasuntuotannon testit. Aerobisen kompostoinnin testausaika on enintään 12 viikkoa, jonka jälkeen enintään 10 % testimateriaalin alkuperäisestä kuiva-aineesta saa jäädä 2 millimetrin seulalle. Anaerobisen biokaasuntuotannon testausaika saa olla enintään 5 viikkoa, jos käytetään anaerobisen hajoamisen ja aerobisen stabiloitumisen eli kompostoinnin yhdistelmää. Tällöin testin jälkeen enintään 10 % testimateriaalin alkuperäisestä kuiva-aineesta saa jäädä 2 millimetrin seulalle. (SFS-EN 13432 2001.) On myös hyvä pitää mielessä, että tuote, joka on luokiteltu kompostoituvaksi standardin EN 13432 mukaan, ei välttämättä hajoa kotikompostorissa tai siihen voi kulua huomattavasti enemmän aikaa, koska kotikompostorin lämpötila on yleensä paljon matalampi kuin kypsän teollisuuskompostin. (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.)

4.2 Sertifikaatit

TUV Austria myöntää OK Compost INDUSTRIAL ja OK Compost HOME -merkkejä sertifikaatin täyttämistä. OK Compost INDUSTRIAL -merkki kertoo tuotteen kompostoituvan teollisessa kompostissa ja OK Compost HOME -merkki kertoo, että tuote kompostoituu kotikompostissa. OK Compost INDUSTRIAL -merkki täyttää standardin EN13432 vaatimukset. Sen sijaan OK Compost HOME -merkin sertifiointitestit eivät noudata tiettyä standardia, vaikka

testausmenetelmä perustuukin useisiin standardeihin. Vaatimukset OK Compost HOME -sertifikaatille ovat osittain samankaltaisia kuin EN 13432 -standardissa, mutta esimerkiksi biohajoamistestauksen lämpötila on erilainen. Testi suoritetaan 20–30 °C lämpötilassa, joka vastaa kotikompostorin olosuhteita, ja biohajoaminen tulee tapahtua enintään 12 kuukauden aikana. (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.)

DIN Certco myöntää omia Industrial Compostable ja Home Compostable -merkkejä sertifikaatin täyttämistä. Industrial compostable -merkki täyttää EN 13432 -standardin vaatimukset ja se annetaan tuotteille, jotka kompostoituvat teollisessa kompostissa. Home Compostable -merkki perustuu OK Compost HOME -sertifikaatin tavoin moneen eri standardiin ja se annetaan tuotteille, jotka kompostoituvat matalammassa kotikompostorinlämpötiloissa ja läpäisee kemiallisen karakterisoinnin, biohajoavuuden, fyysisen hajoavuuden ja ekotoksisuuden testit. (Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d.)

4.3 Sivutuotelainsäädäntö

Sivutuoteasetus (EY) N:o 1069/2009 määrittää luokan 2 ja 3 sivutuotteiden yhdeksi käsittelytavaksi kompostoinnin ja biokaasuksi muuttamisen asetuksen mukaisesti hyväksytyissä laitoksissa. Sivutuotteet jaetaan raaka-aine luokkiin, joista luokan 3 raaka-aineita ja luokkaan 2 kuuluvaa lantaa voidaan hyödyntää sellaisenaan laitoksissa. Luokan 2 muut eläinperäiset sivutuotteet tulee painesteriloida sivutuoteasetuksen 1. käsittelymenetelmän mukaan hyväksytyssä käsittelylaitoksessa ennen toimittamista lannoitevalmisteiden valmistuslaitokseen. Sivutuoteasetuksen mukaisesti hyväksytyissä sivutuotteita käsittelevässä laitoksessa on oltava materiaalin suljettu hygienisointiprosessi, jossa materiaali käsitellään vähintään 70 °C vähintään 1 tunnin ajan ja materiaalin palakoon tulee olla korkeintaan 12 mm:ä. Hygienisointiprosessina voidaan käyttää myös muuta validoitua hygienisointiprosessia, jolla varmistetaan materiaalin hygieenisuus. (Ruokavirasto 2024.)

4.4 Asetukset lannoitteista Suomessa ja Euroopassa

Lannoitevalmisteille on asetettu Suomessa omat tuoteluokat ja ainesosaluokat maa- ja metsätalousministeriön asetuksella 964/2023. Ainesosaluokille on asetettu niitä koskevia vaatimuksia. Vaatimukset voivat liittyä ainesosien käsittelymenetelmiin, haitallisten aineiden, taudinaiheuttajien ja epäpuhtauksien enimmäispitoisuuksiin, käytönrajoittamiseen ja käsiteltyjen aineiden stabiilisuuteen. Kompostoinnin ja mädätyksen käsittelymenetelmille on asetettu lämpötila-aika-profiilit, joista voi valita soveltuvimman.

Mädätyksen käsittelymenetelmiä ovat:

- Termofiilinen mädätys 55 °C lämpötilassa ja keskimääräinen hydraulinen viipymä vähintään 20 päivää.
- Termofiilinen tai mesofiilinen mädätys ja hygienisointi 70 °C 60 minuuttia ja palakoko enintään 12 mm:ä.
- Termofiilinen tai mesofiilinen mädätys ja kompostointi ainesosaluokan 3: komposti käsittelyvaatimusten mukaisesti.

Kompostoinnin käsittelymenetelmiä ovat:

- Vähintään 70 °C lämpötila vähintään 60 minuutin ajan, palakoko enintään 12 mm:ä.
- Vähintään 70 °C lämpötila vähintään 1 päivän ajan.
- Vähintään 65 °C lämpötila vähintään 3 päivän ajan.
- Vähintään 60 °C lämpötila vähintään 5 päivän ajan.
- Vähintään 55 °C lämpötila vähintään 7 päivän ajan.

Mikäli kompostointiprosessi ei ole suljettu, tulee kompostia jälkikypsyttää kuuden kuukauden ajan. (Ruokavirasto 2024.)

Epäpuhtauksien, muovin, lasin ja metallin, enimmäismääristä on asetettu vaatimukset kompostille, mädätteelle ja käsitellylle jätevesilietteelle. Komposti, mädäte ja käsitelty jätevesiliete saa 31.12.2027 asti sisältää yli 2 mm:n kokoisia epäpuhtauksia korkeintaan 5 grammaa kilogrammassa kuiva-ainetta per

materiaali ja korkeintaan 10 grammaa kilogrammassa yhteensä. Yksittäisen epäpuhtausmateriaalin määrä ei voi ylittää 5 grammaa kilogrammassa kuiva-ainetta. (Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista 964/2023.)

Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista kiristyy lannoitevalmisteiden ainesosaluokkien vaatimusten osalta 1.1.2028. Komposti, mädäte ja käsitelty jätevesiliete saa tällöin sisältää enää 2,5 grammaa yli 2 mm:n kokoisia epäpuhtauksia kilogrammassa kuiva-ainetta ja korkeintaan 5 grammaa kilogrammassa kuiva-ainetta yhteensä kaikkia epäpuhtausmateriaaleja. (Ruokavirasto 2023.)

Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EU) 2019/1009 määrittää vaatimukset ainesosaluokille komposti, muu mädäte kuin tuorekasvimädäte, ja tuorekasvimädäte. Ainesosaluokat saavat sisältää yli 2 mm:n kokoisia epäpuhtauksia, lasi, metalli, ja muovi, korkeintaan 3 grammaa kilogrammassa kuiva-ainetta ja yhteensä näitä epäpuhtausmateriaaleja 5 grammaa kilogrammassa kuiva-ainetta. Asetuksen vaatimukset kiristyvät 16.7.2026, jolloin ainesosaluokat saavat sisältää enää enintään 2,5 grammaa epäpuhtauksia kilogrammassa kuiva-ainetta. Tätä raja-arvoa arvioidaan uudelleen 16.7.2029.

Aerobiselle kompostoinnille on asetettu hygieenisyyden ja tasalaatuisuuden varmistamiseksi, että kunkin kompostointierän kaikki osat on joko säännöllisesti sekoitettava ja käännettävä kauttaaltaan tai on käytettävä koneellista ilmanvaihtoa. Kompostointiprosesseille on asetettu lämpötila-aika-profiileja seuraavasti (Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EU) 2019/1009.):

- Vähintään 70 °C:n lämpötilassa vähintään 3 päivän ajan.
- Vähintään 65 °C:n lämpötilassa vähintään 5 päivän ajan.
- Vähintään 60 °C:n lämpötilassa vähintään 7 päivän ajan.
- Vähintään 55 °C:n lämpötilassa vähintään 14 päivän ajan.

Anaerobiselle mädätykselle on asetettu hygieenisyyden ja tasalaatuisuuden varmistamiseksi, että kunkin kompostointierän kaikki osat on säännöllisesti sekoitettava ja käännettävä kauttaaltaan. Mädätysprosessille on asetettu lämpötila-aika-profileja seuraavasti (Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EU) 2019/1009.):

- Termofiilinen mädätys 55 °C:n lämpötilassa vähintään 24 tunnin ajan, minkä jälkeen hydraulinen viipymä vähintään 20 päivää.
- Termofiilinen mädätys 55 °C:n lämpötilassa asetuksen (EU) N:o 142/2011 liitteessä V olevan I luvun 1 jakson 1 kohdassa kuvatussa, pastöroinnin käsittävässä käsittelyprosessissa.
- Termofiilinen mädätys 55 °C:n lämpötilassa, minkä jälkeen kompostointi.
 - a. Vähintään 70 °C:n lämpötilassa vähintään 3 päivän ajan.
 - b. Vähintään 65 °C:n lämpötilassa vähintään 5 päivän ajan.
 - c. Vähintään 60 °C:n lämpötilassa vähintään 7 päivän ajan.
 - d. Vähintään 55 °C:n lämpötilassa vähintään 14 päivän ajan.
- Mesofiilinen mädätys 37–40 °C:n lämpötilassa asetuksen (EU) N:o 142/2011 liitteessä V olevan I luvun 1 jakson 1 kohdassa kuvatussa, pastöroinnin käsittävässä käsittelyprosessissa.
- Mesofiilinen mädätys 37–40 °C:n lämpötilassa, minkä jälkeen
 - a. Kompostointi vähintään 70 °C:n lämpötilassa vähintään 3 päivän ajan.
 - b. Vähintään 65 °C:n lämpötilassa vähintään 5 päivän ajan.
 - c. Vähintään 60 °C:n lämpötilassa vähintään 7 päivän ajan.
 - d. Vähintään 55 °C:n lämpötilassa vähintään 14 päivän ajan.

5 Työn toteutus

Työssä tutkittiin biomuovien toimivuutta biokaasulaitoksilla tutkimalla biopussien ja -säkkien hajoavuutta mädätyksessä, muovien ja paperien määrää biokaasulaitosprosesseissa sekä lopputuotteiden laatua. Tutkimuksessa oli mukana kolme biokaasulaitosta ja kolme biopussien valmistajaa. Biokaasulaitoksilla käytettiin märkä- tai kuivaprosessia biokaasuntuotantoon riippuen laitoksesta.

Biopussien ja -säkkien hajoavuutta mädätyksessä tutkittiin laittamalla biopusseista noin 12 mm x 12 mm kokoisia näytepaloja suljettavaan pyykkipussiin, joka laitettiin viideksi viikoksi biokaasulaitoksen anaerobiseen mädätysprosessiin. Ajanjakson jälkeen näytteiden hajoavuutta tutkittiin FTIR-spektrometrillä ja mikroskoopilla, verraten näytteitä nollanäytteisiin. Muovien ja paperien määrä biokaasulaitosprosesseissa ja lopputuotteissa selvitettiin seulomalla biokaasulaitoksilta saadut lannoite, komposti ja prosessinäytteet.

