



LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU
Lahti University of Applied Sciences

R-PET PULLOMATERIAALINA

Case Hartwall

LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU
Tekniikan ala
Muovitekniikan koulutusohjelma
Opinnäytetyö
Kevät 2012
Johanna Ryyppö

Lahden ammattikorkeakoulu
Muovitekniikan koulutusohjelmaa

RYYPPÖ, JOHANNA:

R-PET pullomateriaalina
Case Hartwall

Muovitekniikan opinnäytetyö, 67 sivua, 19 liitesivua

Kevät 2012

TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyön aiheena oli R-PET-materiaali Hartwallin tuotantolinjoilla. Työ alkoi syksyllä 2010 tutustumalla Hartwallin aihio toimittajan toimintaan Lidköpingissä. Tämän jälkeen aloitettiin R-PET:n taustatutkimus, jossa selvitettiin sen historiaa, markkinoita, valmistusmenetelmiä sekä yleisesti pullon kierrätystä ja sen eri osioiden vaikutusta raaka-aineen laatuun ja sitä kautta aina pulloon saakka. Tehtävänä oli tutkia R-PET-raaka-ainetta erilaisilla laboratoriotesteillä ja arvioida tulosten vaikutusta valmiiseen tuotteeseen. Työhön kuului myös vertailla neitseellisen PET:n ja R-PET:n välisiä ominaisuuksia raaka-aineissa sekä pulloissa.

Laboratoriotesteillä tarkasteltiin raaka-aineista seuraavia ominaisuuksia: sulaindeksia, pellettien ja rouheen ulkonäöllisiä eroavaisuuksia, värieroavaisuuksia, termisiä ominaisuuksia, kosteutta, rajaviskositeettiä, haihtuvia yhdisteitä sekä FTIR-laitteella molekyyliarakennetta. Kaikkia testejä ei pystytty tekemään laitteiston puutteen takia, mutta näissä tapauksissa on pyritty etsimään vastaavia tutkimuksia ja käytetty niiden tuloksia. Valmiista pulloista tehtiin kuormitus-, räjäytystestit sekä tutkittiin massan painojakaumia ja seinämävahvuuksia pulloissa.

Materiaalien eroavaisuudet olivat melko pieniä ja 50 % kierrätetystä muovista valmistetut aihiot otettiin käyttöön kesällä 2011. Työhön kuului kesän aikana laadun tarkkailua ja mahdollisten ongelmien seurailu tuotannossa.

Avainsanat: kierrätys, R-PET, PET, raaka-aine, R-PET:n valmistusmenetelmät ja pullo

Lahti University of Applied Sciences
Degree Programme in Plastics Engineering

RYYPPÖ, JOHANNA:

R-PET material of bottle
Case Hartwall

Bachelor's Thesis in Plastics Engineering, 67 pages, 19 appendices

Spring 2012

ABSTRACT

The topic of this thesis was to investigate R-PET (recycled PET) and its compatibility to Hartwall's production lines. The project started autumn 2010 with a background research of R-PET, which includes history, markets, R-PET's manufacturing methods and comparing of the R-PET raw material to virgin PET raw material. Bottles manufactured of these materials were also compared. Thermal properties, color, and the structure and appearance of the raw material were tested in a laboratory. The following methods were used for the tests: melt index system, color meter microscopy, differential scanning calorimeter, FTIR instrument, landscape and gas chromatography. Mechanical properties of bottles were tested by a drop test, pressure test and stress test.

According to the test results, the differences between R-PET and PET are quite small. This was actually surprising because R-PET includes 50% recycling material. The difference between the bottles made of R-PET and PET was not significant. In the test runs the bottles which were produced of R-PET worked without any major problems and therefore R-PET will be introduced as a raw material during the summer 2011.

Key words: Recycling, R-PET, PET, raw material, R-PET manufacturing methods, and bottle

SISÄLLYS

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | JOHDANTO | 1 |
| 2 | YLEISTÄ | 2 |
| 2.1 | USA | 4 |
| 2.2 | Eurooppa | 4 |
| 2.3 | Suomi | 5 |
| 2.3.1 | Palpa | 6 |
| 2.3.2 | PET-pullojen kiertokulku | 6 |
| 2.3.3 | Rahavirrat Hartwallin pullojen kiertokulussa | 8 |
| 2.4 | Markkinat | 9 |
| 3 | R-PET:N VALMISTUS | 14 |
| 3.1 | Paalien/brikettien avaaminen | 14 |
| 3.2 | Väriin mukaan lajittelu sekä ylimääräisten polymeerien hylkääminen | 15 |
| 3.3 | Esipesu | 17 |
| 3.4 | Ilmaseulonta | 17 |
| 3.5 | Jauhanta | 18 |
| 3.6 | Matalatiheyksisten polymeerien poistaminen | 19 |
| 3.7 | Kuuma ja emäksinen pesu | 21 |
| 3.8 | Huuhtelu ja puhdasvesihuuhtelu | 22 |
| 3.9 | Automaattinen raaka-aineen lajittelu | 22 |
| 4 | VALMISTUSMENETELMÄT | 23 |
| 4.1 | URRC-tekniikka | 23 |
| 4.2 | SSP-tekniikka | 24 |
| 4.3 | Menetelmien eroavaisuudet | 25 |
| 5 | RAAKA-AINEIDEN VERTAILUA ERI MENETELMIN | 26 |
| 5.1 | Yleistä | 27 |
| 5.2 | Sulaindeksimittaus | 28 |
| 5.3 | Pellettien/hiutaleiden mitat ja eroavuudet | 30 |
| 5.4 | Värit ja epäpuhtaudet | 33 |
| 5.5 | Termiset ominaisuudet Tg, Tc ja Tm | 39 |
| 5.6 | Kosteus | 41 |
| 5.7 | Rajaviskositeetti | 42 |
| 5.8 | Haihtuvat yhdisteet | 44 |

| | | |
|-----|-------------------------------|----|
| 5.9 | FTIR | 47 |
| 6 | TULEVAISUUDEN PULLOMATERIAALI | 50 |
| 7 | YHTEENVETO | 52 |

LYHENNELUETTELO JA SANASTO

| | |
|-----------------|---|
| AA | Asetaldehydi |
| CO ₂ | Hiilidioksidi |
| DEG | Dietyleeniglykoli |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry |
| DSM | Monikansallinen muovialan yritys DSM |
| EG | Eteeniglykoli |
| EVA | Eteenivinyyliasettaatti |
| FDA | Food and Drug Administration (Yhdysvaltain elintarvike- ja lääkevirasto, jonka vastuulla on säädösten laatiminen Yhdysvaltain markkinoille) |
| FTIR | Fourier transform infrared spectroscopy |
| IPA | Isoftalaattihappo |
| IV | Rajaviskositeetti |
| KMP | Kierrätysmuovipullo |
| MEG | Mono-etyleni glykoli |
| NDA | Naftaleenidikarboksyylihappo |
| SPR | Styreeni-butadieeni kumi |
| SSP | Solid-state polycondensation (R-PET:n valmistusprosessi) |
| UV | Ultravioletti säteily |
| PE | Polyeteeni |
| PETG | Glykoli-muutettu polyeteenitereftalaatti |
| PET | Polyeteenitereftalaatti |
| PP | Polypropeeni |
| PTA | Tereftaalihappo |
| PVC | Polyvinyylikloridi |
| R-PET | Recycling- Polyeteenitereftalaatti |
| URRC | United Resource Recovery Corporation (R-PET:n valmistusprosessi) |

1 JOHDANTO

Kun 1970-luvun lopulla PET-pullot ilmestyivät markkinoille, lähes kukaan ei ollut tietoinen, kuinka suuri potentiaali tällä olisi tulevaisuudessa. Läpinäkyvien pakkauksien markkinoita valtasi ekstruusio puhallusmuovauksella valmistetut PVC-pullot ja PVC-lämpömuovauksella valmistetut kalvopakkaukset. Uusi pullo materiaali, kuten kaikki muutkin muovituotteet, nähtiin kuitenkin mahdollisena ongelmana. PET-pullojen uskottiin lisäävän kokonaisia kaatopaikkoja sekä muita ympäristöongelmia. Polyesterien kemiallinen kierrätys oli jo silloin tunnettu ja useasti käytetty prosessi, mutta ei silti saanut samanlaista merkittävää roolia PET-kierrätyksessä kuin mekaaninen kierrätys sen yksinkertaisuuden takia. Tänä päivänä kemiallinen kierrätys on yksi tehokkaimmista tavoista kierrättää PET:ä, ja aikoinaan luultu mahdollinen ongelma on kääntynyt yhdeksi tehokkaimmaksi tavaksi säästää luonnonvaroja. (Thiele 2007, 259)

Ekologisten arvojen kasvun vuoksi yritykset teollisuudessa ovat tehneet paljon muutoksia, jotta säästettäisiin luonnonvaroja. Oy Hartwall Ab on yksi Suomen suurimmista panimoista, ja yrityksen yksi tärkeimmistä arvoista onkin kantaa yhteiskunta- ja ympäristövastuut parhaalla mahdollisella tavalla.

Työn tarkoitus on tehdä taustatutkimusta R-PET:n mahdollisuuksista Hartwallin tuotantolinjoilla ja myös ottaa käyttöön tämä materiaali. R-PET:n käyttö pakkaus-teollisuudessa sekä sen valmistus on yksi tehokkaimmista tavoista säästää luontoa. Samalla otetaan huomioon ympäristönäkökohdat, niin tuotekehityksessä kuin tuotannossa.

2 YLEISTÄ

1970-luvulla edelläkävijät ottivat ensimmäiset askeleet kohti muovin kierrätysprosesseja. Yksi näistä oli yritys nimeltä DSM, mikä päättyi muovin kierrätysbisnekseen vuonna 1976. Hollannista tuli yritys Reko BV, jonka ensimmäinen pilottihanke oli suunnitella PET-tuotantolaitos. Tämä lanseerattiin vuonna 1985. Tuotantolaitoksen kapasiteetti oli silloin 1 500 t/a. 1990-luvun alkupuolella Johnson Controls astui polyesterikierrätysbisnekseen laajalla skaalalla ja samana vuosikymmenellä yritys nimeltä Goodyear saavutti FDA:n hyväksynnän PET-jätteiden hyötykäyttöprosessille. Näiden edelläkävijöiden, kuten DSM:n, Re-Techn, Soreman ja Goodyearin, saavutuksien jälkeen oli 1980-luvun aikana valmistettu perusta PET:n kierrätykselle. Tämän vuoksi 1990-luvun aikana syntyi nopeaa tahtia uusia kierrätysprosesseja ja yrityksiä. Nopea kehitys teollisen pullon kierrätyksessä oli sidoksissa pullon suunnittelun ja rakenteen kehitykseen. Vanhanaikaisen pohjan ja rungon kehittyminen yhdeksi kokonaisuudeksi sekä erillisen korkin kehittyminen oli suurin läpilyönti, joka johti kehittyneimpiin kierrätysprosesseihin. Nykyään pullo sisältää yksittäisen rungon, korkin ja etiketin. Myös toinen tärkeä seikka PET:n kierrätyksen kehittymiselle oli 1990-luvun aikana kasvava määrä maita, jotka kielisivät tai rajoittivat PVC:n käyttöä pakkaussovelluksissa. (Thiele 2007, 259.)

PET:a on käytetty pakkauksissa tasaisen kasvavissa määrin eri nestemäisissä ruokatarvikkeissa, kuten vesissä, limonadeissa, mehuissa, oluissa, maidoissa, likööreissä, ruokaöljyissä, ketsupeissa, siirapeissa, hunajassa ja monissa muissa vastaavissa tuotteissa. Nämä tuotteet vaativat muoville seuraavia lisäaineita: CO₂:ta ja UV-stabilisaattoreita, väriaineita tai hapen poistajia. Näiden lisäaineiden vuoksi pakkausmuovit voivat olla todella sekavia sekoituksia erilaisia yhdistelmiä. Vielä pahempia ovat nesteet, jotka eivät kuulu elintarvikkeisiin. Näitä ovat esimerkiksi erilaiset kodinhoitokemikaalit ja hygieniatuotteet. Tällaiset tuotteet hankaloittavat kierrätysprosessia. PET-materiaalin kasvavasta suosioista ovat hyötäneet raaka-ainevalmistajat, mutta samalla kasvava suosio on aiheuttanut ongelmia kierrätysteollisuudelle ja vaatinut tältä pitkälle kehittyneitä lajittelu- ja sterilisointiteknologiaa. Kierrätysteollisuus kamppailee yhdessä muiden yritysten kanssa hyvästä kierrätettävyydestä. Kierrätysteollisuus sekä panimot pyrkivät tulevaisuudessa

kehittämään parempia menetelmiä, joilla voidaan parantaa tai ylläpitää kierrätysystävällistä pulloa, niin että se on helppo lajitella ja valmistaa, ilman että ulkonäkö kärsisi tästä. Tukeakseen kierrätystä on teollisuudessa pyritty käyttämään ratkaisuja, jotka olisivat ympäristöystävällisempiä. Näitä ovat mm. pienentyneet etiketit, jotka on tehty kaksiaalisesti orientuneesta polyesterikalvosta, kuumassa vedessä liukenevat liimat, korkit ilman sisävuorausta ja täyteainevapaat tai vähän täyteaineita sisältävät polypropeenista valmistetut korkit. (Thiele 2007, 260.)

Kun tarkastellaan PET-pullon kierrätystä ja kehitystä ympäri maailman, löytyy paljon kiinnostavia PET-kierrätykseen liittyviä vastaavuuksia sekä vaikutuksia eri maanosien välillä. PET-pullojen käyttöönoton jälkeen PET:n kierrätysmarkkinat ovat käyneet läpi dramaattisia muutoksia. Vuodesta 1980 vuoteen 2000 markkinoita työnsivät eteenpäin ympäristöaktivistit, brändien omistajat ja hallitus. Nämä antoivat myös painetta pakkausteollisuudelle, jotta tyhjät pullokerätykset ja hyödynnettävät jollain tavalla. Tämä tilanne on muuttunut täysin viimeisen vuosikymmenen aikana. Nykyään on lähes kiristävä tilanne, missä markkinoilla on suorastaan puute kierrätetystä PET:stä. Tämä kehitys on saanut aikaan R-PET:n vakavan hinnannousun ja prosessien ylikuormittumisen. Hinta on noussut niin korkeaksi, että se lähestyy jopa neitseellisen PET:n hintaa. Suuren asiakasmäärän ja R-PET:n yllättävän hyvän laadun vuoksi valtava kysyntä suorastaan räjähti Kiinassa. Euroopassa ja Pohjois-Amerikassa tuotannon ja kysynnän ylläpitäminen vaatii valmistajilta kykyä jalostaa raaka-aine mahdollisemman pitkälle, kun taas Kiinassa ja Aasiassa raaka-aineen hyvä laatu ei ole aina välttämättömyys. PET-pulloista kierrätetyn uusioraaka-aineen kasvava käyttö laajasti eri tuotteissa johtuu kahdesta syystä. Ensiksi raaka-ainekustannuksissa tulee säästöjä ja toiseksi vältetään raaka-ainepula. Kysyntä uusioraaka-aineesta on erityisesti ajan myötä lisännyt Kiinan R-PET:n tuotantoa. Erityinen vuosi oli 2006, jolloin 2 000 000 tonnia PET-pulloja kaikkialta maailmasta käytettiin pääasiassa R-PET:n valmistukseen. PET:n markkinat kasvavat keskimäärin noin 8 % vuodessa ja nykyinen PET:n tuotanto on 16 miljoonaa tonnia vuodessa. On ennustettavissa, että PET:n kysyntä ja markkinat kasvavat nopeammin kuin koko PET:n tuotanto. Tuotteet, jotka on valmistettu kierrätetystä PET:stä, ovat lisääntyneet huomattavasti. Tällä hetkellä uusioraaka-aineesta valmistetut tuotteet korvaavat jo monet kohteet, jotka oli en-

nen valmistettu neitseellisestä PET:stä. Usein kuluttaja ei edes huomaa, että tuote on valmistettu kierrätetystä PET:stä. (Thiele 2007, 268.)

2.1 USA

1970-luku oli merkittävä kausi PET-teollisuuden kehitykselle. USA aloitti tällöin huomattavan PET:n kierrätyksen 1970-luvun loppupuolella. Rajallisesti saatavissa oleva raaka-aine maksoi paljon ja samaan aikaan kuitenkin pidettiin PET-pulloja roskena. Ympäristöaktivistit aiheuttivat yhteiskunnassa paineita, jotka aiheuttivat polyesterien kierrätysteollisuudessa hyvin nopeaa kehitystä. Tämä kehitys kuitenkin pysähtyi 1990-luvun lopussa, ja uuden vuosisadan ensimmäisenä vuotena saavutettu kierrätettävän materiaalin keräysaste 20 - 25 % pysähtyi monista syistä. Pääasiassa tähän vaikuttavat pullopaalien korkea hintojen nousu ja yleinen laskeva trendi USA:n tekstiiliteollisuudessa, mitkä vähensivät PET kierrätystä entisestään. Tekstiiliteollisuuden siirtyminen Kiinaan nosti entisestään kerättyjen pullojen ja pullopaalien hintaa. Esimerkiksi vuosina 1995 - 2000 olleen pullopaalin hinta on nyt lähes kymmenkertainen. Tällä hetkellä USA:ssa brändien omistamat yritykset, kuten Coca Cola, pitävät PET-kierrätyksen toiminnassa. Myös yhteiskunnan vaatimukset painostavat pullon valmistajia kehittämään uusia pulloja, joissa on ainakin 10 - 50 % kierrätettyä polymeeriä. (Thiele 2009.)

2.2 Eurooppa

Euroopassa kehitys oli melko erilainen kuin USA:ssa. Hitaan alun jälkeen Euroopassa 1990-luvun aikana Saksassa alkoi tulla erilaisten järjestelmien kautta painostusta todella tiukoista säännöksistä jätemuovin suhteen. Näitä olivat mm. The Green dot ja The Verpackungsverordnung, jotka muistuttivat paljon EU:n ohjesääntöjä. Yhdessä ”green-environmental”-politiikan ja samankaltaisten kansanliikkeiden vuoksi Euroopan PET-pullojen keräilytaso ja kerättyjen pullojen määrät ylittivät USA:n melko nopeasti. (Thiele 2009.)

