



# **Põlevkivi aheraine ja paekivisõelmete kasutamine plastmaterjalis täiteainena**

Magistritöö

Üliõpilane: Aleks Strazdin (191965LARM)

Juhendaja: Viktoria Gudkova, vanemlektor, PhD

Kaasjuhendaja: Andrus Paat, MSc

Õppekava: Maapõueressursid LARM 18/18

## Autorideklaratsioon

Kinnitan, et olen koostanud antud lõputöö iseseisvalt ning seda ei ole kellegi teise poolt varem kaitsmisele esitatud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on töös viidatud.

Autor: Aleks Strazdin

*allkirjastatud digitaalselt*

Töö vastab magistritööle esitatavatele nõuetele.

Juhendaja: Vanemlektor Viktoria Gudkova

Kaasjuhendaja: Andrus Paat

*allkirjastatud digitaalselt*

Töö on lubatud kaitsmisele.

Kaitsmiskomisjoni esimees:

*allkirjastatud digitaalselt*

## Sisukord

Annotatsioon .....	4
Abstract .....	5
Jooniste loetelu .....	6
Kasutatud lühendite loetelu .....	8
Sissejuhatus .....	9
1. Uuringuvaldkonna ülevaade .....	11
1.1 Jäätmemajanduse hetkeolukord .....	11
1.2 Kaevandamisjätmete taaskasutamine .....	13
1.3 Plastmaterjalide taaskasutamine .....	16
1.4 Plastmaterjalide täiteained .....	19
1.5 Plastkomposiitmaterjalide tootmine .....	21
2. Materjalid ja meetodid .....	23
2.1. Kaevandamisjätmete kogumine ja ettevalmistamine .....	23
2.1.1 Kaevandamisjätmete kogumine .....	23
2.1.2 Kaevandamisjätmete ettevalmistamine .....	25
2.2. Plastkomposiitmaterjalide valmistamine .....	26
2.2.1 Lähtematerjalide segamine .....	26
2.2.2 Kompaundimine kaheteolise ekstruuderiga .....	27
2.2.3 Survevalu meetodil katsekehade valmistamine .....	29
2.2.4 Plastkomposiitmaterjalid .....	31
2.3 Uurimismeetodid .....	31
2.3.1 Laserdifraktsioon analüüs .....	32
2.3.2 XRF analüüs .....	32
2.3.3 SEM uuring .....	33
2.3.4 Sulandi voolukiirus .....	35
2.3.5 Tõmbeomadused .....	36
2.3.6 Charpy löögitugevus .....	37
3. Tulemused .....	39
3.1 Laserdifraktsioon analüüs .....	39
3.2 XRF analüüs .....	40
3.3 Täiteainete SEM uuring .....	41
3.4 Sulandi voolukiirus .....	43

3.5 Plastkomposiitmaterjalide mehaanilised omadused.....	44
3.5.1 Tõmbeomadused.....	44
3.5.2 Charpy löögitugevus.....	48
3.6 Plastkomposiitmaterjalide SEM uuring.....	48
4. Järeldused.....	51
Kokkuvõte.....	53
Tänuavaldused.....	54
Kirjanduse loetelu.....	55
Lisa 1. Plastkomposiitmaterjalide kompaundimise parameetrid.....	60
Lisa 2 Loodud plastkomposiitmaterjalide baasretseptuur.....	61
Lisa 3. Kompaundimise tulemusel saadu granuleeritud materjal.....	62
Elektroonilised lisad.....	63
Lõputöö ülesanne.....	64
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks.....	65

## Annotatsioon

Maailmas on märkimisväärselt suurenenud kaevandustegevus ja nõudlus maavarade järele, mille tagajärjel tekib suurtes kogustes kaevandamisjäätmepoolt tekitatud keskkonnamõju vähendamiseks tuleb neid taaskasutada ja ringmajandusse suunata. Taaskasutamise üheks võimaluseks on kaevandamisjäätmepoolt tekitatud täiteainena kasutamine plastmaterjalides.

Antud magistr töö eesmärk oli uurida Eestis tekkivate kaevandamisjäätmepoolt tekitatud täiteainena kasutuses oleva puhta kaltsiumkarbonaadiga. Lisaks sooviti töö käigus välja selgitada, millist mõju avaldavad kaevandamisjäätmepoolt tekitatud täiteained plastkomposiitmaterjali omadustele ning kuidas erinevad kaevandamisjäätmepoolt valmistatud plastkomposiitmaterjalid, tööstusliku kaltsiumkarbonaadiga valmistatud materjalid? Uuringu läbiviimiseks valmistati kümme erinevat plastkomposiitmaterjali, kasutades kolme erinevat täiteainet kolmes erinevas kontsentratsioonis. Loodud materjalide puhul uuriti nende reoloogilisi, mehaanilisi ja morfoloogilisi omadusi.

Töö tulemused näitasid, et kaevandamisjäätmepoolt tekitatud plastkomposiitmaterjalide sulandi voolukiirus ei muutunud madalamaks võrreldes puhta plastmaterjaliga. Tõmbeomaduste osas selgus, et täiteaine kontsentratsiooni suurenedes muutus materjali tõmbetugevus purunemisel ning pikeneb purunemisel madalamaks, kuid tõmbetugevus maksimaalsel jõul oli kõikide materjalide puhul mõõtmisvea piirides võrdne. Uurimuse tulemusel võib järeldada, et kaevandamisjäätmepoolt tekitatud täiteainena kasutamine plastmaterjalis täiteainena on võimalik ning vajab edasi uurimist.

## **Oil shale waste rock and limestone fines as a filler in plastic material**

### **Abstract**

There has been a significant increase in mining activity and demand for mineral resources in the world, resulting in large amounts of mining waste generated. To reduce the environmental impact of extractive waste, it must be reused and recycled. One possibility for recovery is to use mining waste as a filler in plastic materials. The aim of this master's thesis was to study the suitability of oil shale waste rock and limestone fines generated in Estonia as a filler for plastic material and to compare them with pure calcium carbonate currently used as a filler. The aim of the study was to investigate the effect of fillers made from mining waste on the properties of plastic composite material and how do plastic composite materials, with fillers made from mining waste, differ from material made with industrial calcium carbonate? For the study, nine different plastic composite materials were prepared using three different fillers at three different concentrations. The rheological, mechanical, and morphological properties of the created materials were studied. The results showed that the melt flow rate of plastic composite materials made from mining waste did not become lower compared to pure plastic material. In terms of tensile properties, it was found that as the filler concentration increased, the tensile strength of the material at break and the elongation at break decreased, but the tensile strength at maximum force was equal for all materials within the measurement error. As a result of the study, it can be concluded that the use of mining waste as a filler in plastic material is possible and needs further investigation.

## Jooniste loetelu

Joonis 1. Eesti riigi jäätmekäitluse hierarhia (Keskkonnaministeerium, 2021) .....	13
Joonis 2. Eesti mäetööstuses tekkinud mineraaljäätmel (v.a põletus-, ehitus- ja lammutusjäätmel, pinnas, süvenduspinnas) (Statistikaamet, 2021) .....	14
Joonis 3. Põlevkiviaheraine Viru kaevanduse jäätmeoidlast nr 3. (Autori foto).....	15
Joonis 4. Harku karjääri paekivisõelmed (Autori foto).....	16
Joonis 5. Ringlusesse suunatud plastijäätmel määrl 2015. (European Parliament, 2018) .....	17
Joonis 6. Taaskasutatud LDPE puru (a), graanul (b) ja testkeha (c) (Autori foto) .....	18
Joonis 7. Tööstuslik CaCO <sub>3</sub> (Autori foto).....	20
Joonis 8. Komposiitmaterjali tootmisskeem (Leistritz, 2020) .....	21
Joonis 9. Kaheteoline ekstrusiooni liin komposiitmaterjali tootmiseks (Kerke, 2021) .....	22
Joonis 10. Suletud Viru kaevanduse aheraine jäätmeoidla nr.3 (Autori foto) .....	23
Joonis 11. Aheraine jäätmeoidla nr 3. asendiplaan. Punase täpiga on märgitud proovivõtu täpsem asukoht (Maa-amet, 2021).....	24
Joonis 12. Proovi kogumine sõeluri lindilt kukkumisel Harku karjääris (Erakogu) .....	24
Joonis 13. Harku Karjäär AS paekivikarjääri asendiplaan. Punase täpiga on märgitud proovivõtu täpsem asukoht (Maa-amet, 2021).....	25
Joonis 14. Kuivatusahi Controls 10-D1390/D (Autori foto) .....	26
Joonis 15. Jahvatatud aheraine (a) ja taaskasutatud LDPE (b) 30% segu (c) suhe (Autori foto) .....	27
Joonis 16. Polümeeride ja tekstiilitehnoloogia labori trummelsegisti Groschopp DM 40-60 (Autori foto) .....	27
Joonis 17. Kaheteoline ekstruuder BRABENDER PLASTICORDER PLE651 (Autori foto) .....	28
Joonis 18. Filamendi liikumine kompauderist lintkonveierile (Autori foto) .....	28
Joonis 19. Filamendi granuleerimis seade BRANBENDER (Autori foto) .....	29
Joonis 20. Survevalu masin Battenfeld BA230E (Autori foto) .....	29
Joonis 21. Materjaliga täitunud standardile vastav survevalu vorm (a) ja tõmbetugevuse katsekeha (Autori foto).....	30
Joonis 22. Valmistatud plastkomposiitmaterjalid (Autori foto) .....	31
Joonis 23. Laserdifraktsioon analüüsi katseseade Horiba LA-950 (Autori foto) .....	32
Joonis 24. XRF analüüsi katseseade Bruker S4 Pioneer WDXRF (Autori foto).....	33
Joonis 25. Skaneeriva elektronmikroskoop Hitachi TM1000 (Autori foto) .....	33
Joonis 26. Skaneeriv elektronmikroskoop Zeiss EVO MA 15 (Autori foto) .....	34
Joonis 27. Materjali katmiseade JEOL JFC-1100 (Autori foto) .....	34
Joonis 28. Pallaadiumiga kaetud plastkomposiitmaterjalid (Autori foto).....	35
Joonis 29. Sulandi voolukiiruse katseseade CEAST Melt Flow Junior (Erakogu). .....	35
Joonis 30. 60 sekundi jooksul kapillaarist välja voolanud filament ( Autori foto) .....	36
Joonis 31. Universaalne tõmbetugevuse katseseade Instron 5866 (a), katseseadme vahele paigutatud katsekeha ja katse käigus purunenud katsekeha (c) (Autori foto) .....	37
Joonis 32. Charpy löögitugevuse määramise katsekeha (EN ISO 179–1) (a), katsekeha enne katset (b) ja pärast katset (c) (Autori foto) .....	38
Joonis 33. Jahvatatud täiteainete laserdifraktsioon analüüsi katsetulemused.....	39
Joonis 34. Täiteainete XRF analüüsi tulemused .....	40
Joonis 35. Jahvatatud paekivisõelmete SEM pildi (Hitachi TM1000).....	41

Joonis 36. Jahvatatud põlevkivi aheraine SEM pildid (Hitachi TM1000).....	42
Joonis 37. Tööstuslikult jahvatatud CaCO <sub>3</sub> (Zeiss EVO MA 15) .....	42
Joonis 38. Põlevkivi aheraine ja taaskasutatud LDPE segu (Zeiss EVO MA 15) .....	43
Joonis 39. Sulandi voolukiiruse katsetulemused .....	44
Joonis 40. Plastkomposiitmaterjalide tõmbetugevus maksimaalsel jõul .....	45
Joonis 41. Plastkomposiitmaterjalide tõmbetugevus purunemisel.....	46
Joonis 42. Plastkomposiitmaterjalide pikenemine purunemisel.....	47
Joonis 43. Plastkomposiitmaterjalide pikenemine maksimaalsel jõul.....	47
Joonis 44. Charpy löögitugevuse katsetulemused.....	48
Joonis 45. 100% taaskasutatud LDPE 497x suurendusega SEM pilt (Zeiss EVO MA 15) .....	49
Joonis 46. Plastkomposiitmaterjalidest tehtud 500 x SEM pildid (Zeiss EVO MA 15).....	50



## Kasutatud lühendite loetelu

APA – American Psychological Association

TalTech – Tallinna Tehnikaülikool

CaCO<sub>3</sub> – Kaltsiumkarbonaat (kaltsiit)

LDPE – Madaltihe polüetüleen

AA – Põlevkivi aheraine

LS – Paekivisõelmed

LLDPE – Lineaarne madaltihe polüetüleen

HDPE – Kõrgtihe polüetüleen

PP – Polüpropüleen

CO<sub>2</sub> – Süsinikdioksiid

EL – Euroopa Liit

SEM – Skaneeriv elektronmikroskoop

MFR - *Melt flow rate /Sulandi voolukiirus*

ISO – International Organization for Standardization

XRF - X-ray fluorescence/ Röntgenfluorestsents

SiO<sub>2</sub> – Ränidioksiid

TiO<sub>2</sub> – Titaandioksiid

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Alumiiniumoksiid

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Raud(III)oksiid

MnO – Mangaan(II)oksiid

MgO - Magneesiumoksiid

CaO - Kaltsiumoksiid

Na<sub>2</sub>O - Naatriumoksiid

K<sub>2</sub>O - Kaaliumoksiid

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - Väävelpentaoksiid

SO<sub>3</sub> - Vääveltrioksiid

Rec – Taaskasutatud

## Sissejuhatus

Maailmas on märkimisväärselt suurenenud kaevandustegevus ja nõudlus maavarade järele, mille peamiseks põhjuseks on tehnoloogia areng, kasvav majandus ja rahvastiku kiire kasv (Reichl et al., 2014). Kaevandustegevuse tagajärjel tekib suurtes kogustes nii tahkeid kui ka vedelaid jäätmeid, mida kokkuvõtvalt kutsutakse kaevandamisjäätmeks. Peaaegu igas maailma riigis on või on olnud ajaloo vältel kaevandustööstus ning seetõttu on kaevandamisjätmeid igal pool (Hudson-Edwards et al., 2011). 2018. aastal tekkis Eesti mäetööstuses ligikaudu 6,8 miljonit tonni mineraalseid kaevandamisjätmeid, mille peamiseks tekitajateks olid põlevkivi- ja paekivitööstus. Kaevandamisjätmete poolt tekitatud keskkonnamõju vähendamiseks tuleb neid taaskasutada ja ringmajandusse suunata. Kaevandamisjätmetele uute kasutusvõimaluste väljatöötamine võib aidata tulevikus lahendada nii ehitusmaterjalide, kriitiliste maavarade kui ka mineraalide kriisi.

Kaevandamisjätmete taaskasutamise üheks võimaluseks on nende kasutamine täiteainena plastmaterjalides. Kaevandamisjätmetest on uuritud näiteks tuha- ja marmorijätmete sobivust, kuid Eestis tekkiva põlevkivi aheraine ja paekivisõelmete kasutamist täiteainena lähemalt uuritud ei ole. Eesti ettevõtte Mineralplast OÜ kasutab oma plastmaterjali tootmiseks põlevkivi tuhast toodetud täiteainet, mida on võimalik kasutada näiteks autotööstuses (Mineralplast, 2021). Indias on uuritud marmoritööstuses tekkivate mineraalsete jätmete kasutamist täiteainena plastides ning uuringud on näidanud et täiteaine parandab plastmaterjali teatud tugevusomadusi (Bakshi et al., 2020). Erinevate kaevandamisjätmete kasutamist täiteainetena tuleb uurida, et suurendada jätmete ringlusesse võttu ja toetada ringmajanduse põhimõtteid.

Antud magistritöö eesmärk on uurida Eestis tekkivate kaevandamisjätmete, põlevkivi aheraine ja paekivisõelmete sobivust plastmaterjali täiteaineks ning võrrelda neid hetkel täiteainena kasutuses oleva puhta kaltsiumkarbonaadiga ( $\text{CaCO}_3$ ). Eesmärgi saavutamiseks on püstitatud järgnevad uurimisküsimused:

- Millist mõju avaldavad kaevandamisjätmetest tehtud täiteained plastkomposiitmaterjali omadustele?
- Kuidas erinevad kaevandamisjätmetest valmistatud täiteainetega plastkomposiitmaterjalid, tööstusliku  $\text{CaCO}_3$ -ga valmistatud materjalist?
- Kas kaevandamisjätmetega loodud plastkomposiitmaterjali on võimalik tööstuslikult kasutada?

Magistritöö esimeses peatükis antakse ülevaade hetkeolukorrast jäätmevaldkonnas ning kirjeldatakse jäätmemajanduse ja jäätmekäitluse peamisi probleeme ja väljakutseid. Avatakse termoplastsete jätmete ja kaevandamisjätmete taaskasutamise protsessi ja tutvustatakse eelnevate uuringute abil hetke suundi ja saavutusi valdkonnas. Lisaks kirjeldatakse plastmaterjalidesse lisatavaid täiteaineid ja nende abil loodavate plastkomposiitmaterjalide tootmist.

Materjalide ja meetodite peatükis antakse ülevaade töös kasutatud materjalidest, nende ettevalmistusprotsessidest, valmistamisest ja materjalidega läbiviidud katsetustest. Kirjeldatakse täpsemalt kogutud kaevandamisjätmete uuringuala ja antakse ülevaade, kuidas toimus lähtematerjali kogumine, jahvatamine, kuivatamine, dispersioonanalüüs ja keemiliste põhikomponentide analüüs

XRF meetodil. Täiteainete uuringu eesmärk oli uurida põhjalikumalt materjali omadusi, et hilisemas komposiitmaterjali analüüsis oleks võimalik luua seoseid täiteainete parameetrite ja materjali omaduste vahel.

Plastkomposiitmaterjalide valmistamise osas kirjeldatakse plast- ja kaevandamisjäätmete segamist, materjali kompaundimist, granuleerimist ja survevalu meetodil katsekehade valmistamist. Loodud komposiitmaterjali omaduste katsetamiseks viidi läbi tõmbetugevuse katsed, sulandi voolukiiruse katsed, löögisitkuse katsed ja skaneeriva elektronmikroskoobi uuring. Komposiitmaterjalide omaduste uurimise eesmärk oli välja selgitada, kuidas mõjutavad kaevandamisjätmetest loodud täiteained plastkomposiitmaterjali omadusi. Tulemuste osas analüüsitakse katsetulemusi ja võrreldakse erinevaid täiteaineid ning nende mõju plastkomposiitmaterjali omadustele.

# 1. Uuringuvaldkonna ülevaade

## 1.1 Jäätmemajanduse hetkeolukord

Jäätmed on mis tahes vallasasi või kinnistatud laev, mille valdaja on ära visanud, kavatseb seda teha või on kohustatud seda tegema (Jäätmeseadus, 2004). Linnastumine, majanduse areng ning kiire rahvastiku kasv on tänases ühiskonnas tekitanud olukorra, kus pidevalt kasvav jäätmete hulk tekitab kõikjal probleeme. Maailmas tekib iga päev 0,74 kilogrammi jäätmeid ühe elaniku kohta, kuid jäätmetekke määr riigiti on korrelatsioonis elatustaseme ja linnastumise määraga.

2016. aastal tekkis maailmas ligikaudu 2 miljardit tonni olmejäätmeid (Kaza et al., 2018). Euroopas tekkis 2018. aastal kõiki jäätmeid kokku 2,3 miljardit tonni, millest olmejäätmeid oli 165 miljonit tonni (Eurostat, 2021). Eestis tekkis 2019. aastal jäätmeid 20,21 miljonit tonni, millest taaskasutusse suunati 9,69 miljonit tonni. Olmejäätmeid tekkis Eestis 2019. aastal 489,8 tuhat tonni, mis teeb elaniku kohta 370,5 kilogrammi. Olmejäätmete ringlusesse võtu määr oli 30,8% (Statistikaamet, 2020).

Kliimaeesmärkide saavutamiseks tuleb välja arendada üha uusi lahendusi, et olmejäätmete ringlusesse võtta oleks veelgi suurem. Enamik Eestis ja Euroopas tekkivatest jäätmetest on aga mineraalsed jäätmed, mis tekivad peamiselt maavarade kaevandamisel ja töötlemisel. Kuna suurem osa mineraalseid jäätmeid on inertsed ja ei tekitada keskkonnale väga suurt ohtu, siis pole nende majandamisele väga suurt rõhku pandud. Ringmajanduse arendamisel tuleb aga mõelda üha enam ka mineraalsetele jäätmetele ja nende taaskasutamisele, sest just nende efektiivne kasutamine võib aidata kaasa kliimaneutraalsuse saavutamisele.