5.1 Prosessi- ja lopputuotenäytteiden muovipitoisuuden määrittäminen

Muovien ja paperien määrää biokaasulaitosprosesseissa ja lopputuotteiden laatua tutkittiin biokaasulaitoksilta saaduista noin 9 L:n näytteistä. Näytteet olivat eri prosessivaiheista tai jo valmista tuotetta, kuten kompostia tai lannoitetta. Näytteet seulottiin ja seuloilta kerättiin muovit, jotka punnittiin. Punnittujen muovien laadullinen jakauma määritettiin FTIR-spektrejä vertailemalla. Tutkintaa vaikeutti muovien ja paperien likaisuus, ryppyisyys ja hajoaminen. FTIR-spektrometriin sopivia näytteitä oli haastava löytää 2 mm:n seulalle jääneiden muovien ja paperien joukosta edellä mainittujen haasteiden sekä koon puolesta. Laitteen kide, jolle analysoitava näyte asetetaan, on noin 2 mm x 2 mm ja näytteen tulee peittää se kauttaaltaan.

5.2 Biopussien hajoaminen mädätysprosessissa

Biopussien ja -säkkien hajoavuutta mädätyksessä tutkittiin laittamalla biopusseista noin 12 mm x 12 mm kokoisia näytepaloja suljettavaan pyykkipussiin, joka laitettiin viideksi viikoksi biokaasulaitoksen anaerobiseen mädätysprosessiin. Ajanjakson jälkeen näytteiden hajoavuutta tutkittiin FTIR-spektrometrillä ja mikroskoopilla, verraten näytteitä nollanäytteisiin. Kuvasta 2 nähdään, miten osa mädätyksessä olleista näytteistä oli klimppiintynyt ja liimaantunut toisiinsa, mikä hankaloitti analyysin tekemistä. Mädätyksessä olleita näytteitä kuivattiin päivä huoneen lämmössä ennen punnitusta.



Kuva 2. Mädätyksessä olleet biopussin palat olivat klimppiintyneet pyykkipusseissa.

5.3 Seulonta

Riippuen näytteen laadusta, kiinteä (komposti) tai märkä (liete), näyte kuivaseulottiin tai märkäseulottiin. Kiinteät näytteet kuivattiin noin 50 °C, jotta tutkittavat biomuovit eivät hajoaisi lämmön vaikutuksesta. Kuivaus lopetettiin,

kun huomattiin, että kosteus näytteistä oli haihtunut ja seulonta oli täten mahdollista. Kuivat näytteet seulottiin täryseulalla (kuva 3), johon asetettiin seulasarja 10, 5, 2 ja 1 mm:n raekoilla. Näytteitä seulottiin noin 1 minuutin ajan. Seuloilta kerättiin seuloille jääneet muovit ja paperit. Lietteet märkäseulottiin laittamalla näytettä seulasarjalle, minkä jälkeen seulasarjaa huuhdeltiin vedellä valuttaen vettä päältä päin. 10, 5 ja 2 mm:n seuloilta kerättiin talteen muovit ja paperit ja ne punnittiin kuvan 4 analyysivaa'alla. Seulaylite 1 mm:n seulalta kuivattiin ja kuvattiin, jonka jälkeen kuvasta laskettiin mikromuovin määrä 1/4 alueelta.



Kuva 3. Työssä käytetty täryseula.



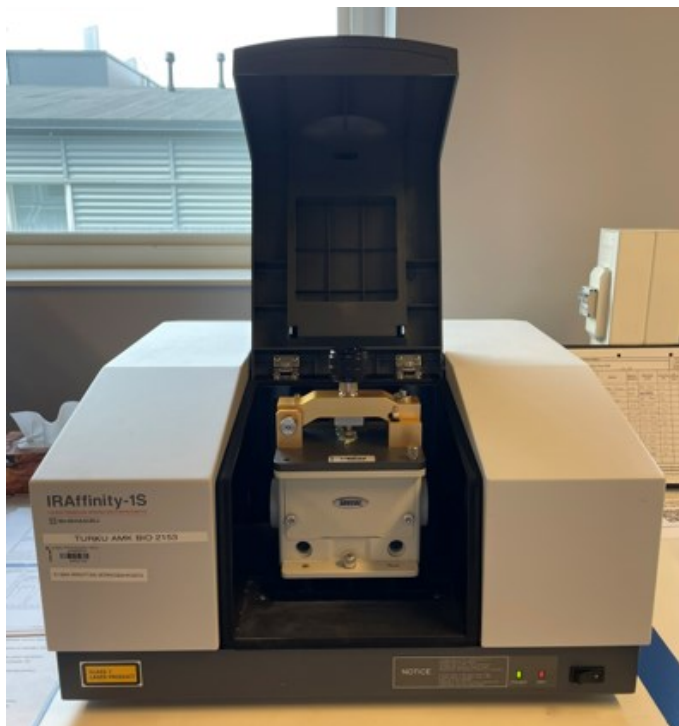
Kuva 4. Työssä käytetty analyysivaaka.

5.4 FTIR-analyysi

FTIR eli Fourier-muunnettu infrapunaspektroskopia on analyysimenetelmä, jolla voidaan tunnistaa molekyylien funktionaalisia ryhmiä. Sillä voidaan analysoida kiinteitä, nestemäisiä ja kaasumaisia näytteitä, joissa on kovalenttisia sidoksia. Analyysissä näytteeseen kohdennetaan infrapunasäteilyä, jota näytteen molekyylit absorboivat omilla aallonpituuksillaan. Absorboitunut ja näytteen läpi kulkenut IR-valon määrä havaitaan detektorilla, jonka jälkeen raakadata muutetaan matemaattisella kaavalla (fourier-muunnos) IR-spektriiksi. (Measurelabs n.d.)

FTIR-spektroskopiassa voidaan käyttää ATR-lisälaitetta. ATR eli vaimennettu kokonaisheijastus on näytteenottomenetelmä, joka mahdollistaa kiinteiden ja nestemäisten näytteiden suoran tutkimisen ilman esikäsitteilyä. Verrattuna perinteiseen transmittanssimittaukseen, vaimennetussa kokonaisheijastuksessa mittauspolun pituus on riippumaton näytteen paksuudesta, koska ATR perustuu sisäiseen heijastukseen ja näytepolun pituus riippuu infrapunaenergian tunkeutumissyvyydestä näytteeseen. IR-spektri näyttää käytännössä samalta oli näytteen paksuus sitten 100 μm tai 100 mm. (Mettler Toledo n.d.)

ATR-lisälaitteella varustettu FTIR-spektrometri koostuu infrapunavalosta, detektorista ja korkean taitekertoimen kiteestä, kuten timantista, germaniumista tai sinkkiselenidistä. Näyte sijoitetaan kiteen päälle, minkä jälkeen infrapunasäde suunnataan näytteeseen kiteen läpi. Säde tunkeutuu näytteen pintaan ja heijastuu sitten detektoriin päin. Tämä tuottaa ATR-spektrin, jota voidaan verrata spektrikirjastoon näytteessä olevien komponenttien tunnistamiseksi. (Measurelabs n.d.) Tässä työssä käytettiin ATR-lisäosaa. Näytteiden spektrit ajettiin $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ aaltolukualueella ottaen 20 skannausta per näyte.



Kuva 5. Työssä käytetty Shimadzun FTIR-spektrometri MKII Golden Gate Single Reflection ATR-lisäosalla.

5.5 Mikroskopointi

Muovien muotoa ja hajoamista tarkasteltiin mikroskoopilla kuvaten näytteiden reunoja ennen mädätystä ja mädätyksen jälkeen. Seulottujen näyte-erien muoveista ja papereista tarkasteltiin vain muotoja. Mikroskopointi suoritettiin käyttämällä seuraavaa laiteyhdistelmää:

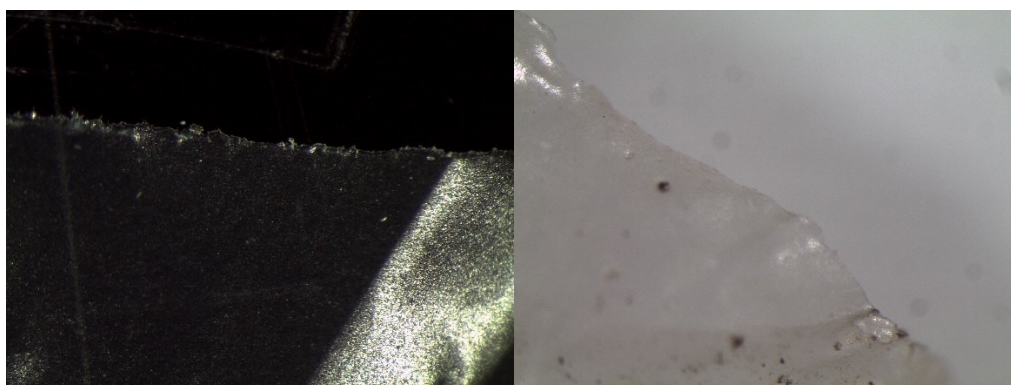
- -Olympus Corporation SZX7 stereomikroskooppi 6F21032.
- -Leica digikamera mikroskooppiin.
- -Euromex fiber optic light source EK-1.

6 Tulokset

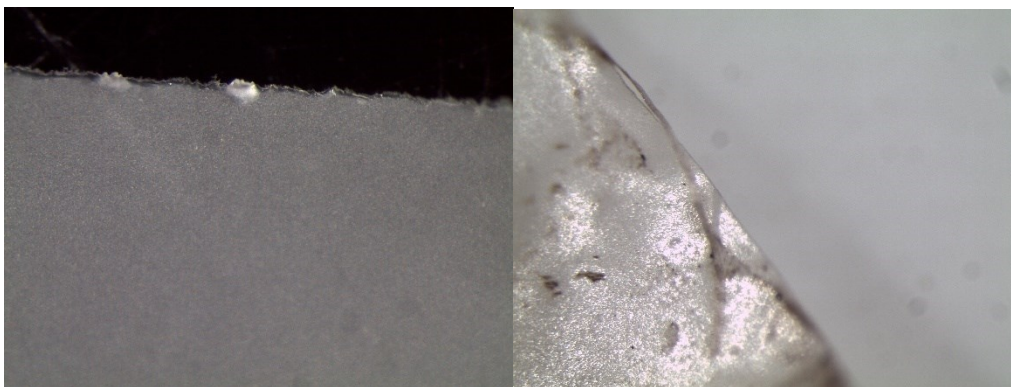
Tuloksissa esitellään biopussien hajoavuutta mädätyksessä mikroskooppikuvin, punnitustuloksin ja FTIR-spektrejä tulkiten. Muovien määrä biokaasuprosesseissa -osion tuloksissa esitetään mikroskooppikuvia, punnitustulokset seulotuista näytteistä ja määritettyjen muovien suhteet näytteistä. Lopputuotteiden laatu kappaleessa esitetään punnitustulokset seulotuista näytteistä ja havainnollistetaan 1–2 mm jaekoon muovipartikkeleiden määrää lopputuotenäytteissä.

6.1 Biopussien hajoavuus mädätyksessä

Biopussien hajoavuutta tutkittiin vertaamalla nollanäytteitä 5 viikkoa mädätyksessä olleisiin näytteisiin. Näytteistä ajettiin FTIR-spektrit, otettiin mikroskooppikuvat ja näytteet punnittiin analyysivaa'alla. Alla olevista mikroskooppikuvista voidaan todeta, ettei merkittävää silmämääräistä hajoamista ole tapahtunut. Ainoastaan näytteistä 13 ja 14 voidaan nähdä reunan repaleisuutta. Biopussien likaisuus on lisääntynyt.