2.3 Suomi

Suomessa pantillisten juomapakkausten kehitys alkoi 1950-luvulla. Tämä sai alkunsa Helsingin kesäolympialaisista, kun Coca Cola rantautui Suomeen. Tällöin Suomeen kehitettiin lasisten juomapullojen palautusjärjestelmä ja oikeastaan vasta 1980-luvulla järjestelmään tuli mukaan uudelleen täytettävät muovipullot. Vuonna 2008 juomapakkauksia koskeva ”haittaverot” poistettiin käytöstä ja se mahdollisti uusien kierrätysmuovipullojen käyttöönoton Suomessa. (Suomen Palautuspakkaus Oy 2008.) Kierrätysmuovipullojen käyttöönoton jälkeen suomalaiset panimot ovat ottaneet lisäksi käyttöön lisääntyvässä määrin pulloaihioita, jotka sisältävät parhaimmillaan 50 % kierrätettyä muovia. R-PET:n raaka-aineen käyttöä on lisännyt ympäristöarvojen voimistuminen ja kierrättämisen tehostamistarpeet. Taulukosta 1 näkee selkeästi, kuinka paljon ympäristöystävällisempää on käyttää mahdollisuuksien mukaan R-PET:a kuin PET:a. Suomen Palautuspakkaus Oy:n (2008) mukaan suomalaisten ja eurooppalaisten lakien ja asetusten kehittyminen on ollut suuri tekijä kierrätysmuovipullojen kehityksessä. R-PET:n kasvavan suosion takana on tarve saada ajankohtaisia tuotteita ja ratkaista niiden pakkauksiin liittyvät kierrätyskysymykset. Raaka-aineen kulutuksen vähentäminen sekä energiasäästöt ovat kierrätyksen avainkysymyksiä ja sillä on suora yhteys paljon puhuttuun ilmastomuutoksen torjuntaan.

TAULUKKO 1. PET:n ja R-PET:n valmistuksen hiilidioksidipäästöjen sekä energiakulutuksen määrä (Bottle-to-Bottle Recycling 2011)

| Materiaali | CO₂-päästöt (kg/t CO₂) | Energian kulutus (GJ/t) |
|---|---|--------------------------------|
| PET (neitseellinen) | 3300 | 100 |
| R-PET (kierrätetty/elintarvike käyttöön soveltuva) | 700 | 25 |

2.3.1 Palpa

Suomen palautusjärjestelmää hallinnoi Suomen Palautuspakkaus Oy eli Palpa. Yritys hoitaa kaikki suomalaiset pantilliset juomapakkaukset. Palpan tehtävänä on myös kierrätysjärjestelmän kehittäminen ja ympäristövaikutusten vähentäminen. Palpa on perustettu vuonna 1996, ja sen omistavat puoliksi kaupparyhmittymät ja panimoyritykset. Kaupparyhmittymistä, Alko Oy, Inex Partners Oy ja Ruokakesko Oy, kukin omistaa 12,5 prosenttia ja panimoyrityksistä Oy Hartwall Ab, Olvi Oyj ja Oy Sinebrychoff Ab, jokainen omistaa 16,7 prosenttia. Omistuksen jakautuminen mahdollisimman tasan myynti- ja valmistuspuolen kesken varmistaa sen, että materiaali-, tieto- ja rahavirrat pysyvät tasapainossa kiertoketjun jokaisessa vaiheessa. Palpan toiminnan avulla jonkin osapuolen yhdessä tekemät kehitysideat pyritään toteuttamaan kaikkien omistajatahojen kanssa, mikä takaa myös sen, että lähes kaikkien Suomen panimoiden kierrätysideat esim. muovipullon suhteen toteutuvat laajalti koko Suomessa. (Suomen Palautuspakkaus Oy 2008.)

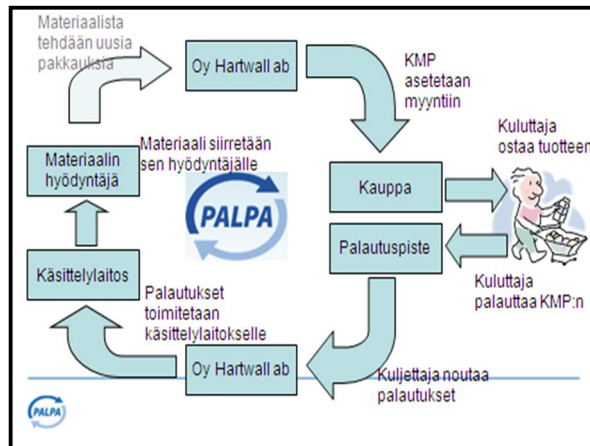
2.3.2 PET-pullojen kiertokulku

Hartwallin 50 % kierrätysmateriaalista valmistettu preformi tulee tällä hetkellä Ruotsista Petainer-nimiseltä aihiovalmistajalta ja sitä käytetään tällä hetkellä Hartwallin kahteen omaan tuotteeseen: Jaffaan sekä ED:iin. Hartwall ostaa aihioita myös Retalilta, mutta tällä hetkellä tältä yritykseltä ei saavu kierrätysmateriaalista valmistettuja preformeja. (Sipola 2010)

Hartwallin tuottama pullo siirtyy kuvion 1 mukaisesti kaupan kautta kuluttajalle, joka palauttaa sen palautuspisteelle. Toimituksia palautuspisteeltä käsittelijälaitoksille toimittaa Oy Hartwall Ab sekä kolme muuta toimituksia hallinnoivaa yritystä: Oy Sinebrychoff Ab, Olvi Oyj sekä Keslog Oy. Myös järjestelmän ulkopuolella olevat pienemmät yritykset toimittavat kierrätysmuovipullotoimituksia. Näitä on mm. Lidl Suomi Ky. Käsittelylaitoksia Suomessa on tällä hetkellä seitsemän Encore Ympäristöpalvelut Oy:n hallinnoimia (Lahti, Tampere, Turku ja Kuopio) ja Lassila & Tikanoja Oyj:n hallinnassa (Kerava, Jyväskylä ja Oulu). Käsittelylaitokset välittävät materiaalin edelleen materiaalin hyödyntäjälle, joka

jalostaa materiaalista uutta raaka-ainetta, jota voidaan käyttää mm. pullotuotannossa. (Suomen Palautuspakkaus Oy 2008.)

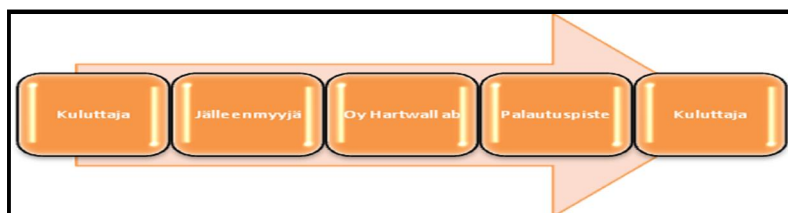
Hartwallin tuotannon ohessa syntyneet ns. hukkapullot siirtyvät eteenpäin Stena Recyclingin kautta käsittelylaitoksille. Käsittelylaitoksilta muovimateriaali siirtyy materiaalin hyödyntäjille, joita tällä hetkellä ovat saksalaisomisteinen Cleanaway GmbH Ruotsissa ja PET Baltija Latviassa. Aiemmin materiaalia meni käsittelylaitoksilta myös Suomessa toimivalle Preformialle, mutta tällä hetkellä yritys on taloudellisesti huonossa tilassa ja se on seisauttanut tuotannon. Materiaalin hyödyntäjien valitsemisessa on ollut hyvin tärkeää niiden maantieteellinen läheisyys, materiaalin kierrätyskyky ja laatu. Tällä hetkellä Hartwallin kierrättämä pullo ei saavu takaisin Hartwallille tuotantoon, vaan R-PET-raaka-aineen kierrätetty osuus tulee Ruotsin kierrätysjärjestelmää hoitavan Returpackin pulloista. Tämä johtuu Clean Awayn ja Returpackin maantieteellisestä läheisyydestä ja toisin kuin Suomessa, Ruotsissa pullot lajitellaan myös värin mukaan ja siksi uusioraaka-aineen väri on laadukkaampaa. Suomessa kierrätetyistä pulloista valmistettu raaka-aine päätyy usein materiaalien hyödyntäjien kautta Keski-Eurooppaan tai Aasiaan tuotteisiin, joissa raaka-aineen värillä ei ole niin tärkeää roolia tuotteen ulkonäössä. Näitä tuotteita ovat mm. tekstiilit, jotka usein värjätään (Laaksonen 2011.) Toistaiseksi Suomessa ei siis ole päästy pullosta pulloon kiertoon, joka saattaisi taata mm. korkeamman laadun ja vielä tehokkaamman kierrätyksen. Haastattelussa Palpan logistiikkapäällikkö Olli Alasen kanssa tuli asia esille, eikä hän pitänyt asiaa mahdollisena tulevaisuudessa. Asiasta pitäisi omistajien kanssa päästä yhteisymmärrykseen, ja kun muutaman vuoden päästä jälleenkäsittelijöiden kanssa sopimukset raukeavat, voitaisiin asiaa harkita. Toteutus vaatisi kuitenkin omistajilta melkoista taloudellista panostusta, johon kaikki omistajat eivät ehkä ole valmiita.



KUVIO 1. Hartwallin muovipullon kiertokulku (Palpa 2011)

2.3.3 Rahavirrat Hartwallin pullojen kiertokulussa

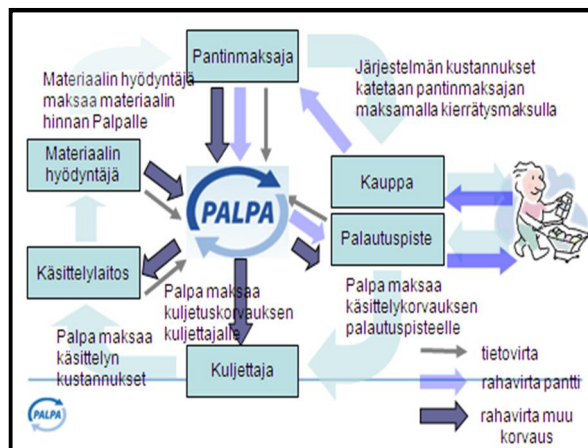
Tavallisesti kuluttaja näkee kierrätysmuovipullon kierrätyksessä vain pantin, jonka maksaa tuotetta ostaessaan ja saa takaisin pulloa palauttaessaan. Kuluttaja tietää usein kuvion 2 mukaisen pantin kierron, mutta harvoin tietää panimon osuutta asiassa. Kierrätyksen takia taustalla liikkuu kuitenkin suuria raha summia ja panimo on tässä suuressa roolissa. (Suomen Palautuspakkaus Oy 2008.)



KUVIO 2. Pantin kierto (Palpa 2011)

Järjestelmään kuuluu pantin lisäksi myös muita rahavirtoja. Todellisuudessa panttillisen kierrätysmuovipullon kierrossa rahavirta lähtee liikkeelle pantin maksajasta eli Oy Hartwall Ab:stä, joka ilmoittaa myynnin ja maksaa pantin Palpalle. Hartwallin tuotteen jälleenmyyjä puolestaan maksaa pantin kmp-pullon hinnassa

Hartwallille. Kun kuluttaja ostaa Hartwallin tuotteen, maksaa hän pantin jälleennyjälle. Kuluttaja saa maksamansa pantin palauttamalla pullon palautuspisteeseen. Käsittelylaitos ja palautuspiste raportoivat Palpalle vastaanotetut pullot, jolloin se maksaa pantit palautuspisteelle. Palpa maksaa pantin lisäksi palautuspisteelle myös käsittelykorvauksen, jonka Hartwall ohjaa kuljetusyrittäjien palkkioon kuljetusmäärien perusteella. Palpa antaa lisäksi käsittelylaitoksille rahat materiaalin käsittelyn kustannuksiin. Muovimateriaalin hyödyntäjä, tässä tapauksessa Clean Away tai PET Baltija, maksaa Palpalle pullopaalin hinnan. Jäljelle jäävät kustannukset, joita pantti ei riitä kattamaan, rahoitetaan Hartwallin maksamalla kierrätysmaksulla. Seuraavasta kuvioista 3 näkee, kuinka rahavirrat liikkuvat muovipullon kierron aikana. (Suomen Palautuspakkaus Oy 2008.)



KUVIO 3. Muovipullon korvausten tieto- ja rahavirrat (Palpa 2011)

2.4 Markkinat

Kierrätysmarkkinoiden ja niiden kehittymisen ymmärtäminen vaatii sen, että ottaa myös huomioon PET-tuotannon kehittymisen. Taulukko 2 esittää PET-tuotannon markkinoiden kehityksen vuosina 2004 - 2010. Pohjois-Amerikka on johtanut tuotannossa vuoteen 2010 saakka, mutta taulukosta 2 voi havaita, että PET-pullojen kierrätysmarkkinoiden kehitys tulee pysähtymään USA:ssa. Kierrätettyjen pullojen määrät ovat vuonna 2006 15 % ja vuonna 2010 16 %. Euroopassa kehitys on aivan päinvastainen. Vuonna 2006 kerättyjen pullojen määrät oli 22,7

% ja vuonna 2010 määrät ovat nousseet jopa 28 %:iin. Aivan erilainen tilanne on Keski-Idässä, Aasiassa, Afrikassa, Etelä-Amerikassa sekä muissa hitaasti kehittyneissä tai nopeasti kehittyneissä maissa kuten Kiina ja Intia. Näissä maissa nähdään kerättyjen pullojen määrän todella nopea nousu: vuonna 2006 4 % ja vuonna 2010 jopa 33 %. (Thiele 2009.)

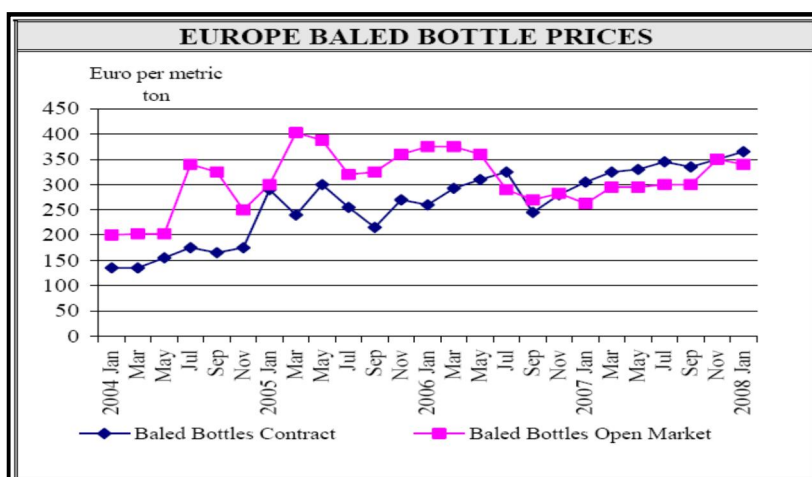
TAULUKKO 2. PET-tuotanto vuosina 2004-2010 (Thiele 2009)

| PET:n kapasiteetti (kt/a) | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 |
|--------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Pohjois-Amerikka | 3,685 | 3,745 | 3,923 | 4,595 | 4,595 | 4,595 | 5,000 |
| Etelä-Amerikka | 513 | 500 | 500 | 725 | 950 | 950 | 1,200 |
| Eurooppa | 2,411 | 2,894 | 3,515 | 3,766 | 4,005 | 4,005 | 4,205 |
| Afrikka, Keski-Itä | 308 | 338 | 499 | 604 | 843 | 843 | 843 |
| Aasia (Kiinan entiset alueet) | 4,107 | 4,411 | 4,636 | 4,636 | 4,636 | 4,636 | 4,636 |
| Kiina | 1,469 | 2,490 | 3,217 | 3,255 | 3,255 | 3,255 | 3,255 |
| Yhteensä maailmassa | 12,0493 | 14,0378 | 16,290 | 17,581 | 18,284 | 18,284 | 19,139 |

TAULUKKO 3. PET:n kierrätyskapasiteetti koko maailmassa (Thiele 2009)

| R-PET:n kapasiteetti (kt/a) | 1999 | 2002 | 2003 | 2004 | 2006 | 2010 |
|----------------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Pohjois-Amerikka | 470 | 480 | 500 | 550 | 600 | 800 |
| Eurooppa | 211 | 350 | 430 | 680 | 944 | >1200 |
| ME, Aasia, Etelä-Amerikka, muut. | 218 | 370 | 470 | 680 | 1700 | 3000 |
| R-PET raaka-aine yht. maailmassa | 899 | 1200 | 1400 | 1900 | 3100 | 5000 |
| PET raaka-aine yht. maailmassa | 7100 | 9900 | 11800 | 12500 | 16300 | 19200 |
| Kierrätys potentiaali | 6201 | 8700 | 10400 | 10600 | 13200 | 14200 |

PET:n ja R-PET:n raaka-aineen hintaa sekä pullopaalien hintaa on hyvin vaikea arvioida, sillä toisin kuin esim. alumiini, PET:a ja R-PET:a ei ole noteerattu pörsissä. Hinnan arviointia vaikeuttaa myös se, että sitä määrittelee moni eri taho ja laatuja on monenlaisia. (Alanen 2011.) Seuraavasta kuviosta 4 näkee hieman PET-pullopaalin hinnanmuutoksia vuodesta 2004 vuoteen 2008.



KUVIO 4. Pullopaalien hinnat Euroopassa vuosina 2004 - 2008 (Palpa 2011)

Euwid on saksalainen yritys, joka määrittelee jättemateriaalien hintoja ja Euwidin mukaan mm. Palpa määrittelee pullopaalien hinnat myydessään niitä materiaalien hyödyntäjälle. Seuraavasta taulukosta 4 näkee Euwidin määrittelemät hinnat kirkaalle ja värillisille PET-paaleille vuosina 2009 ja 2010.

TAULUKKO 4. Euroopan pullopaalien hinta-arvio vuosina 2009 ja 2010 (Palpa 2011)

| EUWID-Preisspiegel für gebrauchte PET-Einweg-Pfandflaschen | | | | |
|---|-----------|--|-----------|---------------|
| Dezember 2010 | | in €/Tonne (frei geliefert deutsche Verwerter) | | |
| | Dez. 2010 | Nov. 2010 | Sep. 2010 | Dez. 2009 |
| PET-Klar ¹⁾ | 440-485 | 410-460 | 380-430 | 210-240 |
| PET-Bunt ²⁾ | 250-305 | 230-280 | 220-250 | 90-120 |
| ¹⁾ PET-Klar: 100 % kristallklar ohne Foliensäcke und Dosen | | | | (ohne Gewähr) |
| ²⁾ PET-Bunt: 100 % bunt ohne Foliensäcke und Dosen | | | | |
| Preise für gebrauchte Getränkeflaschen in Ballen/Briketts aus dem deutschen Einweg-Pfandsystem. Die Preise beziehen sich in der Regel auf große Mengen (20 t). | | | | |
| © 2011 EUWID Europäischer Wirtschaftsdienst GmbH. Alle Rechte vorbehalten | | | | |

R-PET:n raaka-aineen hinta on mennyt jo pitkään käsi kädessä PET:n kanssa. Seuraavista taulukoista 5 ja 6 huomaa, että ICIS:n mukaan elintarvikesovelluksiin sopiva R-PET:n hinta olisi helmikuussa 2011 ollut melko lähellä PET:n hinta.