Ringlusesse mittesuunatud jäätmed tekitavad keskkonnale negatiivset mõju ja nendega majandamine on oluliselt raskendatud. Halvasti korraldatud jäätmekäitlus suurendab kliimamuutusi ja õhusaastet ning mõjutab otseselt erinevaid ökosüsteeme ja liike (Euroopa Keskkonnaagentuur, 2014). Arengumaade jäätmekäitlus on keerukam kui arenenud riikides, sest tahkete jäätmete kõrvaldamiseks on prügimäed ja prügilad peamine valik. Ringlusesse suunamine on oluliselt kulukam kui prügilatesse ladestamine ja seetõttu ka vähem kasutatud praktika. (Popkin, 2021). Kõrgelt arenenud riikides liigub suurem osa jäätmeid ringlusesse ja mitte ringlusesse suunatud jäätmed liiguvad kontrollitult prügilatesse. Prügimägedesse jõuab ka arenenud riikides materjale ja esemeid, mida saaks taaskasutada, ümber töödelda ja ringmajandusse suunata.

Jäätmete kuhjamine prügilatesse koormab keskkonda ja mõjutab pinnase, joogivee ja õhu kvaliteeti. Prügilates olevad biolagunevad jäätmed tekitavad keskkonda suurel hulgal metaani, mis on üks peamistest kasvuhoonegaasidest (Themelis & Ulloa, 2007). Eeltoodud põhjuste tõttu asub jäätmete prügilatesse ladestamine jäätmehierarhia kõige viimasel astmel. Euroopa Liidus liigub üha enam jäätmeid prügilate asemel ringlusesse, mis on suureks abiks kliimaeesmärkide saavutamisel. Ringlusesse võetud või komposteeritud olmejäätmete osatähtsus suurenes Euroopa Liidu 27 liikmesriigis 31%-lt 2004. aastal 41%-le 2012. aastal (Euroopa Keskkonnaagentuur, 2014). Vaatamata suurele erinevusele riikide vahel on jäätmete majandamisel tekivad probleemid universaalsed ja mõjutavad kõiki maailma inimesi.

Inimesed, ettevõtted, riigid ja Euroopa Liit peavad tähelepanu pöörama kõikide jäätmete sorteerimisele, koguste vähendamisele ning korduva kasutamisele, et säästa loodusvarasid ja keskkonda. Ringmajanduse ja taaskasutuse soodustamiseks on riigid ja organisatsioonid loonud erinevaid meetmeid, mis aitaksid seatud eesmärgi saavutada. Euroopa Liidu loodud rohelepe on seadnud oma eesmärgiks ringmajanduse edendamise ja jäätmete märkimisväärse vähendamise. Tekkivate jäätmete majanduslik väärtus tuleb taastada, et vältida täiendavat mõju keskkonnale ja kliimamuutustele. Roheleppes tuuakse välja, et jäätmekäitlus tuleb muuta inimestele lihtsamaks, et jäätmete liigiti kogumine oleks igapäevane normaalsus. Olulise punktina on ka välja toodud jäätmete ekspordi lõpetamine, et vältida vastutuse edasi andmist kolmandatele riikidele. Meetmena, et liikmesriigid jõulisemalt samme astuks, on Euroopa Komisjon teinud ettepaneku, et ringlusesse võtmata plastpakendijäätmete pealt hakatakse maksma täiendavaid tasusid (Euroopa Komisjon, 2014).

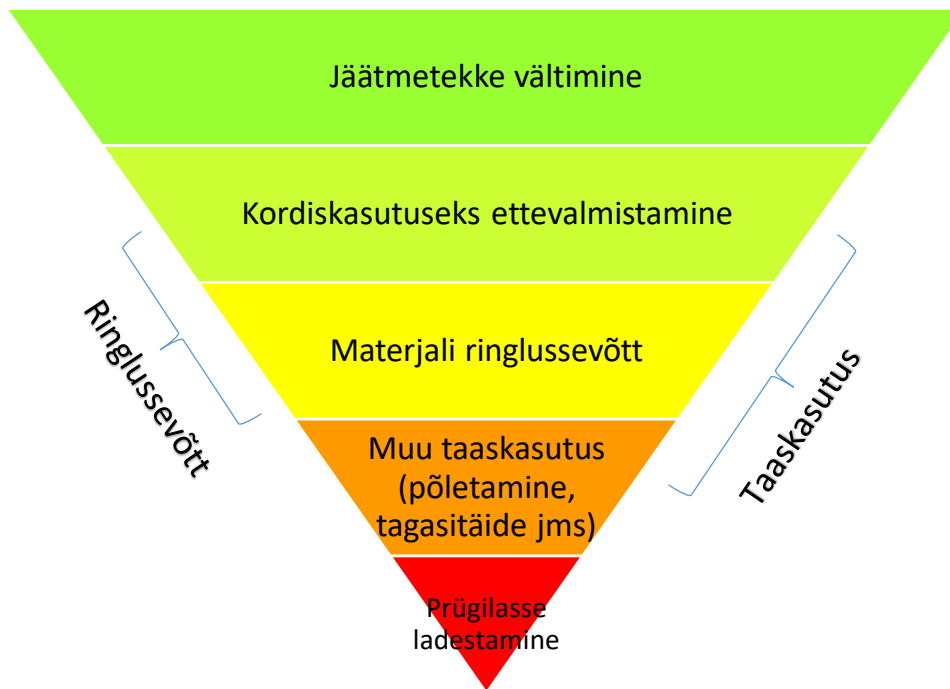
Eesti riigi jäätmemajandus järgib jäätmekäitluse hierarhiat (joonis 1). Eesti riigi jäätmekaval on kolm strateegilist eesmärki:

- Vältida ja vähendada jäätmeteket, sh vähendada jäätmete ohtlikkust.
- Võtta jäätmed ringlusesse või neid muul viisil taaskasutada maksimaalsel tasemel.
- Vähendada jäätmetest tulenevat keskkonnanriski, tõhustades muuhulgas seiret ning järelvalvet.

Esimese eesmärgi saavutamise peamised meetmed on ettevõtete, kohalike omavalitsuste ja inimeste teadlikkuse tõstmine ja investeringud ressursitõhusatesse tehnoloogiatesse. Antud meetmete vahetu eesmärk on tõsta inimeste teadlikust jäätmekäitluse, jäätmetekke ja jäätmete korduskasutuse alal. Samuti on eesmärk tootmisprotsesside efektiivsuse tõusu abil vähendada jäätmeteket.

Teise eesmärgi saavutamise peamised meetmed on jäätmete taaskasutusse investeerimine, jäätmearuandluse infosüsteemi arendamine ja hooldus ning jäätmete kogumis- ja käitlusvõrgustiku optimeerimine. Teise eesmärgi vahetu tulemus on inimeste liigiti kogutud jäätmete äraandmise suurenemine ja mugavamaks muutmine, täiendavate võimsuste loomine taaskasutuse suurendamiseks ja jäätmevaldkonna infosüsteemi uuendamine.

Kolmanda eesmärgi saavutamise peamised meetmed on tootmistehnoloogiate täiustamine, jäätmeheidlate korrastamine ja järelvalve tõhustamine. Eesmärgi vahetu tulemus on jäätmeheidlate poolt tekitatud mõju vähendamine, illegaalse jäätmekäitluse vähenemine ja jäätmeheidlate korrastamine (Keskkonnaministeerium, 2014).



Joonis 1. Eesti riigi jäätmekäitluse hierarhia (Keskkonnaministeerium, 2021)

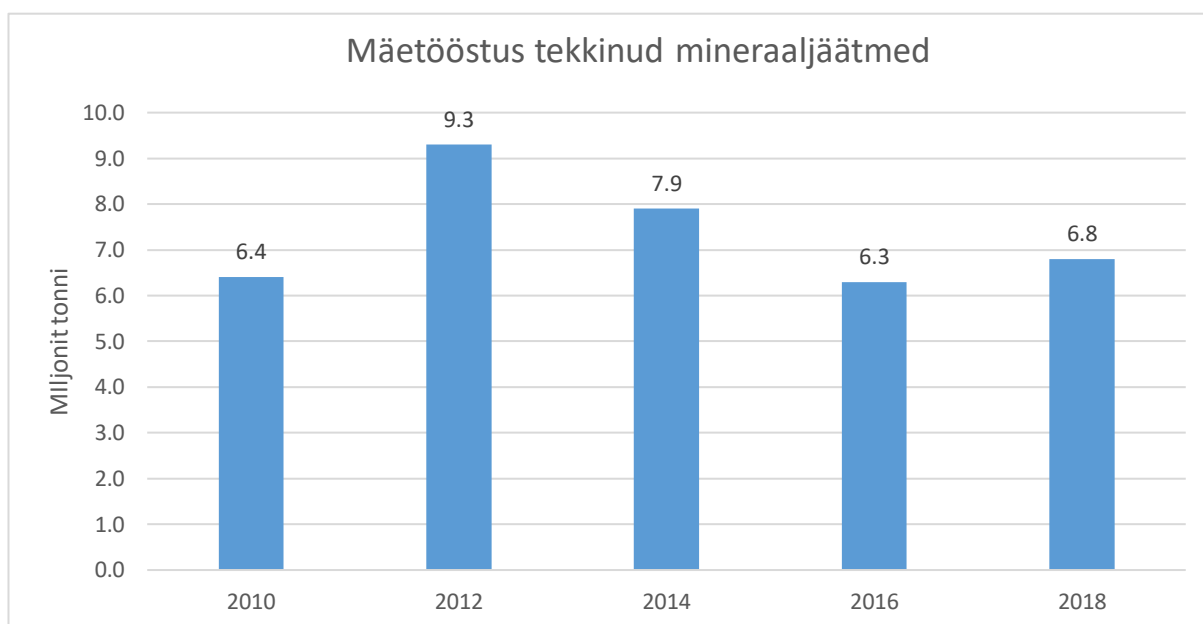
Jäätmekäitluse hetkeolukord maailmas, Euroopas ja Eestis on muutunud eesmärgipõhiseks. Euroopa Liit on astunud üha jõulisemaid samme, et muuta kogu majandusmudel lineaarselt mudelilt ringmajandusmudelile. Eestis toimub jäätmemajandus riikliku arengukava alusel ja jälgib jäätmekäitluse hierarhia põhimõtteid, mille eesmärk on jäätmete tekke vältimine ja ringlusesse võtmine.

## 1.2 Kaevandamisjäätmete taaskasutamine

Maailmas on märkimisväärselt suurenenud kaevandustegevus ja nõudlus maavarade järele, mille peamiseks põhjuseks on tehnoloogia areng, kasvav majandus ja rahvastiku kiire kasv (Reichl et al., 2014). Kaevandustegevuse tagajärjel tekib suurtes kogustes nii tahkeid kui ka vedelaid jäätmeid, mida kokkuvõtvalt kutsutakse kaevandamisjäätmeteks. Peaaegu igas maailma riigis on või on olnud ajaloo vältel kaevandustööstus ja seetõttu on kaevandusjäätmeid igal pool (Hudson-Edwards et al., 2011).

Kaevandamisjäätmetega kaasnevad keskkonnaprobleemid, mis on tingitud jäätmete koostisest ja nende ladestamisest. Probleemideks on veekogude saastumine, maastiku ja reljeefi muutumine, elupaikade hävimine ja pinnase ülekoormusest tingitud vajumised ja ebastabiilsused (Palmer et al., 2010).

Vaatamata Euroopa Liidu liikmesriikide jõupingutustele püüda tekkivaid jäätmekoguseid vähendada, on tahkete mineraaljätmete kogused Euroopa Liidus iga aasta suurenenud (Tiruta-Barna et al., 2007). Eestis tekkis 2018. aastal ligikaudu 10 miljonit tonni mineraalseid jäätmeid, millest põhiosa moodustasid mäetööstuses tekkinud mineraalsed kaevandamisjätmed (Eurostat, 2021). 2018. aastal tekkis Eestis mäetööstuses ligikaudu 6,8 miljonit tonni mineraaljätmeid (joonis 2). Peamised mineraalsed kaevandusjätmed tekivad Eestis põlevkivi- ja paekivitööstuses. Põlevkivitööstuse peamisteks jäätmeteks on aheraine, põlevkivituhk ja poolkoks ning paekivitööstuses sõelmed. Eesti kaevandussektori eesmärk on oluliselt vähendada kaevandamisjätmete teket ja leida juba tekkinud jäätmetele kasutusvõimalusi. 2018. aastal moodustasid põlevkivijätmed 75% kõikidest Eestis tekkinud jäätmetest (Keskkonnaagentuur, 2019).



Joonis 2. Eesti mäetööstuses tekkinud mineraaljätmed (v.a põletus-, ehitus- ja lammutusjätmed, pinnas, süvenduspinnas) (Statistikaamet, 2021)

Aheraine (joonis 3) on põlevkivi rikastamisel tekkiv jääde, mida tekib ligikaudu 0,5 tonni ühe kaevandatud põlevkivi tonni kohta. See koosneb peamiselt paekivist ja vähesel määral põlevkivist. Tänu arenenud rikastamistehnoloogiale on põlevkivi sisaldus aheraines märkimisväärselt vähenenud. Aheraine ladestatakse kaevandamisjätmete hoidlatesse, kust teda taaskasutusse suunatakse. Eestis on hetkel 34 hoidlat, kus ladestatakse aherainet ja nendest suurim on Estonia kaevanduse jäätmehoidla nr 1, kuhu on ladestatud 2011. aasta seisuga ligikaudu 100 miljonit tonni aherainet. Kokku on Eestis aherainet hoidlatesse paigutatud ligikaudu 210 miljonit tonni. (Keskkonnaministeerium, 2015).

Aheraine kasutamine plastide täiteainena on üks potentsiaalne võimalus, kuidas jäätmete tekkimist vähendada ja juba tekkinud jäätmeid taaskasutada. Aheraine täiteainena kasutamise muudab potentsiaalseks selle kõrge  $\text{CaCO}_3$  sisaldus.  $\text{CaCO}_3$  on üks peamisiid tänapäeval kasutatavaid täiteaineid. Aheraine peamiseks miinuseks on tema fraktsioon puistangus, mis on 40 – 300 mm (Truu et al., 2015). Suurte tükkide purustamine täiteaineks sobivasse fraktsiooni on aga lisakulu, mis muudab tema kasutamist majanduslikult vähem kasulikuks.



Joonis 3. Põlevkiviaheraine Viru kaevanduse jäätmeoidlast nr 3. (Autori foto)

Poolkoks ja põlevkivituhk on jäätmed, mis tekivad põlevkivi kasutamisel keemia- ja energeetikatööstuses. Poolkoks tekib põlevkivi kuumutamisel kuni 500 kraadi ilma õhku juurde andmata. Poolkoksi tekkis 2013. aastal 1,181 miljonit tonni, millest taaskasutati 0,775 miljonit tonni. Põlevkivituhk tekib maavarast soojuse ja elektri tootmisel ning 2013. aastal tekkis põlevkivi koldetuhka 3,8 miljonit tonni ja lendtuhka 4,9 miljonit tonni. Tekkinud tuhast taaskasutati vastavalt 0,286 ja 0,167 miljonit tonni.

Poolkoksi ja põlevkivituha ladestamiseks on rajatud kümme suuremat põlevkivituha- ja poolkoksiladestust, mille pindala on kokku 21,5 km<sup>2</sup> (Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016–2030). Eesti ettevõtte Mineralplast kasutab põlevkivituha mineraalse täitematerjali loomiseks, mida on võimalik kasutada erinevates plastmaterjalides. Täiteaine aitab parandada materjali omadusi ning muudab plastmaterjalid keskkonnasõbralikumaks (Mineralplast, 2021).

Põlevkivi tootmisel tekkivate jäätmete taaskasutamise suurendamine on põlevkivi kasutamise riikliku arengukava üks oluline eesmärk. Põlevkivi arengukava 2016–2030 järgi on strateegiline eesmärk saavutada 40%-ne aheraine taaskasutuse tase (Keskkonnaministeerium, 2015).

Jäätmete taaskasutamiseks on erinevaid võimalusi. Ühe võimalusena nähakse põlevkivi aherainet alternatiivse materjalina Rail Balticu ehituses. Aherainega oleks võimalik asendada täitematerjali raudteetrassi muldes (Teede Tehnokeskus, 2017). Hetkel kasutatakse aherainet maanteedehitamisel täitematerjalina, kuid materjali omadustest sõltuvalt ei sobi ta kõikide teede ehitamiseks. Orgaanikasisalduse tõttu on aherainekillustikul halvem külmakindlus võrreldes puhta paekivikillustikuga, mis viib aga alla ka täiteaine kvaliteedi. Selle tõttu sobib aherainekillustik kasutamiseks väikese liikluskoormusega teede ehitamisel (Truu et al., 2015). Lisaks ei ole tihti aheraine kasutamine ka majanduslikult otstarbekas, sest transpordikulu muutub ehitusobjektide kaugenedes liiga kalliks (Tohver, 2010).

Ehitusmaterjalina on aherainet kasutatud päikseparkide alustarindi rajamiseks. Eesti Energia kasutas 2020. aastal tekkinud 2,2 miljonist tonnist aheraines ära 80% alustarindite loomiseks (Eesti Energia, 2021). Üheks taaskasutamise meetodiks on ka tagasitaitmine, mille käigus viiakse tekkinud aheraine tagasi kaevanduskäikudesse. Tagasitaitmise tehnoloogiaid on uuritud ja potentsiaalselt on võimalik suur osa tekkivatest jäätmetest ära kasutada (Pastarus, 2011). Aheraine kasutamine tagasitaitmiseks vajab siiski majandusliku tasuvuse analüüsi ja edasisi uuringuid.



Paekivikillustiku tootmisel tekib suurel hulgal sõelmeid (joonis 4), mille pesemisel toodetakse paeliiva. Pesemise tagajärjel jääb järele suures koguses peeneid jäätmeid, millele pole täies mahus kasutat leitud (Kanter, 2020). Nii sõelmete kui ka peenosiste taaskasutamine on oluline, et vähendada jäätmete tekkimist ja seeläbi suurendada kaevandatud maavarade kasutusele võtmist. Paekivijäätmeid on kasutatud erinevate toodete tootmisel. Ühe näitena on katsetatud paekivijäätmete ja klaasjäätmete koostöötlemisel saadud telliseid, mida on võimalik kasutada savitelliste alternatiivina (Turgut, 2008).

Samuti on uuritud paekivijäätmete sobivust tsemendi toormeks. TalTechis tehtud uuringu käigus katsetati Eestis tekkivate paekivijäätmete sobivust tsemendi tootmiseks. Uuringu tulemusel selgus, et otse kvaliteetseks tsemenditoormeks materjalid ei sobi, kuid ühe komponendina on võimalik jäätmeid kasutada (Kanter 2020). Itaalias on kasutatud marmori kaevandamisel ja töötlemisel tekkivaid jäätmeid plastmaterjalide täiteainena, et vähendada plastmaterjalide kulu tootmises. Uuringus selgus, et kaevandamisjäätmete lisamine parandas katses kasutatud plastmaterjali mehaanilisi omadusi (Khan et al., 2021). Paekivisõelmed koosnevad, nagu ka aheraine, suurel määral paekivist, mis koosneb peamiselt  $\text{CaCO}_3$ -st. Paekivisõelmete kasutamine plastkomposiitmaterjalides täiteainena on otstarbekas, sest nii sõelmed kui ka sõelmete pesemisel tekkiv peenos on fraktsioonis 0 – 4mm.



Joonis 4. Harku karjääri paekivisõelmed (Autori foto)

Ühiskonnas kasvab nõudlus maavarade järele, mille tagajärjel kasvab ka tekkivate kaevandamisjäätmete hulk. Eestis on peamiseks kaevandamisjäätmeteks põlevkivitootmisel tekkivad aheraine, poolkoks ja tuhk ning paekivikarjäärides tekkivad sõelmed. Jäätmete taaskasutamiseks on välja arendatud erinevaid tehnoloogiaid ning probleemiga tegeletakse aktiivselt. Kaevandamisjäätmete majandamine ja uute kasutusvõimaluste väljatöötamine võib aidata tulevikus lahendada nii ehitusmaterjalide kriisi kui ka kriitiliste maavarade ja mineraalide kriisi.