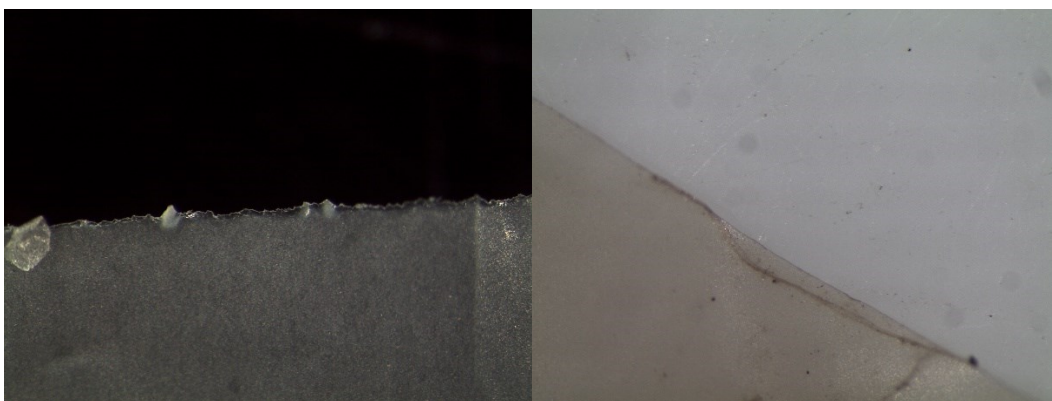
Kuva 6. Näytteen 1 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.



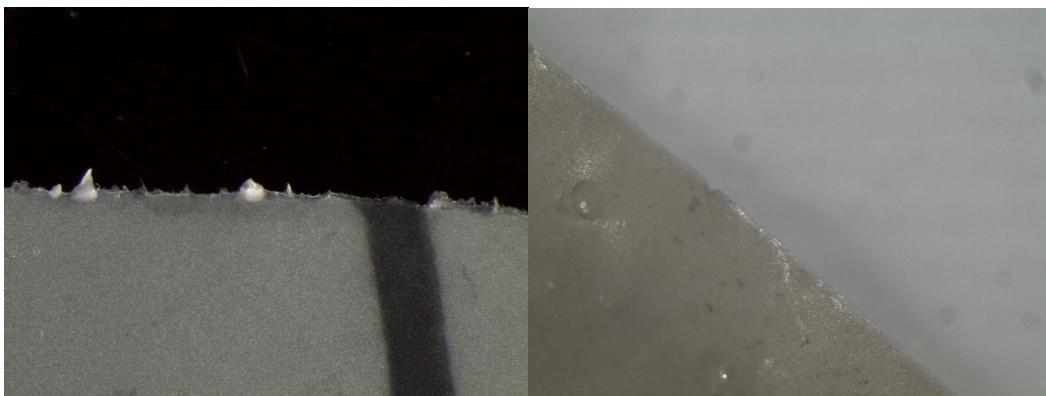
Kuva 7. Näytteen 2 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.



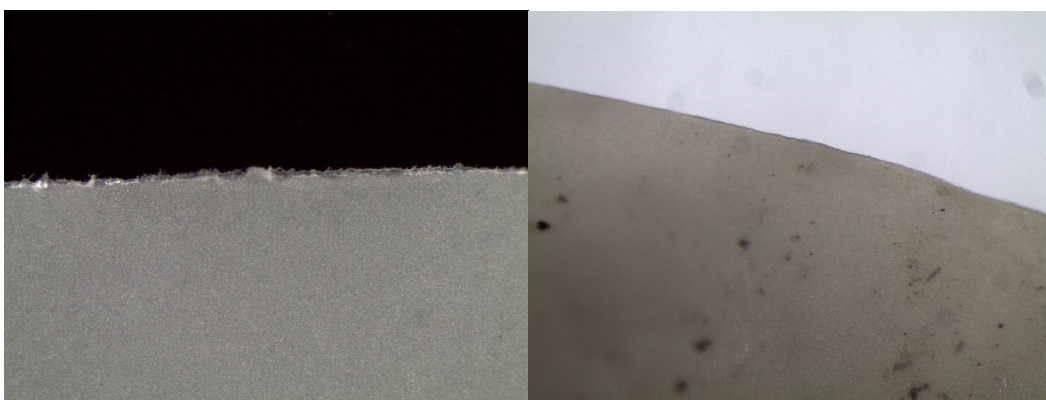
Kuva 8. Näytteen 3 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.



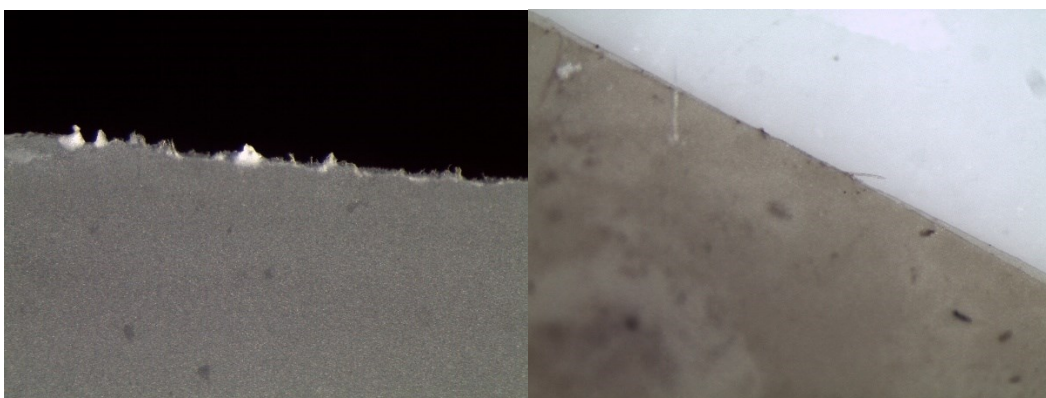
Kuva 9. Näytteen 4 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.



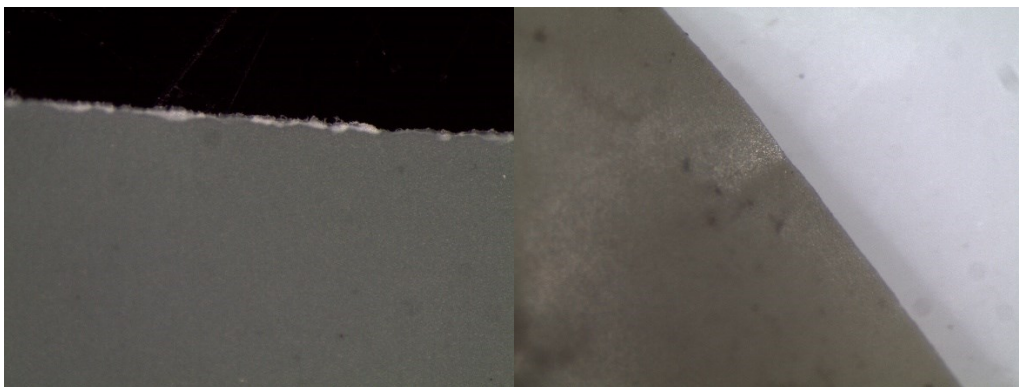
Kuva 10. Näytteen 5 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.



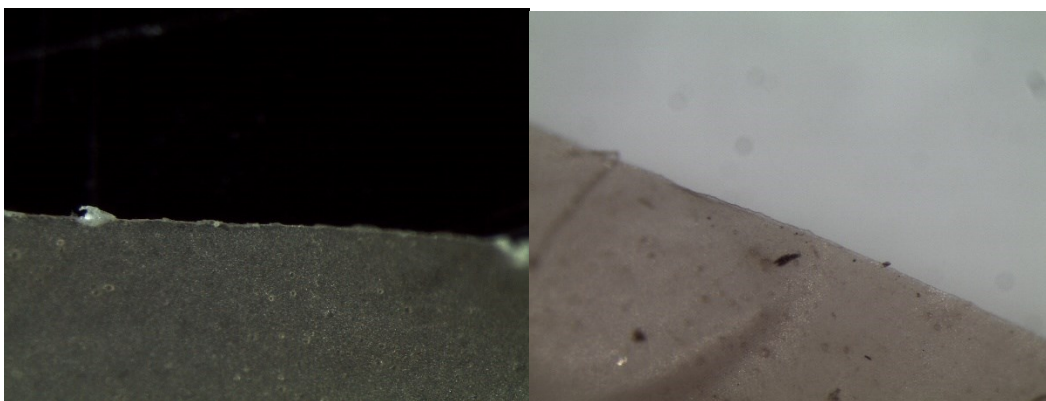
Kuva 11. Näytteen 6 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.



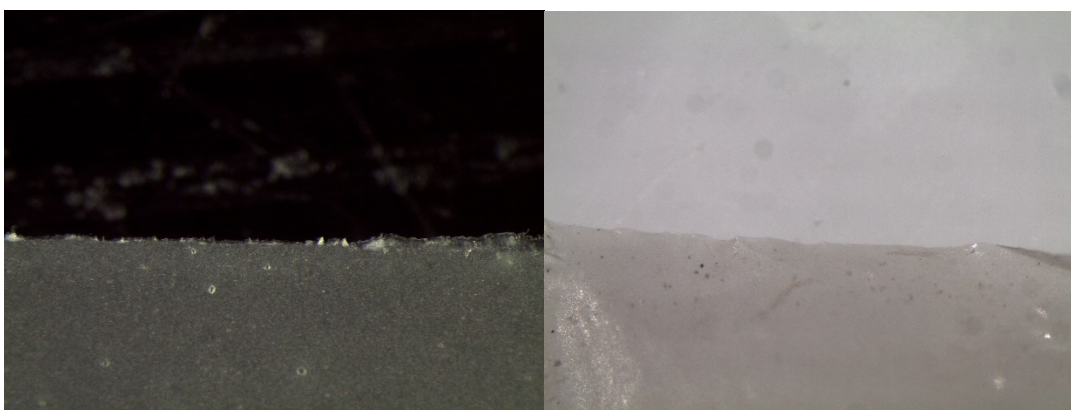
Kuva 12. Näytteen 7 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.



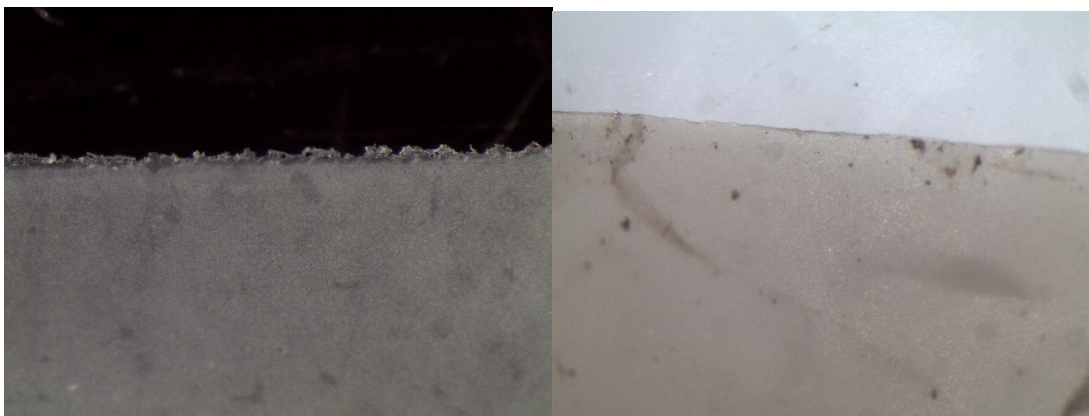
Kuva 13. Näytteen 8 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.



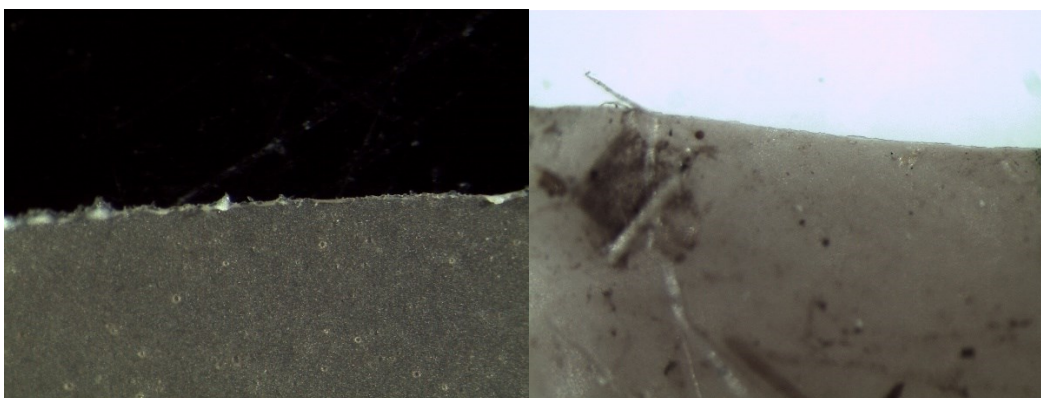
Kuva 14. Näytteen 9 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.