TAULUKKO 5. ICIS:n antamat hinnat PET:lle Euroopassa (Icispricing 2011)

| DOMESTIC PRICES | | | | | | |
|---|-----------|-----|-------------|-----|--------------|-----------------|
| BOTTLE GRADE | | | | | | |
| Click for Price History | | | Price Range | | One year ago | USD/MT |
| FD W. EUROPE REF JAN | EUR/TONNE | +65 | 1880-2080 | +65 | 1470-1650 | 2548.14-2819.22 |
| FD E. EUROPE REF JAN | EUR/TONNE | +65 | 1585-1615 | +65 | 1175-1185 | 2148.30-2188.96 |
| FD EUROPE | EUR/TONNE | +40 | 1420-1520 | +70 | 980-1090 | 1924.66-2060.20 |
| FILM GRADE | | | | | | |
| FD W. EUROPE REF JAN | EUR/TONNE | +65 | 1880-2080 | +65 | 1470-1650 | 2548.14-2819.22 |

TAULUKKO 6. ICIS:n antamat hinnat R-PET:lle Euroopassa (Icispricing 2011)

| DOMESTIC AND EXPORT PRICES | | | | |
|---|-----------|---------------|----------------|-----------------|
| Click for Price History | | Price Range | Four weeks ago | USD/TONNES |
| PET BOTTLES – COLOURLESS | | | | |
| FD NWE | EUR/TONNE | n/c 550-650 | n/c 500-600 | 745.47-881.01 |
| PET BOTTLES – MIXED COLOURED | | | | |
| FD NWE | EUR/TONNE | n/c 400-500 | n/c 390-450 | 542.16-677.70 |
| RPET FLAKE (HOT WASHED) – COLOURLESS | | | | |
| FD NWE | EUR/TONNE | n/c 950-1170 | n/c 950-1100 | 1287.63-1585.81 |
| RPET FLAKE (HOT WASHED) – MIXED COLOURED | | | | |
| FD NWE | EUR/TONNE | n/c 900-1000 | n/c 800-900 | 1219.86-1355.40 |
| RPET PELLETS – FOOD GRADE | | | | |
| FD NWE | EUR/TONNE | n/c 1400-1450 | n/c 1250-1400 | 1897.55-1965.32 |

3 R-PET:N VALMISTUS

Prosesseja, joilla R-PET raaka-ainetta tuotetaan kierrätetyistä pulloista, on useita. Monissa sovelluksissa on vielä monta eri tapaa toteuttaa PET:n kierrätys. Tänä päivänä onkin useita tekniikan alan yrityksiä, jotka tarjoavat R-PET tuotantoa sekä siihen liittyviä laitteistoja. Tämän vuoksi on ehkä jopa vaikea valita, mikä on juuri sopivin prosessi. Siitä huolimatta eri prosesseilla on monia samankaltaisuuksia. Sovelluksen valitseminen riippuukin kierrätettävän PET:n koostumuksesta sekä saastumisen tasosta. Seuraavaksi on käsitelty yleisesti tuotannon osa-alueita, jotka ovat eri menetelmissä yhteisiä. Lopussa on keskitytty kahteen yleiseen tekniikkaan URRC- sekä SSP-prosessiin ja näiden peruseriaatteet on käyty hieman tarkemmin läpi. Hartwallilla kierrätetystä materiaalista valmistettujen preformien raaka-aine on valmistettu URRC-tekniikalla. Hartwallin toiselta aihion toimittajalta olisi mahdollista saada preformeja, jotka on valmistettu SSP-tekniikalla, mutta näitä ei toistaiseksi ole tilattu.

3.1 Paalien/brikettien avaaminen

Paalien avaaminen on yllättävän tärkeä vaihe, koska pullopaali täytyy olla levitetynä tarpeeksi leveästi liukuhihnalla, jotta automaattinen lajittelija pystyy tunnistamaan jokaisen pullon erikseen. Seuraavasta kuviosta 5 huomaa, että paali sisältää erilaisia pulloja, joiden tunnistaminen on hyvin tärkeää lopullisen raaka-aineen kannalta. Näin prosessiin ei pääse väärän tyyppisiä tai väärän värisiä pulloja. Briketti-tekniikka on entistä vaikeampaa, kun tiivistys korkeissa lämpötiloissa voi aiheuttaa kasaantumia, jolloin pullot on vaikea erottaa toisistaan. (Thiele 2007, 277.)



KUVIO 5. Pullo paaleja (Alibaba 2011)

3.2 Värin mukaan lajittelu sekä ylimääräisten polymeerien hylkääminen

Jotta saataisiin raaka-aineesta mahdollisimman puhtaslaatuista, on esimerkiksi PVC:n ja metallien taso oltava vähintään alle 10 ppm. Tämän vuoksi sopiva lajitteluteknikka on välttämätöntä. Esilajitellut pullopaalit sisältävät 10 – 5 % materiaalia, mikä ei ole polyesteriä, mutta silti tarvitaan pidemmälle vedettyä lajittelua. Tämän vuoksi lajittelu on tärkein osa kierrätyksestä, jotta lopputuotteeksi saataisiin mahdollisemman korkealaatuista R-PET-materiaalia. Käsini lajittelussa ei aina pystytä poistamaan ei-polyesteristä valmistettuja pulloja, ja siksi se ei ole niin tarkka kuin korkeasti kehittyneet tekniikat. PET:n lisäksi on myös muita materiaaleja, joita paalien sekaan voi joutua. Näitä on mm. PP, PE, PETG ja PVC. Lisäksi on pulloja, jotka voivat sisältää eri materiaali yhdistelmiä. Tällaisia on mm. monikerrospullot, pinnoitetut pullot ja pullot, joihin on lisätty tiettyjä lisäaineita, jotta saataisiin sille haluttuja ominaisuuksia. Nämä pullosovelluksetkin pystytään erottamaan pitkälle kehittyneillä lajittelumenetelmillä. (Thiele 2007, 277.) Seuraavassa kuviossa 6 näkee, kuinka automaattinen lajittelu tapahtuu.

Lajitteluteknikka on yksi syy, miksi Hartwall ei tällä hetkellä tilaa Retalilta R-PET-aihoita. Retalin preformien raaka-aineen tuottaja PET Baltija, käyttää manuaalisen sekä automaattisen lajittelun yhdistelmää ja siksi raaka-aine ei välttämättä

ole niin puhtaslaatuista, kuin esimerkiksi Clean Awayn valmistama raaka-aine. (PET Baltija 2011.)

Erilaiset anturit tunnistavat polymeerityypit, värit, rakenteet, muodot ja paperilaidut. Anturit tunnistavat myös ei-polymeerit, kuten lasin ja metallin. Nämä on asetettu tunnistamaan tietyt materiaalit ja vaativat siksi heti alussa yksityiskohtaisen selvityksen ja määrityksen lajittelusovelluksissa. (Thiele 2007, 277.)



KUVIO 6. Esimerkki pullojen erottelusovelluksesta (Polyester bottle resins 2007)

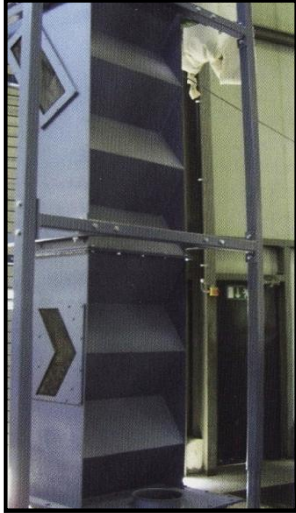
Huolimatta monien korkeatasoisten lajittelujärjestelmien määrästä, on monia tuotantolaitoksia maailmalla, jotka käyttävät manuaalista lajittelua. Tässä menetelmässä operaattorit on koulutettu valitsemaan kohteita tai pulloja, jotka on tehty eri materiaaleista. Parannus käsinlajitteluunkin on kuitenkin mahdollista, kun lajittelukammio valaistaan mustalla valolla, mikä koostuu matalaenergisestä UV-valosta. Tämä helpottaa lajittelijaa erottamaan polyesterit ja PVC:n toisistaan tai muut UV-aktiiviset polymeerit, kuten polyamidit. (Thiele 2007, 278.)

3.3 Esipesu

Pullot, jotka ovat peräisin roskiksista tai kaatopaikkakeräyksestä, ovat todella likaisia. Pullon ulko- sekä sisäpinnat ovat saastuneet maaperästä, savesta ja hiekasta. Joissakin maissa katukeräilijät lisäävät pulloihin esim. hiekkaa tarkoituksella, jotta pullon paino lisääntyisi ja näin niistä saisi enemmän rahaa. Tämä lisää pullojen likaisuutta, ja siksi pullojen tulisi käydä läpi esipesu. Tämä askel puhdistuksessa poistaa pullon pinnoilla olevan lian heti prosessin alussa, ennen kuin leikkauksessa veitsen paineen vuoksi polymeerit puristetaan yhteen. Näin myös säästetään veitsen kulumista huomattavasti. Toinen lähestymistapa on kuiva ja karkea esikäsitteily käyttäen repijää, jonka jälkeen seuraa ilmaseulonta. Erityisesti pullot, jotka sisältävät paperia, tulee prosessoida tällä tavalla. Ilmaseulonta ensimmäisen karkean leikkauksen jälkeen poistaa suurimman osan paperista puhdistusprosessin aikaisessa vaiheessa, ja tavoitteena onkin tässä vaiheessa poistaa niin paljon paperia kuin mahdollista ennen selluloosikuitujen poistamista intensiivisellä vesikäsitteilyllä. On myös mahdollista käyttää yhdistelmää, jossa esileikkaus ja ensimmäinen pesuvaihe on yhdistetty. Tämä poistaa laajasti vesiliukoisia ja veteen hajoavia epäpuhtauksia. Tämän ensimmäisen leikkauksen tuloksen rouheen koko on pienentynyt 40 mm:stä 100 mm:iin. Ensimmäisen leikkauksen jälkeen on tarpeellista poistaa kivet, lasit sekä metallit menetelmällä, jossa on yhdistetty seulonta, gravitaatio-erottelu sekä metallin erottelija. (Thiele 2007, 279 – 280.)

3.4 Ilmaseulonta

Ilmaseulonnassa poistetaan kalvot, etiketit ja paperit. Tämä voidaan tehdä eri kohdissa tuotannossa. Tavallisesti ensimmäinen ilmaseulonta on sijoitettu heti ensimmäisen leikkauksen jälkeen. Ilmaseulonnassa voidaan käyttää mm. siksak-seulontaa, pyörreseulontaa sekä leijukerrosseulontaa. Seuraavassa kuviossa 7 on siksak-periaatteella toimiva ilmaseulonta. Tämän erotteluprosessin toiminta perustuu siihen, että painavat partikkelit tippuvat gravitaatiovoiman vuoksi ja kevyet osat kulkeutuvat toiseen suuntaan ilmavirran vaikutuksen takia. Tärkeä tekijä erottelussa on paperin ja polymeerin liikkeiden vaikutus massavirtaan. Useimpiin pesulinjoihin on sijoitettu kaksi ilmaseulontaa, joista myöhempi seulonta sijaitsee kuivauksen jälkeen viimeisessä käsittelyssä. (Thiele 2007, 280.)



KUVIO 7. Siksakseulonta. (Thiele 2007)

3.5 Jauhanta

Pidemmälle viedyissä prosesseissa on tarpeellista pienentää hiutaleen kokoa 15 - 30 mm:iin. Jauhantaprosessin voi tehdä materiaalin ollessa kuiva tai märkä, riippuen valitusta teknologiasta. Etuja märkänä tehdyssä jauhannassa on rouheen ja veden intensiivinen liike myllyssä, mikä varmistaa riittävän puhtauden. Toinen etu on, että vedessä tehty jauhanta pidentää veitsen käyttöikää. Seuraavassa kuviossa 8 on yksi esimerkki pesumyllystä, jossa jauhanta tehdään pesun yhteydessä. (Thiele 2007, 281.)



KUVIO 8. Pesumylly (Thiele 2007)

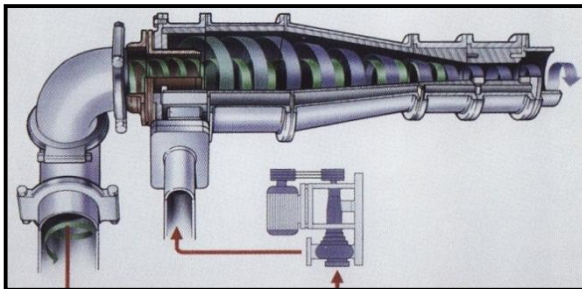
3.6 Matalatiheyksisten polymeerien poistaminen

Tärkeä osio R-PET-tuotannossa on polypropeenin ja polyeteenin poistaminen. Päälähde PP:lle ovat korkit ja sulkimet. PE:tä tulee usein pakkauskalvoista, joita löytyy lähes aina. Matalatiheksinen muovimateriaali (tiheys $< 0,85 - 0,9544 \text{ g/cm}^3$) erotetaan korkeatiheksisestä PET:stä ($1.33 - 1.44 \text{ g/cm}^3$) emissio- tai ”uima-allastekniikalla”, joka on peräsin kaivostekniikasta. Rouheet päättyvät vesisäilöön jatkuvalla syötöllä tai pienissä erissä. Kuviossa 9 on esimerkki jatkuvalla syötöllä toimivasta erottelusäiliöstä. Altaassa matalatiheksiset materiaalit jäävät kellumaan veden pinnalle ja ne poistetaan siihen sopivalla laitteella. Ainoastaan PET-materiaali uppoaa pohjaan, jolloin se saadaan veden virtauksella prosessissa eteenpäin. Jotta saavutetaan korkeatasoinen erottelu, on tarpeellista poistaa kaikki ilmakuplat, jotka saattavat nostaa korkeatiheksisen materiaalin pintaan. Erilaisilla lisäaineilla sekä voimakkaalla sekoittamisella pystytään tehostamaan matalatiheksisten materiaalien poistamista. (Thiele 2007, 281 – 282.)



KUVIO 9. Erottelusäilö (Thiele 2007)

Yksi vaihtoehto erotella matala- ja korkeatiheysiset materiaalit toisistaan on pyörrepuhdistin, missä veden ja muovin muodostama liete erotellaan spiraalimaisiin liikkeihin suurella nopeudella. Kuvio 10 havainnollistaa hyvin pyörrepuhdistimen rakennetta. Pyörrepuhdistusta ei pidetä yhtä tehokkaana kuin ”uima-allastekniikkaa”, mutta pyörrepuhdistuksen tehokkuuden parantamiseksi voidaan pyörrepuhdistimet sijoittaa sarjaan.

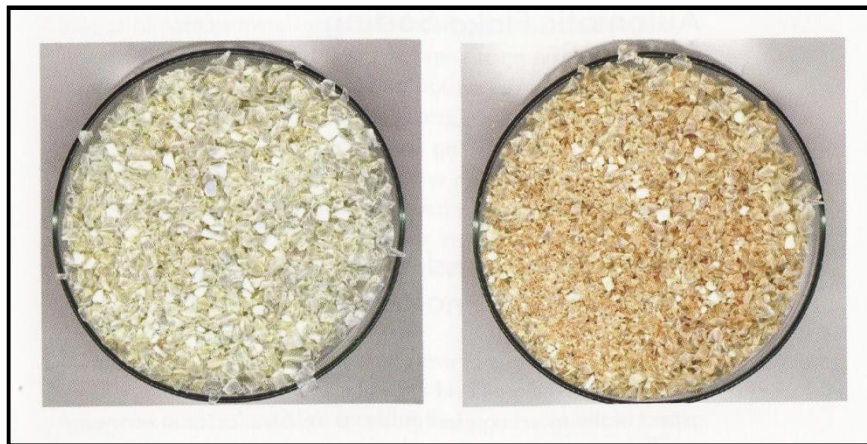


KUVIO 10. Pyörrepuhdistin (Thiele 2007.)

Kolmas erotteluprosessi on paranneltu lisäaine-avusteinen ”uima-allastekniikka”, mutta siinä erottelu tapahtuu imeytyvällä liuottimella tai pinnan hydrofobisella käsittelyllä. Tämän prosessin käyttö on harvinaista, koska lisäaineiden poistamisessa aiheutuu lisäkustannuksia. (Thiele 2007, 282.)

3.7 Kuuma ja emäksinen pesu

Yksi tyypillinen epäpuhtaus, joka tarttuu hiutaleiden pinnalle, on etikettiliima. Huolimatta siitä, että pakkausteollisuus on siirtynyt liimattavista etiketeistä kutistekalvoetiketteihin, on markkinoilla vielä runsaasti pulloja, joissa on liimatut etiketit. Liima on kemiallisesti erityisen monipuolinen, ja siksi sillä on monia erilaisia ominaisuuksia. Liiman kielteiset vaikutukset tuotannossa ovat sulamisprosessissa aiheutuva rouheen tuhoutuminen, värjäytyminen sekä liukenemattomuus. Liukenemattomuus estää polymeerin hajoamista ja aiheuttaa keltaisuutta. Kuvios-
ta 11 nähdään, kuinka voimakas vaikutus liimalla on valmiiseen raaka-aineeseen. Tämän vuoksi liiman täydellinen poistaminen prosessin aikana on erittäin tärkeää. On todettu, että rouheen kuumapesu 80 – 90 °C:ssa orgaanisella hapolla, kuten sitruunahapolla tai alkaalikäsittely esim. natriumhydroksidilla, poistaa liiman lähes kokonaan. Kuumapesun aikana natriumhydroksidin pitoisuus on 0,5 % ja pesuprosessi toteutetaan sarjaprosessina voimakkaasti rouheita sekoittaen. Pesuliukoksen ja rouheen erottamiseen on eri tekniikoita. Näitä on mm. erottelu sentrifugoimalla tai painovoimaa käyttäen. (Thiele 2007, 283.)