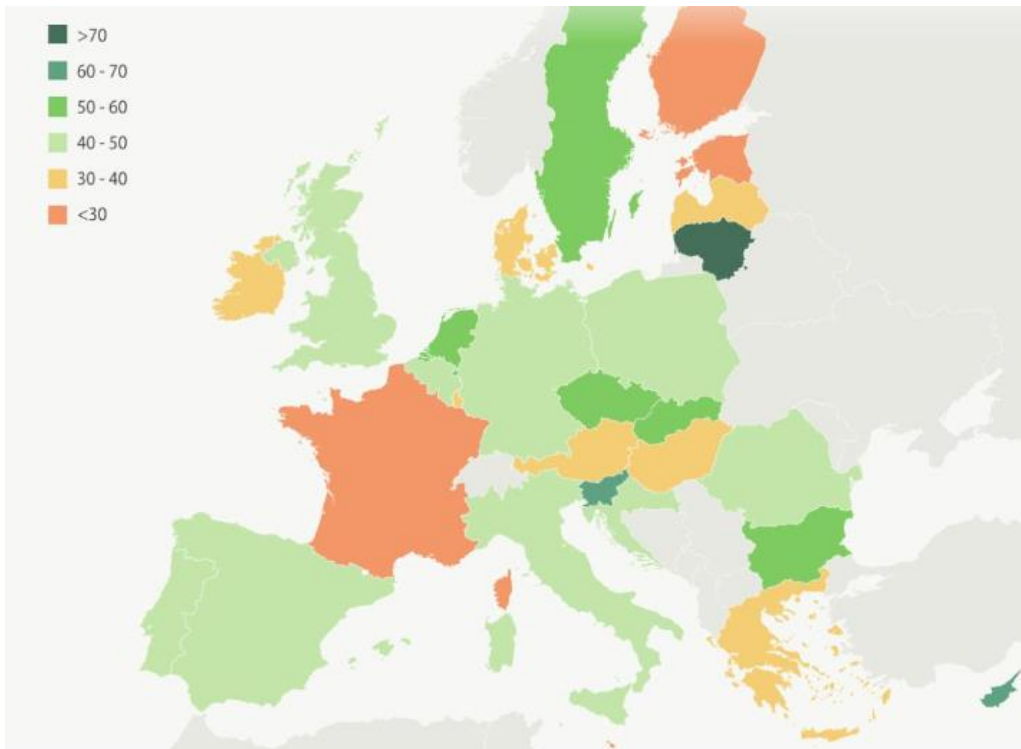
### 1.3 Plastmaterjalide taaskasutamine

Plastid on materjalid, mille põhiliseks komponendiks on polümeerne maatriks. Polümeere jagatakse üldiselt looduslikeks ja sünteetilisteks, mida tänapäeval toodetakse erinevatest toorainetest, näiteks maagaasist, naftast ja puidust. Plastmaterjalid saab jagada termoplastideks ja termosettideks.

Termoplastidest kõige laialdasemalt kasutatakse polüolefiine, mis on LDPE, LLDPE, HDPE ja PP (PlasticsEurope, 2020).

Plastmaterjalide taaskasutamise peamised meetodid on materjalide korduskasutamine, jäätmete mehaaniline ümbertöötlemine, keemiline ümbertöötlemine ja põletamine energia saamise eesmärgil. Meetoditest esimesed kolm on eelistatud, sest põletamisega kaasnevad täiendavad keskkonnariskid. Põletamine on siiski üks peamiseid taaskasutuse meetodeid, sest ringlusesse võtmine on segaolmejäätmete puhul keeruline. Jäätmete põletamine on aga palju keskkonnasõbralikum kui jäätmete ladustamine prügilatesse.

Eurostati (2021) andmetel tekkis Euroopa Liidu 27 liikmesriigis 2018. aastal 16,7 miljonit tonni plastjätmeid, millest Eestis 52 tuhat tonni. Et vähendada plastjätmete poolt tekkivat keskkonnamõju, tuleb plastjätmed ümber töödelda ja taaskasutusse suunata. Euroopa Liidus on plastmaterjalide peamiseks taaskasutuse viisiks põletamine energia saamiseks. Ligikaudu 30% kogutud plastjätmetest suunatakse tagasi ringlusesse, kuid liikmesriigiti on erinevused suured (joonis 5). Eestis liigub ligikaudu 30% plastjätmetest ringlusesse ja ülejäänud liigub peamiselt põletusjaamadesse.



Joonis 5. Ringlusesse suunatud plastijätmete määr 2015. (European Parliament, 2018)

Euroopa strateegia plasti kohta ringmajanduses näeb ette, et jäätmete põletamist ja ladestamist prügilatesse tuleb oluliselt vähendada ja ringlusesse võttu suurendada. Plastjätmete ringlusesse võtmine aitab vähendada plastjätmete põletamise tõttu tekkivat CO<sub>2</sub> heidet, fossiilkütuste kaevandamist ja jäätmete sattumist keskkonda. Euroopa Liidu üldine eesmärk on arendada välja innovatiivne ringluspõhine plastitööstus, kus plastjätmete tekkimine on viidud minimaalse tasemeni (Euroopa Komisjon, 2018).

Plastide taaskasutamine aitab rakenduse leida potentsiaalsetele materjalidele, mis muidu satuks prügilasse või prügipõletustehastesse. Ümbertöödeldud plastijätmetest saab toota väga erinevaid

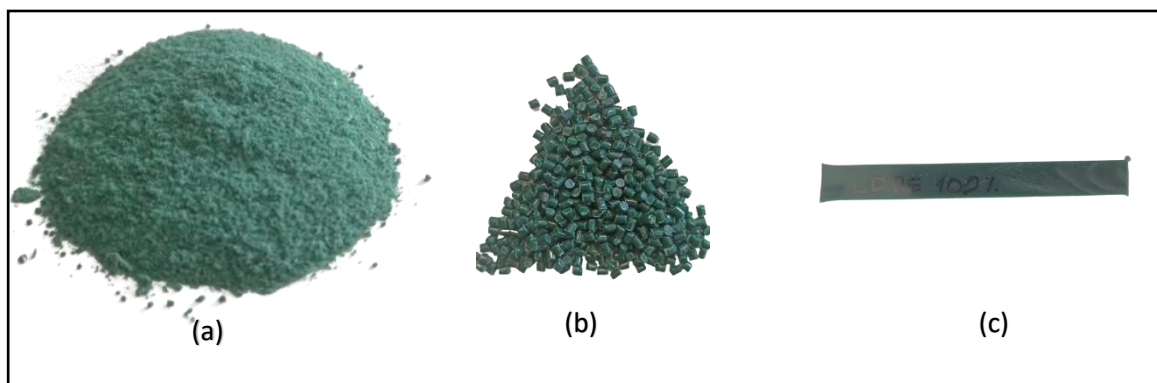
esemeid. Näiteks saab HDPE-st valmistatud taarast teha plasttoole (Layton, 2009). Plastide ümbertöötlemiseks kulub ligikaudu 88% vähem energiat, mis on väga suur eelis toorplastide ees (The Recycler, 2019).

Plastjätmete ümbertöötlemiseks on erinevaid võimalusi, millest üks peamisi on plastide mehaaniline ringlusesse võtmine. Mehaaniline ringlusesse võtmine koosneb peamiselt kuuest etapist:

1. Plastjätmete kogumine
2. Plastjätmete sorteerimine
3. Plastjätmete pesemine
4. Pestud jätmete purustamine
5. Materjali testimine ja jagamine omaduste järgi
6. Graanulite valmistamine ekstrusiooni teel

Mehaanilise ringlusesse võtmise lihtsustamiseks on rahvusvaheliselt kasutusele võetud tähistesüsteem, mis aitab sorteerimisjaamades termoplaste üksteisest eraldada. Rahvusvaheliselt vastu võetud süsteem on hädavajalik, sest plastide omavaheline võrdlus on pelgalt vaadeldes väga keeruline. Lisaks mehaanilisele ringlusesse võtmisele on tänapäeval üha populaarsemaks muutumas keemiline ringlusesse võtmine. Keemiline ringlusesse võtmine on väga efektiivne, kuid hetkel on veel antud tehnoloogiat kasutada väga kulukas. Tulevikus kasvab keemilise ümbertöötlemise olulisus, sest keemiliselt ümbertööteldud plastjätmed ei kaota oma omadusi (Tullo, 2019).

Antud töös kasutatakse plastkomposiitmaterjali põhipolümeerina taaskasutatud madaltihedat polüetüleeni (LDPE) (joonis 6). LDPE on üks enimkasutatavaid plastmaterjale, mille jätmeid tekib maailmas kõige rohkem. LDPE-l on hea keemiline ja elektriline vastupidavus ning ta on hea soojusisolaator. LDPE peamiseks miinusteks on materjali nõrk mehaaniline tugevus võrreldes teiste laialdaselt kasutatud termoplastidega, näiteks polüpropüleeniga (PP) ning madal sulamistemperatuur. LDPE tihedus on 0,91 -0,95 g/cm<sup>3</sup> (Strong, 2006). Taaskasutatud LDPE valimise peamiseks põhjuseks on täiendavate taaskasutusvõimaluste leidmine jätmeplastile.



Joonis 6. Taaskasutatud LDPE puru (a), graanul (b) ja testkeha (c) (Autori foto)

Plastmaterjalide taaskasutamine on oluline osa ringmajandusele üleminekuks. Euroopa Liidu roheeesmärkide saavutamiseks on hädavajalik välja töötada uusi ja jätkusuutlikke lahendusi, mis aitaksid plastjätmete ringlusesse võttu oluliselt suurendada. Hetkel kasutusel olevad meetodid on toimivad, kuid vajavad arendamist. Jätmete sorteerimise ja ringlusesse võtmise lahendamiseks peavad koostööd tegema rahvusvahelised organisatsioonid, riigid, ettevõtted ja kodanikud. Antud töös uuritakse täiendavaid taaskasutusvõimalusi taaskasutatud LDPE-le.

## 1.4 Plastmaterjalide täiteained

Plastmaterjalide täiteained on tahked lisandid, mida kasutatakse plastmaterjalide tootmisel hinna alandamiseks, töötlemisparameetrite parandamiseks ja erinevate omaduste muutmiseks (DeArmitt & Rothon, 2017). Täiteained jaotatakse peamiselt pulbrilisteks ehk peentäiteaineteks ja kiulisteks täiteaineteks.

Täiteaineid hakati plastitööstuses kasutama väga varakult ning selle tulemusel avastati ja arendati välja mitmeid tänapäeval laialt kasutatud materjale. Täitematerjalide kasutamise peamine eesmärk oli algselt vähendada materjalikulu ja seeläbi ka toote hinda. Tänapäeval pole aga täiteainete abil kulude vähendamine enam peamine põhjus, miks täiteained kasutatakse (DeArmitt & Rothon 2017). Peamised omadused, mida on võimalik erinevate täiteainete lisamisega saavutada, on järgmised:

- Suurendab materjali kuumakindlust
- Parandab materjali jäikust
- Vähendab materjali kahanemist tootmisel
- Suurendab survetugevust
- Parandab soojajuhtivust
- Suurendab niiskuskindlust
- Parandab materjali töödeldavust

Antud omadusi ei paranda kõik täiteained, kuid õigete täiteainete kasutamisel on võimalik saavutada ülaltoodud omaduste paranemine. Täiteainete lisamisega on oluline, et protsess oleks kontrollitud ja täiteainete kogused õiged.

Peentäiteaineid kasutatakse väga erinevates valdkondades ning väga suurtes kogustes. Euroopas oli erinevate peentäiteainete kasutamine 2007. aastal ligikaudu 4,8 miljonit tonni (Rothon, 2007). Tabelis 1 on väljatoodud tänapäeval peamiselt kasutatud peentäitematerjalid.

Tabel 1. Peentäiteainete kasutamine Euroopas 2007 (Rothon, 2007).

Peentäiteaine	Kasutaud kogus (t)
Tahm	2 000 000
CaCO <sub>3</sub>	1 500 000
Alumiinium hüdroksiid	250 000
Ränidioksiid	225 000
Talk	200 000
Kaoliin	200 000
Pürogeene ränidioksiid	100 000
Kvarts	100 000
Sadestunud CaCO <sub>3</sub>	75 000
Kaltsineeritud savi	50 000
Magneesium hüdroksiid	20 000
Vollastoniit	20 000
Puidu jahu	20 000
Kokku	4 760 000

Tahm on enimkasutatud peentäiteaine polümeermaterjalides. Tahma kasutatakse tema värvi andvate omaduste pärast. Peamiselt kasutatakse tahma näiteks ümbertöödeldud plastide värvimiseks, rehvide valmistamisel ja kummist toodete tugevdamiseks (Spahr & Rothon, 2016).  $\text{CaCO}_3$  (joonis 7) kasutatakse laialdaselt üle terve maailma, sest teda leidub igal pool. Kõige rohkem tehakse  $\text{CaCO}_3$  täiteainet kriidist, sest kriidi töötlemine on tehnoloogiliselt kõige lihtsam.  $\text{CaCO}_3$  täiteaine toorainena kasutatakse ka paekivi ja marmorit, kuid nende jahvatamine on kulukam ja tehnoloogia keerulisem. Peamiselt kasutatakse  $\text{CaCO}_3$  PVC materjalides, sest tema omaduste sobivus on antud materjalis parim (DeArmitt & Rothon, 2017).  $\text{CaCO}_3$  suurimaks miinuseks täiteainena on tema tootmise suur keskkonnamõju. Innovatiivsete jäätmetest tehtud analoogsete täiteainete kasutamine aitaks oluliselt vähendada antud valdkonna mõju keskkonnale.



Joonis 7. Tööstuslik  $\text{CaCO}_3$  (Autori foto)

Talki kasutatakse plastides tema pehmete omaduste ja osakestele iseloomuliku lameda kuju tõttu. Lame täiteaine osakese kuju annab materjalile juurde jäikust, mida on eriti oluline saavutada just autotööstuses (DeArmitt & Rothon, 2017).

Kaevandamisjäätmetest on peentäiteainena kasutatud näiteks tuhka ja marmoritöötlisjäätmeid. Eesti ettevõtte Mineralplast OÜ kasutab oma plastmaterjali valmistamisel täiteainena põlevkivituhast tehtud kukermiiti. Kukermiit on töödeldud põlevkivituhk, mille omadused on muudetud erinevate tööstuslike protsesside abil. Kukermiiti on kasutatud erinevates valdkondades täiteainena, näiteks nii pakenditööstuses kui ka autotööstuses (Mineralplast, 2021).

Indias on uuritud marmoritööstuse jäätmete ja sõelmete kasutamist täiteainena plastides. Uuringu käigus selgus, et marmorijäätmete tahkeid osakesi on võimalik kasutada täiteainena polüpropüleenist toodete valmistamisel. Uuring näitas ka, et marmorijäätmetega tehtud komposiit oli kõrgtugevate omaduste ja madala soojusjuhtivusega (Bakshi et al., 2020).

Selleks, et täiteaine plastmaterjaliga kokku segades hästi ühtlustuks, on vajalik kaevandamisjäätmete jahvatamine. Mida peenemaks on täiteaine jahvatatud, seda paremini seguneb ta põhimaatriksiks oleva plastmaterjaliga. Täiteaine mõju plastkomposiitmaterjali mehaanilistele omadustele sõltub osakeste suurusjaotusest (Liu et al., 2002), mistõttu on kvaliteetne jahvatamine oluline. Lisaks on oluline ka täiteainete kuivatamine, et vältida niiskusest tingitud kvaliteedi langemist.

Antud töös kasutatakse kaevandamisjäätmete jahvatamiseks desintegreerimist. Erinevalt traditsioonilistest jahvatusmeetoditest puruneb materjali desintegreerimisel seeria suure kiirusega löökide toime, mis tekitab materjaliosakese sees kümneid kordi suuremad pinged kui selle tugevus (Goljandin, 2021). Sellisel meetodil materjali jahvatamine muudab materjali mehaanilisi ja keemilisi omadusi. Desintegraatoriga jahvatatud osakeste pindade reageerimisvõime on äärmiselt suur, sest pindade oksiidikihid lõhutakse ja selle tagajärjel tekivad osakestele oksüdeerumata pinnad (Goljandin, 2021). Oksüdeerumata pinnad parandavad plastkomposiitmaterjalis täiteaine ja plastmaterjali vahelist segunemist.

Erinevate täiteainete kasutamine materjali omaduste muutmiseks on muutunud väga populaarseks, mille tulemusena on viimastel aastatel hakatud neid üha rohkem uurima ning välja töötama. Ringmajanduse edendamiseks on vaja leida alternatiivseid lahendusi ka täiteainetele. Üheks võimaluseks on ära kasutada kaevandusjätmeid, mille kasutamisel ei oleks vaja läbi viia täiendavaid kaevandustegevusi nagu näiteks talgi ja kriidi puhul. Antud töös uuritakse põlevkivi aheraine ja paekivisõelmete sobivust peentäiteaineks. Lisaks uuritakse ka tööstuslikult toodetud  $\text{CaCO}_3$  mõju täiteainena plastmaterjalis, et võrrelda kaevandusjätmeid juba laialdaselt kasutusel oleva täiteainega.

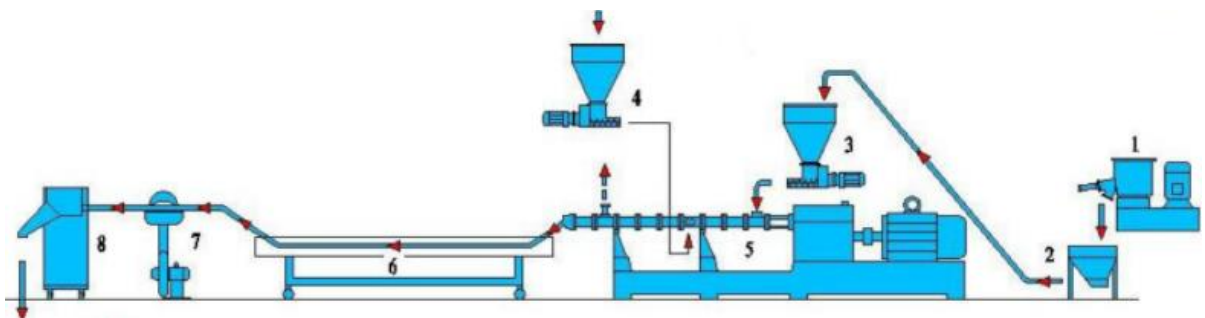
## 1.5 Plastkomposiitmaterjalide tootmine

Plastkomposiitmaterjalide üheks peamiseks tootmisviisiks on kompaundimine, kus kasutatakse kaheteolist ekstruuderit, milles materjali segavate tigude pöörlemine toimub paralleelselt. Ekstruuderis toimub plastmaterjali ülessulatamine ja segunemine lisatava täiteainega, mida nimetataksegi kompaundimiseks. Kompaundimise tulemusel saadakse komposiitmaterjal millest saab toota juba erinevaid tooteid alustades jalanõudest ja lõpetades auto detailidega (joonis 8).



Joonis 8. Komposiitmaterjali tootmisskeem (Leistriz, 2020)

Kaheteolise ekstruuderit tüüpiline tootmisliin komposiitmaterjali tootmiseks on välja toodud joonisel 9. Protsessi esimene etapp on materjali segamine täiteainega, mille eesmärk on plastmaterjali ja täiteaine segu ühtlustamine. Segatud materjal viiakse tiguvõlli abil ekstruuderit kolusse. Kolus toimub materjalide ühtlane lisamine ekstruuderisse, kus toimub materjali ülesulamine ja esmane segunemine täiteainega. Ekstrusiooni protsessi keskel on võimalik tänu täiendavale kolule juurde lisada täiteainet, et saavutada suurema täiteaine kontsentratsioon. Täiendav täiteaine juurde lisamine peab toimuma protsessi keskel, sest vastasel juhul muutuks materjali sisepeuge enne ülesulamist liiga suureks. Kompaundimise järel liigub materjali filament suulisest välja, kust ta liigub läbi vesijahutusvanni. Vesijahutusest järgnevalt liigub materjali filament läbi kuivati ja suundub granulaatorisse. Granulaatoris lõigatakse filament graanuliteks. Graanulid suunatakse edasi toote kogumistünni ning pakitakse kottidesse.