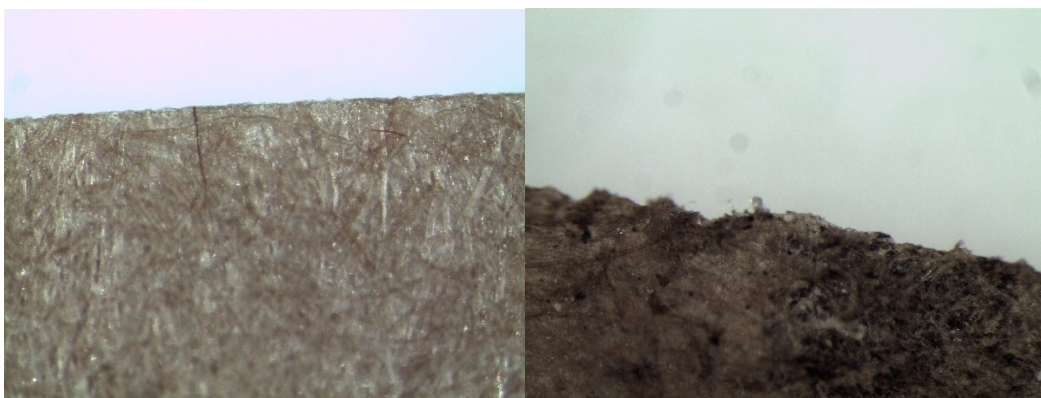
Kuva 15. Näytteen 10 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.



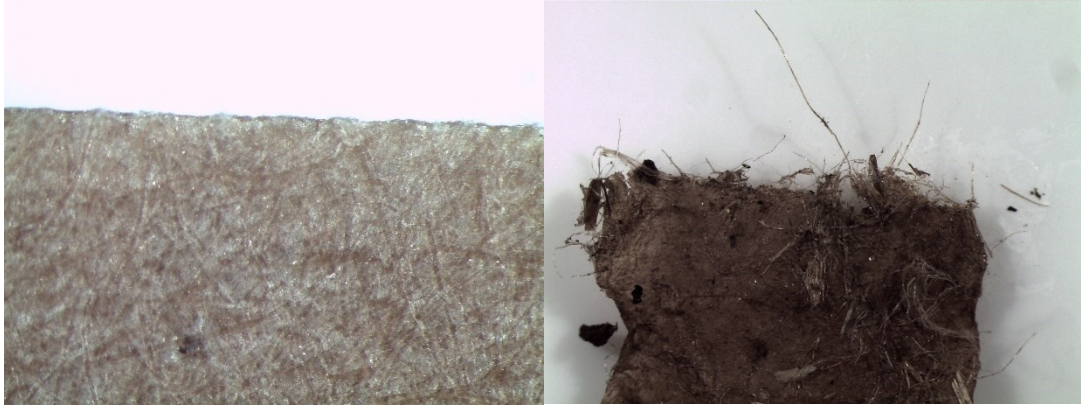
Kuva 16. Näytteen 11 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.



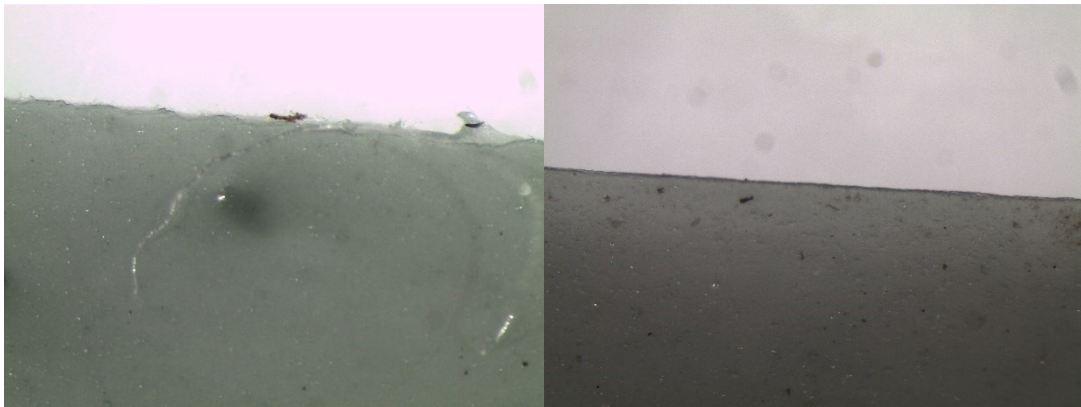
Kuva 17. Näytteen 12 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.



Kuva 18. Vertailunäytteenä 13 toimineen märkälujapaperipussin mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.



Kuva 19. Vertailunäytteenä 14 toimineen märkälujapaperisuursäkin mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.



Kuva 20. Polyeteeniroskapussi vertailunäytteen 15 mikroskooppikuvat ennen ja jälkeen mädätyksen.

Taulukosta 1 nähdään näytteiden massat ennen ja jälkeen mädätyksen, hajonneen materiaalin massan painonmuutos sekä kuinka paljon paino on pienentynyt prosentuaalisesti. Näytteistä 1, 2, 3, 4, 13, 14 ja 15 materiaalia oli hajonnut yli 50 %. Näytteet 13 ja 15 olivat verrokki materiaaleja. 13 ja 14 olivat märkälujapaperista valmistettuja pusseja ja näyte 15 oli kierrätetystä polyeteenista valmistettu roskapussi, joka on biohajoamatonta materiaalia. Näytteen 15 painonmuutos voi selittyä kierrätysmuovissa olleiden epäpuhtauksien irtoamisella. Punnitustulosten perusteella näytteen 11 massa olisi kasvanut mädätyksen aikana selkeästi, mikä todellisuudessa on epätodennäköistä, kun katsotaan näytteiden spektrejä. Näytteen 11 kohdalla on saattanut tapahtua punnitusvirhe, joka heikentää myös muiden näytteiden

tulosten luotettavuutta. Näytteen paksuudella ei näyttäisi olevan juuri merkitystä materiaalin hajoamisen määrään.

Taulukko 1. Biopussinäytteiden painonmuutokset mädätyksessä.

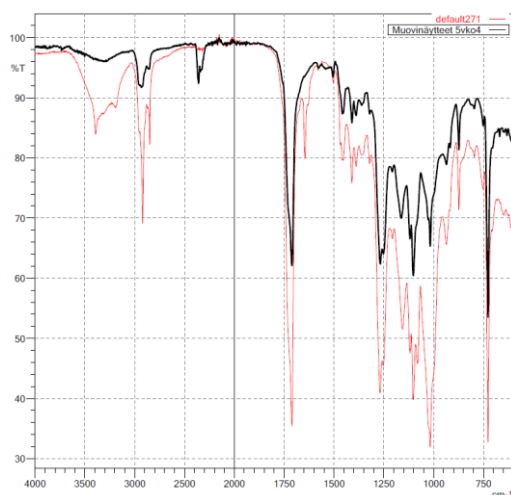
Näyte	Paksuus (μm)	Ennen reaktoria (g)	Reaktorin jälkeen (g)	Paino pienentynyt (g)	Paino pienentynyt (%)
1	11	0,62	0,20	0,42	68,5
2	15	0,75	0,28	0,47	63,0
3	13	0,7	0,27	0,43	61,5
4	18	0,79	0,10	0,69	87,9
5	17	0,35	0,26	0,09	26,7
6	23	0,35	0,27	0,08	22,2
7	16	0,37	0,24	0,13	34,0
8	40	0,52	0,40	0,12	22,6
9	20	0,42	0,27	0,15	36,5
10	12	0,18	0,19	-0,01	-3,7
11	16	0,24	0,43	-0,19	-80,7
12	18	0,38	0,19	0,19	49,0
13		1,13	0,18	0,95	83,9
14		1,14	0,07	1,07	93,5
15		0,74	0,35	0,39	52,7

Näytteiden spektreistä tutkittiin spektrin funktionaalista aluetta, joka esiintyy 1500–4000 cm^{-1} aaltolukualueella. Lähes kaikkiin spektreihin oli syntynyt uusi piikki noin 2350 cm^{-1} kohdalle. Noin 2350 cm^{-1} piikki on todennäköisesti hiilidioksidin aiheuttama piikki, joka syntyy, kun CO_2 -pitoisuus spektrometrin sisällä kasvaa taustan ja näytespektrin mittauksen välillä (Smith 2021). Piikin kohdassa 2900 cm^{-1} aiheuttaa alkaanien C-H sidosten venytykset. Noin 1700 cm^{-1} piikit aiheuttaa hiilen ja hapen välinen kaksoissidos, jolloin funktionaalinen

ryhmä voi olla aldehydi, ketoni, karboksyylihapo, esteri tai amidi. Piikin kohdassa 1450 cm^{-1} voi antaa $-\text{CH}_3$ taivutus. (orgchemboulder.com n.d.)

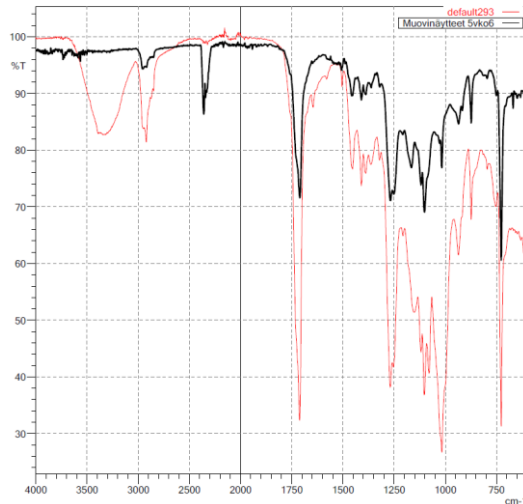
Valmistajien eniten hajonneet näytteet esitetään kuvioissa 1, 2 ja 3.

Vertailunäytteinä toimineet märkälujapaperista valmistettujen pussien spektrit esitetään kuvioissa 4 ja 5. Kuviossa 6 esitetään vertailunäytteenä toimineen kierrätetystä polyeteenistä valmistetun roskapussin spektri. Kuvion 1 näytteessä 4 1700 cm^{-1} piikin intensiteetti on pienentynyt noin 26 %. Aaltoluvun 2900 kaksikärkisen piikin intensiteetti on pienentynyt noin 22 %. Kohdan 3400 cm^{-1} piikki on myös pienentynyt merkittävästi. Pienentyneistä intensiteeteistä voidaan päätellä näytteen hajonneen mädätyksen aikana.



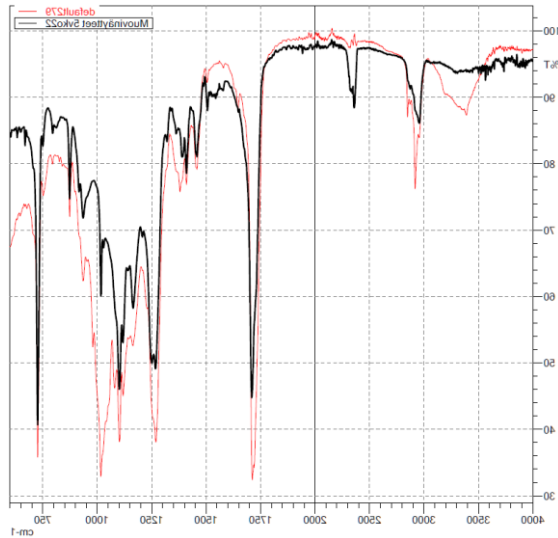
Kuvio 1. Valmistajan x eniten hajonnut näyte 4. Punaisella spektri ennen mädätystä ja mustalla mädätyksen jälkeen.