KUVIO 11. Vasemmanpuoleiset rouheet sisältävät liimaa noin 10 ppm ja oikeanpuoleinen > 40 ppm (Thiele 2007)

3.8 Huuhtelu ja puhdasvesihuuhtelu

Pesuaineilla tehdyn käsittelyn jälkeen tehdään huuhtelu, jotta saadaan kaikki pesuaineet, hapot ja alkaalit poistettua hiutaleista. Lisäksi on puhdasvesihuuhtelu, jossa käytetään deionisoitua vettä ja hienojakoisia orgaanisia hiukkasia, kuten selluloosakuituja. Puhdasvesihuuhtelun käyttö on taloudellisesti melko kannattamatonta, koska veden puhdistus osmoosilla tai tislauksella käyttää suuria energiamääriä. Toisaalta viimeistely puhdasvesihuuhtelu takaa laadun parantumisen, koska se poistaa ioniepäpuhtauksia ja hienon hienot kelluvat materiaalit. Tämä on taloudellisista syistä vapaaehtoinen käsittely korkealaatuisille hiutaleille. (Thiele 2007, 283.)

3.9 Automaattinen raaka-aineen lajittelu

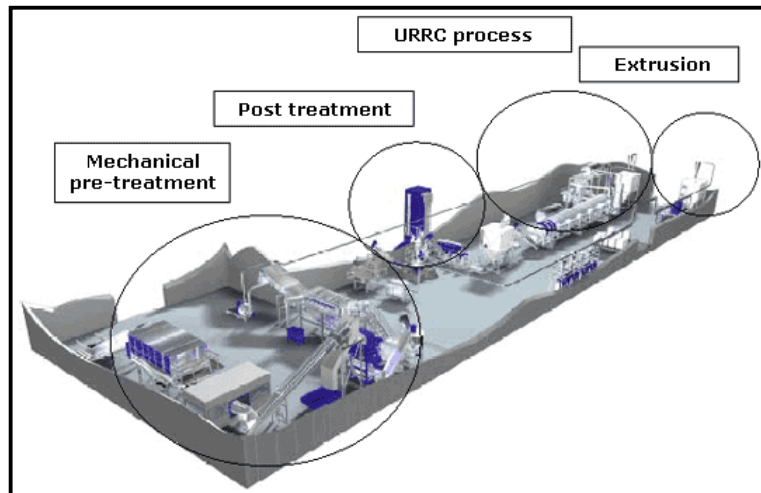
Ennen automaattista rouheen lajittelua huuhteluiden jälkeen tehdään vielä veden lopullinen poisto. Tämä tehdään yleensä kahdessa vaiheessa, joista ensimmäinen on mekaaninen poisto sentrifiguoimalla ja toinen lämpökuivaus kuivalla ilmalla. Lisäksi vielä toinen ilmaseulonta on tarpeen, koska sillä saadaan poistettua polyesteripöly, papereiden jäänteet ja kalvot. Rouheen lajittelutyyppe riippuu laitoksen suunnittelusta ja sisään otetusta materiaalista. Varsinkin korkealaatuista rouhetta valmistettaessa esim. elintarviketeollisuuteen on tarpeellista käyttää rouheen automaattista lajittelusysteemiä, joka sijoitetaan pesulinjan ulostuloon. Viime aikoina on kehitetty lajittelujärjestelmiä, jotka tunnistavat ja hylkäävät vääränlaiset polymeerit hyvinkin nopeasti ja tarkasti. (Thiele 2007, 284.)

4 VALMISTUSMENETELMÄT

Hartwallilla olisi tällä hetkellä mahdollisuus tilata 50 % kierrätetystä materiaalista valmistettuja preformeja, joiden raaka-aine on valmistettu Clean Awayllä URRC-tekniikalla tai PET Baltijalla SSP-tekniikalla. Tällä hetkellä Hartwallin käyttämien preformien raaka-aine on valmistettu URRC-tekniikalla, mutta asiakkaan vaatimuksien takia tämä valmistusmenetelmä estää preformien käytön muissa tuotteissa kuin Jaffassa ja ED:ssä.

4.1 URRC-tekniikka

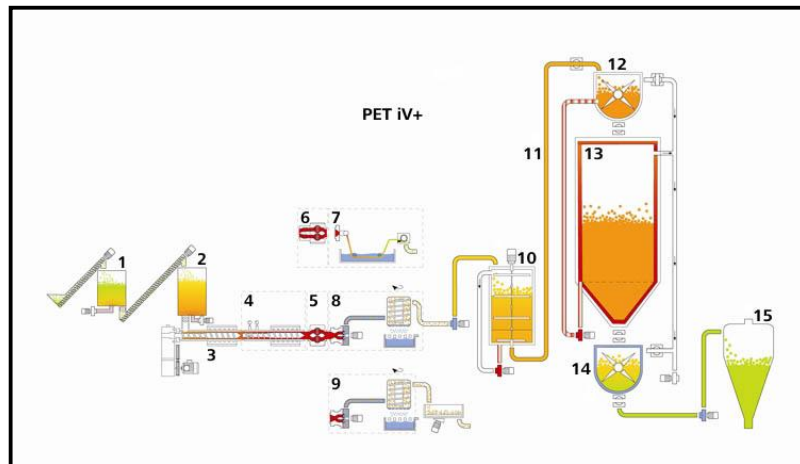
Clean Awayn käyttämässä URRC-tekniikassa pääprosessi tapahtuu niin, että mekaanisen esikäsittelyn jälkeen rouheet kostutetaan natriumhydroksidilla ja sekoitetaan reaktorissa. Rouheen ja natriumhydroksidin kohdatessa syntyy reaktio, jossa hiutaleiden pintakerros sekä muut epäpuhtaudet poistuvat. Tämän reaktion sivutuotteena syntyy suolaa. Reaktorin takana on kiertoilmauuni, jonka avulla viimeiset leviävät haitalliset aineet poistuvat tarkan ilmamäärän ja lämpötilan säädön avulla. Pääprosessin jälkeen jälkikäsittelyssä materiaalista poistetaan sivuaineena syntynyt suola. Materiaali siirtyy jauhantalaitteistoon, jonka jälkeen materiaali siirtyy lajitteluun, jossa lajittelu tapahtuu Color Linenin skannauskameralla. Kierrätysmateriaali on tämän jälkeen valmis lähtemään laadunvalvonnan kautta aihiovalmistajalle. Tällä prosessilla saavutetaan hyvin korkealaatuista kierrätysmateriaalia, ja siksi tätä raaka-ainetta voidaan käyttää myös elintarvikesovelluksissa. Kuviossa 12 nähdään URRC-tekniikalla toimiva valmistuslinja, joka on varustettu vielä ekstruusiolla, jota Clean Awayn Ruotsin-tehtaan valmistuslinjassa ei ole. (Clean Away 2011.)



KUVIO 12. URRC-prosessi (Clean Away 2011)

4.2 SSP-tekniikka

Starlingerin RECOstar linja, jota PET Baltija käyttää R-PET:a valmistaessa, sisältää kaksi vaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa mekaanisen esikäsittelyn jälkeiset rouheet plastisoidaan yksiruuviextruusiolla pelleteiksi. Ekstruusion kaasunpoisto puhdistaa sulaa haihtuvista epäpuhtauksista. Ekstruusion jälkeen materiaali suodatetaan seulan läpi ja pelletoidaan veden alla jäähdyttäen. Prosessin toisessa vaiheessa pelletoitu materiaali siirretään Solid-state-reaktoriin. Reaktorin muotoilun avulla pystytään materiaalin lämpötilaa säätämään laajalla alueella ja näin materiaaliin saadaan haluttu viskositeetti. Kun materiaali on kiteytynyt lämpötilan vaikutuksesta, se jäähdytetään nopeasti typen avulla. Typen vuoksi tapahtuu polykondensaatio, joka estää epätoivotut hapen hajoamiset R-PET:ssä. Typpi puhdistaa materiaalia ja poistaa siitä reaktiossa syntyneet sivuaineet sekä jäljelle jääneet epäpuhtaudet. Puhdistusprosessin jälkeen valmiit pelletit syötetään siiloon, jonka jälkeen R-PET-raaka-aine on valmis siirtymään aihion valmistajalle. Kuviossa 13 nähdään selkeästi SSP-prosessin eri vaiheet numerojärjestyksessä. (Starlinger 2011.)



KUVIO 13. Starlingerin RECOstar R-PET valmistusprosessi (Starlinger 2011)

4.3 Menetelmien eroavaisuudet

Tiivistettynä URRC-prosessissa kierrätysmateriaali puhdistetaan sekä kemiallisesti että mekaanisesti materiaalia sulattamatta. SSP-prosessissa kierrätysmateriaali saadaan materiaalin sulatuksen, sulan suodatuksen, kiteyttämisen sekä kiinteän olomuodon prosessin kautta. Molemmissa valmistusmenetelmissä on omat etunsa ja haittansa. Clean Away käyttää pintakerroksen irrottamisessa natriumhydroksidia, joka saattaa lisätä värjäytymisongelmia. Jotkut URRC-tekniikkaa käyttävät valmistajat ovat siksi korvanneet natriumhydroksidin natriumkarbonaatilla, joka vähentää värjäntymiä. PET Baltijan käyttämässä prosessissa on puolestaan enemmän kuumakäsittelyä, minkä vuoksi keltaisuus voi lisääntyä.

5 RAAKA-AINEIDEN VERTAILUA ERI MENETELMIN

Rouheen/pellettien erilaiset laadun parametrit vaikuttavat pullotuotantoprosessiin, sekä lopullisen pullon mekaaniseen kestävyYTEEN ja ulkonäköön. Tällaisia parametreja ovat mm. rajaviskositeetti, sulaindeksi, karboksyyli-ryhmät, ko-monomeerit: DEG, IPA ja NDA, Värit (L, a ja b), termiset vaikutukset (T_g , T_k ja T_m), asetaldehydiarvot, pellettien mitat ja eroavuudet, kiteytyminen ja kiteisyys, kosteus, katalyytit ja stabilisaattorin jäännökset, oligomeerit ja pöly. Joistakin näistä parametreista pystyttiin tekemään laboratoriossa testit, joiden tuloksista vertailin R-PET:ä ja PET:ä. Seuraavassa taulukossa 7 on Lno:n antamia arvoja Cleanawayn R-PET:n ja neitseellisen PET:n ominaisuuksille.

TAULUKKO 7. Parametrien vertailua R-PET:n ja PET:n välillä (Lno 2007)

| Attribute | Units | ITW | Cleanaway | Virgin PET (example) |
|--|-------------------|--------------------|--------------|---------------------------|
| | | K04013 | GKO-21 | Dupont Laser+ |
| Intrinsic Viscosity-solution technique | dL/gm | 0.79 | 0.75 +/-0.04 | 0.84 +/-0.02 |
| Melting | °C | 250 | 250 | |
| Density – solid | g/cm ³ | 1.33 | 1.33 | 1.33 Amorp >1.39 Cryst |
| Crystallinity | % | >30 | >30 | >48 |
| Colour | L | 79.59 | 76.9 | |
| CIE | a | -2.84 | -2.18 | |
| (L,a,b) | b | 3.08 | 4.84 | 2.0 Max |
| | Y | 4.32 | 8.47 | |
| Pellet Size | mm | 2.5 | 2.5 | |
| Major Diam max. | mm | 3.0 | 3.0 | |
| Residual Acetaldehyde | ppm | <1 | <1 | <1 |
| Guaranteed Acetaldehyde | ppm | <1 | <1.5 | |
| Fines <0.5mm (max) | % | | >0.1 | |
| Metal, Black Specs | >100µm | 0 | 0 | 0 |
| Foreign Matter-PVC, Metals, Polyolefins, Paper | ppm | <1 | <1 | |
| Moisture Content | Max % | 0.4 | 0.14 | 0.2 |
| Bulk Density (Target) | Kg/m ³ | 700 | 770 | 840 |
| GC/MS (Free of foreign residues) | | <15ppb of Limonene | | |

5.1 Yleistä

PET on termoplastinen polymeeri, joka saadaan tereftaalihapon (PTA) ja eteeniglykolin (EG) polykondensaatiolla, jossa syntyvä vesi poistetaan. Tärkeimmät valmistamiseen tarvittavat raaka-aineet saadaan öljynjalostamoiden jalostamasta raakaöljystä. PET-muovin tärkeimmät ominaisuudet, joiden ansiosta se soveltuu erittäin hyvin pullojen tuotantoon, ovat seuraavat (SIPA 2007, 1):

- erittäin hyvät mekaaniset ominaisuudet
- erittäin korkea kestävyys useita liuotainaineita vastaan
- erittäin hyvä kaasujen läpäisyestokyky (esim. hiilihappo)
- valmiina tuotteena kirkkaan läpinäkyvä.

Missä tahansa PET-näytteessä (kuten kaikissa lineaarisissa termoplastisissa polymeereissä) on olemassa kahden tyyppisiä makromolekyylisiä rakenteita:

Kiteisessä tilassa kide on osa materiaalia, jossa makromolekyylit ovat asettuneet säännölliseen järjestykseen ja muotoon. Yksi esimerkki kiteestä on jää, jossa jään muodostavat veden molekyylit ovat asettuneet säännölliseen muotoon. PET on kiteisenä:

- himmeä
- mekaanisesti kestävä
- hauras
- läpäisyestokyvyltään hyvä
- tilassa, jossa kiteiset alueet sulavat. (SIPA 2007, 1 - 2.)

Amorfisessa tilassa ketjut (ketjujen osat), jotka eivät ole kiteen muodossa, muodostavat epäsäännöllisen rakenteen, ja tämän vuoksi niiden sanotaankin yleisesti olevan amorfisessa tilassa. PET on amorfisessa tilassa

- läpinäkyvä
- kemiallisesti kestävä
- elastinen
- tilassa, jolloin kaasun läpäisy on korkea
- tilassa, jolloin pehmeneminen tapahtuu ennen sulamista. (SIPA 2007, 1 - 2.)

Lisäksi PET voi olla rakenteeltaan myös kolmannen tyyppinen eli orientoitu, joka saadaan keinotekoisesti venytys- ja puhallusprosessien avulla. Orientoidussa tilassa muovi on

- läpinäkyvä
- mekaanisesti kestävä
- tilassa, jolloin on erittäin hyvä läpäisykestokyky. (SIPA 2007, 1 - 2.)

Rakennetyypillä on vaikutus joihinkin tärkeisiin PET-muovin ominaisuuksiin ja tätä kautta lopulliseen tuotteeseen. Kiteisyys parantaa kaasun läpäisykestokykyä sekä kestävyyttä kemiallisia aineita vastaan, mutta sillä on negatiivinen vaikutus läpinäkyvyyteen, koska PET on läpinäkyvä amorfisessa tilassa ja himmeä kiteisessä tilassa. (SIPA 2007, 2.)

5.2 Sulaindeksimittaus

Mittauksessa määritellään polymeerin juoksevuutta tietyssä lämpötilassa tietyllä kuormituksella. Sulaindeksimittauksella määritetyn muovisulan juoksevuuden yksikkö on g/10 min. Laitteisto koostuu pystysuorasta lämmitettävästä sylinteristä, johon tutkittava näyte annostellaan. Sylinterin alaosassa on suutin, jonka läpi tietyssä aikayksikössä virtaavan muovin määrä punnitaan ja lasketaan sulaindeksille lukuarvo. Sylinterissä on lämmitysvastukset, ja muita laitteistoon kuuluvia osia ovat mäntä, painot sekä lämpömittari. Punnitustulosten keskiarvon perusteella lasketaan sulaindeksi-arvo (MFR) . Sulaindeksin määrittäminen perustuu ISO 1133 -standardiin.

Laitteisto käynnistettiin ja mitattavat aineet punnittiin, jotta sitä oli sopiva määrä laitteistoon (4 - 8 g). Laitteeseen säädettiin PET:lle standardoitu lämpötila (280 °C) ja asetettiin PET:lle standardoitu paino (2,160 kg.) männälle. Muovia alkoi valua ja odotettiin, että mäntä saavutti alemman merkkiviivan ja aloitettiin mittaus.

Sulaindeksi laskettiin kaavasta:

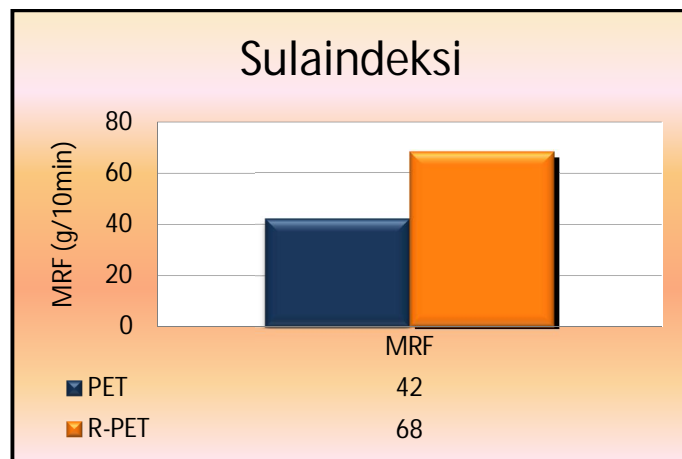
$$MFR = \frac{t_{ref} \cdot m}{t}$$

t_{ref} = Referenssiaika eli 10 min sekunteina (600s)

m = Punnitustulosten keskiarvo grammoina

t = Näytteenotto aika sekunteina

Näytteenottoaika molemmille materiaaleille oli 30 s. Lasketut MFR löytyvät liitteestä 1.



KUVIO 14. R-PET:n ja PET:n sulaindeksi

Katsottaessa erilaisia sulaindeksin vaikutuksia preformien- ja pullontuotantoprosesseihin huomataan, että niillä on suora yhteys ekstruusion lämpötilaan, muotin täyttymiseen, sykliin sekä venymisen aiheuttamaan sulahajoamiseen. Kuvios-

ta 14 nähdään, että R-PET:n ja PET:n tulokset eroavat toisistaan jonkin verran. R-PET on samassa lämpötilassa juoksevampaa kuin PET ja siksi R-PET:lle riitti alhaisempi työstölämpötila pullonpuhallusprosessissa. R-PET:n nopeampi lämpeneminen saattaa johtua mm. muovin astetta tummemmasta väristä, joka johtuu kierrätetyn muovin osuudesta.

5.3 Pellettien/hiutaleiden mitat ja eroavuudet

Koon ja muodon tarkkailu on tärkeää, koska näissä tapahtuvat muutokset voivat vaikuttaa merkittävästi materiaalin viskositeettiin. Oikein valvotussa ja ylläpidetyssä tuotannossa, pellettien/rouheen mitat ovat vakaita ja tarkasti määriteltyjä. Eroavuuksien pitäisi siksi olla melko harvinaisia. Kuitenkin laatuongelmat liittyvät usein pellettien/rouheen kokoon, kokojakaumaan ja eroavuudet ovat usein syy myös tuotannosta hylkäämiseen. Useimpia vaihteluita ovat (Thiele 2007, 125.):

- merkittävästi keskimääräistä pienemmät pelletit, jolloin pienempi paino
- merkittävästi keskimääräistä suuremmat pelletit, jolloin suurempi paino
- reunoissa olevat laikut
- epämuodostuneet pelletit
- kaksinkertaiset tai kolminkertaiset rouheet
- ns. kalansilmät, jotka esiintyvät raaka-aineessa kirkkaina ja kalvomaisina pusseina (Thiele 2007, 125).