Joonis 9. Kaheteolise ekstrusiooni liin komposiitmaterjali tootmiseks (Kerke, 2021)

Peentäiteainetega loodud plastkomposiitmaterjalide omadused ja kvaliteet sõltuvad polümeerimaterjalist ja täiteainest, mida kasutatakse ja sellest, kuidas täiteaine plasti viiakse. Ühtlase ja kvaliteetse materjali saamiseks on oluline jälgida mitmeid faktoreid. Esimene oluline faktor plastkomposiitmaterjalide tootmise juures on saavutada täiteaine ühtlane jaotus kogu partii ulatuses. Täiteaine ühtlane jaotus tagab materjaliomaduste stabiilsuse ja aitab tagada kogu partii kvaliteedi. Et täiteaine ühtlaselt materjali viia, tuleb jälgida, et täiteaine osakesed ei aglomereeruks. Selle vältimiseks tuleb jälgida täiteaine niiskusesisaldust. Lisaks mõjutab protsessi ka täiteaineosakese pind. Töötlemata osakeste pindade puhul ei toimu materjali ühtlustumine sama hästi kui töödeldud pindade puhul. Vaatamata sellele saab ka töötlemata pindadega täiteaineid kasutada, kuid protsessi parameetreid seadistamisel tuleb sellega arvestada (Hornsby, 2017).

Plastkomposiitmaterjalide tootmiseks peentäiteainetega kasutatakse peamise protsessina kaheteolise ekstruuderiga kompaundimist. Kompaundimisel segatakse materjalid ühtlaseks seguks ja sulatatakse. Sulatatud materjal tehakse filament, mis jahutatakse ning granuleeritakse. Plastkomposiitmaterjalide tootmisel on oluline, et täiteainete lisamine ja segamine protsess oleks hästi kontrollitud.

## 2. Materjalid ja meetodid

### 2.1. Kaevandamisjätmete kogumine ja ettevalmistamine

Plastkomposiitmaterjalis kasutatava täiteaine loomiseks tuli koguda ja ettevalmistada kaevandamisjätmeid. Minu töö puhul olid kaevandamisjätmeteks suletud Viru põlevkivikaevanduse aheraine (AA) ja Harku paekivikarjääri paekivisõelmed (LS). Antud kaevandamisjätmed valisin, sest neid jätmeid tekib põlevkivi- ja paekivitööstuses väga suurtes kogustes ja nende peamine koostis on  $\text{CaCO}_3$ , mis on täiteainete puhul laialdaselt kasutatud mineraal (tabel 1). Lisaks kaevandamisjätmetele kasutasin võrdleva materjalina töös ka tööstuslikult toodetud  $\text{CaCO}_3$ , mis oli juba eelnevalt jahvatatud täiteainele sobivasse fraktsiooni, osakese suurusega 26  $\mu\text{m}$ .

#### 2.1.1 Kaevandamisjätmete kogumine

Kaevandamisjätmete kogumisel lähtusin standardist EVS-EN 932-1:2020, mis käsitleb täitematerjalide proovivõtumeetodeid.

Viru põlevkivikaevanduse aheraine proove käisime koos juhendajaga kogumas 8. oktoobril 2020. Proovide võtmine toimus aherainepuistangust nr. 3 (joonis 10), mille asukoht on kujutatud asendiplaanil (joonis 11) ja täpsemalt märgitud joonisel punase täpiga. Konkreetse asukoha valikul lähtusin materjali puistangusse viimise ajast. Asendiplaanile märgitud alas toimus aheraine ladestamine kõige viimasena ja seetõttu oli antud materjal ilmastiku poolt kõige vähem mõjutatud. Aheraine proovide kogumisel lähtuti standardis EVS-EN 932-1:2000 välja toodud juhiste, mis käsitles proovide võtmist kuhilast. Üksikproovid võtsime kuhila erinevatest punktides ning arvestasime aheraine ladustamisviisi ja segregeerumist. Erinevatest punktides ja sügavustest üksikproovide võtmine on oluline, et saavutada võimalikult hästi puistangut iseloomustav tulemus. Kogutud üksikproovid segasime täiendavalt kokku, et saavutada võimalikult hästi puistangu materjali iseloomustav üldproov. Proovivõtuprotokoll on välja toodud lisana töö lõpus (Lisa 1).



Joonis 10. Suletud Viru kaevanduse aheraine jäätmeoidla nr.3 (Autori foto)





Joonis 11. Aheraine jäätmehoidla nr 3. asendiplaan. Punase täpiga on märgitud proovivõtu täpsem asukoht (Maa-amet, 2021)

Harku Karjäär AS paekivikarjääri sõelmete proovide kogumine ning proovide võtmine toimus 8. juulil 2020. Proovide võtmine toimus sõeluri lindilt kukkumisel (joonis 12) vastavalt standardis EVS-EN 932-1:2000 välja toodud juhiste. Proovide kogumise täpsem asukoht on kujutatud joonisel 13.



Joonis 12. Proovi kogumine sõeluri lindilt kukkumisel Harku karjääris (Erakogu)



Joonis 13. Harku Karjäär AS paekivikarjääri asendiplaan. Punase täpiga on märgitud proovivõtu täpsem asukoht (Maa-amet, 2021)

## 2.1.2 Kaevandamisjätmete ettevalmistamine

Enne, kui sai kaevandamisjätmeid plastkomposiitmaterjalis täiteainena kasutusele võtta, tuli kaevandamisjätmeid esmalt kuivatada ja jahvatada. Seda põhjusel, et vältida plastkomposiitmaterjali kvaliteedi langemist.

Töös kasutatud materjalide jahvatamine viidi läbi TalTechi materjalide taaskasutuse teadus- ja katselaboratooriumis. Jahvatamine toimus desintegraator DSL-175 tsentrifugaal separaatoriga.

Jahvatatud materjalide ja tööstusliku  $\text{CaCO}_3$  kuivatamise viisin läbi TalTechi mäendustingimuste laboris. Materjalide kuivatamiseks kasutasin laboratoorset kuivatusahju Controls 10-D1390/D (joonis 14) ja kuivatamisprotsessis lähtusin standardist EVS-EN 933-2:2000. Kuivatamisprotsess toimus  $110 \pm 5$  °C juures 24 tundi standardis välja toodud tüüpmaterjalide kuivatamisaegade alusel. Enne kuivatamist kaalusin jahvatatud materjali, et hiljem oleks vajadusel võimalik arvutada niiskussisaldust täiteaines. Pärast kuivatamist kaalusin materjali uuesti ning sulgesin proovid hermeetiliselt suletavasse kotti.



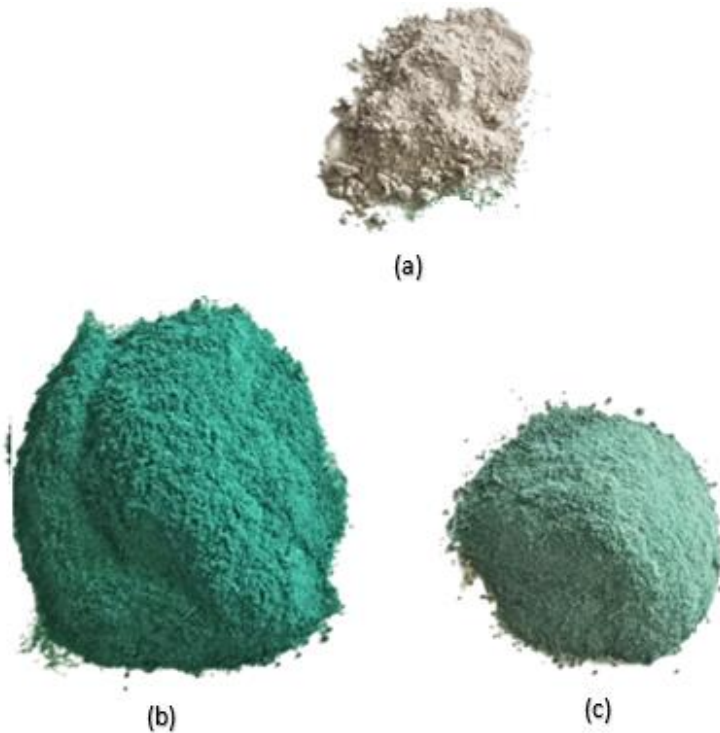
Joonis 14. Kuivatusahi Controls 10-D1390/D (Autori foto)

## 2.2. Plastkomposiitmaterjalide valmistamine

Töö eesmärkidest lähtuvalt valmistasin katsetamiseks üheksa erinevat plastkomposiitmaterjali. Plastkomposiitmaterjalide valmistamise viisin läbi TalTechi polümeeride ja tekstiilitehnoloogia laboris. Materjali valmistamisel segasin esmalt lähtematerjalid, seejärel viisin läbi kompaundimise kaheteolise ekstruuderiga, granuleerisin saadud materjali ning viimaks tegin loodud graanulitest survevalu meetodil katsekehad.

### 2.2.1 Lähtematerjalide segamine

Plastkomposiitmaterjalide valmistamise esimeseks etapiks segasin kokku taaskasutatud LDPE ja täiteaine. Segamise eesmärk oli polümeeri ja täiteaine segu ühtlustamine enne kompaundimist. Kokku segasin kümme 1500 grammist segu, mille baasretseptuur on väljatoodud lisas 2. Täiteaine kontsentratsioonideks valisin 10%, 20% ja 30%. Joonisel 15 on näha aheraine, taaskasutatud LDPE ja nendest valmis segatud 30% kontsentratsiooniga segu.



Joonis 15. Jahvatatud aheraine (a) ja taaskasutatud LDPE (b) 30% segu (c) suhe (Autori foto)

Lähtematerjalide segamiseks kasutasin polümeeride ja tekstiilitehnoloogia labori trummelsegisti Groschopp DM 40-60 (joonis 16). Täiteaine ja taaskasutatud LDPE panin tihedalt suletud segamiskoosse ning asetasin nõu 20 minutiks trummelsegistile.



Joonis 16. Polümeeride ja tekstiilitehnoloogia labori trummelsegisti Groschopp DM 40-60 (Autori foto)

## 2.2.2 Kompaundimine kaheteolise ekstruuderiga

Teiseks etapiks, peale materjali segamist, oli materjali kompaundimine. Segude kompaundimine viidi läbi kaheteolise ekstruuderiga BRABENDER PLASTICORDER PLE651 (joonis 17).



Joonis 17. Kaheteoline ekstruuder BRABENDER PLASTICORDER PLE651 (Autori foto)

Protsessi parameetrite määramine toimus koos juhendajaga, et saavutada võimalikult kvaliteetne materjal. Parameetritena määrati protsessi alguses kompaundi tsoonide temperatuurid. Teo pöörlemiskiiruse reguleerimine toimus protsessi ajal, et vältida masina ülekoormust. Kompaundi teo keskmine pöörlemiskiirus oli materjalide valmistamisel 14–24 pöret minutis. Materjalisegude kompaundimise parameetrid on välja toodud lisa 1 .

Kompaundimise tulemusel saadud filament liikus masinast edasi lintkonveierile (joonis 18), kus toimus materjali jahutamine. Lintkonveierilt liikus materjal BRANBENDERI granulaatorisse (joonis 19), kus toimus filamendist graanulite lõikamine. Kompaundimise tulemusel saadud materjalide kogused on välja toodud lisa 3 .



Joonis 18. Filamendi liikumine kompaundierist lintkonveierile (Autori foto)



Joonis 19. Filamendi granuleerimis seade BRANBENDER (Autori foto)

### 2.2.3 Survevalu meetodil katsekehade valmistamine

Kompaundimise teel tehtud materjalist valmistasin survevalu masinaga Battenfeld BA230E (joonis 20) katsekehad. Katsekehade valmistamine toimus vastavalt standardile ISO 178:2019.



Joonis 20. Survevalu masin Battenfeld BA230E (Autori foto)

Survevalu toitetsooni temperatuuriks valisin 190°C ja doseerimise ning survetsooni temperatuuriks 220°C. Survevalu tsükli pikkuseks oli 9,1 sekundit. Antud protsessi parameetrite juures oli valuvormi täitumine täielik ja survevalutsükkel stabiilne. Kõikidest materjalidest tegin vähemalt 35 katsekeha. Koos mitte täielikult täitunud katsekehadega valmistasin kümne materjali peale kokku ligikaudu 500 katsekeha. Survevalumeetodil valmistatud tõmbetugevuse katsekeha (joonis 21) mõõtmed on 150x20x4 mm.



(a)

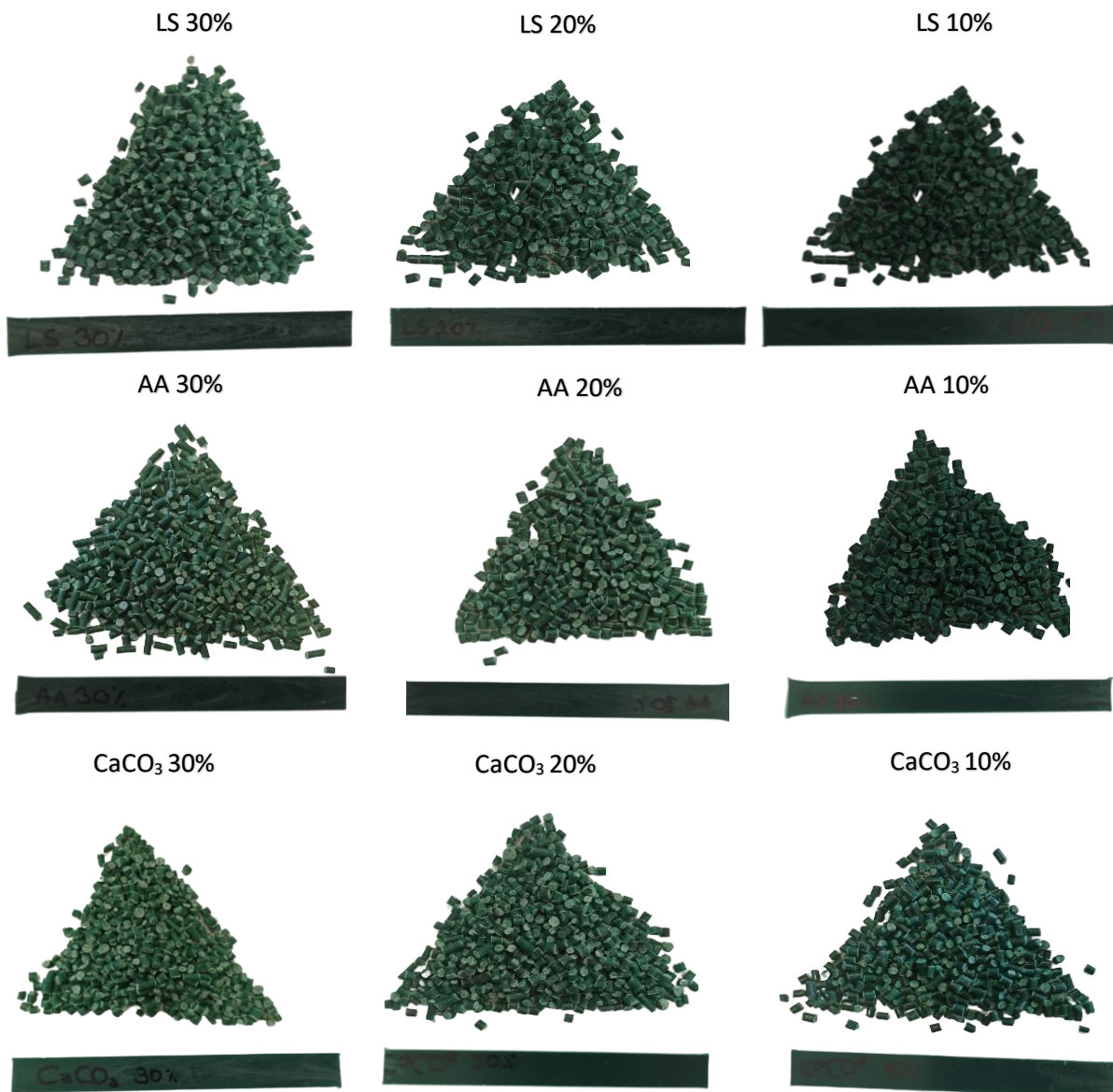


(b)

Joonis 21. Materjaliga täitunud standardile vastav survevaluvorm (a) ja tõmbetugevuse katsekeha (Autori foto)

## 2.2.4 Plastkomposiitmaterjalid

Töö raames lõin kaevandamisjätmetest kuus ja tööstusliku  $\text{CaCO}_3$ ga kolm erinevat plastkomposiitmaterjali. Täiteaine sisaldused oli 10%, 20% ja 30%. Maatriks polümeermaterjalina kasutasin komposiitide valmistamisel taaskasutatud LDPEd. Joonisel 22 on välja toodud kõikide valmistatud plastkomposiitmaterjalide graanulid ja graanulitest valmistatud katsekehad.



Joonis 22. Valmistatud plastkomposiitmaterjalid (Autori foto)

## 2.3 Uurimismeetodid

Töös kasutatud kolme täiteaine uurimiseks viisin läbi täiendavaid katsetusi. Jahvatatud täiteainetega viisin läbi laserdifraktsioonanalüüsi, keemiliste põhikomponentide analüüsi XRF meetodil ja skaneeriva elektronmikroskoobi uuringu. Katesetuste eesmärk oli uurida täiteaineid põhjalikumalt, et hilisemas komposiitmaterjali analüüsis oleks võimalik luua seoseid täiteainete parameetrite ja materjali omaduste vahel.



### 2.3.1 Laserdifraktsioon analüüs

Jahvatatud materjali osakeste suuruse ja suurusjaotuse teada saamiseks viisime läbi laserdifraktsioonanalüüsi. Analüüsi läbiviimiseks kasutasin seadet Horiba LA-950 (joonis 23). Katsetuse läbiviimisel lähtusime TalTechi sedimentoloogia ja paleoökoloogia labori meetodist ja standardist ISO 13320:2009. Laserdifraktsioon analüüsi läbiviimiseks asetasin paar grammi jahvatatud täiteainet destilleeritud vette. Segasin täiteaine ning vee ühtlaseks lahuseks ja lisasin dispergenti, et vältida osakeste aglomereerumist. Katse lähteparameetriteks seadistasin kõigil kolme juhul samad väärtused. Refraktsiooni indeksiks määrasin kõikide katsete puhul  $\text{CaCO}_3$ , sest antud aine sisaldus oli kõigis materjalides domineeriv.



Joonis 23. Laserdifraktsioon analüüsi katseseade Horiba LA-950 (Autori foto)

### 2.3.2 XRF analüüs

Täiteainete keemilise koostise teada saamiseks viisin läbi XRF analüüsi. Keemiliste põhikomponentide analüüsi tegin XRF meetodil sulatatud täiteainete preparaadist TalTechi geokeemia ja mineraloogia laboris. Analüüsisin kuumutatud materjali, st enne preparaadi ettevalmistamist kuumutasin 2 g proovi 950 °C juures 4 tundi. Sama protsessi käigus määrasin ka kuumutuskadu. Sulatatud preparaadi valmistamiseks segasin 1 g proovi 10 g boraatide seguga (49,75% liitium metaboraat, 49,75% liitium tetraboraat, 0,5% liitium bromiid) ja sulatasin klaasdiskiks Claisse M4 gaasisulatusega. Valmistatud diske analüüsisin Bruker S4 Pioneer WDXRF analüsaatoriga (joonis 24). Analüüsiks kasutasin rahvusvahelise geoanalüütikute assotsiatsiooni Ca rikastel tugiproovidel põhinevat kalibreeringut.