Kuvion 2 näytteessä 7 1700 cm^{-1} piikin intensiteetti on pienentynyt noin 40 %. Aaltoluvun 2900 kaksikärkisen piikin intensiteetti on pienentynyt noin 12 %. Kohdan 3300 cm^{-1} typpäkärkinen piikki on hävinnyt kokonaan. Pienentyneistä intensiteeteistä voidaan päätellä näytteen hajonneen mädätyksen aikana.



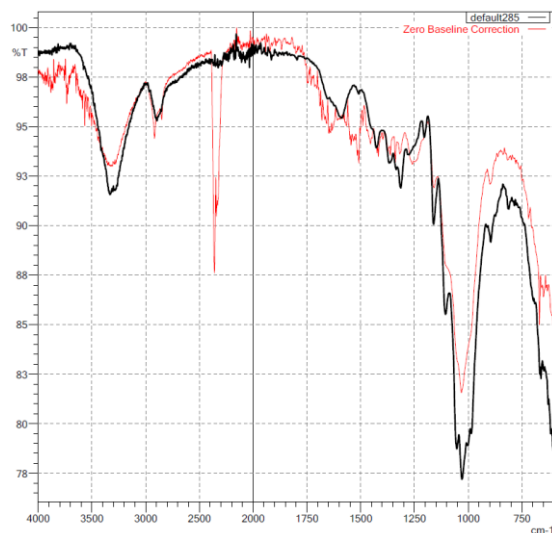
Kuvio 2. Valmistajan y eniten hajonnut näyte 7. Punaisella spektri ennen mädätystä ja mustalla mädätyksen jälkeen.

Kuvion 3 näyte 12 oli hajonnut valmistajan z näytteistä punnituksen perusteella eniten, koska näytteen 11 punnitustulos ei ole luotettava. Näytteiden 9 ja 11 spektrien piikkien intensiteetti oli pienentynyt enemmän kuin näytteen 12, mikä merkitsee mahdollisesti suurempaa hajoamista. Näytteessä 12 1700 cm^{-1} piikin intensiteetti on pienentynyt noin 8 %. Aaltoluvun 2900 kaksikärkisen piikin intensiteetti on pienentynyt noin 10 %. Kohdan 3400 cm^{-1} piikki on myös pienentynyt merkittävästi. Pienentyneistä intensiteeteistä voidaan päätellä näytteen hajoamisen mädätyksen aikana.



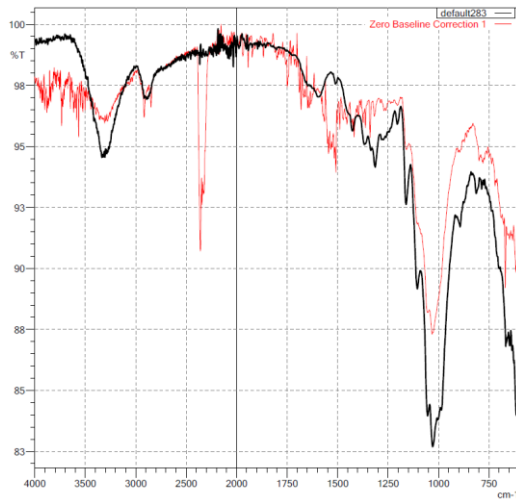
Kuvio 3. Valmistajan z eniten hajonnut näyte 12. Punaisella spektri ennen mädätystä ja mustalla mädätyksen jälkeen.

Kuvion 4 näytteessä 14 1050 cm^{-1} piikin intensiteetti on pienentynyt noin 5 %. Aaltoluvun 2900 kaksikärkisen piikin intensiteetti on pienentynyt noin 1 %. Kohdan 3300 cm^{-1} piikin intensiteetti on pienentynyt noin 2 %. Pienentyneistä intensiteeteistä voidaan päätellä näytteen hajonneen hyvin vähän mädätyksen aikana.



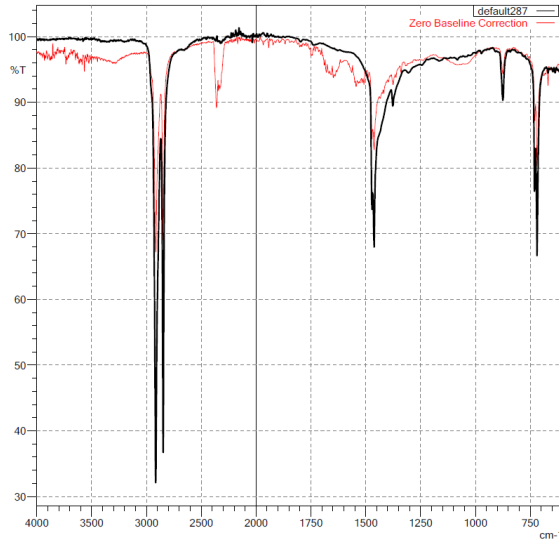
Kuvio 4. Vertailunäytteen 14 spektrit ennen (musta) ja jälkeen (punainen) mädätyksen.

Kuvion 5 näytteessä 13 1050 cm^{-1} piikin intensiteetti on pienentynyt noin 5 %. Aaltoluvun 2900 kaksikärkisen piikin intensiteetti on pienentynyt noin 1 %. Kohdan 3300 cm^{-1} piikin intensiteetti on pienentynyt noin 2 %. Pienentyneistä intensiteeteistä voidaan päätellä näytteen hajonneen hyvin vähän mädätyksen aikana.



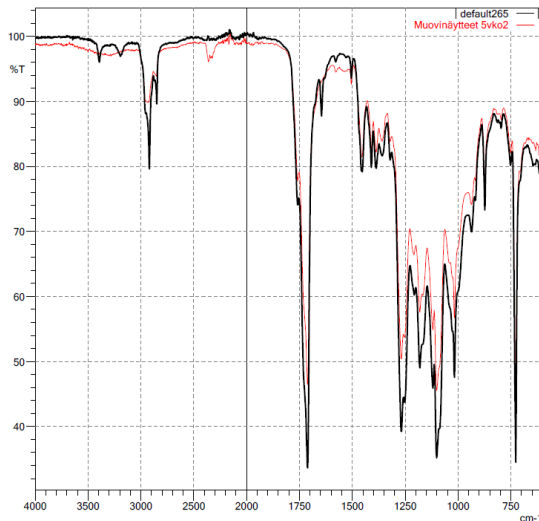
Kuvio 5. Vertailunäytteen 13 spektrit ennen (musta) ja jälkeen (punainen) mädätyksen.

Kuvion 6 näytteessä 15 on kaksi terävää piikkiä 2850 ja 2900 cm^{-1} . Piikkien intensiteetti on pienentynyt noin 25 %. Noin 1450 cm^{-1} piikki on pienentynyt noin 5 %. Pienentyneistä intensiteeteistä voidaan päätellä näytteen hajonneen mädätyksen aikana.



Kuvio 6. Vertailunäytteen 15 spektrit ennen (musta) ja jälkeen (punainen) mädätyksen.

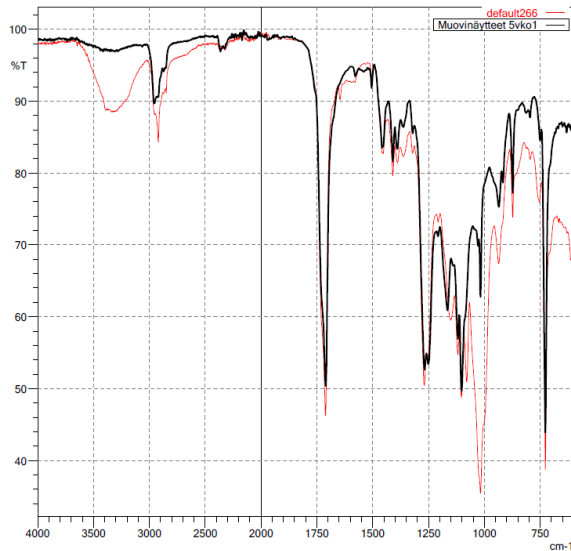
Kuvion 7 näytteessä 1 1700 cm^{-1} piikin intensiteetti on pienentynyt noin 12 %. Aaltoluvun 2900 kaksikärkisen piikin intensiteetti on pienentynyt noin 10 %. Pienentyneistä intensiteeteistä voidaan päätellä näytteen hajonneen mädätyksen aikana.



Kuvio 7. Näytteen 1 spektrit ennen (musta) ja jälkeen (punainen) mädätyksen.

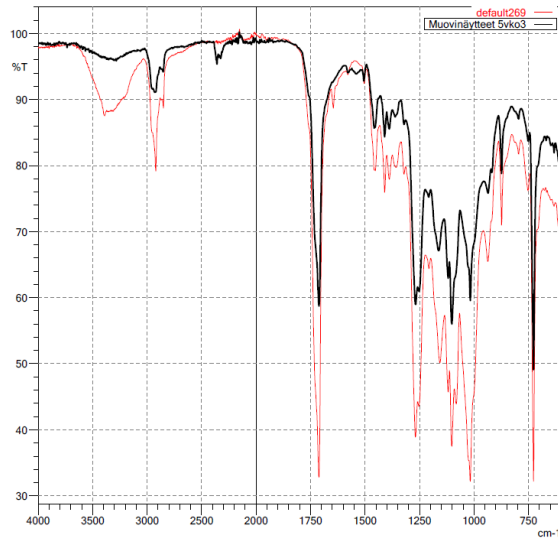
Kuvion 8 näytteessä 2 1700 cm^{-1} piikin intensiteetti on pienentynyt noin 4 %. Aaltoluvun 2900 kaksikärkisen piikin intensiteetti on pienentynyt noin 6 %.

Kohdan 3300 cm^{-1} tylpän piikin intensiteetti on pienentynyt noin 10 % ja se on melkein hävinnyt. Pienentyneistä intensiteeteistä voidaan päätellä näytteen hajoamisen mädätyksen aikana.



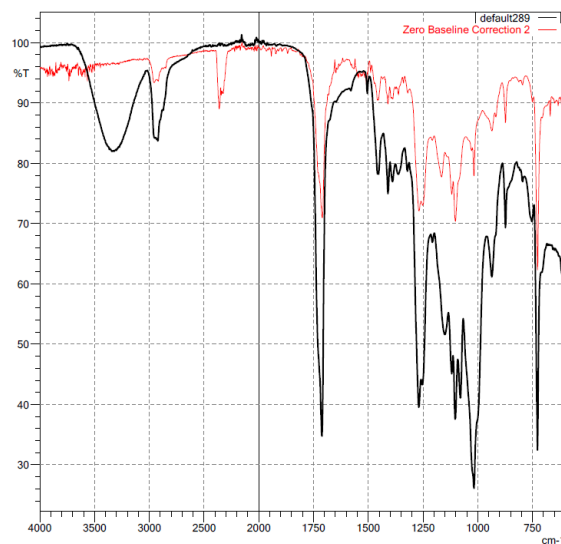
Kuvio 8. Näytteen 2 spektrit ennen (punainen) ja jälkeen (musta) mädätyksen.

Kuvion 9 näytteessä 3 1700 cm^{-1} piikin intensiteetti on pienentynyt noin 25 %. Aaltoluvun 2900 cm^{-1} kaksikärkisen piikin intensiteetti on pienentynyt noin 11 %. Kohdan 3300 cm^{-1} tylpän piikin intensiteetti on pienentynyt noin 8 % ja se on melkein hävinnyt. Pienentyneistä intensiteeteistä voidaan päätellä näytteen hajoamisen mädätyksen aikana.



Kuvio 9. Näytteen 3 spektrit ennen (punainen) ja jälkeen (musta) mädätyksen.