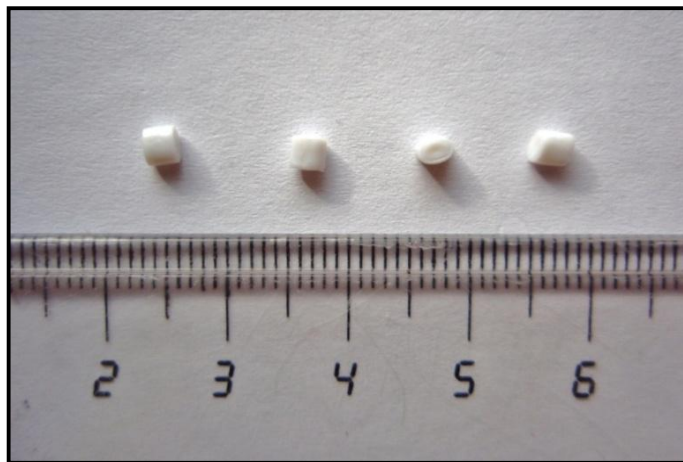
Laboratoriossa tehtiin testi, jonka tarkoituksena oli tutkia R-PET:n ja PET:n kokoeroja yksinkertaisesti punnitsemalla yksittäinen pelletti/rouhe ja vertailla materiaaleja toisiinsa ja arvioida, kuinka niiden muoto/paino vaikuttavat lopulliseen tuotteeseen.

R-PET:a mikroskoopilla tutkiessa huomaa, että materiaali koostuu neljästä eri partikkelista, kuten kuviosta 15 nähdään. Nämä pystyy jaottelemaan mm. värin mukaan: sinertävään, kellertävään/harmaaseen, valkoiseen ja värittömään. PET puolestaan koostui vain yhdenlaisesta pelletistä, kuten kuviosta 16 nähdään. Sil-

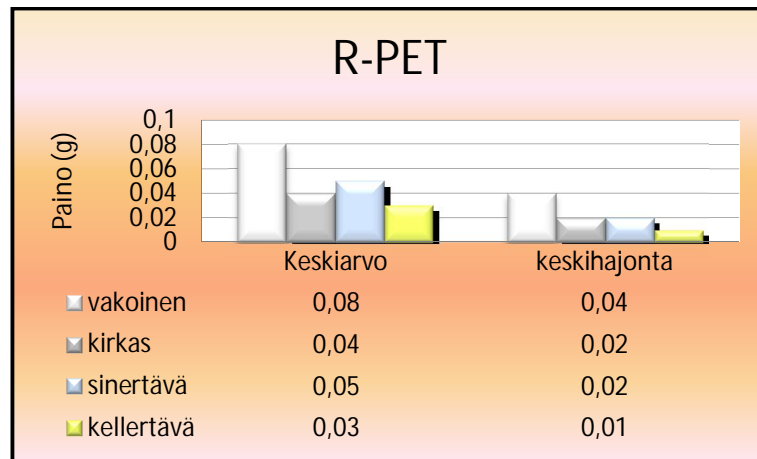
määrästäkin huomasi, että PET:llä kokovaihtelu oli paljon pienempää kuin R-PET:llä.



KUVIO 15. R-PET:n erityyppiset rouheet

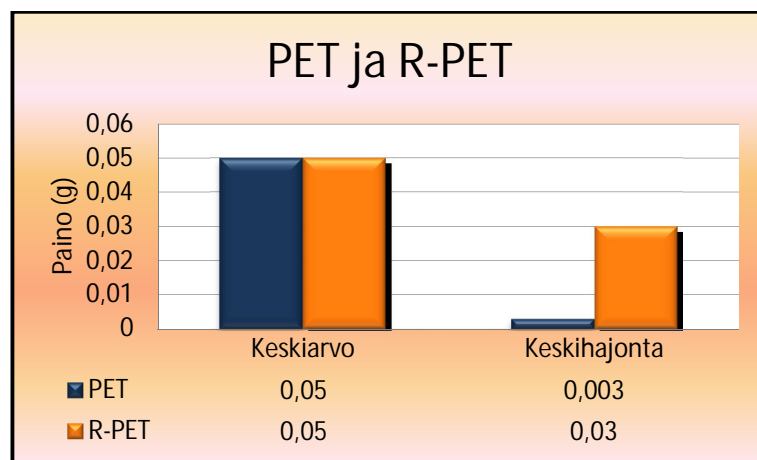


KUVIO 16. PET koostui vain yhdenlaisista pelleteistä



KUVIO 17. R-PET:n raaka-aineen eri partikkelien painojen keskiarvo ja hajonta

Koska kierrätetty raaka-aine koostui neljästä erityyppisestä rouheesta, otettiin niistä jokaisesta erityyppistä 10 otosta ja laskettiin ne erikseen.



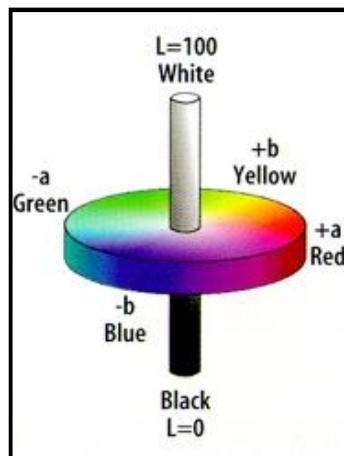
KUVIO 18. R-PET:n ja PET:n kaikkien partikkelien painojen keskiarvo ja keskihajonta

Kummassakaan raaka-aineessa ei ollut havaittavissa muita virheitä kuin kokoerot. Kuvioista 18 nähdään, että molempien materiaalien partikkelien painojen keskiarvot ovat hyvinkin lähellä toisiaan, mutta R-PET:n partikkelien painojen hajonta on selkeästi suurempi verrattuna PET:iin. R-PET:ssä huomaa jo eri partikkelien

välillä olevan kokovaihteluita, kuten kuvio 17 osoittaa. Mm. valkoisten hiutaleiden koko vaihteli eniten. Kokoerot eivät kuitenkaan ole kovin merkittäviä ja siksi tuskin aiheuttavat aihiotuotannossa ongelmia eivätkä tätä kautta myöskään pullo-
tuotannossa. Molempien materiaalien partikkelien painojen mittausten tulokset ovat liitteessä 2 ja 3.

5.4 Värit ja epäpuhtaudet

Valmiin tuotteen ulkonäkö on yksi tärkeimmistä päätökseen vaikuttavista tekijöistä lopullisen pakkausmateriaalin valinnassa. Ulkonäköön suuri vaikuttava tekijä on pakkauksen väri. Väriä on yhdistetty kiiltävyys, kirkkaus ja mustat kohdat. Väriin ominaisuudet on ilmoitettu L-, a- ja b-arvoilla, ja ne havainnollistuvat hyvin kuviossa 19.



KUVIO 19. Värimalli (Mitaten 2011)

Värien L-arvo esittää valon heijastumisen suuruuden mitattavasta näytteestä. Mitä enemmän tummia partikkeleita tai tummaa väriainetta näyte sisältää, sitä alempi on L-arvo. Kun $L = 0$, näyte on musta, ja kun $L = 100$, näyte on valkoinen. Tavallisesti tummien partikkeleiden lähde PET:ssä on antimonikatalysaattori, mikä prosessin aikana osittain pienentää antimonimetallipartikkeleita, ja siksi pullon sei-

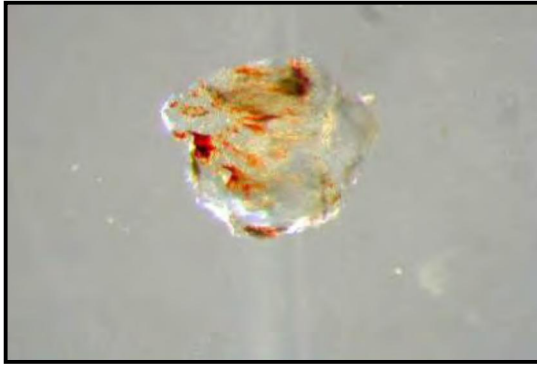
nämä saattaa näyttää harmahtavalta tai mustalta. Sääntönä on, että mitä korkeampi antimoniipitoisuus raaka-aineessa on, sitä matalampi on L-arvo. Kun raaka-aine katalysoidaan germaniumin tai titaanin avulla, syntyy korkeita L-arvoja. Monet lisäaineet, kuten IR-absorbaattori tai orgaanisen väriaineen kiinnitin, alentavat L-arvoa merkittävästi. (Thiele 2007, 103.)

b-arvon ominaisuudet värialueesta ovat sinisestä keltaiseen. Positiivinen b-arvo edustaa keltaisuutta ja negatiivinen arvo sinisyyttä. PET:n valmistus on yleensä hyvin hallittua ja se tapahtuu täysin ilmatiiviissä laitteistossa, joka sisältää vain antimonina katalysaattorina. Suuremmaksi osaksi b-arvo pullomateriaalissa on tavallisesti 0:n ja -3:n välillä, mikä saavutetaan lisäämällä pieniä sinisiä hivenaineita, violetin sävyä tai kobolttikatalyyttiä. (Thiele 2007, 103.)

a-arvon ominaisuudet värialueesta ovat vihreästä violettiin. Negatiivinen a-arvo esittää vihreän sävyä ja positiivinen violetin sävyä. Suuremmaksi osaksi a-arvo on pullomateriaalissa tavallisesti -1:n ja -2:n välillä, mikä saavutetaan lisäämällä vähän sinisävyistä, violetinsävyisiä väriaineita tai koboltti katalyyttiä. Ilman lisäaineita a-arvo on taipuvainen muuttumaan nolaksi tai lievästi positiivisen puolelle. (Thiele 2007, 104.)

Kiilto on samaa käsitettä kuin kirkkaus ja sameus. Kiiltoon vaikuttaa hiukkasten koko ja väriin saostuneet hiukkaset. Hiukkasten koko vaihtelee laajalla alueella $1\mu\text{m}$:stä $60\mu\text{m}$:iin ja ne ovat näkymättömiä paljaalla silmällä. Saostuman lähteet ovat pääasiassa katalyytit ja stabiilistaattorit, joista suurin osa on antimonimetallia tai antimonioksidgeja. Kiilto riippuu myös prosessin osa-alueiden erityispiirteiden määristä polyesterin valmistuksen aikana. (Thiele 2007, 104.)

Pullon seinämistä voidaan tunnistaa ns. mustia kohtia sekä muita epäpuhtauksia. Näitä ovat mm. nopeasti saostetut hiukkaset, jotka ovat kooltaan 60 - 80 μm , ja ne pystytään tunnistamaan jopa paljaalla silmällä. Nämä epäpuhtaudet esiintyvät tavallisesti vain niissä raaka-aineen partikkeleissa, jotka eivät ole läpäisseet laitteiston sulasuodatinta, joka erottelee materiaalin, jossa on mustia kohtia. (Thiele 2007, 105.) Kuvioissa 20, 21 ja 22 on esimerkkejä epäpuhtauksista, jotka ovat löytyneet R-PET- ja PET-materiaaleista valmistetuista muovipulloista.



KUVIO 20. PET-pullosta löydetty epäpuhtaus, jonka koko $0,16 \times 0,16$ mm (Wrap 2011)

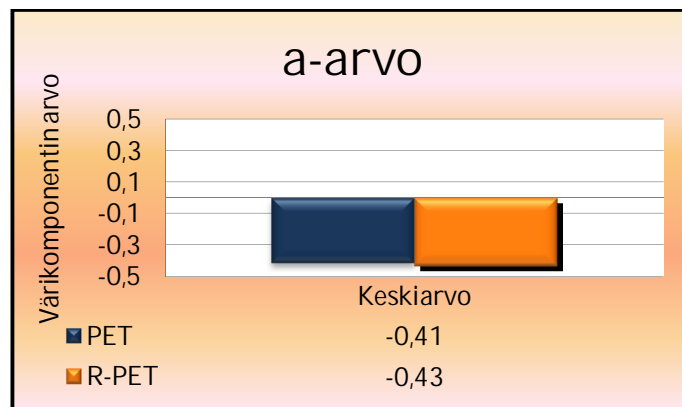


KUVIO 21. R-PET-pullosta löydetty epäpuhtaus, jonka koko on $0,12 \times 0,19$ mm (Wrap 2011)



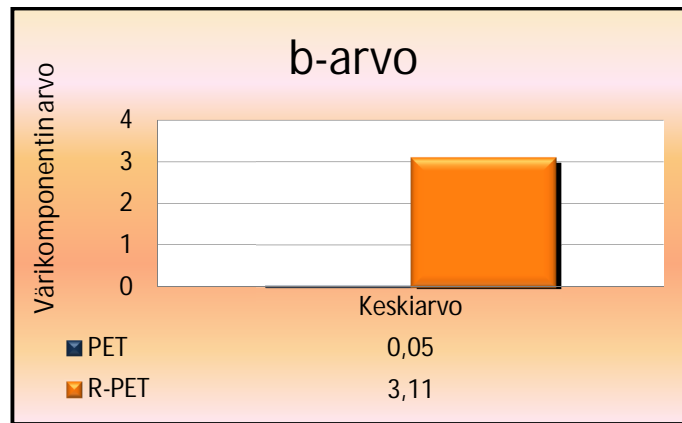
KUVIO 22. R-PET-pullosta löydetty epäpuhtaus, jonka koko on $0,12 \times 0,15$ mm. (Wrap 2011)

Värimittari mittaa pullon kyljen pinnan värin siten, että mittari kohdistaa muoviin diffuusia valoa tunnetuilla aallonpituuksilla ja intensiteeteillä. Mittariin heijastuu takaisin valon intensiteetti eri aallonpituuksien suhteen, joista saadaan määritettyä värikomponentit numeeriseen muotoon. (Mitaten 2011.) Väriarvot mitattiin R-PET- ja PET-materiaaleista valmistetuista pulloista. Pulloista leikattiin kyljestä 3 cm × 3 cm pala. Näytepalat mitattiin kymmenen kertaa ja näistä tuloksista laskettiin jokaiselle väriominaisuudelle keskiarvo. Värimittauksen mittaustulokset löytyvät liitteistä 4 ja 5.



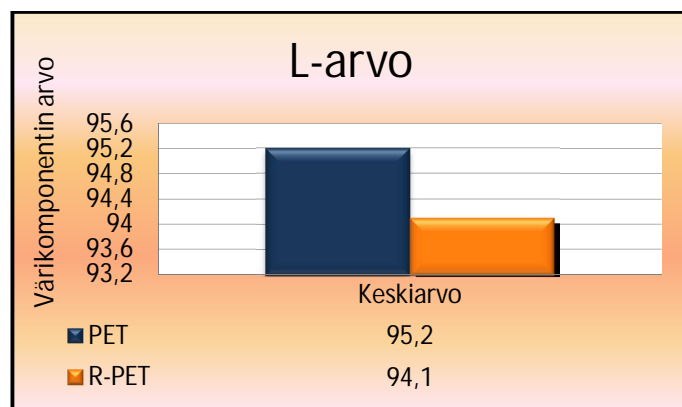
KUVIO 23. PET:n ja R-PET:n a-arvon mittaustulosten keskiarvo värimittauksessa

Kuviosta 23 näkee, että värimittauksessa saatujen a-arvojen tulokset ovat melko lähellä toisiaan ja eivätkä siksi merkittävästi vaikuta R-PET-pullon ulkonäköön.



KUVIO 24. PET:n ja R-PET:n b-arvon mittaustulosten keskiarvo värimittauksessa

Kaaviosta 24 näkee, että b-arvossa on selkeää eroa materiaalien välillä. b-arvon aiheuttama keltaisuus on R-PET-pullotuotannon yksi suurimmista ongelmista. Tämä on ehkä myös suurin havaittavissa oleva ero PET- ja R-PET-pullon välillä.



KUVIO 25. PET:n ja R-PET:n L-arvon mittaustulosten keskiarvo värimittauksessa

Kuviosta 25 huomaa, että L-arvossa on toiseksi suurin ero ja tämän vuoksi R-PET-materiaalista valmistettu pullo näyttää ehkä hieman sameammalta kuin PET-materiaalista valmistettu pullo. Tämän huomaa melko selkeästi kuvioista 26 ja 27.

R-PET-pullon keltaisuuteen vaikuttaa suurimmaksi osaksi puhdistusprosessi, ekstruusio, etikettiliiman jälkivaikutukset, etiketit sekä lisäaineet. Puhdistusprosessissa keltaisuutta lisäävät emäksiset jäännökset sekä erilaiset kuumakäsittelyt. Yleensä kierrätetyn PET:n keltaisuus johtuu hapettuneista epäpuhtauksista, joita on mm. EVA- ja SBR-liimajäämät. Puhdistusprosessin aikana rouheet voivat myös värjäytyä etiketeissä käytettyjen väripigmenttien takia. Pigmentit ovat pieniä hiukkasia, joita on vaikeampi poistaa kuin liuosvärejä. Erilaiset lisäaineet, joita lisätään raaka-aineen valmistuksen yhteydessä, lisäävät värjäntymistä pullon seinämissä. Hapen läpäisyn estopinnoite pulloissa perustuu hartsidiamiinipolymeeriin, joka kuumakäsittelyssä aiheuttaa keltaisuutta R-PET raaka-aineeseen. (Scheirs 2000 721 -723.) Koboltti lisäainetta lisätään, jotta a-arvo saataisiin mahdollisimman lähelle tavoiteltua arvoa. Tämä saattaa lisätä hieman sinisen tai violetin sävyä lopputuotteeseen. Myös Fast Heat Up syventää preformien värisävyä ja näin korottaa kuumuuden absorboituvuutta, jolloin puhalluskoneen uunien lamppujen tehoa voidaan alentaa tai preformeja puhalttaa suuremmalla syklillä. Monet värjäntymistä aiheuttavat lisäaineet tulevat pullon valmistajan tarpeiden kautta ja siksi nämä asiat kannattaa ottaa huomioon, jos halutaan mahdollisimman puhdasta kierrätysmateriaalia.