Joonis 24. XRF analüüsi katseseade Bruker S4 Pioneer WDXRF (Autori foto)

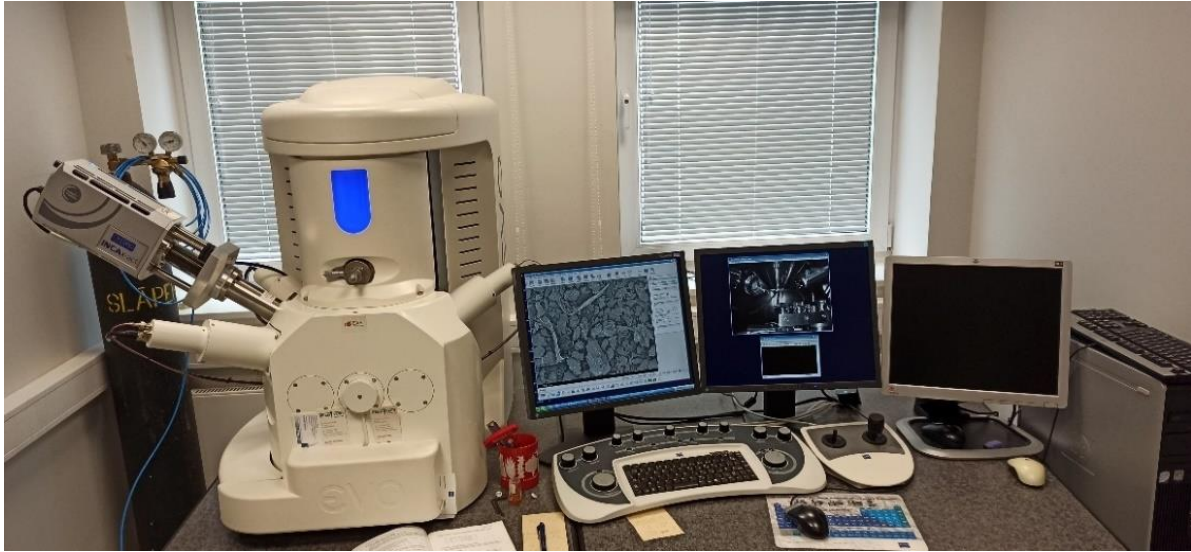
### 2.3.3 SEM uuring

Täiteainete osakeste kuju ja suuruse ning loodud plastkomposiitmaterjalide morfoloogia uurimiseks viisin läbi materjali täiendava uuringu skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM). Täiteainete osakeste uuringu läbiviimiseks kasutasin TalTechi materjalitehnika instituudi laboris olevat seadet Hitachi TM1000 (joonis 25). Uurimise käigus tegin täiteainetest neli erineva suurendusega pilti (100x, 500x, 1000x, 2000x).



Joonis 25. Skaneeriva elektronmikroskoop Hitachi TM1000 (Autori foto)

Plastkomposiitmaterjalide uuringu viisin läbi geoloogia instituudi seadmega Zeiss EVO MA 15 (joonis 26). Kõikidest plastkomposiitmaterjalidest tegin kolm erineva suurendusega pilti (200x, 500x, 1000x).

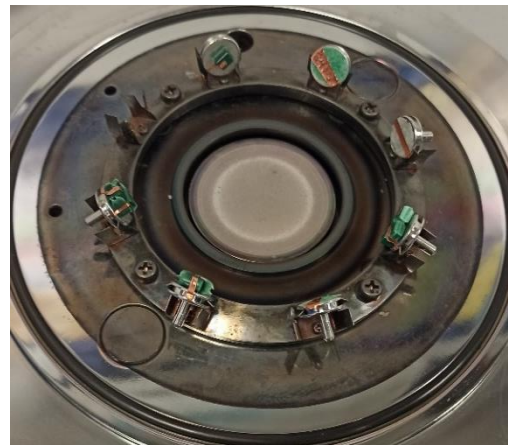


Joonis 26. Skaneeriv elektronmikroskoop Zeiss EVO MA 15 (Autori foto)

Plastmaterjalide halva elektrijuhtivuse tõttu pidin komposiitmaterjalid enne uuringut elektrit juhtiva materjaliga katma. Selleks kasutasin seadet JEOL JFC-1100 (joonis 27), mis kattis materjalid pallaadiumiga. Katmisprotsess toimus ligikaudu 5 minutit, mille tulemusel said materjalid hõbedase läike (joonis 28).



(a)



(b)

Joonis 27. Materjali katmisseade JEOL JFC-1100 (Autori foto)



Joonis 28. Pallaadiumiga kaetud plastkomposiitmaterjalid (Autori foto)

### 2.3.4 Sulandi voolukiirus

Sulandi voolukiiruse määramise eesmärk oli välja selgitada sulatatud plastkomposiitmaterjalide voolamisvõime. Katse viisin läbi vastavalt standardile ISO 1133-1:2011, kasutades seadet CEAST Melt Flow Junior (joonis 29).



Joonis 29. Sulandi voolukiiruse katseseade CEAST Melt Flow Junior (Erakogu).

Lähtuvalt standardile toimus materjalide katsetamine temperatuuril 195°C raskusega 2,16 kg. Katse sooritamiseks toimus esmalt materjali eelsoojendus, mis kestis 300 sekundit. Pärast eelsoojenduse lõppemist avasin katseseadmes oleva kapillaari, millest materjal läbi voolama hakkas. Voolamisel lasin toimuda 60 sekundit ning seejärel lõikasin skalpelliga materjali võimalikult kapillaari lähedalt. Antud protsessi kordasin iga plastkomposiitmaterjaliga vähemalt 20 korda. 60 sekundi jooksul kapillaarist välja voolanud filamenti (joonis 30) kaalusin ning saadud tulemust põhjal arvutasin komposiitmaterjali sulandi voolukiiruse valemiga 2 (ISO 1133-1:2011).

$$MFR(195\text{ }^{\circ}\text{C}, 2,16\text{ kg}) = \frac{600 \times m}{t} \quad (2)$$

Kus

m - keskmine proovi mass, g

t - intervall maha löikamiste vahel, s

600 - kordaja mida kasutatakse g/s => g/10min konverteerimiseks



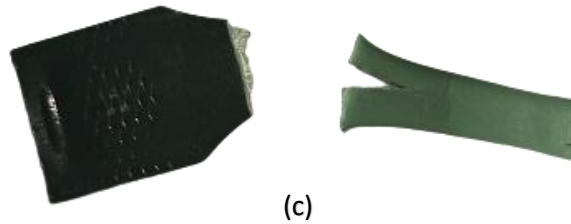
Joonis 30. 60 sekundi jooksul kapillaarist välja voolanud filament ( Autori foto)

### 2.3.5 Tõmbeomadused

Tõmbeomaduste katsetused viisin läbi seadmega Instron 5866 (joonis 31) ja vastavalt standardile EN ISO 527-2. Kõikide plastkomposiitmaterjalidega viisin läbi 10 tõmbekatset, mille testimise kiiruseks valisin 50 mm/min. Lisaks viisin läbi tõmbekatset ka ilma täiteaineta taaskasutatud LDPE-ga. Katseseade andis tulemustena erinevaid tõmbeomadusi, millest kirjeldan tõmbetugevust maksimaalsel jõul ja purunemisel, katsekeha pikenemist maksimaalsel jõul ja purunemisel ning elastsusmoodulit. Elastsusmooduli täpsemateks katsetulemusteks viisin läbi kõikide plastkomposiitmaterjalide ja lisandita LDPE ühe katse kiirusel 2mm/min. Katsetamine toimus temperatuuril 24°C.



(a)



(c)



(b)

Joonis 31. Universaalne tõmbetugevuse katseseade Instron 5866 (a), katseseadme vahele paigutatud katsekeha ja katse käigus purunenud katsekeha (c) (Autori foto)

### 2.3.6 Charpy löögitugevus

Charpy löögitugevuse katse viisin läbi standardi EN ISO 179–1 ette antud juhiste. Katse läbiviimiseks kasutasin seadet Zwick 5102. Vastavalt standardis välja toodud juhistele lasin lõigata puidutehnoloogia laboris katsekeha ühele küljele 45° nurga all sälgu (joonis 32). Purustamiseks kulunud energia abil arvutasin valemiga 1 (EN ISO 179–1) välja charpy löögisitkuse.

$$a_{cN} = \frac{E_c}{hxb_N} \times 10^3 \quad (1)$$

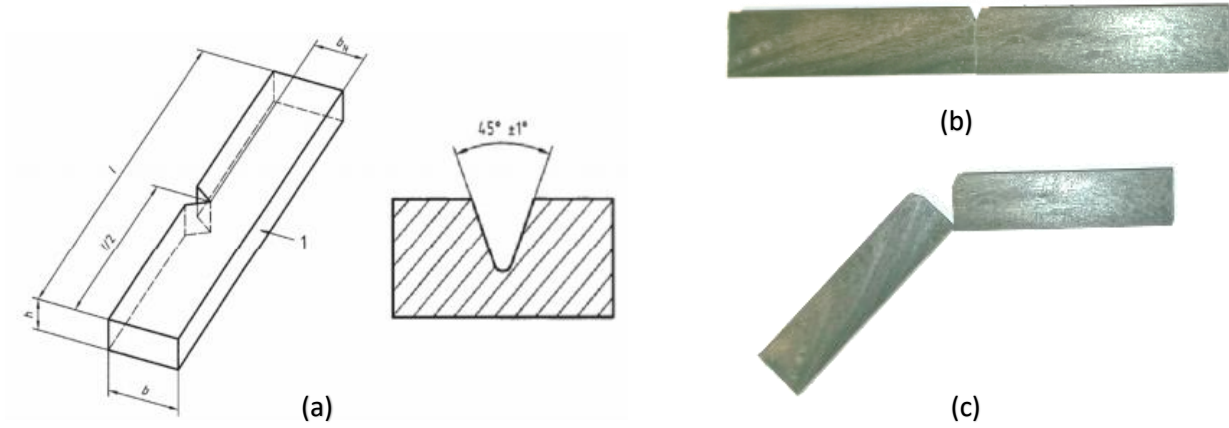
Kus:

$a_{cN}$  - Charpy löögitugevus kilodžaulides ruutmeetri kohta,

$E_c$  - katsekeha purustamiseks kulutatud purustamistöö džaulides,

$h$  - katsekeha paksus millimeetrites,

$b_N$  - katsekeha laius mõõdetuna sälgu põhjast.

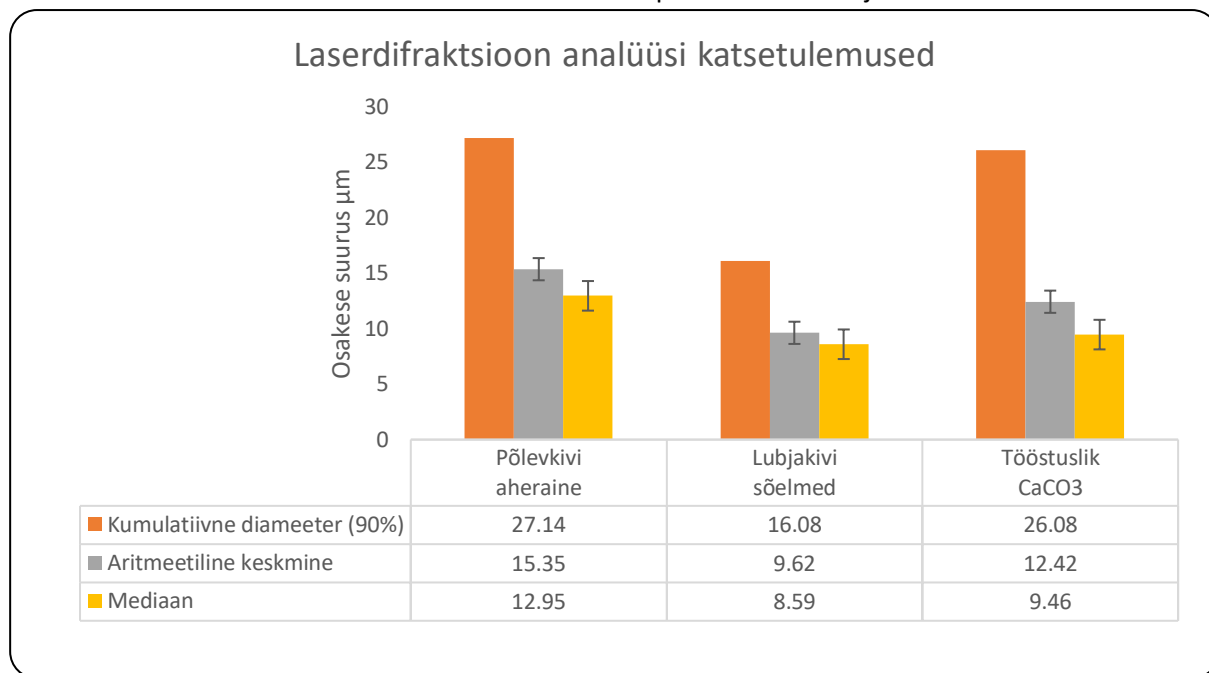


Joonis 32. Charpy löögitugevuse määramise katsekeha (EN ISO 179–1) (a), katsekeha enne katset (b) ja pärast katset (c) (Autori foto)

### 3. Tulemused

#### 3.1 Laserdifraktsioon analüüs

Laserdifraktsioonanalüüsi tulemusel sain teada osakeste suuruse jaotuse täiteainetes. Katsetulemused on välja toodud joonisel 33, kus on kujutatud osakeste suuruse mediaan, aritmeetiline keskmine ja kumulatiivne diameeter üle 90%. Kumulatiivne diameeter alla 90% näitab suurust, millest 90% osakestest täiteaines on väiksemad. Täiteainete katse protokollid on välja toodud lisan 4.



Joonis 33. Jahvatatud täiteainete laserdifraktsioon analüüsi katsetulemused.

Katse tulemustest ilmnes, et kumulatiivse diameetriga alla 90% oli kõige väiksemate osakeste suurusega materjaliks jahvatatud paekivisõelmed. Jahvatatud paekivisõelmete osakestes jäi alla 90% 16,08 µm. Tööstuslikult jahvatatud CaCO<sub>3</sub> ja põlevkivi aheraine samad näitajad olid vastavalt 26,08 µm ja 27,14 µm. Jahvatatud paekivisõelmetel on osakeste mediaansuuruseks on 8,59 µm ning sama näitaja aherainel oli 12,95 µm ja CaCO<sub>3</sub> 9,46 µm.

Jahvatatud aheraine ja paekivisõelmete tulemuste erinevuse üheks põhjuseks võib pidada nende keemilist koostist. Mõlema täiteaine peamine koostisosa on CaCO<sub>3</sub>, kuid mõlemas leidub ka liiva. Paekivisõlmete puhul on materjal liiva 17%, aheraines aga 6,4%. Liiva sisaldus mõjutab materjali jahvatamist desintegraatoris, sest liivaosakesed on väga kõvad. Kõvad osakesed põrkuvad kokku materjalis olevate pehmemate osakestega, mis antud täiteainetes on CaCO<sub>3</sub>. Suurema liiva sisalduse tõttu toimub paekivisõlmetes pehmete CaCO<sub>3</sub> ja liiva osakeste põrkumisi rohkem, mis muudab ka materjali jahvatuse astet. ( Peetsalu et al., 2003).

Aheraine suurema mediaansuuruse põhjuseks võib pidada ka suuremat dolomiidi ja püriidi sisaldust. Dolomiit ja ka püriit on materjalid, mille jahvatamine on vähem efektiivsem (Chernetskiy et al., 2019) Tööstuslikult jahvatatud materjali aritmeetiline keskmine ja mediaan olid küll sarnased paekivisõelmete omadega, kuid suure kumulatiivse diameetri põhjustas üksikute suurte osakeste

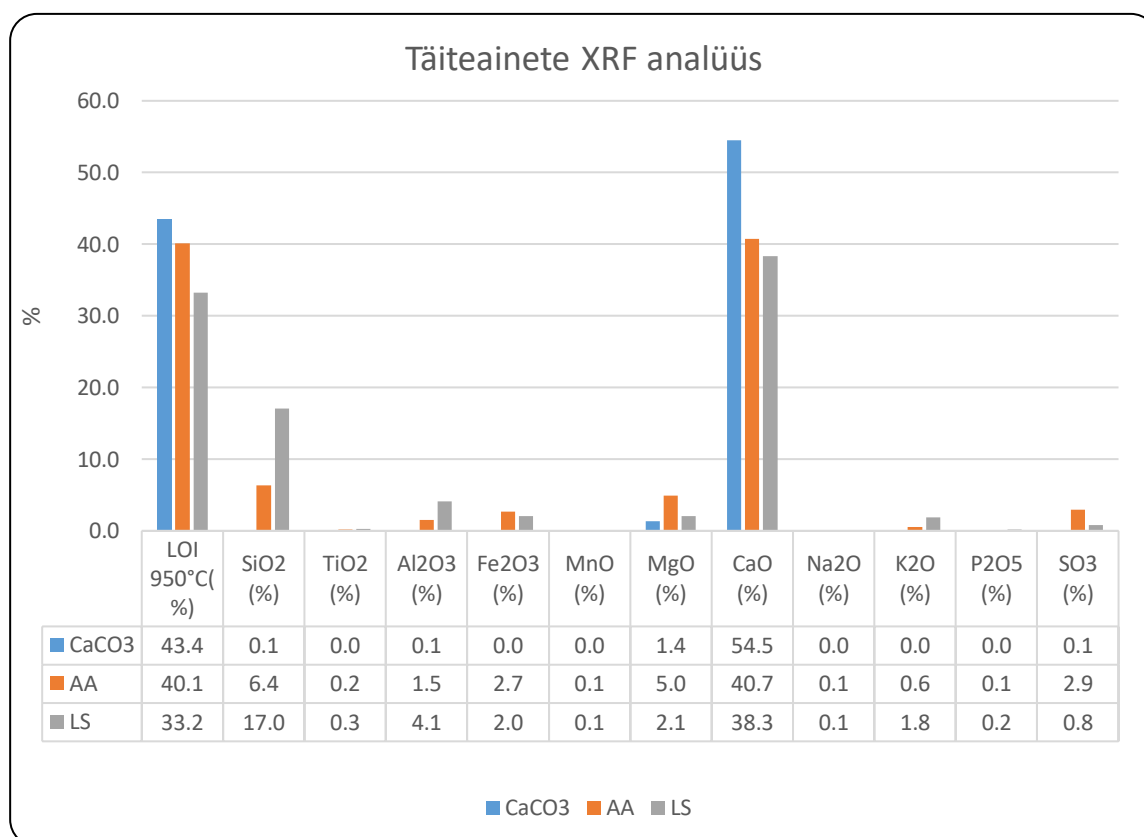


osakaal. Suurte osakeste osakaal võib olla tingitud jahvatamistehase tootmisprotsessist. Laboratoorselt jahvatatud kaevandamisjätmete protsess oli kontrollitud ja väiksemahuline, kuid tööstusliku toote puhul on tootmine suuremahuline, mille tagajärjel võib ka täiteaine kvaliteet kannatada.

Laserdifraktsioonanalüüsi tulemustes selgus, et jahvatatud paekivisõelmete osakeste mediaansuurus on uuritavatest täiteainetest kõige väiksem ehk 8,59 µm. Aheraine ja tööstusliku CaCO<sub>3</sub> puhul on ka tulemused (AA 12,95 ja CaCO<sub>3</sub> 9,46) head, kuid parema tulemuse saavutamiseks tuleks aheraine puhul arvestada parameetrite seadmisel tema keemilist koostist. Tööstuslikult jahvatatud materjali puhul tuleb eelnevalt kontrollida, kas materjali tehnilised parameetrid vastavad lubatud suurustele, et vältida hilisemates tootmisetappides kvaliteedi langust.

### 3.2 XRF analüüs

XRF analüüsi tulemusel sain teada katsetavate täiteainete põhielementide koostise sulatatud preparaadist. Katsetulemused on välja toodud joonisel 34, kus on kujutatud põhielementide sisaldus täiteainetes ja kuumutuskadu.



Joonis 34. Täiteainete XRF analüüsi tulemused

Kõikide katsetatud täiteainete peamiseks põhikomponendiks on CaO, mis oli ka eeldatav, sest kõikide täiteainete peamine komponent oli CaCO<sub>3</sub>.

Tööstuslikult jahvatatud CaCO<sub>3</sub>-l oli kolmest täiteainest kõige suurem CaO sisaldus, sest see koosnes peamiselt ainult CaCO<sub>3</sub>st. Lisaks leidis materjalis ka MgO, mis näitab et täiteaine tootmises

kasutatavas toormes leidis ka vähesel määral dolomiiti. Materjali kuumutuskadu oli 43,4%, mis on põhjustatud karbonaatmaterjali kuumutamisest 950°C juures.