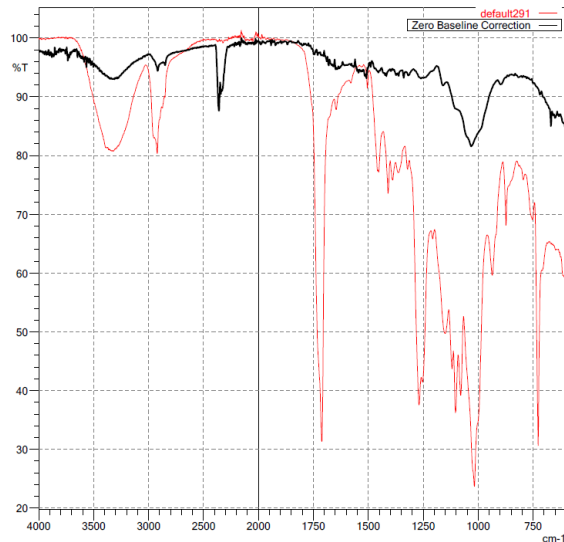
Kuvion 10 näytteessä 5 1700 cm^{-1} piikin intensiteetti on pienentynyt noin 36 %. Aaltoluvun 2900 kaksikärkisen piikin intensiteetti on pienentynyt noin 10 %. Kohdan 3300 cm^{-1} tylppä piikki on hävinnyt. Pienentyneistä intensiteeteistä voidaan päätellä näytteen hajoamisen mädätyksen aikana.



Kuvio 10. Näytteen 5 spektrit ennen (musta) ja jälkeen (punainen) mädätyksen.

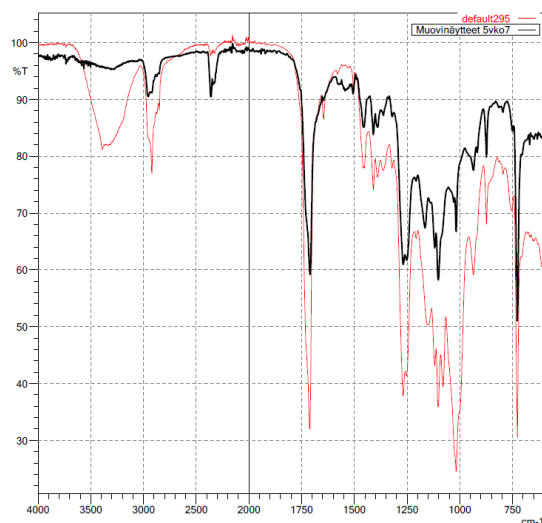
Kuvion 11 näytteessä 6 1700 cm^{-1} piikki on hävinnyt. Aaltoluvun 2900 kaksikärkisen piikin intensiteetti on pienentynyt noin 14 %. Kohdan 3300 cm^{-1}

tylpän piikin intensiteetti on pienentynyt noin 12 %. Pienentyneistä intensiteeteistä voidaan päätellä näytteen hajonneen mädätyksen aikana.



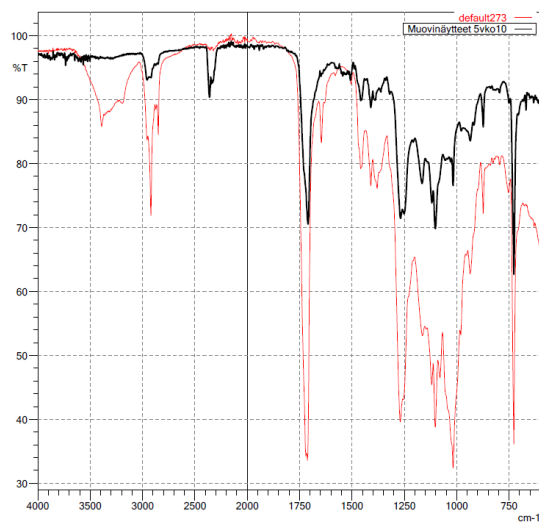
Kuvio 11. Näytteen 6 spektrit ennen (punainen) ja jälkeen (musta) mädätyksen.

Kuvion 12 näytteessä 8 1700 cm^{-1} piikin intensiteetti on pienentynyt noin 26 %. Aaltoluvun 2900 kaksikärkisen piikin intensiteetti on pienentynyt noin 13 %. Kohdan 3300 cm^{-1} tylpän piikin intensiteetti on pienentynyt noin 15 % ja se on melkein hävinnyt. Pienentyneistä intensiteeteistä voidaan päätellä näytteen hajonneen mädätyksen aikana.



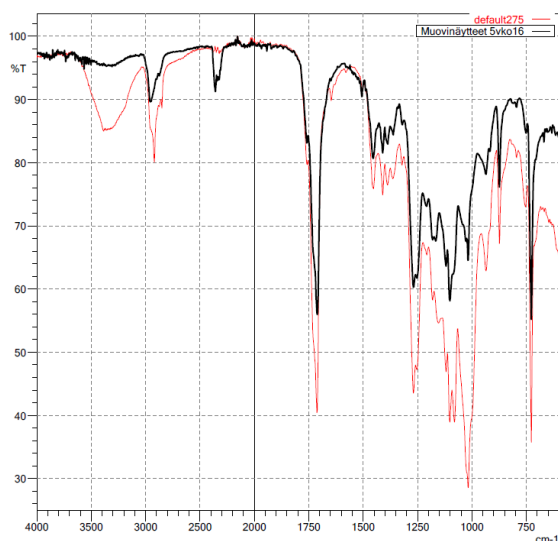
Kuvio 12. Näytteen 8 spektrit ennen (punainen) ja jälkeen (musta) mädätyksen.

Kuvion 13 näytteessä 9 1700 cm^{-1} piikin intensiteetti on pienentynyt noin 36 %. Aaltoluvun 2900 kaksikärkisen piikin intensiteetti on pienentynyt noin 22 %. Kohdan 3300 cm^{-1} piikki on lähes hävinnyt. Pienentyneistä intensiteeteistä voidaan päätellä näytteen hajoamisen mädätyksen aikana.



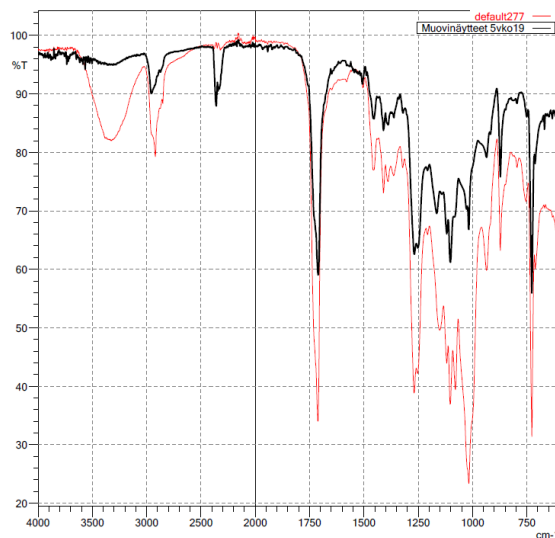
Kuvio 13. Näytteen 8 spektrit ennen (punainen) ja jälkeen (musta) mädätyksen.

Kuvion 14 näytteessä 10 1700 cm^{-1} piikin intensiteetti on pienentynyt noin 16 %. Aaltoluvun 2900 kaksikärkisen piikin intensiteetti on pienentynyt noin 10 %. Kohdan 3300 cm^{-1} tympän piikin intensiteetti on pienentynyt noin 11 % ja se on melkein hävinnyt. Pienentyneistä intensiteeteistä voidaan päätellä näytteen hajoamisen mädätyksen aikana.



Kuvio 14. Näytteen 10 spektrit ennen (punainen) ja jälkeen (musta) mädätyksen.

Kuvion 15 näytteessä 11 1700 cm^{-1} piikin intensiteetti on pienentynyt noin 25 %. Aaltoluvun 2900 kaksikärkisen piikin intensiteetti on pienentynyt noin 10 %. Tylpän piikin kohdassa 3300 cm^{-1} intensiteetti on pienentynyt noin 13 % ja se on melkein hävinnyt. Pienentyneistä intensiteeteistä voidaan päätellä näytteen hajoamisen mädätyksen aikana.



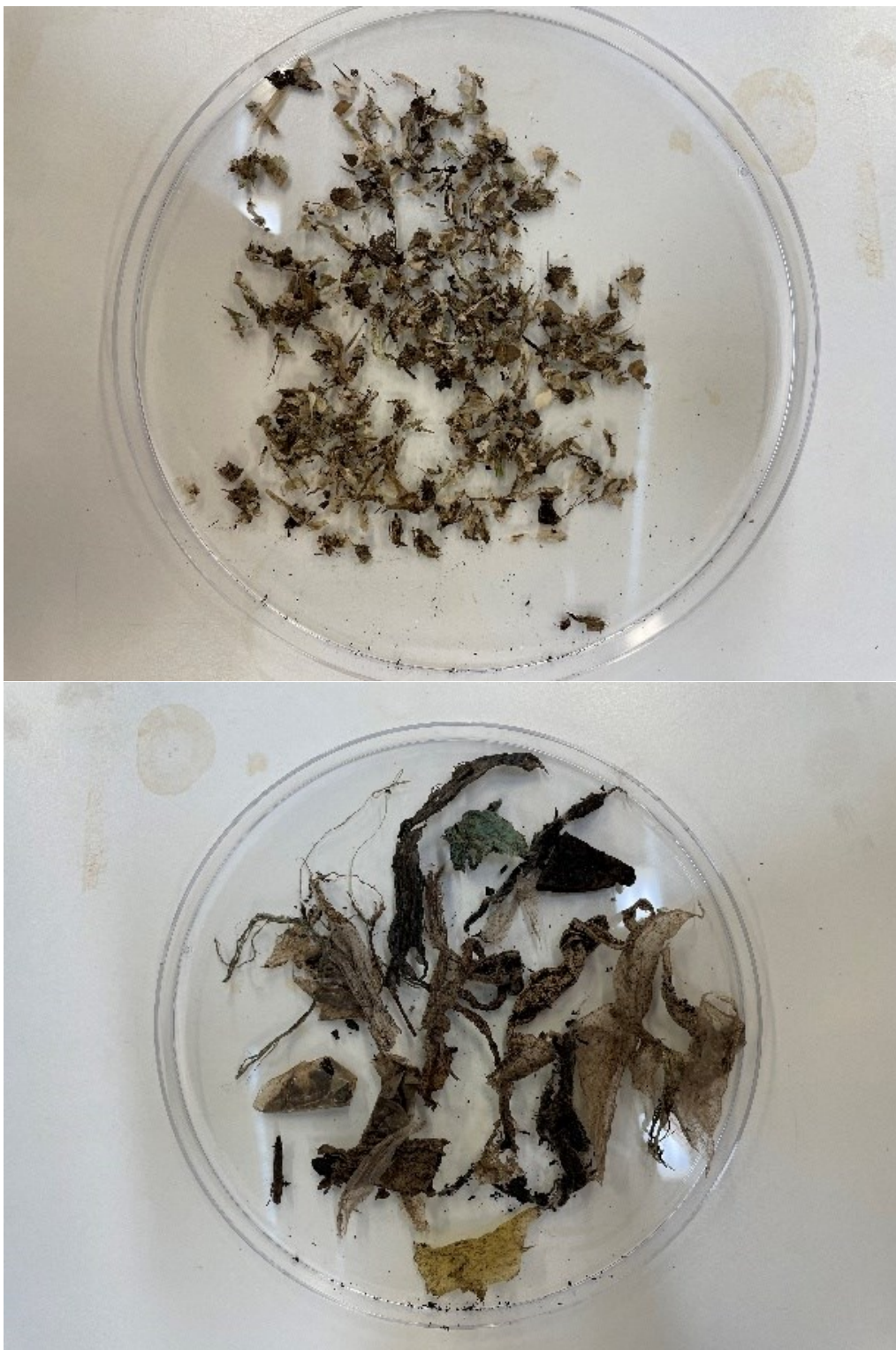
Kuvio 15. Näytteen 11 spektrit ennen (punainen) ja jälkeen (musta) mädätyksen.