KUVIO 26. Vasemmalla oleva pullo on valmistettu R-PET:stä ja oikealla oleva pullo on valmistettu PET:stä



KUVIO 27. Vasemmalla oleva preformi on valmistettu R-PET:stä ja oikealla oleva preformi on valmistettu PET:stä

5.5 Termiset ominaisuudet T_g , T_c ja T_m

Polyestereillä faasimuutoslämpötilat ovat seuraavat: lasittumislämpötila (T_g), jossa lämpökapasiteetti muuttuu ja jäädytetty lasimainen tila muuttuu joustavan pehmeäksi tilaksi; kiteytymislämpötila (T_c), jossa polymeeriketjun kiteiset alueet järjestäytyvät.; sulamislämpötila (T_m), jossa kiteytyneet alueet hajoavat eli sulavat ilman, että molekyylit katkeavat. Nämä termiset polymeerien ominaisuudet T_g , T_c ja T_m kuvaavat polyesterien fyysistä käyttäytymistä lämmityksen ja jäähtymisen aikana, niin sulassa kuin jähmeässä tilassa. Termiset tiedot antavat myös tietoa lämpömekaanisista ominaisuuksista prosessien aikana ja tietoa materiaalin käyttömahdollisuuksista. (Thiele 2007, 109.)



KUVIO 28. DSC-laite (TUT 2011)

DSC on termoanalyttinen muovien tutkimusmenetelmä, jolla voidaan määrittää näytteestä vapautuva tai näytteen sitoma energia lämpötilan tai ajan funktiona. Kuviossa 28 on esimerkki yhden tyyppisestä DSC-laitteesta. Tutkittava ilmiö antaa analyysikuvaajaan joko piikin tai perusviivan muutoksen, joiden perusteella muovista pystytään havaitsemaan tiettyjä parametreja, kuten sulamislämpötila, sulamislämpö, kiteytymislämpötila, kiteisyysaste, ominaislämpö, induktioaika, induktiolämpötila ja reaktiolämpö.

Sekä R-PET- ja PET-pullojen kyljistä leikattiin pieni pala, jonka massa punnittiin. Näyte asetettiin alumiinipannuun, joka laitettiin DSC-laitteen uuniosaan. Mittausjakso ohjelmoitiin ja pyyhkäisy tehtiin 40 °C:n ja 300 °C:n välillä. Pyyhkäisy nopeus oli 10 °C /min. Tällä menetelmällä myös tunnistettiin, mitkä R-PET:n raaka-aineiden partikkeleista olivat kierrätettyä ja mitkä neitseellistä materiaalia.

Liitteissä 6 ja 7 olevista kuvaajista huomaa, että R-PET kiteytyy hieman alhaisemmassa lämpötilassa kuin PET. Tämä johtuu luultavasti siitä, että jokin aine, jota ei PET:ssä ole, aiheuttaa ydintymisen. Tämä aine on luultavasti kierrätysmateriaalin sisältämää väriainetta. Alhaisemmassa lämpötilassa alkanut kiteytyminen voi myös johtua alhaisemmasta rajaviskositeetistä, rakeiden liiallisesta kiteytymisestä tai materiaalin sisältämisestä sekapolymeereistä. R-PET:llä ei myöskään ollut esikiteytymistä, mikä viittaisi siihen, että sen molekyylit ovat järjestäytyneet valmiiksi riittävän hyvin, joten esikiteytymistä ei esiinny. Kuvaajista voidaan havai-

ta, että R-PET:n sulamispiste on alhaisempi kuin PET:n. Tämä havaittiin jo sulaindeksiä testatessa. R-PET:n polymeeriketjut ovat todennäköisesti jonkin verran pilkkoutuneet ja siksi sulaminen tapahtuu alhaisemmassa lämpötilassa kuin PET:n sulaminen. Lasittumislämpötilat puolestaan ovat melko lähellä toisiaan. Termiset ominaisuudet ovat muuten yllättävän lähellä toisiaan ja siksi eroavaisuudet eivät tule juuri esille pullonpuhallusprosessissa. Kun termisten ominaisuuksien reaktiot tapahtuvat alhaisemmissa lämpötiloissa, on siinä se etu, että voidaan työskennellä alhaisemmissa lämpötiloissa ilman että aihiot kiteytyvät. Näin pystytään välttämään lämmön aiheuttamia ongelmia. Esim. asetaldehdydin muodostuminen on vähäisempää, kun muovია työestetään alhaisemmissa lämpötiloissa.

5.6 Kosteus

PET on hygroskooppinen materiaali, joka imee itseensä helposti ympäristön ilmassa olevaa kosteutta varastoinnin, kuljetuksen ja siirron aikana aina siihen saakka, kunnes sen sisältämä kosteus vastaa ympäristön kosteutta. PET imee kosteutta sekä raaka-aineen, että valmiin tuotteen eli aihion muodossa. Kosteuden imeytymisen määrä riippuu useista tekijöistä, kuten altistumisajasta, lämpötilasta, ympäristön kosteudesta sekä materiaalin kiteytymisasteesta. Amorfisessa tilassa oleva PET imee kosteutta nopeammin kuin kiteisessä tilassa oleva PET. Materiaalin korkea kiteisyysaste (tavallisesti noin 50 % tai enemmän) hidastaa kosteuden imeytymisen nopeutta. (SIPA 2007, 4.)

Vesihuikkasten imeytymisen vaikutuksesta mekaaniset ominaisuudet heikkenevät. Mekaanisten ominaisuuksien heikkeneminen johtuu siitä, että PET-muovin molekyyliarakenteen sisällä olevat vesimolekyylit toimivat voiteluaineen tapaan, mikä johtaa siihen, että eri PET- muovin rakenteen muodostavat kerrokset liukuvat huomattavasti helpommin. Tämä tarkoittaa, että ulkoapäin tapahtuvan kuormitusrasituksen yhteydessä enemmän vettä sisältävät R-PET/PET-muovi muuttua muotoaan nopeammin kuin vähän vettä sisältävä. Muodon vääristyminen saattaa tapahtua jo pienillä rasituksilla. Tämän lisäksi vesi heikentää molekyyliketjua ja katkaisee ne lyhyemmäksi (tapahtuu hydrolyysi), mikä johtaa rajaviskositeetin laskemiseen, josta on haittavaikutuksia valmistetuille pulloille. (SIPA 2007, 4.)

Aihoiden hygroskooppisesta heikkenemisestä johtuvat ongelmat, kuten himmeneminen, uurteet, naarmut, sirut sekä fyysisten ja mekaanisten ominaisuuksien heikkeneminen, voidaan ehkäistä vähentämällä raaka-aineen sekä preformin kosteuspitoisuutta ennen työstämistä. Tämä voidaan suorittaa esim. kuivaamalla. PET-materiaalin varastointi ja käsittely ovat erittäin tärkeitä tekijöitä työstön yhteydessä ilmenevien ongelmien välttämiseksi. Päämääränä on suojella materiaalia sateelta, vedeltä, kondensaatiolta, suurilta lämmön vaihteluilta sekä likaantumislta. (SIPA 2007, 4.)

Kosteudesta ei tehty laboratoriotestejä. Kosteustestit eivät luultavasti kesällä anna todenmukaisia tuloksia, koska ilmankosteus tehtaassa on niin suuri, ja siksi se tulisi suorittaa talvella. Käytössä olisi myös vain ollut infrapunakuivain vaa'alla, mikä ei välttämättä anna kuin suuntaa antavia tuloksia. Halogeenikuivain vaa'alla olisi tähän testiin ollut hyvä. Myöskin R-PET:n ja PET:n kiteisyysasteet DCS-testin mukaan ovat melko lähellä toisiaan, ja siksi kosteuden imeytymisessä ei luultavasti ole suuria eroja.

5.7 Rajaviskositeetti

Kun polymeerin ketjun pituus kasvaa, myös molekyyliaino ja sulan viskositeetti kasvavat, jolloin myös polymeerin ominaisuudet paranevat. Molekyylien välillä olevaa viskositeettia kutsutaan nimellä rajaviskositeetti (VI), ja se on erittäin tärkeä parametri R-PET/PET-tuotannossa. Rajaviskositeetti vaikuttaa mm. raaka-aineen hintaan (viskositeetin kasvaessa myös hinta nousee). Mekaanisten ominaisuuksien paraneminen molekyyliainon kasvaessa voidaan selittää molekyylien kietoutumisella toistensa kanssa. Matalan molekyyliainon yhteydessä polymeeriset ketjut liukuvat toistensa päälle. Molekyyliainon kasvaessa makromolekyylien väliset vuorovaikutukset lisääntyvät ja siksi mekaaniset ominaisuudet ja viskositeetti kasvavat.

Matalan rajaviskositeetin yhteydessä (SIPA 2007, 3):

- PET-muovi ei ole läpinäkyvää.
- pullon mekaaninen kestävyys heikkenee
- kiteytyminen tapahtuu nopeammin ja helpommin
- sula muovimassa on nestemäisempää, jolloin aihion valmistuksessa ruis-
kutuksen ohjaus ja paksuuden moitteeton jakaantuminen on vaikeampaa
- muovin kiteytymisnopeuden kasvaessa aihioista tulee väriltään sameita

Vastaavasti liian korkea rajaviskositeetti heikentää muovin kemiallis-fyysisiä ominaisuuksia:

- asetaldehydiarvon lisääntyminen aihio tuotannon aikana
- valmistetun pullon kiteytymisen väheneminen, jolloin pullon läpäisy-
tokyky heikkenee
- radikaalisen ja aksiaalisen venytyssuhteen pieneneminen, jonka vuoksi ai-
hion lämpötilaa on nostettava ja/tai tilavuutta sekä puhalluspainetta lisättä-
vä
- luonnollista venytysuhdetta vastaavan kuormitusarvon nousu (SIPA
2007, 3).

Näiden seikkojen vuoksi on melko tärkeää löytää rajaviskositeetille sellainen kompromissiarvo, joka soveltuu tuotettavalle pullolle. PET-pullojen rajaviskosi-
teetti on yleensä 0,74 - 0,86 dl/g. Rajaviskositeettiä 0,8 - 0,86 dl/g on yleensä
tarkoitettu hiilihappoisten juomien pulloihin, koska silloin pullolla on oltava en-
nen kaikkea mekaaninen kestävyys, mutta asetaldehydipitoituuksilla ei ole niin
suurta merkitystä. Mineraalivesipulloissa rajaviskositeetti on siksi yleensä 0,74 -
0,80 dl/g välillä. Rajaviskositeetin väheneminen yli 0,03 dl/g: työstöprosessin
jälkeen johtaa muovin laadun huomattavaan heikkenemiseen, jolloin ylhäältä ta-
pahtuvan kuormituksen yhteydessä (top load), radiaaliseen jäykkyyteen ja pohjan
halkeamiseen (räjäytystestin yhteydessä) fyysisen-mekaanisen rasituksen yhtey-
dessä (stress cracking). (SIPA 2007, 3.)

Selkeää testiä rajaviskositeetin mittaamiseen ei pystytty laboratorioissa tekemään. Kapillaariareometrillä olisi saatu suuntaa antavia tuloksia, mutta R-PET oli standardilämpötilassa liian juoksevaa eivätkä paineanturit saaneet tarkkoja tuloksia. Rajaviskositeetista sai kuitenkin tietoa mm. sulaindeksi- ja DSC-, värimittauksen, kuormitustestin, räjäytystestin sekä kaasukromatografian kautta. Sulaindeksimitauksissa saatiin selville, että R-PET on juoksevampaa samassa lämpötilassa kuin PET. DSC-mittauksissa kiteytyminen tapahtuu hieman nopeammin R-PET:llä. Värimittauksessa R-PET:lle I-arvo oli hieman suurempi. Kuormitustestissä R-PET pullo oli hieman heikompi, mutta ei kuitenkaan kertaakaan räjähtänyt pohjasta (stress cracking). Kaasukromatografiassa aldehydiarvo oli selkeästi alhaisempi R-PET:llä kuin PET:llä.

R-PET:llä on näiden asioiden perusteella hieman matalampi rajaviskositeetti kuin PET:llä. Toisaalta R-PET:n asetaldehydiarvot ovat kuitenkin matalampia, mutta silti aihion lämpötilaa on täytynyt laskea pullotuotannossa jonkin verran, vaikka tässä tapauksessa niitä teorian mukaan olisi tullut nostaa. Uskon, että R-PET:n puhdistusprosessi vaikuttaa asetaldehydiarvoon sen verran, että se selittäisi tämän ristiriitaisen tuloksen.

5.8 Haihtuvat yhdisteet

Lämpötilan ylittyessä 21 °C syntyy asetaldehydia (AA), joka on väritöntä ja hedelmälle tuoksuva kaasua. Tämä on kemiallinen aine, jota voidaan löytää luonnosta melkein kaikista kypsistä hedelmistä. Asetaldehydia syntyy sokerin käymisprosessin sivutuotteena. Tämän vuoksi sitä löytyy mm. viineistä ja muista alkoholijuomista. (SIPA 2007, 3.)

Asetaldehydiä ei synny pullojen tuotantoprosessin aikana, vaan se syntyy ainoastaan raaka-aineen valmistuksen yhteydessä ja ennen kaikkea raaka-aineen sulatusten ja aihion muottiin valun aikana. Asetaldehydiä jää jäähtyneen aihion lasimaisen matriisin sisään. Tämä kemiallinen reaktio tapahtuu korkeissa työskentelylämpötiloissa raaka-aineen ja aihiotuotannon aikana. Asetaldehydiä syntyy aina, kun muovia lämmitetään yli 150 °C lämpötilaan. Mitä korkeampi työlämpötila ja

mitä pidemmän aikaa muovi altistuu kyseiselle lämpötilalle, sitä enemmän lopullinen tuote sisältää asetaldehydiä. Asetaldehydiä vapautuu PET/R-PET-muovipulloista niiden sisältämiin juomiin. Asetaldehydi on vaaratonta, mutta sen maku on voimakas ja selvästi havaittava, jolloin tiettyjen juomien, kuten mineraaliveden sekä colaa sisältävien juomien maku voisi selvästi muuttua myös silloin, kun asetaldehydipitoisuudet ovat erittäin pieniä. Makutestissä on havaittu, että kynnyksäraja hiilihappoa sisältäville mineraalivedelle, jolloin maku voidaan havaita, on noin 15 - 20 ppb (miljardin osaa). Asetaldehydi vapautuu pullon seinämiltä erittäin hitaasti ja suoritetuissa kokeissa on havaittu, että 5 ppm asetaldehydiä sisältävistä aihioista saaduissa pulloissa voidaan säilyttää mineraalivettä 6 – 12 kk ajan. On kuitenkin muistettava, että korkeat lämpötilat lisäävät asetaldehydin jakautumisnopeutta, minkä vuoksi juomat on syytä säilyttää kylmässä ja kaukana auringonvalosta. Suurin osa asetaldehydistä jää kuitenkin pullon seinämiin ja ajan myötä siirtyy sekä pullon sisä- sekä ulkopuolelle. Asetaldehydin määrä aihioista mitataan kaasukromatografian avulla. (SIPA 2007, 3-4.)

Kaasukromatografi soveltuu haihtuvien yhdisteiden kvalitatiiviseen ja kvantitatiiviseen analysointiin. Alla olevassa kuviossa 29 on esimerkki yhden tyyppisestä kaasukromatografiasta laitteistosta. Tällä laitteistolla pystytään helposti PET-pelleteistä ja R-PET-rouheesta testaamaan niiden puhtaustaso sekä molekyylien liikkeet. Kaasukromatografia on menetelmä, jossa erottuvat yhdisteet ovat kaasumaisessa olomuodossa.



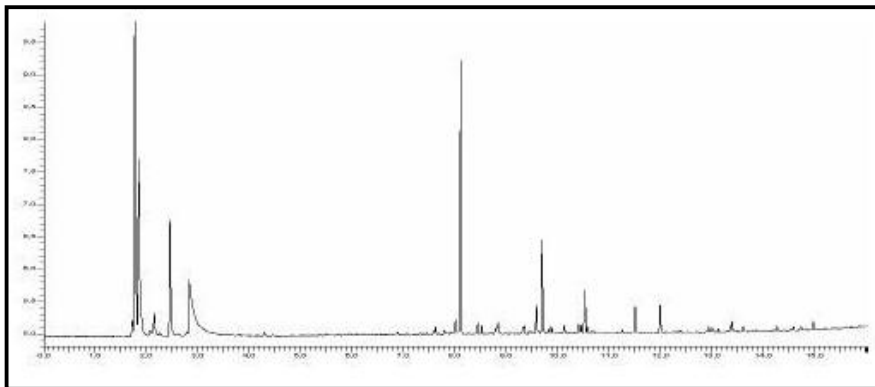
KUVIO 29. Kaasukromatografia laitteisto (VWR 2011)

Itse en pystynyt tätä testiä tekemään, koska koulumme laboratoriossa ei ollut kaasukromatografiaa. Wrap sekä monet muut ovat tehneet aiheesta tutkimuksen, ja tämän tuloksista voidaan arvioida R-PET:stä haihtuvia yhdisteitä ja niiden vaikutusta mm. pullon sisällä olevaan juomaan.

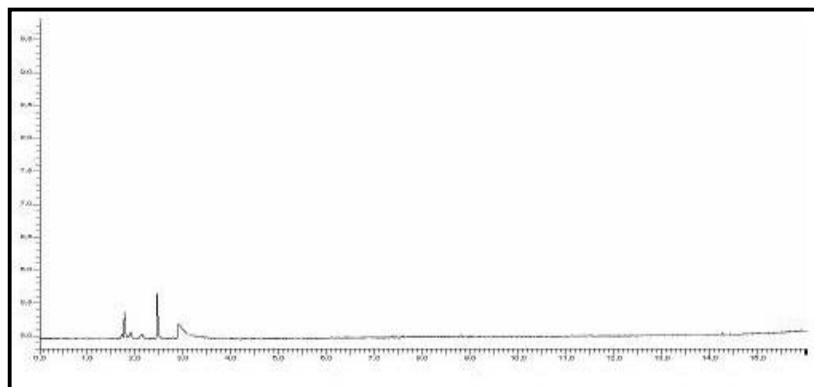
Kaasukromatografiamenetelmällä eri molekyyllilajit voidaan havaita PET:stä, kun 1,0 g painava näyte lämmitetään 50 °C:sta 320 °C:seen. Haihtuvat tuotteet voidaan tunnistaa niiden ominaisista retentioajoista. Erilaiset molekyyllilajit, jotka voivat diffundoitua pois muovista, näkyvät piikkeinä kuvioissa 30 ja 31. Tuloksista voidaan päätellä, että R-PET:ssä on jopa vähemmän käsittelyn jälkeen erilaisia molekyyllilajeja, jotka voivat diffundioitua pakkausmateriaalista, kuin tavallisessa PET:ssä. Tyypillisesti kierrätetystä muovista löydetään seuraavia aineita (Wrap 2006):

- asetaldehydi (retentioaika $R_t = 1,8$ min)
- 2-metyyli-1,3-dioxolane ($R_t = 2,5$ min)
- etyleeniglykoli ($R_t = 2,9$ min)
- limoneeni ($R_t = 8,1$ min).