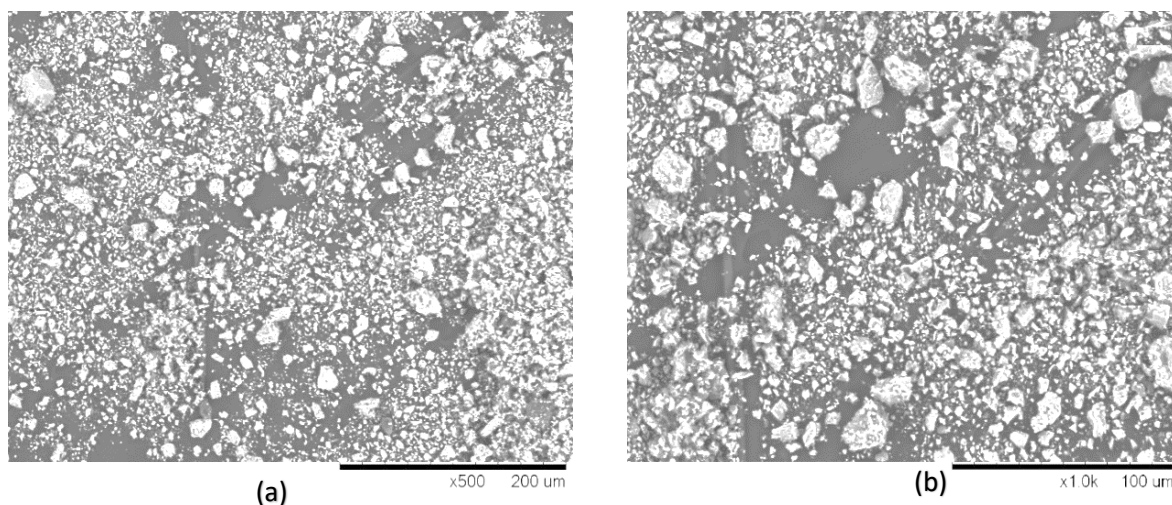
Põlevkivi aheraine analüüsi tulemusest võime välja lugeda, et lisaks CaO (40,7%) leidis materjalis ka arvestatavates kogustes teisi põhikomponente. AA sulatatud preparaadis oli SiO<sub>2</sub> 6,4%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,5%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,7%, MgO 5,0%, K<sub>2</sub>O 0,6% ja SO<sub>3</sub> 2,9%. Antud põhikomponendid ilmestavad seda, et aheraines on lisaks paekivile ka liiva, savimineraale, dolomiiti, püriiti ja põlevkivi. Kuumutuskadu oli aheraine puhul 40,1%, mis on peamiselt tingitud karbonaatse osa ja põlevkivi kuumutamisest.

Paekivisõelmete analüüsi tulemustest näeme, et lisaks CaO (38,3%) on materjalis ka arvestatav kogus SiO<sub>2</sub> (17%) ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,1%). Suur ränioksiidi sisaldus on tingitud sõelmete suuremast liivasisaldusest ja alumiiniumoksiidi suuremast savimineraalide sisaldusest. Lisaks leidis materjalis ka TiO<sub>2</sub> 0,3%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2%, MgO 2,1%, K<sub>2</sub>O 1,8% ja SO<sub>3</sub> 0,8%. Paekivisõelmete koostis on peamiselt tingitud killustiku sõelumisest tulenevast segregatsioonist. Paekivikillustiku suurema fraktsiooni väljasõelumisel jäävad alles peened materjalid, mis koosnevad peamiselt paekivi peenosist, liivast ja savimineraalidest.

XRF analüüsi tulemused näitasid, et paekivisõelmed ja aheraine peamiseks koostiseks on CaCO<sub>3</sub>. Täiendavad lisandid, nagu liiv ja savimineraalid, on plastitööstuses täiteainetena kasutusel ja nende sisaldus materjalides ei oma märkimisväärset mõju omadustele. Kõige suuremat probleemi võib tekitada väävlisisaldus, kuid antud materjalide puhul on kogused alla 3%.

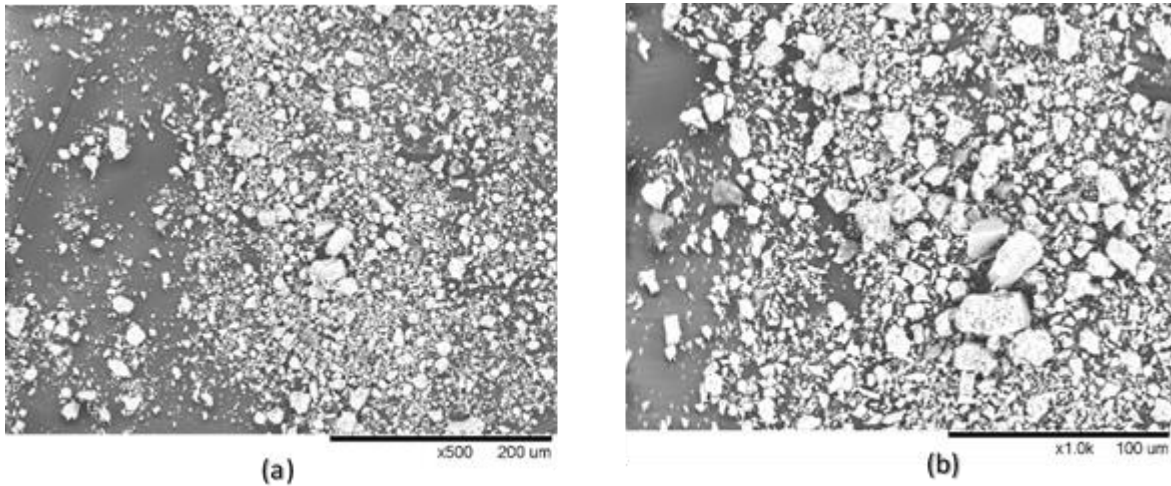
### 3.3 Täiteainete SEM uuring

Täiteainete SEM uuringu tulemusel uurisin täiendavalt täiteainete morfoloogiat, osakeste kuju, suurust ja paiknemist. Jahvatatud paekivisõelmete SEM piltide (joonis 35) uurimisel selgus, et täiteaines on peamiselt väga väikesed osakesed, mille suurus jääb alla 10 µm. Nagu laserdifraktsioonanalüüsi tulemustest selgus, siis osakeste mediaansuurus jäi alla 8,6 µm, mis on hästi näha ka SEM piltidelt. Täiteaines leidub ka suuremaid osakesi, mille tagajärjel suureneb ka materjali kumulatiivne diameeter. Peenete ja suurte osakeste jaotus jahvatatud täiteaines on ühtlane ja kvaliteet hea. Osakeste kuju on tänu desintegraatoriga jahvatamisele ühtlane ja ei esine plaatjaid osakesi. Osakeste pinnad on ebaühtlased, mistõttu täiteaine reageerimine plastiga efektiivsem.



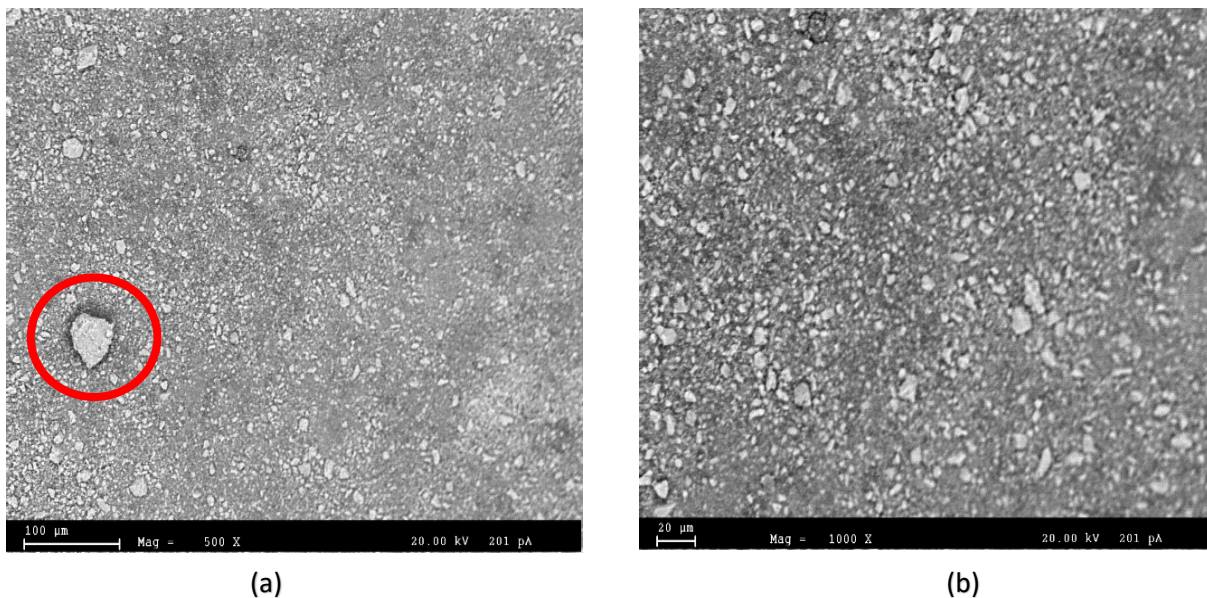
Joonis 35. Jahvatatud paekivisõelmete SEM pildi (Hitachi TM1000)

Jahvatatud aheraine SEM piltidelt (joonis 36) on näha, et võrreldes paekivisõelmetega, on täiteaine osakesed suurema diameetriga. Laserdifraktsioonanalüüsis sain osakese mediaansuuruseks 13  $\mu\text{m}$ , mida on osakeste suuruse analüüsimisel ka näha. Lisaks on näha ka seda, et suurema diameetriga osakeste osakaal on suurem. Suuremate osakeste tõttu on ka materjali kumulatiivne diameeter 27  $\mu\text{m}$ . Täiteaine osakeste jaotus on ühtlane ja hästi jaotunud. Osakeste kuju on ühtlane, kuid leidub ka plaatjaid osakesi, mis on joonisel punase ringiga tähistatud. Osakeste pinnad on ebaühtlased ja osakeste nurgad teravad.



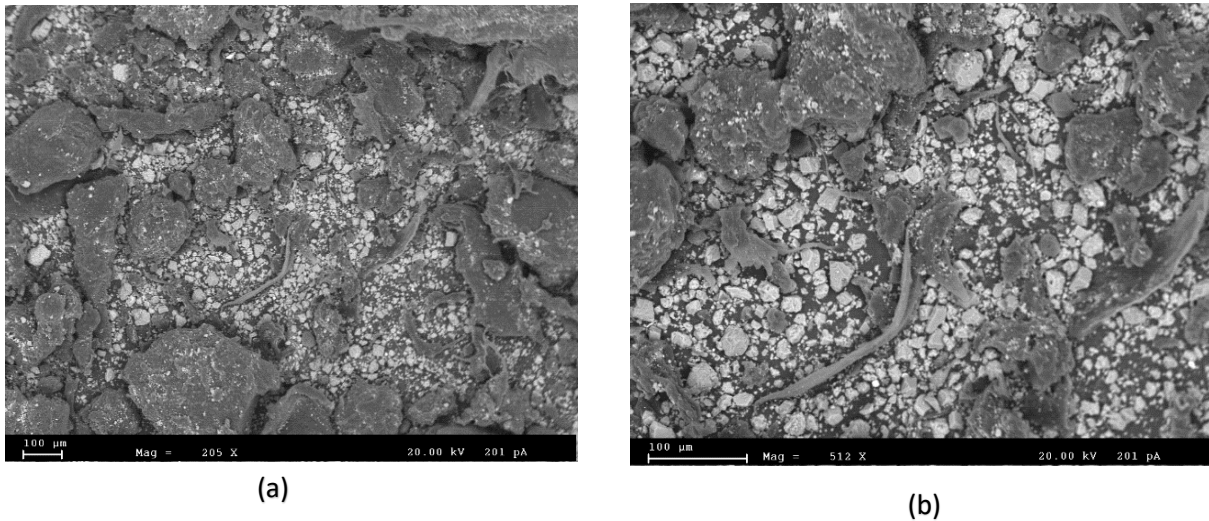
Joonis 36. Jahvatatud põlevkivi aheraine SEM pildid (Hitachi TM1000)

Tööstuslikult jahvatatud  $\text{CaCO}_3$  piltidelt (joonis 37) on näha, et osakeste suurus on täiteaines väike. Mediaansuuruseks saadud 9,46  $\mu\text{m}$  on näha ka piltidelt. Suure kumulatiivse diameetri põhjuseks on materjalis olevad suured osakesed, millest üks on joonisel märgitud punase ringiga. Osakeste jaotus materjalis on ühtlane, kuid esineb suuremaid osakesi. Osakeste kuju on ühtlane ja plaatjaid osakesi ei esine.



Joonis 37. Tööstuslikult jahvatatud  $\text{CaCO}_3$  (Zeiss EVO MA 15)

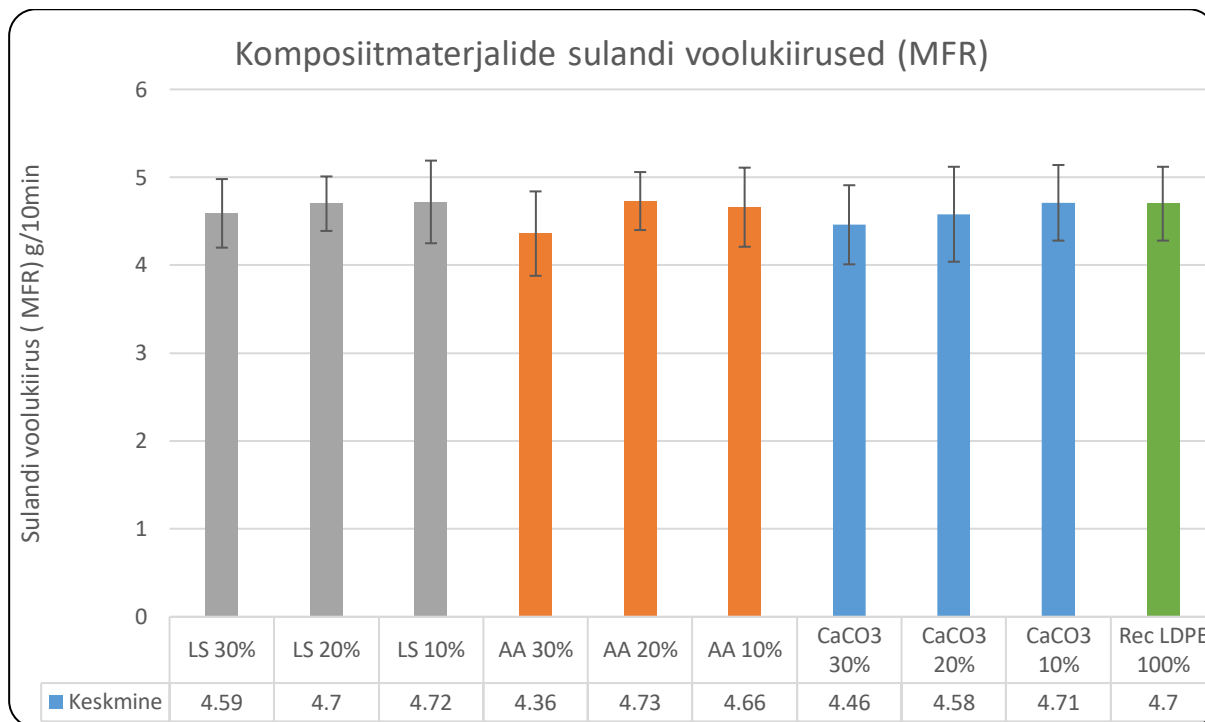
Lisaks uurisin SEMi abil ka segatud põlevkivi aheraine ja taaskasutatud LDPE segu enne kompaundimist (joonis 38). Piltidelt on näha, et täiteaine osakesed täidavad tühimikud plastmaterjali vahel. Trummelsegistiga segatud osakesed on jaotunud materjali vahel ühtlaselt.



Joonis 38. Põlevkivi aheraine ja taaskasutatud LDPE segu (Zeiss EVO MA 15)

### 3.4 Sulandi voolukiirus

Tulemused (joonis 39) näitavad, et täiteainete lisamine taaskasutatud LDPE-le ei mõjuta suurel määral sulandi voolukiirust. Ilma lisandita taaskasutatud LDPE-l sain sulandi voolukiiruseks 4,7 g/10 min. Võrreldes antud tulemust katsetatud plastkomposiitmaterjalidega on tulemuste erinevus maksimaalselt 0,34 g. Suuremate täiteaine kontsentratsioonide juures muutub materjali sulavusvoolavuskiirus vähesel määral madalamaks. Suuremate kontsentratsioonide juures hakkavad täiteaine osakesed takistama sulamaterjali liikumist, mis viib sulavusvoolavuskiiruse alla. Oluliselt mõjutab suuremate kontsentratsioonide juures materjali voolavust ka täiteaine osakeste suurus (Liang, 2007). Tulemustest on näha, et 30% kontsentratsiooni juures on suurim voolavuse kiirus paekivisõelmetel, mille kumulatiivne osakeste suurus oli aherainest ja  $\text{CaCO}_3$ st ligikaudu 10  $\mu\text{m}$  väiksem.



Joonis 39. Sulandi voolukiiruse katsetulemused

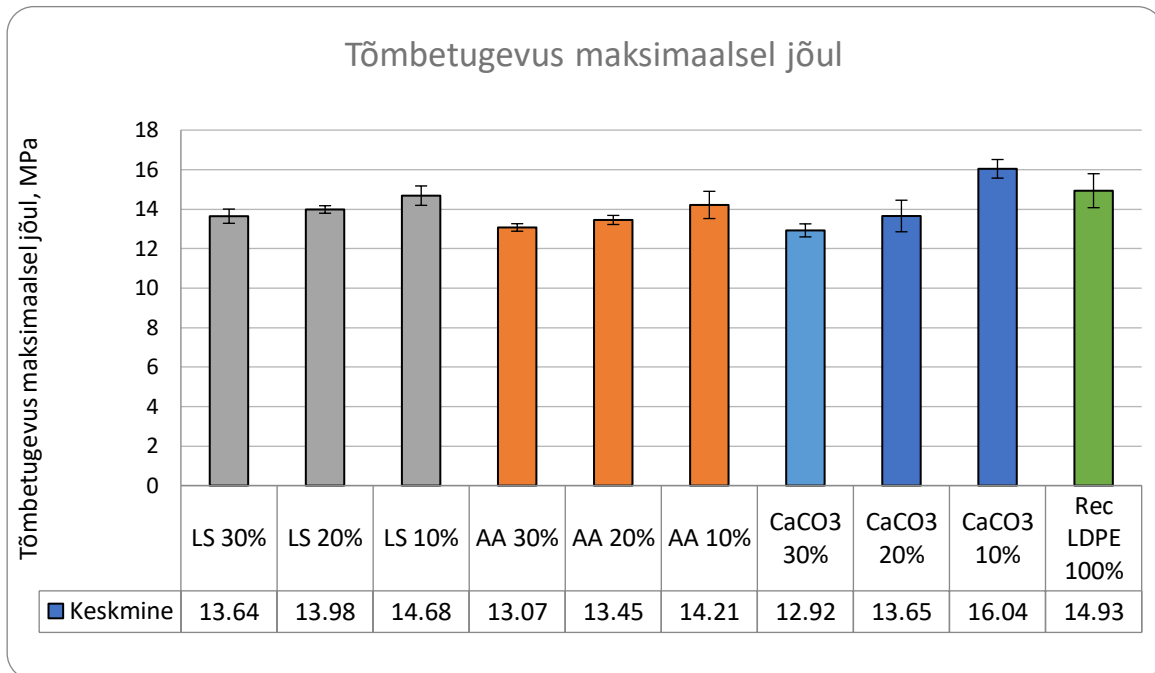
### 3.5 Plastkomposiitmaterjalide mehaanilised omadused

#### 3.5.1 Tõmbeomadused

Plastkomposiitmaterjalide tõmbeomaduste katsetulemused (joonis 40) näitavad, et täiteaine lisamine muudab materjali tõmbetugevust maksimaalsel jõul sõltuvalt kontsentratsioonist. 100% taaskasutatud LDPE-ga plastkomposiitmaterjale võrreldes on näha, et 10% täiteaine kontsentratsiooni juures on materjali tõmbetugevus maksimaalsel jõul AA puhul 0,7 MPa madalam, LS 0,25 MPa väiksem ja CaCO<sub>3</sub> 0,11 MPa suurem. 30% täiteaine sisalduse juures näitavad katsetulemused, et AA puhul on tulemus 1,86 MPa madalam, LS 1,29 MPa ja CaCO<sub>3</sub> 2,01 MPa madalam. Kui arvestada katsetulemuste standardhälvet, siis ei oma täiteaine lisamine antud tulemuste põhjal mõju materjali tõmbetugevusele maksimaalsel jõul. Standardhälbe piiridest jääb ainukesena välja 30% CaCO<sub>3</sub> sisaldusega plastkomposiitmaterjal. Suuremate kontsentratsioonide juures muutus materjali tõmbetugevus ligikaudu 15% madalamaks. Tööstuslikult jahvatatud CaCO<sub>3</sub> 30% sisaldusega plastkomposiitmaterjali kõige madalama tulemuse põhjuseks võib olla osakeste pindade vähenemine keemilise aktiivsuses. Desintegraatoriga jahvatatud kaevandamisjäätmete osakeste pinnad on purustamise meetodi tõttu keemiliselt aktiivsemad, mis muudab ka polümeermaatriksi ja täiteaine sidemed tugevamaks (Hawley, 1996).