6.2 Muovien määrä biokaasulaitosten prosesseissa

Muovien määrää biokaasulaitosten prosesseissa tutkittiin selvittämällä näytteissä olleet muovi- ja mikromuovimäärät seulomalla näytteet sekä määritettiin tutkitut muovit FTIR-spektrien avulla kolmeen luokkaan. Lisäksi tutkittiin muovien muotoja kuvien avulla. Seuloilta kerätyistä biopussin palasista voidaan todeta kuvan 21 perusteella muovien hajoavan usein pitkittäin ohuiksi suikaleiksi. Paperien muoto oli yleensä neliömäinen. Kuvasta 22 nähdään punnittujen muovien likaisuus, mikä väärentää punnitustuloksia taulukoissa 2 ja 3 lian tuodessa lisää massaa.



Kuva 21. Seulalta kerättyjen muovien muotoja.



Kuva 22. Seulottujen muovien likaisuus.

Taulukosta 2 nähdään prosessinäytteiden A, B, D, E ja F märkäpaino, kuivapaino, jos näyte oli kiinteä sekä eri seuloille jääneet muovi ja paperi

määrät. Muovin ja paperin osuus kuiva-aineesta laskettiin biokaasulaitoksilta saatujen kuiva-ainepitoisuuksien avulla. Kiinteistä näytteistä laskettiin myös muovin ja paperin määrän osuus punnitusta kuivapainosta vertailun vuoksi. Standardin EN13432 mukaan kokonaiskuiva-ainepitoisuus määritetään ottamalla tunnettu määrä testattavaa materiaalia ja kuivaamalla noin 105 °C:ssa niin, ettei paino enää muutu. Kiinteät näytteet kuivattiin noin 50 °C:ssa, jotta tutkittavat biomuovit eivät hajoaisi. Näytteistä D ja F nähdään, että kuivauksen lämpötilalla on pieni vaikutus kuiva-aineen massaan, kun verrataan osuutta valmistajien ilmoittamista kuiva-ainemääristä ja punnituista kuivapainoista. Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista 964/2023 määrittää kompostin, mädätteen ja käsitellyn jätevesilietteen sisältämien epäpuhtauksien määrän alle 0,5 % kuiva-aineen massasta. Komposti, mädäte ja käsitelty jätevesiliete saa sisältää 1.1.2028 alkaen enää 0,25 % epäpuhtauksia kuiva-aineen massasta. Epäpuhtauksiksi luetaan lasi, metalli ja muovi. Taulukon 4 sisältämistä näytteistä kerättiin pois vain muovi ja paperi. D ja F näytteet alittavat 0,5 % rajan epäpuhtauksille. Näyte A:ta seulottiin vain 10 ja 5 mm seuloilla johtuen epäpuhtauksien runsaasta määrästä ja lietteen hajuhaittojen vuoksi.

Taulukko 2. Biokaasuprosessinäytteiden muovimäärät.

Näyte	A	B	D	E	F
Märkápaino (g)	9811	1642	3854	6747	3732
Kuivapaino (g)		445	2555		2001
Seulaylite >10 mm (g)	4,82	0,03	6,01	22,91	4,95
Seulaylite >5 mm (g)	1,96	2,79	1,41	1,67	2,43
Seulaylite >2 mm (g)		1,96	0,35	0,85	0,65
Seulaylite >1 mm (g)		0,09	0,04		0,70
Yhteensä yli 2 mm jakeet (g)	6,78	4,79	7,76	25,43	8,02
Ilmoitettu kuiva-ainemäärä (%)			65,3	14,5	61,5
Muovin määrän osuus kuiva-aineesta (%)			0,31	2,60	0,35
Osuus kuivapainosta (%)		1,08	0,30		0,40

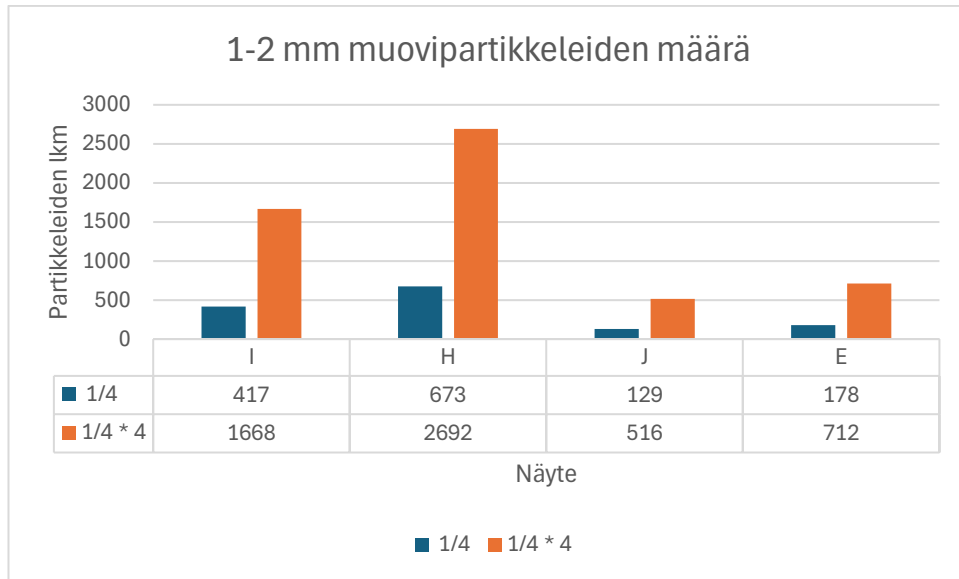
6.3 Lopputuotteiden laatu

Lopputuotteiden laatua tarkastellessa selvitettiin näytteiden sisältämät muovi- ja mikromuovimäärät seulomalla näytteet sekä määritettiin tutkitut muovit FTIR-spektrien avulla kolmeen luokkaan. Taulukosta 3 nähdään lopputuotenäytteiden G, H, I, J, K ja L märkápaino, kuivapaino sekä eri seuloille jääneet muovi ja paperi määrät. Muovin ja paperin osuus kuiva-aineesta laskettiin biokaasulaitoksilta saatujen kuiva-ainepitoisuuksien avulla. Kiinteistä näytteistä laskettiin myös muovin ja paperin määrän osuus punnitusta kuivapainosta vertailun vuoksi. Luvussa 6.2 mainittujen epäpuhtauksien raja-arvot alittuvat näytteissä H, J ja L, jotka alittavat myös uudet myöhemmin voimaan tulevat raja-arvot. Näytteet G, I ja K eivät alita 0,5 % raja-arvoa. Näistä kolmesta ainoastaan näyte G alitti raja-arvon, kun tarkastellaan epäpuhtauksien osuutta punnitusta kuivapainosta.

Taulukko 3. Lopputuotteiden muovimäärät.

Näyte	G	H	I	J	K	L
Märkäpaino (g)	3954	7426	7169	10756	2962	5759
Kuivapaino (g)	1474				588	2236
Seulaylite >10 mm (g)	1,57	0,04	20,68	0,28	0,38	0,93
Seulaylite >5 mm (g)	4,95	0,16	1,08	0,35	3,64	2,37
Seulaylite >2 mm (g)	0,77	0,37	1,07	0,25	2,59	0,57
Seulaylite >1 mm (g)	0,03				0,13	0,04
Yhteensä yli 2 mm jakeet (g)	7,28	0,58	22,83	0,88	6,60	3,87
Ilmoitettu kuiva-ainemäärä (%)	30,00	7,50	17,00	3,90	21,70	61,10
Muovin määrän osuus kuiva-aineesta (%)	0,61	0,10	1,87	0,21	1,03	0,11
Osuus kuivapainosta (%)	0,49				1,12	0,17

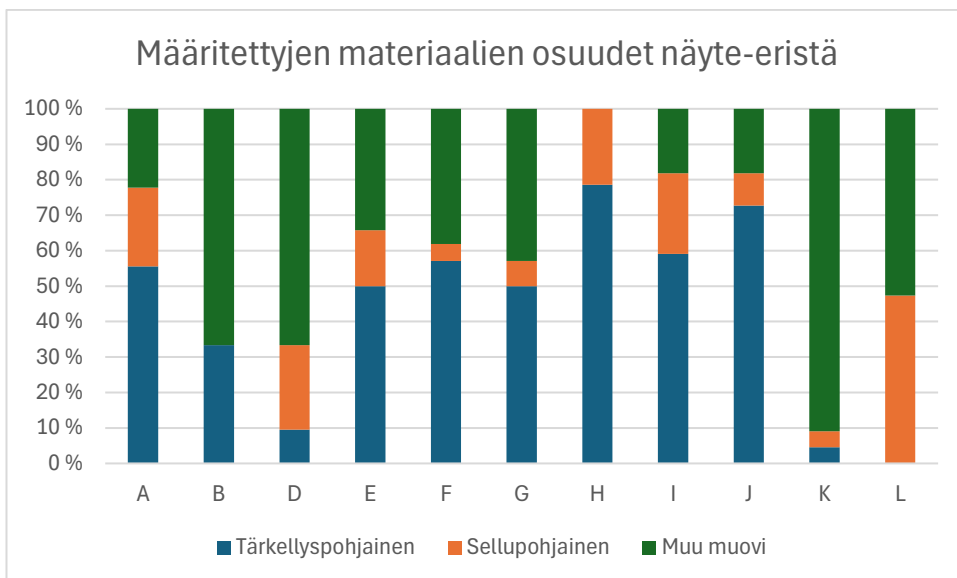
Lietenäytteiden 1 millimetrin seulan ylitteestä laskettiin mikromuovin lukumäärät seualta otetuista kuvista. Kuvista laskettiin noin 1/4 osa seulasta runsaan muovimäärän takia. Kuviossa 16 esitetään neljännekseltä laskettujen muovien määrä sekä koko seulaa edustava määrä, jossa 1/4 osan lukumäärä on kerrottu neljällä.



Kuvio 16. 1 mm:n seulle jääneiden muovien lukumäärät

Seulotut muovit ja paperit määritettiin FTIR-spektrometrillä ja määritetyt muovit jaettiin tärkkelyspohjaisiin, sellupohjaisiin ja muihin muoveihin. Sellupohjaisiin on laskettu sekä paperit että selluloosapohjaiset biomuovit. Näyte-erien määritetyt osuudet löytyvät kuviosta 17. Osuudet kuvaavat määritettyjen materiaalien suhdetta. Näytteistä saatuja spektrejä verrattiin silmämääräisesti perunatärkkelyksen, selluloosan, PLA:n, PHA:n sekä biopussinäytteiden 11, 13, 14 ja 15 kanssa. Näytteen K spektreissä ilmeni liiallista kohinaa, minkä takia osaa spektreistä ei voitu hyödyntää ja kohina saattoi väärentää spektrejä, jolloin tulkinta ei välttämättä ole oikea. Näytteistä B, H ja L löytyi vain kahteen kategoriaan osuvia materiaaleja.

Karkeasti voidaan sanoa prosessivaiheista ja lopputuotteista seulottujen materiaalien olevan noin 50 % tärkkelyspohjaisia. Sellupohjaisia materiaaleja on selkeästi vähiten ja muun muovin määrä vaihtelee yli 90 prosentista aina alle 10 prosenttiin. Määrityksen luotettavuuden parantamiseksi voitaisiin käyttää jotakin kaupallista spektrikirjastoa.



Kuvio 17. Prosessi- ja lopputuotenäytteistä tutkittujen muovien jakauma FTIR-spektrien perusteella.

7 Pohdinta

Tässä kappaleessa käsitellään ja pohditaan saatuja tuloksia. Käsiteltäviä tuloksia ovat prosessivaiheiden muovimäärät, lopputuotteiden laatu ja biojätepussien biohajoavuus anaerobisessa biokaasuntuotannossa. Lisäksi esitetään muita esiin tulleita havaintoja ja ajatuksia.