Kolme ensimmäistä löytyvät PET-raaka-aineesta, mutta viimeinen imeytyy PET:iin virvoitusjuomien aromiaineista (Wrap 2006).



KUVIO 30. PET:stä haihtuvien tuotteiden retentioajat pesun ja kuivauksen jälkeen. (Wrap 2006)



KUVIO 31. R-PET:stä haihtuvien tuotteiden retentioajat käsittelyn jälkeen.
(Wrap 2006)

Wrap tekemän tutkimuksen perusteella R-PET sopisi jopa PET:ä paremmin mineraalivesille (hiilihapottomille sekä hiilihapollisille) sekä Pepsille, koska asetaldehydi-arvot ovat pienemmät ja saattaisi olla mahdollista, että juoman säilyvyys paranisi. Valitettavasti juuri R-PET:stä valmistetun pullon ulkoasu estää kirkkaiden nesteiden pullottamisen, koska näistä harmaa sävy tulee selkeämmin esille, kuin värillisissä juomissa. Pepsille R-PET sopisi täydellisesti, mutta asiakkaan vaatimukset toistaiseksi estävät sen.

5.9 FTIR

FTIR-menetelmä (Fourier Transform Infrared spectroscopy) on yksi tärkeimpiä menetelmistä molekyylien rakenteen tutkimuksessa, koska tärkeimmät molekyylien rakenteiden säännönmukaisuudet aiheuttavat infrapunasäteilyn emissiota tai absorptiota. Erityisesti orgaaniset molekyylit ja niiden sidokset absorboivat infrapunasäteilyä, ja rekisteröimällä syntynyt absorptiospektri voidaan suorittaa aineen kvalitatiivinen ja kvantitatiivinen analyysi. IR-menetelmän avulla mitataan tutkitavan näytteen kyky absorboida silmälle näkymätöntä infrapunasäteilyä. Useimmat IR-laitteet ilmoittavat tutkitavan näytteen lävitse kulkeneen säteilyn ja näytteeseen tulleen säteilyn voimakkuuksien suhteen, jota nimitetään transmittanssiksi eli läpäisyosuudeksi. (Edu 2011.)

TAULUKKO 8. Orgaanisessa kemiassa tärkeitä ryhmäfrekvenssejä aaltolukuina cm^{-1} (Edu 2011)

| IR- absorption aiheuttava sidos | Ryhmä | Spektrialue (cm^{-1}) |
|--|---------------------|-------------------------------------|
| C-H | alkaanit | 2850 - 2970 ja 1340 - 1470 |
| C-H | alkeenit | 3010 - 3095 ja 675 - 995 |
| C-H | alkyynit | 3300 |
| C-H | aromaattinen rengas | 3010 - 3100 ja 690 - 900 |
| O-H | karboksyylihappo | 3500 - 3650 |
| N-H | amiinit ja amidit | 3300 - 3500 |
| C=C | alkeenit | 1610 - 1680 |
| -C=C- | alkyynit | 2100 - 2260 |
| -C-N | amiinit ja amidit | 1180 - 1360 |
| -C \equiv N | nitriilit | 2210 - 2280 |

FTIR-mittaukset tehtiin Tampereen teknillisessä yliopistossa muovi- ja elastomeeritekniikan laboratorion FTIR-laitteella. Liitteissä 8 ja 9 on esitetty tulokset R-PET- ja PET-pullon kyljestä otetuista näytepaloista. Mittaustulosten käyristä ei löydy juuri mitään eroavaisuuksia toisiinsa. Tällöin spektrialue ei ole tarpeeksi suuri, jotta voisi havaita molekyyli sidoksen tai molekyyli ryhmän muutoksen. Tästä voidaan päätellä, että molekyyli rakenteet materiaaleissa ovat hyvin lähellä toisiaan. Liitteissä 10 ja 11 on esitetty tulokset pelkästään raaka-aineiden näytteistä. Näissä näkee selkeästi muutaman eroavaisuuden, jotka ovat 3500–2800 spektrialueella.

Nämä löytyvät taulukosta kahdeksan ja ovat:

- aromaattinen rengas (3010 - 3100 ja 690 – 900)
- karboksyylihappo (3500 – 3650)
- alkaanit (2850 - 2970 ja 1340 – 1470).

Näillä on jo selkeä yhteys R-PET materiaalin ominaisuuksiin. Karboksyylihapot ovat juuri yhteydessä R-PET:n värin kellertävyyteen ja siksi siinä on muutoksia. Aromaattisen renkaan muutokset viittaisivat aldehydin muutoksiin sekä alkaanit molekyyliketjujen rakennemuutoksiin, joita puhdistusprosessi saa aikaiseksi.

6 TULEVAISUUDEN PULLOMATERIAALI

Maailman suurin virvoitusjuomien valmistaja Coca Cola kehittää erilaisia menetelmiä, joilla voidaan lisätä kierrätysmateriaalien käyttöä. Vuoden 2010 aikana Coca Cola on käyttänyt kasvavassa määrin kierrätysmateriaalia tuotteisiinsa eri puolilla maailmaa. Coca Cola on tehnyt yhteistyötä aihiovalmistajan Petainerin kanssa ja ne ovat yhdessä kehittäneet erilaisia ratkaisuja, joilla voidaan hyödyntää kierrätysmateriaaleja. (Sustainable message in a bottle 2011.)

Tulevaisuudessa muovipullot ja muut juoma- ja ruoka-astiat valmistetaan osittain kasviperäisestä materiaalista. Tämä on osa ratkaisua, jolla voidaan kehittää vähittäiskaupan pullot 100-prosenttisesti uusiutuviksi ja 100-prosenttisesti kierrätettäväksi. Ruokosokeri murskataan ja siitä saatava mehu muutetaan käymisreaktiossa etanoliksi, mikä otetaan talteen tislaamalla. Hapettumisen ja muiden kemiallisten prosessien seurauksena etanoli muuttuu mono-etyleeni-glykoliksi (MEG), jota normaalisti tuotetaan maaöljystä muovien valmistusta varten. MEG reagoi polymerointiprosessissa tereftalaattihapon kanssa muodostaen PET-muovia. Coca Colan mukaan kasviperäinen pullo on saman tuntuinen sekä painoinen ja sillä on samat kemialliset ominaisuudet, kuin perinteisellä muovipullolla. Lontoon yliopistossa tehdyt tutkimukset osoittavat, että valmistuksessa 30 % kasvinainesta sisältävää PET:ä vähennetään 25 % päästöjä verrattuna maaöljyyn perustuvan PET:n valmistukseen. Myös on todettu, että 40 % kasviainesta sisältävä PET vähentää päästöjä jonkin verran 0,51 pullon valmistuksessa kierrätettyyn materiaalin verrattuna. (Sustainable message in a bottle 2011.)

Kierrätetyn materiaalin uudelleen käyttö tarjoaa erilaisia merkittäviä etuja: alhaisempia tuotantokustannuksia, tuotannon energiasäästöjä sekä vähentää hukka- ja kasvihuonekaasuja tuotannon aikana. Petainerin ensisijainen osallistuminen kasviperäisten pullojen kehityksessä oli raaka-aineen valmistaminen sokeriruo'osta. Pääasia oli kuitenkin sokeriruo'osta valmistetun raaka-aineen kehittäminen aihiotuotantoon. Petainerin myyntipäällikkö Urban Larsson kertookin, että he ovat olleet tyytyväisiä siihen, että kasviperäinen raaka-aine käyttäytyy aivan samalla tavalla aihiotuotannossa, kuin maaöljyyn perustuva raaka-aine. (Sustainable message in a bottle 3/2011.)

Petainer on myös Hartwallin yksi aihiovalmistajista ja tuskin on mahdoton ajatus, että Hartwallkin siirtyisi joskus tulevaisuudessa kasviperäisiin pulloihin. Siirtymisen kasvisperäisiin materiaaleihin olisi toistaiseksi melkoinen harppaus, eikä ehkä nyt tällä hetkellä ole toistaiseksi ajankohtainen, kun R-PET:ä yritetään laajentaa tuotteissa mahdollisuuksien mukaan. Aina kuitenkin tarvitaan kehitystä ekologisempaan suuntaan ja siksi kasviperäinen muovi mahdollisena pullon raaka-aineena on varmasti yksi tulevaisuuden vaihtoehto.

7 YHTEENVETO

R-PET:n samankaltaisuus PET:n kanssa tuli ehkä hieman yllätyksenä. Opinnäyte-työtä aloittaessa uskoin, että juuri DSC:llä ja FTIR:llä tehdyissä testeissä olisivat suurimmat erot näkyneet mm. molekyyliarakenteessa, mutta nämä olivat lähes identtiset. Toisaalta kaasukromatografiassa todetut aldehidipitoisuudet, jotka olivat R-PET:llä alhaisemmat kuin PET:llä, pääsivät ehkä hieman yllättämään. Itse en tämän materiaalin käytössä näe muita rajoituksia kuin ulkonäkö. Väri ei omasta mielestäni ole edes välttämättä niin epäpuhtaan näköinen, mutta toisaalta brändin maine on tärkeä asia yritykselle ja siksi mm. vesipullojen materiaalina R-PET:n käyttö toistaiseksi ei ehkä ole ajankohtaista. En kuitenkaan usko, että se olisi tulevaisuudessa mahdotonta. Värjäntymisen syyt ovat melko perusasioista kiinni, ja jos esim. Suomessakin huomioitaisiin lajittelussa pullojen värit, voitaisiin mahdollistaa pullosta pulloon kierrätys ja R-PET:n laatu saattaisi parantua. Vielä jos pystyisi kierrättämään materiaalia oman tuotannon sisällä eikä tähän pääsisi ulkopuolisten materiaalia, pystyisi jo panimo määrittelemään puhtaustasoa omien valintojen kautta. Kaikki nämä asiat kuitenkin vaatisivat monen tahon sitoutumista.

Itselleni tämä projekti on ollut hyvin opettava ja olen saanut varmasti hyödyllistä kokemusta tulevaisuutta varten. Työn ohella pääsin tutustumaan muihin yrityksiin, jotka ovat Hartwallin kanssa yhteistyössä, ja tämän vuoksi kiinnostus työkennellä eri materiaalien ja niiden kehittämisen parissa kasvoi. Hartwallille tämän työn hyöty on ollut, että se on saanut lisävarmistuksen siitä, että R-PET ja PET ovat hyvinkin samankaltaisia materiaaleja ja näistä valmistetut pullot ovat ominaisuuksiltaan lähes samankaltaisia. Näin Hartwall pystyy laajentamaan R-PET:n käyttöä mahdollisuuksien mukaan tuotannossa. Jos tästä halutaan kehittyä eteenpäin, on seuraava askel vakiinnuttaa R-PET:n käyttö ja mahdollisesti ruveta jo tutkimaan kasviperäisen muovin mahdollisuuksia Hartwallin tuotantolinjoilla.

LÄHTEET

Alanen, O. Logistiikkapäällikkö. Palpa. Haastattelu 7.6.2011

Alibaba. 2011. [viitattu 23.03.2011]. Saatavissa:

http://www.alibaba.com/product-tp/104718757/PET_Bottles

Bottle-to-Bottle Recycling, Christian Strasser [viitattu 31.01.2011]. Saatavissa:

www.iswa.org/uploads/tx_iswaknowledgebase/18_Strasser15283.pdf

Clean Away. 2011. Veolia Umweltservice PET Recycling GmbH. [viitattu

13.02.2011]. Saatavissa:

<http://www.cleanaway-pet.com/en/urrc/urrc-verfahren.php>

Icispricing. 2011. [viitattu 23.03.2011]. Saatavissa:

<http://www.icispricing.com>

Laaksonen, K. Tuotepäällikkö. Stena Recycling Oy. Haastattelu 3.8.2011

Wrap. 2006. Large-scale demonstration of viability of recycled PET (rPET) in retail packaging. 2006. [viitattu 23.4.2011]. Saatavissa:

www.wrap.org.uk/retail_supply_chain/.../report_rpet.html

O'Neill, T. 2001 PET planet fill. Dressed to fill, PET. Germany: PET planet Publisher.

Scheirs, J. 2000. Compositionla and failure analysis of polymers. A Practical approach. Great Britain: Biddles Ltd.

SIPA. 2007. SIPA:n koulutusopas.

Sipola, A. Pakkauskehityspäällikkö 2010 - 2011. Oy Hatwall Ab.

Sustainable message in a bottle. 2011. BBII 3/2011. 30-31.

Suomen Palautuspakkaus Oy. 2008. Palpan ohjelehtinen.

Thiele, U.K. 2007. Polyester Bottle Resins. Production, processing, properties and recycling. Germany: Heidelberg business media GmbH.

Turpeinen, P. Tuotantotyöntekijä 2011. Oy Hartwall Ab.

TUT. 2011. [viitattu 20.01.2011] Saatavissa:

<http://www.tut.fi/fi/yksikot/laitokset/materiaalioppi/tutkimus/tutkimuslaitteet/terminen-analyysi-ja-palonkeston-tutkimus/dsc/index.htm>

Ulrich K. Thiele 2009. Dr. Thiele, Polyester Technology. [viitattu 20.01.2011]

Saatavissa:

http://www.polyester-technology.com/Publication/Polyester_Recycling_Industry_Wiki_1-2009.pdf

Pet Baltija. 2011. [viitattu 18.2.2011]. Saatavissa:

<http://www.petbaltija.lv/>

VWR. 2011. [viitattu 18.5.2011]. Saatavissa

https://fi.vwr.com/app/Header?tmpl=/chromatography/gas_chromatography.htm

LIITTEET

LIITE 1. SULAINDEKSI TESTIN TULOKSET

| | 1.Näyte (g/30s) | 2.Näyte (g/30s) | 3.Näyte (g/30s) | 4.Näyte (g/30s) | 5.Näyte (g/30s) | Keskiarvo (g/30s) |
|--------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| PET | 2,0 | 1,9 | 1,6 | 2,3 | 2,4 | 2,1 |
| R-PET | 4,4 | 3,6 | 2,9 | 2,6 | 3,7 | 3,4 |

PET:n sulaindeksi:

$$\frac{600s \times 2,1g}{30s} = 42g$$

R-PET:n sulaindeksi:

$$\frac{600s \times 3,4g}{30s} = 68g$$

LIITE 2. R-PET HIUTALEIDEN PUNNITUSTULOKSET

| Näyte | R-PET: Sinertävä (g) | R-PET: kellertävän/ harmaa (g) | R-PET: valkoinen (g) | R-PET: kirkas (g) |
|---------------------|---------------------------------|---|---------------------------------|------------------------------|
| 1 | 0,06 | 0,03 | 0,10 | 0,07 |
| 2 | 0,04 | 0,04 | 0,13 | 0,04 |
| 3 | 0,04 | 0,02 | 0,07 | 0,02 |
| 4 | 0,03 | 0,03 | 0,14 | 0,02 |
| 5 | 0,03 | 0,03 | 0,06 | 0,03 |
| 6 | 0,04 | 0,01 | 0,09 | 0,03 |
| 7 | 0,08 | 0,02 | 0,02 | 0,04 |
| 8 | 0,04 | 0,06 | 0,06 | 0,04 |
| 9 | 0,02 | 0,04 | 0,06 | 0,04 |
| 10 | 0,07 | 0,04 | 0,05 | 0,02 |
| keskiarvo | 0,05 | 0,03 | 0,08 | 0,04 |
| keskihajonta | 0,019 | 0,014 | 0,04 | 0,015 |

LIITE 3. PET GRANULAATIN PUNNITUSTULOKSET

| Näyte | PET (g) |
|---------------------|----------------|
| 1 | 0,02 |
| 2 | 0,02 |
| 3 | 0,02 |
| 4 | 0,02 |
| 5 | 0,02 |
| 6 | 0,02 |
| 7 | 0,02 |
| 8 | 0,02 |
| 9 | 0,02 |
| 10 | 0,01 |
| Keskiarvo | 0,02 |
| Keskihajonta | 0,003 |

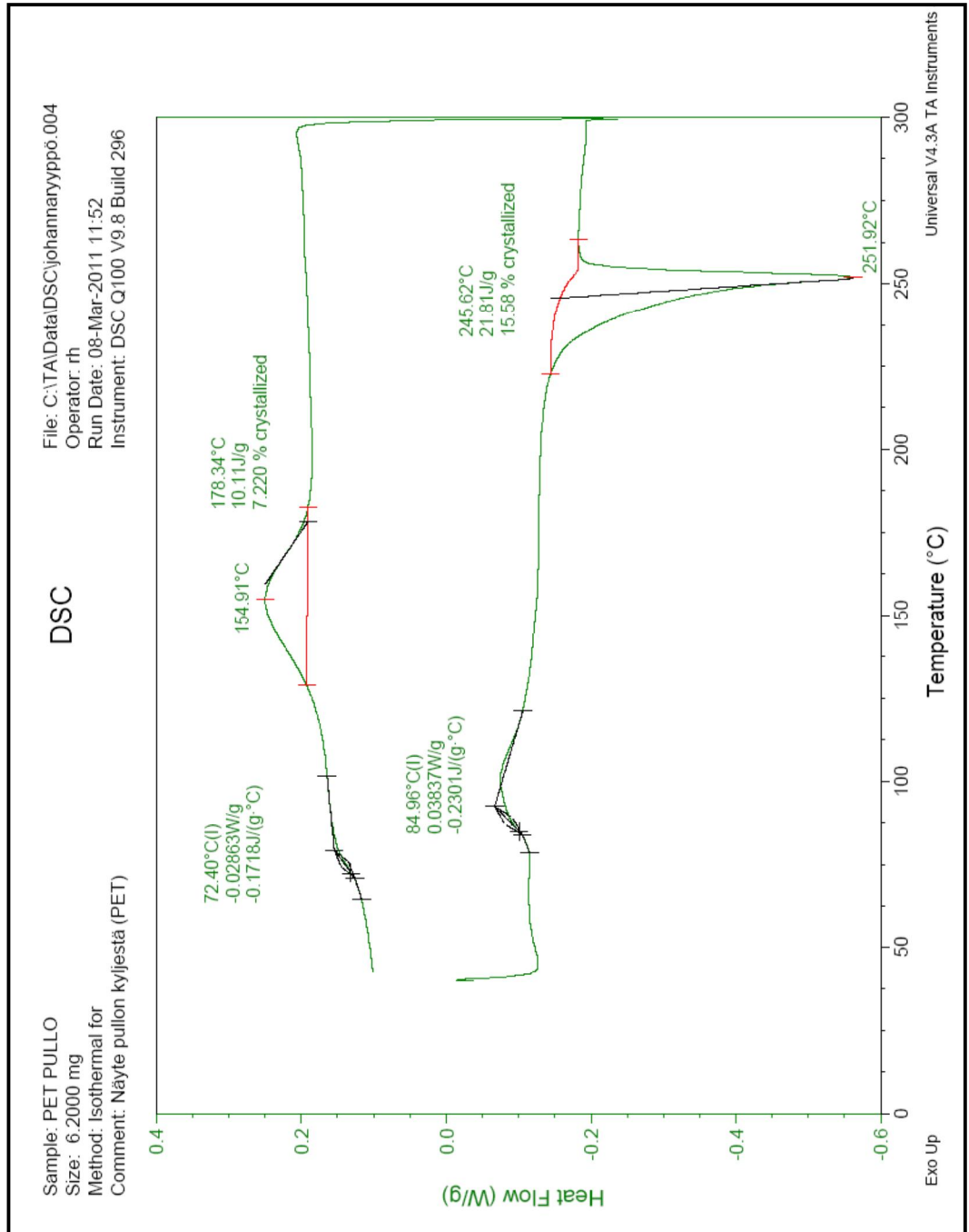
LIITE 4. PET PULLON VÄRIMITTAUKSEN TULOKSET

| | a | b | L |
|---------------------|----------|----------|----------|
| 1 | -0,55 | +2,14 | 93,23 |
| 2 | -0,51 | +2,54 | 95,35 |
| 3 | -0,39 | +2,76 | 95,69 |
| 4 | -0,38 | +2,70 | 95,61 |
| 5 | -0,41 | +2,66 | 95,6 |
| 6 | -0,38 | +2,53 | 94,95 |
| 7 | -0,52 | +2,35 | 94,55 |
| 8 | -0,32 | +2,53 | 95,55 |
| 9 | -0,36 | +2,66 | 95,65 |
| 10 | -0,35 | +2,71 | 95,76 |
| Keskiarvo | -4,1 | 0,05 | 95,2 |
| Keskihajonta | 0,08 | 0,03 | 0,79 |