30% kontsentratsioonide juures on kõige parem täiteaine LS. Üheks võimalikuks põhjuseks võib pidada savimineraalide suurt osakaalu jahvatatud materjalis. Saviosakesed parandavad plastide elastsusomadusi, mistõttu võib primaarse tulemuse põhjus olla selles (Murphy, 2001). Paekivisõelmete tõmbetugevus oli teistest katsetatud täiteainetest ligikaudu 5% parem. AA ja CaCO<sub>3</sub> tõmbetugevuse vähenemise üheks põhjuseks võib pidada ka osakeste kumulatiivset suurust, mis aheraine ja tööstusliku CaCO<sub>3</sub> puhul oli paekivisõelmete omast ligikaudu 10 µm suurem. Mida väiksemad on

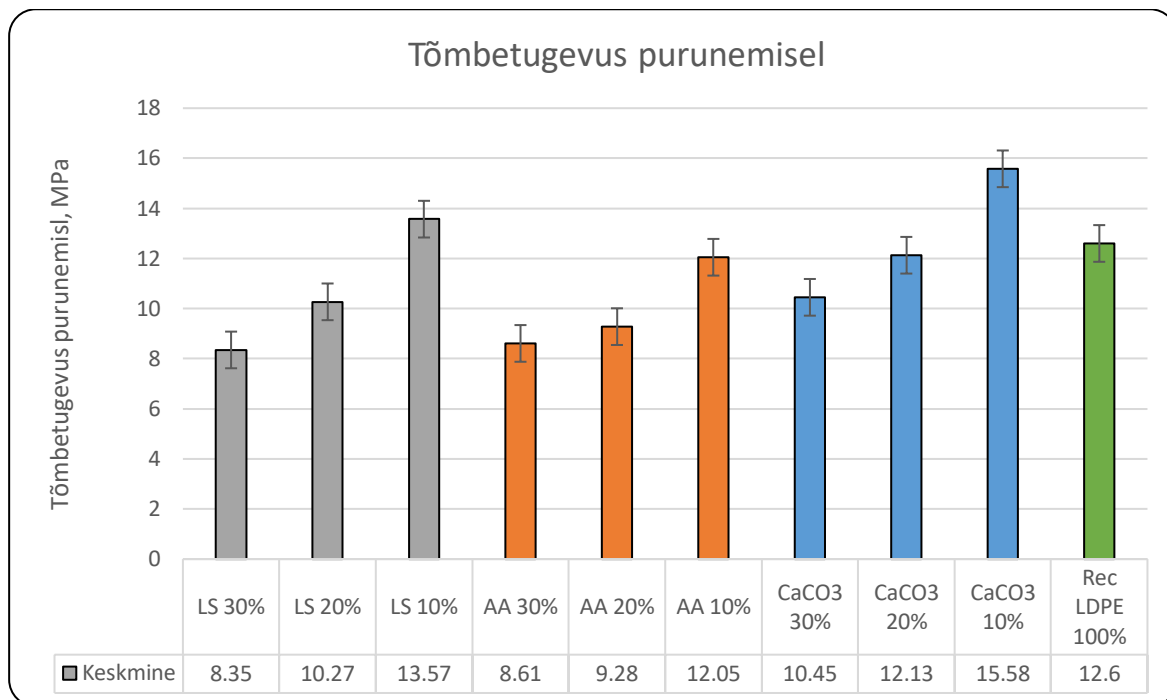
täiteaine osakesed seda tugevamad on sidemed ja polümeermaatriksi ja osakese vahel. (Nourbakhsh et al., 2010).



Joonis 40. Plastkomposiitmaterjalide tõmbetugevus maksimaalsel jõul

Plastkomposiitmaterjalide tõmbetugevused purunemisel on välja toodud joonisel 41. Tulemused näitavad, et puhta LDPE puhul on materjali tõmbetugevus purunemisel 12,6 MPa. 10% CaCO<sub>3</sub> lisamisel taaskasutatud LDPE-le tõmbetugevus purunemisel kasvab 2,98 MPa võrreldes puhta taaskasutatud LDPEga. 10% kontsentratsiooniga plastkomposiitmaterjalide tulemused on vastavalt LS 13,57 MPa, AA 12,05 MPa ja CaCO<sub>3</sub> 15,58 MPa. Võrreldes antud tulemusi, on näha, et kaevandamisjäätmetega täidetud materjali puhul on tulemused standardhälbe piirides, kõrvutades puhta materjaliga. CaCO<sub>3</sub>-ga loodud plastkomposiitmaterjali puhul on aga tõmbetugevus purunemisel 24% suurem.

20% täiteaine sisaldusega plastkomposiitmaterjalide tõmbetugevus purunemisel on ilma täiteaineta materjaliga võrreldes madalam. AA tulemus oli 26% madalam, LS tulemus 19% madalam ja CaCO<sub>3</sub> tulemus 3,7%. 30% täiteaine sisalduse juures olid tulemused kõige madalamad. Ilma täiteaineta materjaliga võrreldes oli AA tulemus 32% madalam, LS tulemus 34% madalam ja CaCO<sub>3</sub> tulemus 17% madalam. Tulemused näitavad, et plastkomposiitmaterjali tõmbetugevus purunemisel väheneb täiteaine kontsentratsiooni kasvades. Suurenenud kontsentratsiooni juures tekib polümeermaatriksi ja täiteaine osakeste vahele rohkem stressikontsentratsiooni punkte, mis mõjutavad energia suurenedes materjali tõmbetugevust (Liang, 2007). Võrreldes tõmbetugevust maksimaalsel jõul ja purunemisel, siis näeme, et purunemisel on kõik tulemused madalamad. Madalamate tulemuste peamine põhjus on selles, et purunemine ei toimu materjali elastses piirkonnas, kus on tõmbetugevus suurim, vaid plastses piirkonnas.

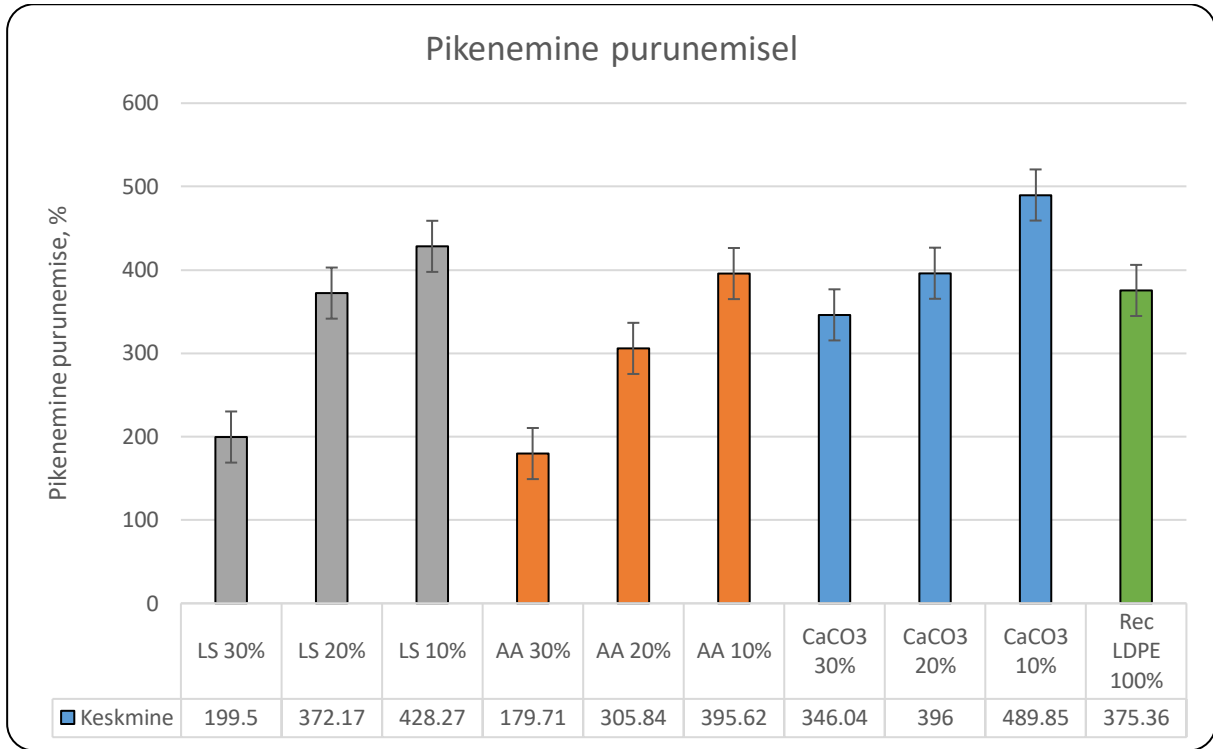


Joonis 41. Plastkomposiitmaterjalide tõmbetugevus purunemisel

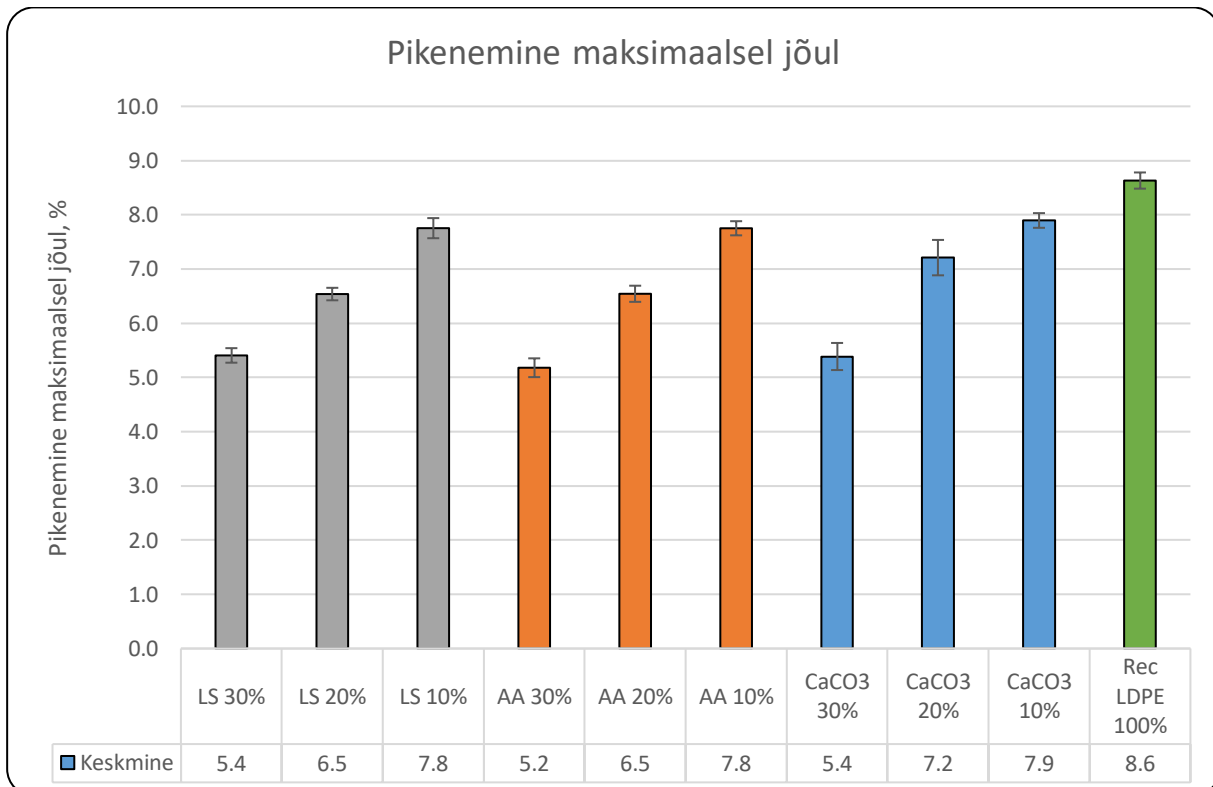
Plastkomposiitmaterjalide pikenemise tulemused purunemisel on välja toodud joonisel 42. Kõige enam pikenes katsetatud 10% CaCO<sub>3</sub> sisaldusega materjal 489,9%. Kõige väiksema pikenemisega olid LS 30% 199,5% ja AA 30% 179,7%. Puhta LDPE pikenemine oli 375%. Tulemused näitavad, et kõikide katsetatud täiteainete 10% sisaldusega plastkomposiitmaterjalide pikenemine oli taaskasutatud LDPE-st suurem. 20% sisalduse juures oli plastkomposiitmaterjalide pikenemine ilma lisandita materjaliga võrreldes standardhälbe piirides. Täiteaine lisamine kuni 20%-ni ei muuda materjali pikenemist. 30% juures muutub aga materjali pikenemine purunemisel juba madalamaks. 30% täiteaine sisalduse juures võib madalama pikenemise üheks põhjuseks olla täiteaine ebaühtlane jaotus plastkomposiitmaterjalis.

Suurema kontsentratsiooni juures võivad osakesed aglomereeruda, mis muudab materjali pikenemise purunemisel madalamaks (Mantia et al., 2013). Aglomereerumist põhjustab täiteaine osakeste suur pindaenergia, mille tagajärjel osakesed liituvad ja moodustavad suuremaid osakesi. Aglomereerunud osakesed tekitavad materjalis tühimikke ja katkestustsoone, mis võivad põhjustada materjali purunemist. Kui suurendada täiteaine osakaalu plastkomposiitmaterjalis, siis suureneb ka liitunud osakeste osakaal ja seeläbi muutub materjali pikenemine purunemisel madalamaks (Qiao et al., 2011).

Plastkomposiitmaterjalide pikenemise tulemused maksimaalsel jõul on välja toodud joonisel 43. Maksimaalsel jõul toimus pikenemine kõige pikemalt ilma täiteaineta LDPE-l 8,6%. Kõige madalam oli pikenemine maksimaalsel jõul AA 30% 5,2%. Maksimaalsel jõul pikenemine näitab, kui palju maksimaalsel jõul materjal pikeneb. Pärast maksimaalsel jõul pikenemise lõppu muutub materjali elastne deformatsioon plastseks deformatsiooniks.



Joonis 42. Plastkomposiitmaterjalide pikenemine purunemisel



Joonis 43. Plastkomposiitmaterjalide pikenemine maksimaalsel jõul

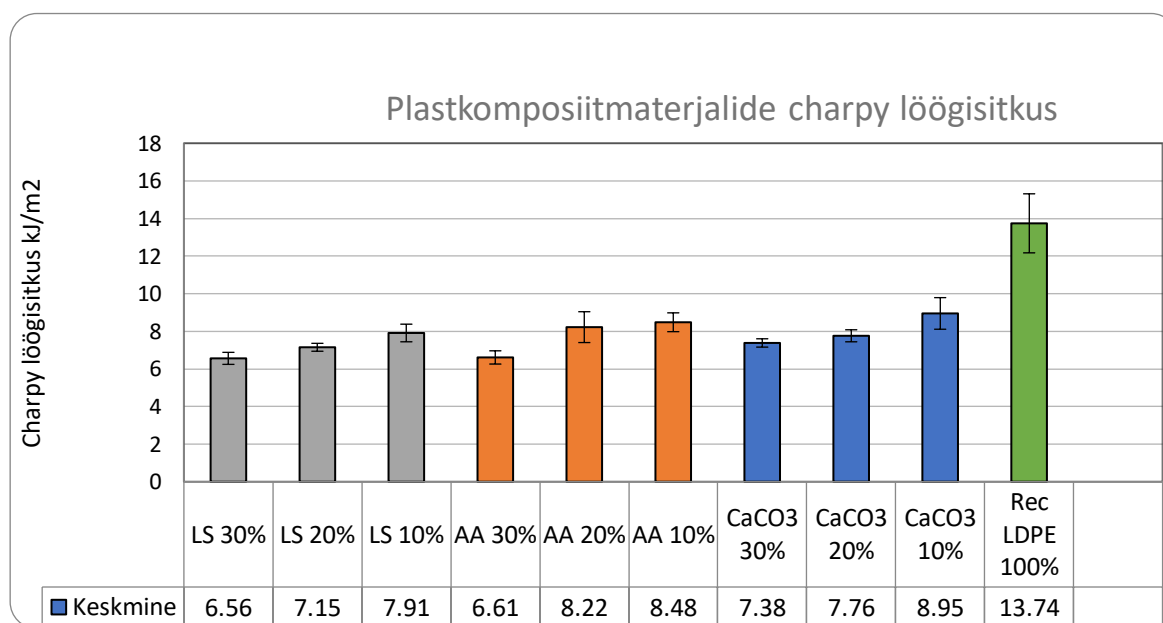


### 3.5.2 Charpy löögitugevus

Charpy löögitugevuse katsetulemused on välja toodud joonisel 44. Katsetulemused näitasid, et täiteaine lisamine vähendab materjali löögitugevust. Täiteaineta LDPE löögitugevus oli 13,74 kJ/m<sup>2</sup>. Täiteainega plastkomposiitmaterjalide tulemused olid rohkem kui 30% ulatuses madalamad. 10% ja 20% täiteaine sisalduse juures olid löögitugevuse tulemused kõikide täiteainete puhul standardhälbe piires. 30% täiteaine sisalduse juures muutus aga materjali löögitugevus võrreldes 10% sisaldusega AA puhul 23% madalamaks, LS puhul 17% madalamaks ja CaCO<sub>3</sub> puhul 18% madalamaks.

Plastkomposiitmaterjalide puhul sõltus materjalide löögitugevus täiteaine osakaalust materjalis ja vähemal määral ka täiteaine osakese suurusest. Täiteaine kontsentratsiooni kasvades vähenes materjali löögitugevus. See on peamiselt tingitud materjali elastsuse vähenemisest täiteaine lisamise tõttu ja matriksi deformeeritavuse vähendamise tõttu (Bose & Mahanwar, 2004). Täiteaine osakeste tõttu tekivad materjali sisse tühimikud, mis pinge olukorras kontsentreeruvad. Selle tagajärjel muutub materjali võime absorbeerida energiat madalamaks, mis põhjustab ka löögitugevuse vähenemist (Sreekanth et al., 2009).

Täiteaine omavahelisel võrdlemisel erinesid löögitugevuse tulemused vähesel määral. CaCO<sub>3</sub> 10% kontsentratsiooni juures oli löögitugevus 8,95 kJ/m<sup>2</sup> kohta, AA puhul 8,48 kJ/m<sup>2</sup> kohta ja LS puhul 7,91 kJ/m<sup>2</sup> kohta. Paekivisõelmete väikseima tulemuse põhjuseks võivad olla täiteaines esinevad täiendavad lisandid. XRF tulemused näitasid, et paekivisõelmetes oli SiO<sub>2</sub> osakaal 17%. SiO<sub>2</sub> on võrreldes CaCO<sub>3</sub> palju inertsem materjal, mis võib põhjustada täiendavaid tühimikke.