Prosessivaiheiden näyte-eristä ainoastaan näytteellä B 10 mm seulan ylite oli massaltaan pienempi kuin 5 mm seulan ylite. Näytteillä A, D, E ja F 10 mm seulan ylite oli massaltaan yli kaksikertainen verrattuna 5 mm seulan ylitteeseen. Voidaan siis todeta, että prosessivaiheissa oleva biomassa ei ole kovin homogeenistä ja muovit eivät ole ehtineet vielä hajota. Muovipartikkelien pienemmällä koolla tehostettaisiin biojätepussien hajoamista ja mahdollista biokaasuntuotantoa, kun biomassalla olisi täten suurempi reaktiopinta-ala. Myös lopputuotteiden valmistus voisi nopeutua, kun muovipartikkelit olisivat alle 2 mm kokoisia jo ennen varsinaista hajoamisprosessia, jolloin seulonnan tarve voisi poistua. Näytteet D ja F alittivat maa- ja metsätalousministeriön asetuksen lannoitevalmisteista 964/2023 asettaman 0,5 %:n rajan epäpuhtauksille. Täytyy kuitenkin muistaa, että tutkitut muovit kattavat vain yhden epäpuhtauksiin luettavan osa-alueen ja, että näytteet D ja F eivät ole lopputuotteita.

Lopputuotteiden laatua tarkasteltaessa voidaan todeta ainoastaan näytteiden H, J ja L alittavan maa- ja metsätalousministeriön asetuksen lannoitevalmisteista 964/2023 asettaman 0,5 %:n rajan epäpuhtauksille. Näytteessä I on selkeästi muita näytteitä suurempi määrä 10 mm seulaylitettä. Muiden näytteiden tulokset kertovat niiden epätasalaatuisuudesta epäpuhtauksien määrän ylittäessä sallitun rajan. Isompaa näyte-erää tutkiessa sattuman merkitys pienenesi näyte-erään päätyvien epäpuhtauksien osalta. Standardissa EN13432 mainitaan, ettei pakkausmateriaalista saisi jäädä silmin nähden erottuvia kappaleita kompostiin heikentäen kompostin ulkonäköä. Silmin nähden erottuviin kappaleisiin voisi laskea yli 10 mm seulalle jääneet kappaleet ja täten voidaan todeta, etteivät lopputuotteet täysin täytä standardissa esitettyä huomiota.

Karkeasti voidaan sanoa prosessivaiheista ja lopputuotteista seulottujen materiaalien olevan noin 50 % tärkkelyspohjaisia FTIR-määrityksen perusteella. Sellupohjaisia materiaaleja on selkeästi vähiten ja muun muovin määrä vaihtelee yli 90 %:sta aina alle 10 %:iin. Määrityksen luotettavuuden parantamiseksi voitaisiin käyttää jotakin kaupallista spektrikirjastoa. Tällöin myös tarkempi muovien määrittäminen olisi helpompaa.

Biojätepusseja hajosivat 5 viikon aikana merkittävästi anaerobisen hajotuksen aikana ja seitsemän 15 näytteestä hajosi standardin EN13432 vaatiman 50 %:n rajan verran biohajoavuustestissä. Testausaika oli kuitenkin kolme viikkoa lyhyempi kuin standardissa. Toiset näytteet menivät vielä tämän 5 viikon jälkeen 3 viikoksi kompostiin mutta nämä näytteet eivät ole osana tätä opinnäytetyötä. Yhden näytteen kohdalla tapahtui mahdollisesti punnitusvirhe, mikä vähentää myös muiden punnitustulosten luotettavuutta. Näyte voi olla myös kerännyt epäpuhtauksia, jotka ovat lisänneet näytteen massaa mutta pidän tätä kyllä epätodennäköisenä. Biomuovipusseista ei voinut havaita silmämääräisesti merkittävää hajoamista. Osan biojätepusseista voidaan sanoa toimivan biohajoavuuden osalta standardin EN13432 mukaisesti jo viiden viikon mädätysprosessin aikana.

Standardissa määritellään myös aerobisen biohajoavuuden testi, jossa biohajoavuuden tulee olla yli 90 %: a. Hajoamisen saavutti vain näyte 14 (93,5 %), näytteet 4 (87,9 %) ja 13 (83,9 %) pääsivät myös lähelle tätä. Koska kaikissa biokaasulaitoksissa ei käytetä kompostointia, jossa aerobinen hajoaminen tapahtuisi, kaasuntuotannon jälkeen olisi hyvä, jos anaerobisessa hajoamisprosessissa olleilta muoveilta vaadittaisiin myös 90 %:n biohajoamista.

Seulonnasta löydetyistä näytteistä ei havaittu biojätepusseiden symboleja tai muutakaan tekstiä. Ainoastaan muutaman kauppaketjun HeVi-pusseja omilla painatuksillaan havaittiin. Mikroskooppikuvista ei voitu havaita merkittävää muovien hajoamista. Mikroskopiinnissa voitaisiin tulevissa tutkimuksissa käyttää suuremman suurennoskapasiteetin mikroskooppia.

Tehokkaampaan biojätepussien hajoamiseen biokaasulaitoksen mädätysprosessissa tulisi keskittyä anaerobisen hajoamisprosessin optimointiin ja kehittää prosessiolosuhteita entisestään. Biojätepussien valmistajien tulisi valmistaa riittävän helposti hajoavia biojätepusseja, jotta niistä ei olisi haittaa biokaasulaitoksilla tai kotikompostoinnissa. Biojätteiden ja biojätepussien tehokkaan ja ympäristölle ystävällisen kierron varmistamiseksi biojätepussien valmistusta pitäisi yhtenäistää ja valvoa tarkemmin tai päivittää nykyisiä standardeja täyttämään niissä havaitut puutteet etenkin anaerobisen biohajoavuuden osalta. Biokaasulaitoksien prosesseja voisi joko pidentää tai tehostaa paremman hajoavuuden varmistamiseksi. Tehostamista voisi olla murskauksen lisääminen ja biologisen esikäsittelyn hyödyntäminen laajemmin. Lopputuotteiden laatuun voitaisiin vaikuttaa edellä mainittujen keinojen lisäksi seulonnalla.

8 Yhteenveto

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää muovien määrät prosessi- ja lopputuotenäytteissä sekä tutkia biojätepussien biohajoamista anaerobisessa biokaasuprosessissa. Tutkimus suoritettiin seulomalla prosessi- ja lopputuotenäytteet ja tutkimalla biojätepussien biohajoamista FTIR-spektrien ja painonmuutoksien avulla. Seulotuista prosessi- ja lopputuotenäytteistä määritettiin muovijakauma FTIR-spektrien avulla. Tutkimus tehtiin, koska haluttiin tietää hajoavatko biojätepusset standardin EN 13432 mukaisesti ja sisältävätkö lopputuotteet minkä verran epäpuhtaudeksi luettavaa muovia.

Tutkimuksen tuloksiksi saatiin, että vain osa tutkituista biojätepusseista hajoaa anaerobisessa biokaasuprosessissa riittävästi ja vain osa lopputuotteista sisältää muovia alle annetun raja-arvon. Tuloksista voidaan todeta, ettei biojätepussin paksuudella ollut merkitystä pussin hajoamiseen, joten hajoamiseen vaikutti enemmän pussin materiaali.

Tulosten perusteella osa lopputuotteista tulisi esimerkiksi seuloa tiheämmällä seulalla, että ne täyttäisivät niille asetetut vaatimukset ja vältettäisiin liiallinen muovin päätyminen luontoon. Biojätepussien parempaan biohajoamiseen voitaisiin vaikuttaa selkeämmällä ja tiukemmalla standardilla, jonka myötä niiden käsittely ja biohajoaminen voisi tehostua niin biokaasulaitoksilla kuin kotikompostoreissakin.

Lähteet

Bio-plastics Europe n.d. What are "Bio-plastics"? bioplasticseurope.eu. Viitattu 3.5.2024. <https://bioplasticseurope.eu/about>.

Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EU) 2019/1009, annettu 5 päivänä kesäkuuta 2019, EU-lannoitevalmisteiden asettamista saataville markkinoilla koskevien sääntöjen vahvistamisesta ja asetusten (EY) N:o 1069/2009 ja (EY) N:o 1107/2009 muuttamisesta. Viitattu 3.5.2024. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:02019R1009-20230316>.

Gasmet n.d. Vertailumittaus. Viitattu 4.5.2024. <https://www.gasmet.com/fi/sovellukset/teollisuuden-paastomittaus/vertailumittaus/>

Kymäläinen, M. & Pakarinen, O. 2015. BIOKAASUTEKNOLOGIA - Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen. Hämeenlinna: Hämeen ammattikorkeakoulu.

Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista 964/2023. Viitattu 3.5.2024. <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2023/20230964#Pidm46651396492048>.

Measurelabs n.d. ATR-FTIR-analyysi. measurelabs.fi. Viitattu 3.5.2024. <https://measurlabs.com/fi/metelmat/atr-ftir-analyysi/>.

Measurelabs n.d. FTIR-spektroskopia. measurelabs.com. Viitattu 3.5.2024. <https://measurlabs.com/fi/metelmat/ftir-spektroskopia/>.

Mettler Toledo n.d. ATR-FTIR Spectroscopy. mt.com. Viitattu 3.5.2024. https://www.mt.com/gb/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html.

Mikkonen, K. 2017. Biopohjainen ja biohajoava muovi – eivät tarkoita samaa. Suomen pakkausyhdistys ry. Viitattu 4.5.2024. <https://www.pakkaus.com/biopohjainen-ja-biohajoava-muovi-eivat-tarkoita-samaa/>

Muovipoli Oy & Muoviteollisuus ry n.d. Biomuoviopas. Viitattu 3.5.2024.

<https://www.muovipoli.fi/new-plastics-center-npc/biomateriaalitietoa/biomuoviopas/>.

Orgchemboulder.com n.d. Spectroscopy tutorial: Reference. Viitattu 3.5.2024.

<https://www.orgchemboulder.com/Spectroscopy/specttutor/irchart.shtml>.

Ruokavirasto 2023. Haitalliset aineet, taudinaiheuttajat ja epäpuhtaudet. Viitattu 3.5.2024.

<https://www.ruokavirasto.fi/kasvit/lannoitevalmisteet/laatuvaatimukset/haitalliset-aineet-ja-hygienia/>.

Ruokavirasto 2024. Laitoshyväksyntä. Viitattu 3.5.2024.

<https://www.ruokavirasto.fi/kasvit/lannoitevalmisteet/lannoitelan-toiminta/laitoshyvaksynta/>.

Ruokavirasto 2024. Tuoteluokat ja ainesosaluokat. Viitattu 3.5.2024.

<https://www.ruokavirasto.fi/kasvit/lannoitevalmisteet/laatuvaatimukset/tuoteluokat-ja-ainesosaluokat/>.

SFS-EN 13432 2001. Pakkaukset. Vaatimukset pakkauksille, jotka ovat hyödynnettävissä kompostoinnin ja biohajoamisen avulla. Testausmenettely ja arviointiperusteet pakkauksen hyväksynnälle. Helsinki. Suomen Standardisoimisliitto SFS ry.

<https://online.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CEN/ID2/1/6416.html.stx>.

Smith, Brian C. 2021. The Grand Review II: Why Do Different Functional Groups Have Different Peak Heights and Widths? spectroscopyonline.com.

Viitattu 3.5.2024. <https://www.spectroscopyonline.com/view/the-grand-review-ii-different-functional-groups-have-different-peak-heights-and-widths->.

Ympäristöministeriö 2021. Uusi jäteasetus velvoittaa nykyistä tehokkaampaan erilliskeräykseen ja kierrätykseen. Viitattu 3.5.2024. <https://ym.fi/-/uusi-jateasetus-velvoittaa-nykyista-tehokkaampaan-erilliskeraykseen-ja-kierratykseen>.

WasteTrade n.d. Cellulosics CA, CAB, CAP, CN Recycling. Viitattu 17.5.2024.

<https://www.wastetrade.com/resources/plastics/introduction-to-plastics/types-of-plastics/cellulosics-ca-cab-cap-cn-recycling/>