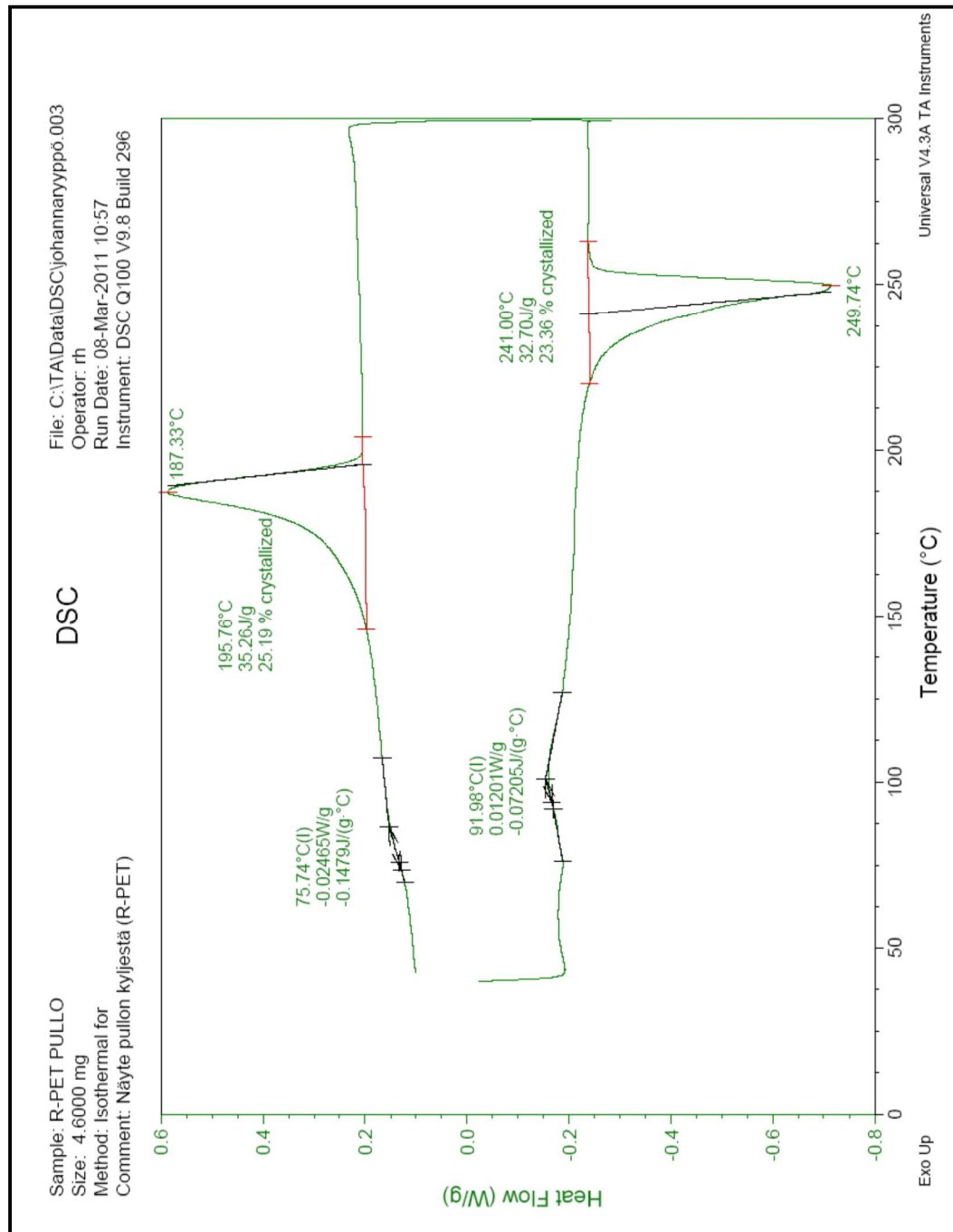
LIITE 5. R-PET:N VÄRIMITTAUKSEN TULOKSET

| | a | b | L |
|---------------------|----------|----------|----------|
| 1 | -0,40 | +3,09 | 94,98 |
| 2 | -0,37 | +3,07 | 94,39 |
| 3 | -0,50 | +3,18 | 94,02 |
| 4 | -0,38 | +3,12 | 94,08 |
| 5 | -0,37 | +3,16 | 94,04 |
| 6 | -0,47 | +2,93 | 93,32 |
| 7 | -0,39 | +2,98 | 93,67 |
| 8 | -0,42 | +3,20 | 93,97 |
| 9 | -0,50 | +3,22 | 93,95 |
| 10 | -0,47 | +3,15 | 94,14 |
| Keskiarvo | -0,43 | 3,11 | 94,06 |
| Keskihajonta | 0,05 | 0,10 | 0,43 |

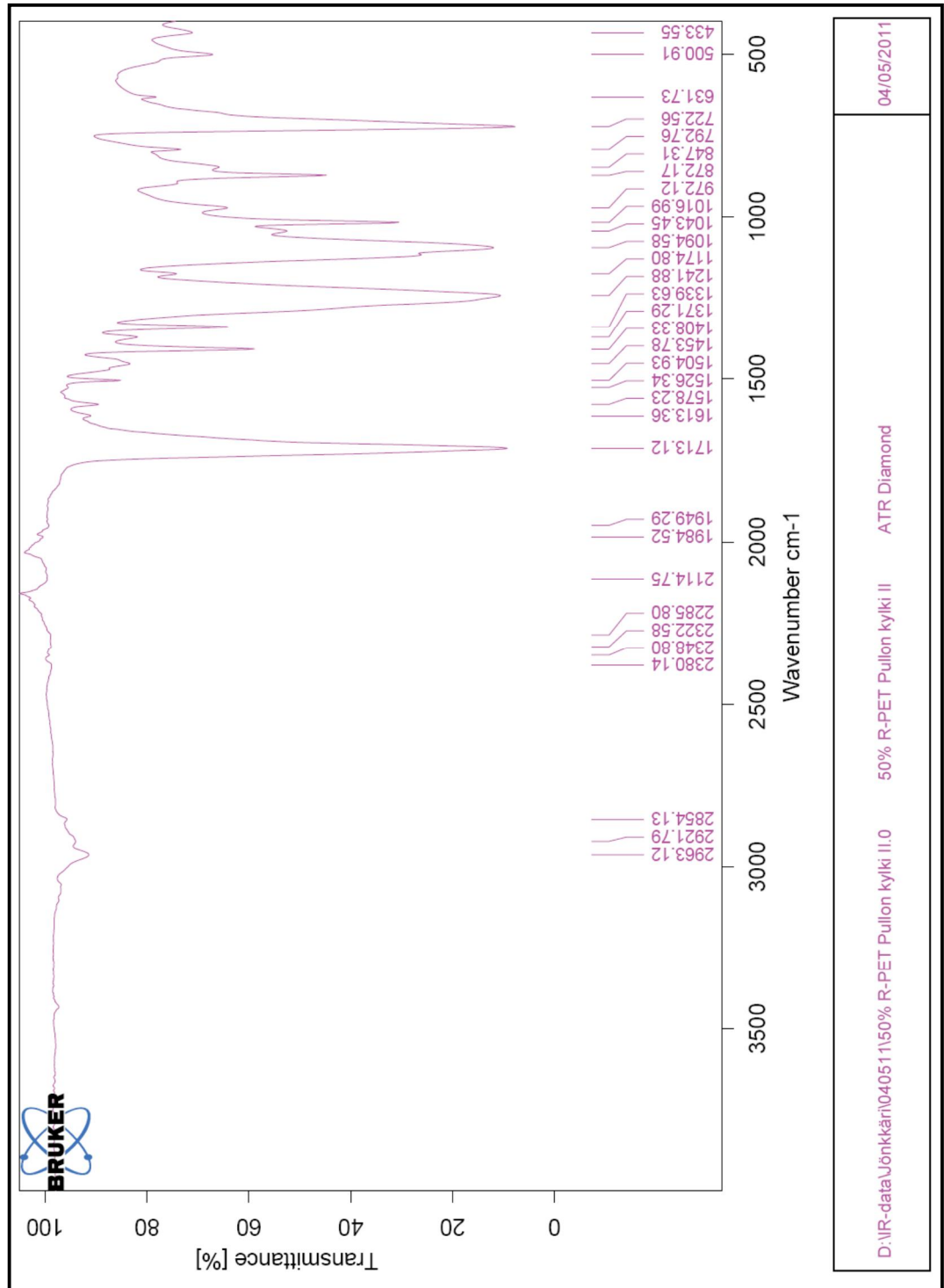
LIITE 6. DSC KÄYRÄ PET PULLOSTA



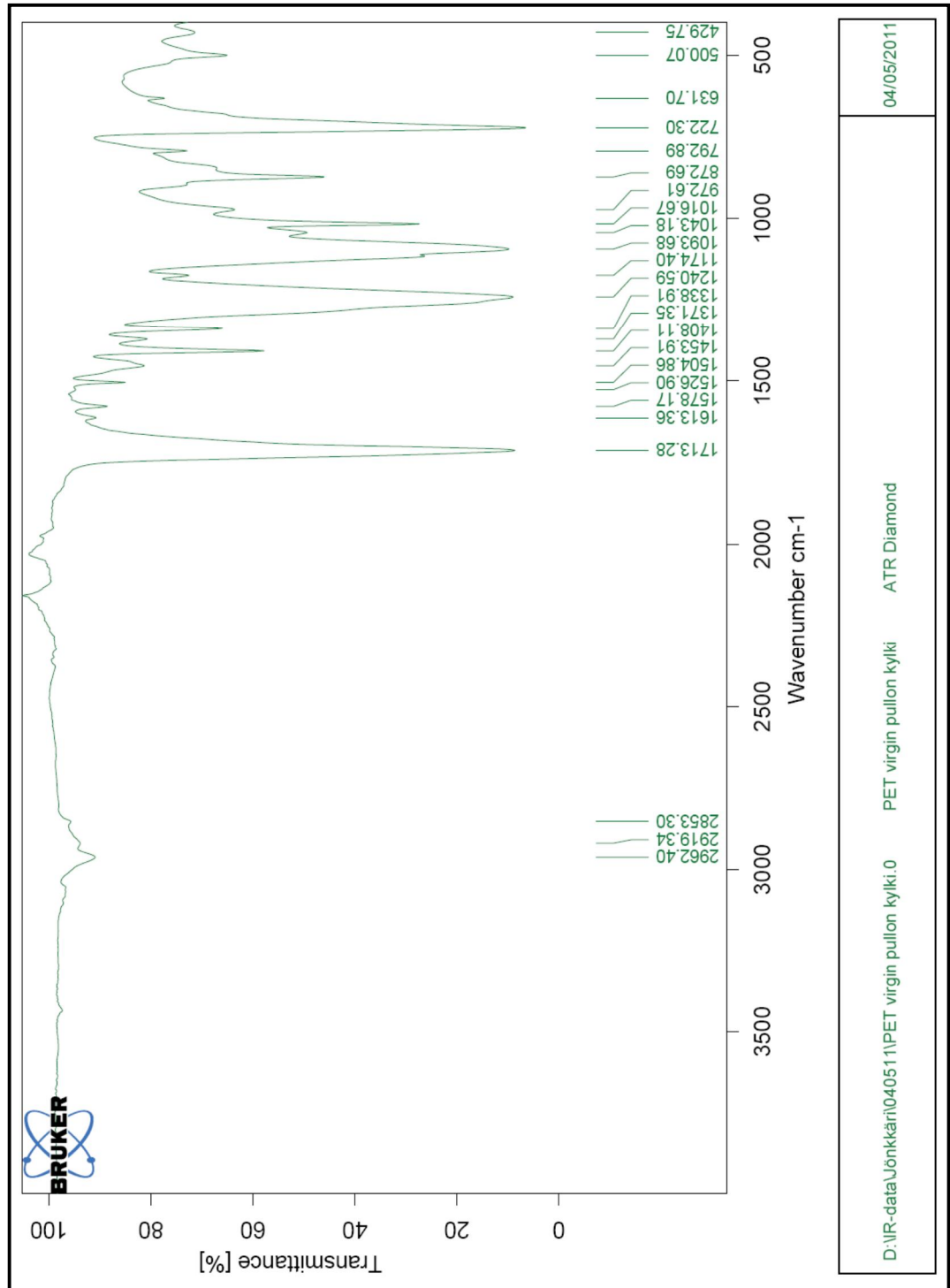
LIITE 7. DSC KÄYRÄ R-PET PULLOSTA



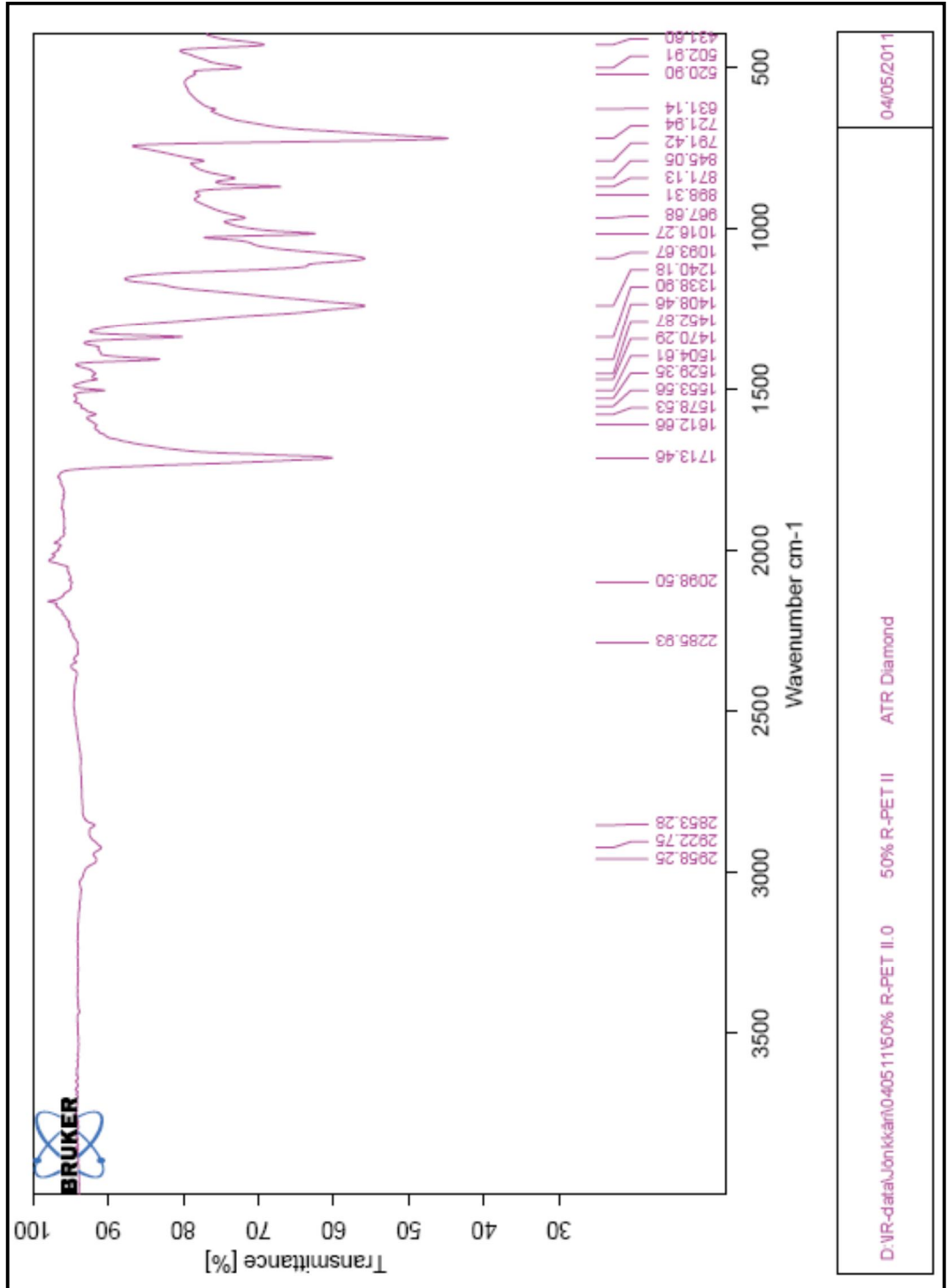
LIITE 8. FTIR:N TULOKSET R-PET:STÄ VALMISTETUSTA PULLOSTA



LIITE 9. FTIR:N TULOKSET PET:STÄ VALMISTETUSTA PULLOSTA



LIITE 10. FTIR:N TULOKSET R-PET RAAKA-AINEESTA



LIITE 11. FTIR:N TULOKSET PET RAAKA-AINEESTA