Joonis 44. Charpy löögitugevuse katsetulemused

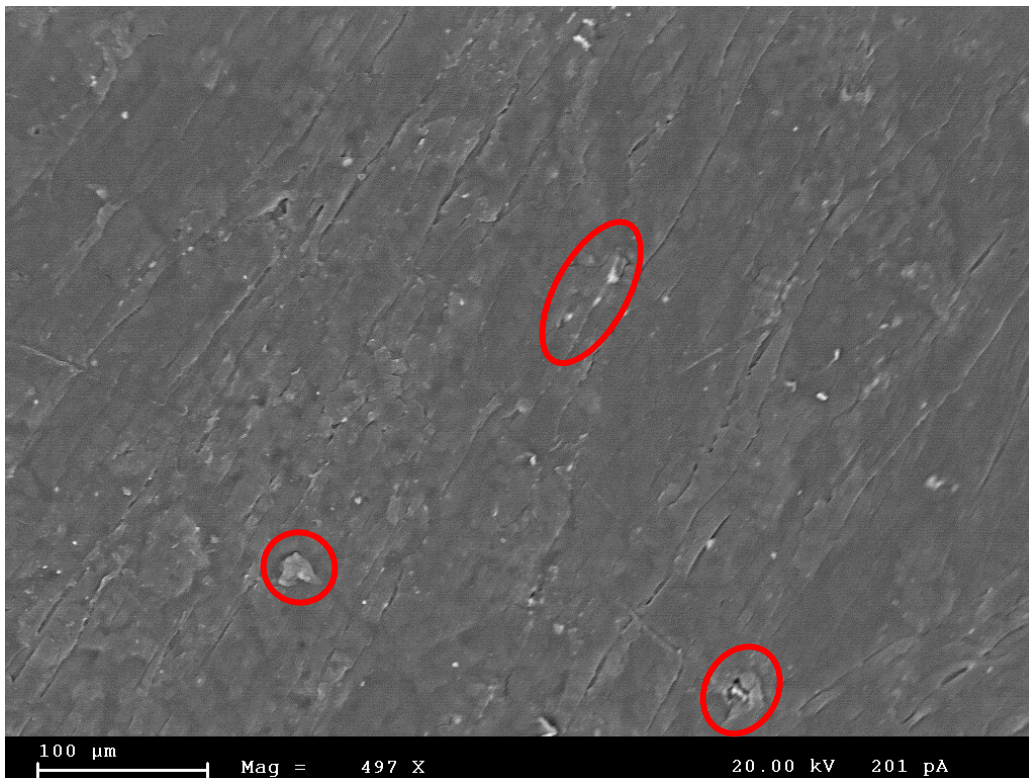
### 3.6 Plastkomposiitmaterjalide SEM uuring

Plastkomposiitmaterjali pindade täiendavaks uurimiseks viisin läbi materjalide SEM uuringu. Uuringu eesmärk oli välja selgitada, kuidas mõjutavad erinevad täiteained ja kontsentratsioonid materjali morfoloogiat. Paekivisõelmete SEM piltidelt (joonis 46) on näha, et täiteaine on materjali pinnal ühtlaselt jaotunud. Peened täiteaine osakesed on hästi plastiga segunenud, kuid suuremad osakesed

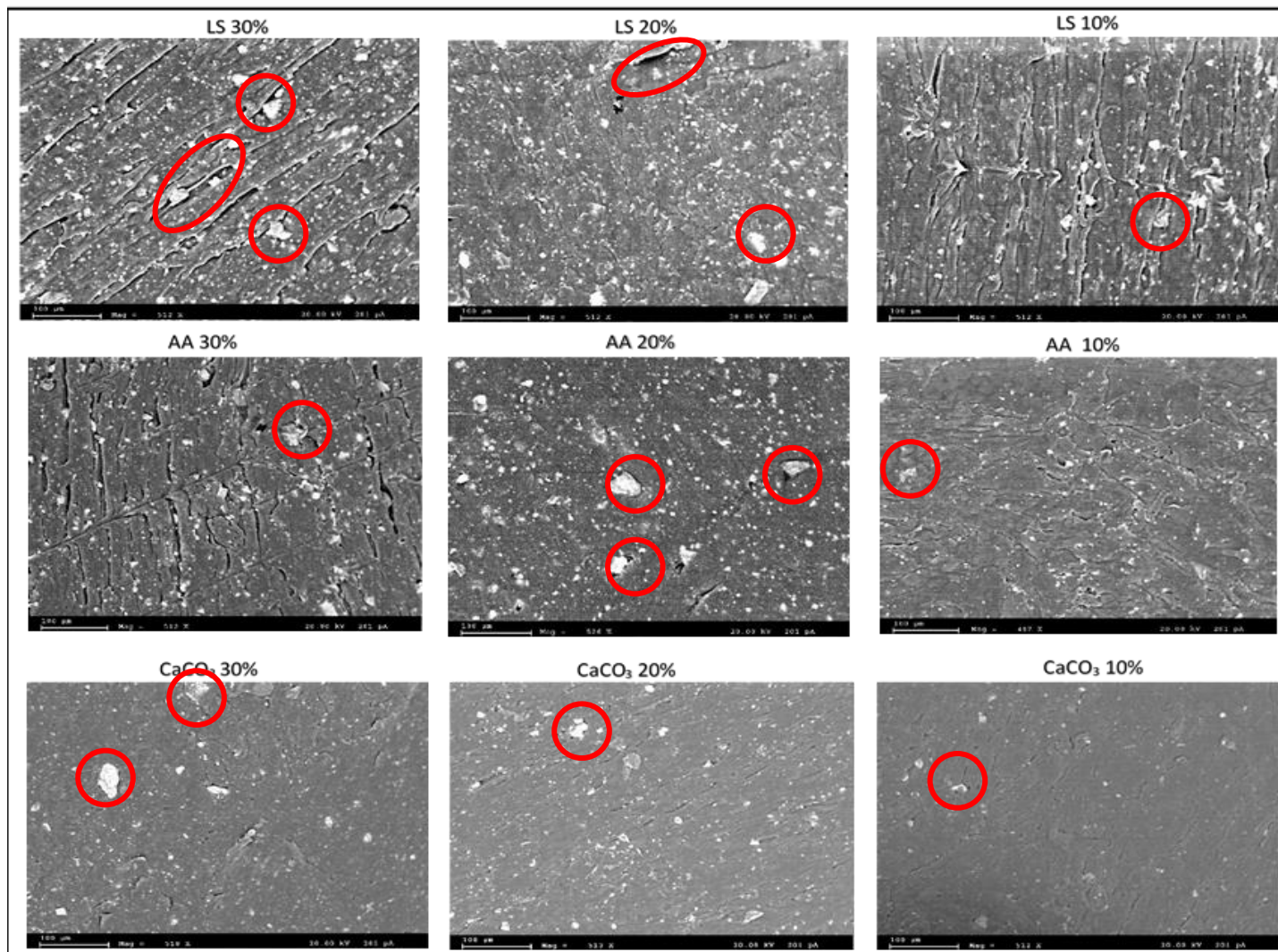
mõjutavad materjali omadusi ja tekitavad defekte. Piltide järgi pole võimalik eristada, mis osakesega on tegemist, kuid võib eeldada, et suuremate lõhede ja defektide põhjustajaks on paekivisõelmete puhul liiv. 100% taaskasutatud materjalist tehtud pildilt (joonis 45) on näha, et materjali pind on ühtlane. Pildilt on näha, et ka 100 %-lises materjalis on sees täiendavaid osakesi, mis on märgitud joonisel punase ringiga.

Põlevkivi aheraine SEM pildidelt (joonis 46) on näha, et täiteaine on ühtlaselt jaotunud. Peened täiteaine osakesed on hästi plastiga segunenud, kuid suuremad osakesed mitte. Võrreldes aheraines paiknevaid suuremaid osakesi paekivisõelmete osakestega, siis võime näha, et osakesed ei ole tekitanud materjalile sama palju lõhesid. Põhjuseks võib olla liiva osakeste väiksem kontsentratsioon täiteaines. Suuremad  $\text{CaCO}_3$  osakesed materjalile nii palju defekte ei tekita kui liiva osakesed, sest  $\text{CaCO}_3$  osakeste kõvadus on Mohsi skaala järgi 3 ja kvartsi kõvadus 7.

Tööstuslikult jahvatatud  $\text{CaCO}_3$  SEM piltidelt (joonis 46) on näha, et täiteaine on materjalis ühtlaselt jaotunud. Peened täiteaine osakesed on materjaliga hästi segunenud ja pinnal esinevaid defekte on kaevandamisjäätmetega võrreldes vähem. Suuremad  $\text{CaCO}_3$  osakesed ei ole plastiga hästi segunenud, kuid nad ei ole tekitanud olulisi täiendavaid defekte. Antud täiteaines liiva ei olnud ning seega on näha, et materjali pinnal puuduvad suuremad lõhed. Väheste defektide arv pinnal avaldus ka materjali lõõgitegevuse katsetustel, kus katsetulemused olid paremad kaevandamisjäätmete omadest.



Joonis 45. 100% taaskasutatud LDPE 497x suurendusega SEM pilt (Zeiss EVO MA 15)



Joonis 46. Plastkomposiitmaterjalidest tehtud 500 x SEM pildid (Zeiss EVO MA 15)

## 4. Järeldused

Töö tulemusena uurisin kaevandamisjätmetest täiteainete ning täiteainetega valmistatud plastkomposiitmaterjalide omadusi. Katsetatud täiteainetele tehtud laserdifraktsioonanalüüsi tulemusena selgus, et desintegraatoriga jahvatatud kaevandamisjätmete osakeste suurust mõjutab algmaterjali koostis.

Põlevkivi aheraine jahvatamine toimus fraktsioonis, mille suurus oli kuni 50 mm ning jahvatamise tulemusel saadi osakeste kumulatiivseks suuruseks üle 90% 27,14  $\mu\text{m}$ . Paekivisõelmete jahvatamine toimus fraktsioonis, mille suurus oli kuni 4 mm ning jahvatamise tulemusel saadi osakeste suuruseks üle 90% 16,08  $\mu\text{m}$ . Jahvatamise tulemuste peamiseks erinevuseks võib pidada nende koostist. Kaevandamisjätmete jahvatamisel on oluline arvestada materjali koostisega, et saavutada parim võimalik jahvatusaste.

Osakeste kuju ja suurusjaotuse kontrollimiseks viisin täiendavalt läbi ka SEM uuringu. Uuring kinnitas laserdifraktsioonanalüüsi tulemusi. Piltide analüüsimisel sain täiendavalt informatsioon ka osakeste kuju ja pindade kohta. Piltide uuringust võin järeldada, et desintegraatoriga jahvatatud materjali osakeste kuju on ühtlaselt ringjas ja täiteainetes ei esine plaatjaid osakesi. Täiteainete osakeste pinnad oli väga ebaühtlased, mis on plastkomposiitmaterjalide seiskohalt hea. Ebaühtlase pinna tõttu sobitub täiteaine paremini plasti maatriksisse. XRF analüüsi tulemustest võib järeldada, et paekivisõelmetes leidub oluliselt rohkem täiendavaid lisandeid kui põlevkivi aheraines. Tulemustes selgus, et peamine lisand sõelmetes on liiv, mis sõelumise tagajärjel materjali satub. Põlevkivi aheraines leidis samuti liiva, kuid oluliselt väiksemas koguses.

Materjali sulavusvoolavuskiiruse katsetest võib järeldada, et täiteaine lisamine 30% ulatuses ei mõju märkimisväärselt sulandi voolukiirusele. Suurema täiteaine sisalduse juures muutub sulavusvoolavuskiirus madalamaks, sest mittesulanud täiteaine osakesed hakkavad takistama plastmaterjali voolavust.

Plastkomposiitmaterjalide tõmbeomaduste analüüsimisel selgus, et täiteaine lisamine ei mõjuta märkimisväärselt materjali tõmbetugevust maksimaalsel jõul ja kõik mõõtmistulemused peale 30%  $\text{CaCO}_3$  jäid standardhälbe piirides samasse suurusjärku. 30%  $\text{CaCO}_3$  tõmbetugevus maksimaalsel jõul oli puhtast LDPE-st ligikaudu 7% suurem.

Tulemustest võib järeldada, et täiteaine lisamine 30% ulatuses ei mõjuta materjali tõmbetugevust maksimaalsel jõul. Plastkomposiitmaterjalide tõmbetugevus purunemisel aga näitas palju suuremat erinevust täiteainete kontsentratsioonide vahel. Võrreldes täiteainete uuringutes saadud tulemusi tõmbetugevuse katsete tulemustega, võin järeldada, et üks oluline parameeter täiteainete lisamisel on osakesete suurus. Eriti mängib täiteaine osakese suurus rolli suuremate täiteaine kontsentratsioonide juures, kus osakeste osakaal plastmaterjali maatriksis suureneb.

30% täiteaine sisalduse juures oli parim tõmbetugevus maksimaalsel jõul paekivisõelmetel, mille osakese suurus oli katsetatud põlevkivi aheraine ja tööstusliku  $\text{CaCO}_3$  omast ligikaudu 10  $\mu\text{m}$  väiksem. Paekivisõelmete paremate omaduste põhjuseks võib olla ka savimineraalide sisaldus, mis võib muuta materjali plastsemaks. Vaatamata madalamale tõmbetugevusele võrreldes ilma lisandita plastiga, olid

saavutatud tulemused head ning plastkomposiitmaterjalide tõmbetugevus on võrreldav hetkel kasutatavate analoogsete materjalidega.

Löögitugevuse katsetuste tulemustest on näha, et täiteainega valmistatud komposiitmaterjalid muutuvad löögile ligikaudu 30% vähem vastupidavaks. Täiteainete tulemusi omavahel võrreldes selgus, et paekivisõelmete löögitugevus on kõige madalam. Selle põhjuseks on materjalis olev liiv, mis on väga inertne. Liiv tekitab materjaliseselt defekte, mis mõjutavad otseselt materjali löögitugevust.

SEM piltide analüüsimisel sain täiendavat informatsiooni komposiitmaterjali pindade, osakeste paiknemise ja osakest mõju kohta. Suure liiva sisaldusega paekivisõelmetega täidetud materjali pinnal oli suurel määral lõhesid. Väiksema liivasisaldusega aheraine ja tööstusliku  $\text{CaCO}_3$  pinnal oli selliste lõhede arv oluliselt väiksem, mistõttu on suur tõenäosus, et lõhede tekkimist põhjustab täiteaines olev liiv. Lisaks oli piltidelt näha, et täitematerjali jaotus oli ühtlane ning ei esinenud suure täiteaine kontsentratsiooniga punkte. Sellest võib järeldada, et materjali valmistamise protsessis segunes materjal ühtlaselt.

Tulemustest võib järeldada, et tööstuslikult kasutatava  $\text{CaCO}_3$  tulemused olid 10%-lise kontsentratsiooni juures katsetatud kaevandamisjätmetest vähesel määral paremad, kuid märkimisväärselt suurt erinevust täiteainete vahel ei olnud. Suuremate kontsentratsioonide juures olid kaevandamisjätmetega loodud plastkomposiitmaterjalide tulemused mõõtemääramatuse piirides samad.

Töös loodud plastkomposiitmaterjalid on tehtud 100% taaskasutatud materjalidest, mis aitab materjali kasutaval tootmisettevõttel muutuda jätkusuutlikumaks. Jätmetest toodetud toore aitab toetada ringmajanduse põhimõtteid ja vähendada plastitööstuse mõju keskkonnale. Kaevandamisjätmetega loodud plastkomposiitmaterjali on võimalik kasutada erinevate toodete valmistamiseks nii survevalu kui ekstrusiooni meetodil. Jäätmeplastist graanulite tootmine pole uudne lahendus, kuid karbonaatse mineraaljätme lisamine plastidesse on väga vähe kasutatud praktika. Teiste kasutatavate plastide ees on loodud materjali eeliseks 100% taaskasutatud materjalidest tehtud toode ja soodne tooraine sõelmete ja aheraine näol. Materjali miinuseks on vähenenud tõmbeomadused ja ebaühtlane toote pind.

Lõpliku järeldusena võib öelda, et kaevandamisjätmete kasutamine täiteainena plastmaterjalis on võimalik, kuid paremate omaduste saavutamiseks tuleks edasi teha täiendavaid uuringuid nii täiteainete kui ka plastkomposiitmaterjalidega. Täiteaine puhul aitaks paremaid omadusi saavutada peenemaks jahvatamine, mis aitaks materjali tõmbetugevust säilitada ka suuremate kontsentratsioonide juures. Selliste materjalide kasutamine aitaks plastitööstusel vähendada keskkonnamõju ja ka materjali hinda, sest toormaterjalina kasutatavad kaevandusjätmed on väga odavad.

## Kokkuvõte

Antud magistritöö eesmärk oli välja selgitada põlevkivi aheraine ja paekivisõelmete sobivust plastmaterjali täiteaineks. Töös uuriti erinevate kontsentratsioonidega põlevkivi aheraine, paekivisõelmete ja tööstusliku  $\text{CaCO}_3$ -ga valmistatud plastkomposiitmaterjalide tõmbetugevust, löögitugevust, sulavusvoolavuskiirust ja SEM piltide abil materjali morfoloogiat ja osakeste jaotust. Täiendavalt uuriti ka täiteainete osakeste suurusjaotust, keemilist koostist ja kuju.

Töö eesmärgi saavutamiseks valmistati kaheteolise ekstruuderiga 10 erinevat plastkomposiitmaterjali. Plastkomposiitmaterjalid koosnesid taaskasutatud LDPE-st ja kolmest erinevast täiteainest, millest kaks oli kaevandamisjäätmek ja üks tööstuses täiteainena kasutatav  $\text{CaCO}_3$ . Kontsentratsioonideks valiti 10%; 20% ja 30%. Võrdluseks valmistati samade parameetritega ka 100% taaskasutatud LDPE-st materjal.

Töö tulemustes tuli välja, et kaevandamisjätmete kasutamine plastmaterjali täiteainena ei mõjuta materjali omadusi märkimisväärselt võrreldes tööstuslikult kasutatava  $\text{CaCO}_3$ -ga. Plastkomposiitmaterjalide tõmbetugevused muutusid täiteaine mõjul küll väiksemaks, kuid tulemused olid võrreldes 100%-lise plastiga rahuldavad.

Materjali löögitugevuses oli mõju aga suurem. Plastkomposiitmaterjalide löögitugevus oli ligikaudu 30% madalam võrreldes ilma täiteaineta plastiga. Tööstusliku  $\text{CaCO}_3$ -ga võrreldes olid löögitugevuse erinevused kaevandamisjätmete puhul väga väikesed. Materjali sulavusvoolavuskiirusele täiendava lisandi lisamine märkimisväärselt mõju ei avaldanud ja tulemused oli mõõtemääramatusepiirides sarnased.

Töö tulemustest võib järeldada, et kaevandamisjätmete kasutamine plastmaterjali täiteainena on perspektiivne ja majanduslikult kasulik. Töös loodud plastkomposiitmaterjalid on tehtud 100% taaskasutatud materjalidest, mis aitab materjali kasutaval tootmisettevõttel muutuda jätkusuutlikumaks. Jätmetest toodetud toore aitab toetada ringmajanduse põhimõtteid ja vähendada plastitööstuse mõju keskkonnale.

Töö autoril on soov antud tööd edasi arendada ja uurida täiendavalt, kuidas mõjutavad kaevandamisjätmed täiteainena ka teisi materjali omadusi. Kaevandamisjätmete tekkimine ei aeglustu ja uute lahenduste leidmine jätmete utiliseerimiseks on ringmajanduse vaatenurgast hädavajalik. Lisaks antud töös käsitletud kaevandamisjätmetele on maailmas veel mitmeid jääkmaterjale, mille kasutamist plastides täiteainena taskus lähemalt uurida.

## Tänuavaldused

Soovin tänada kõiki inimesi, kes aitasid mul valmis kirjutada eduka magistritöö. Esiteks sooviks tänada oma juhendajat Viktoria Gudkovat, kes aitas ja juhendas mind nõu ja jõuga ning õpetas mulle väga palju uut materjalitehnoloogia valdkonnas. Samuti sooviks tänada oma kaasjuhendajat Andrus Paati, kes aitas koguda kaevandamisjätmete proove ja aitas kaasa töö valmimisele. Suured tänud Tiiu Alliksaarele ja Merlin Liivale, kes aitasid läbi viia laserdifraktsioonanalüüsi, Siim Pajusaarele, kes aitas teha XRF analüüsi, Sander Kanterile, kes aitas koguda kaevandamisjätmeid ning Dmitri Goljandinile, kes aitas jahvatada kaevandamisjätmeid.

## Kirjanduse loetelu

- Bakshi, P., Pappu, A., Patidar, R., Gupta, M. K., & Thakur, V. K. (2020). Transforming Marble Waste into High-Performance, Water-Resistant, and Thermally Insulative Hybrid Polymer Composites for Environmental Sustainability. *Polymers*, 12(8), 1781. <https://doi:10.3390/polym12081781>
- Bose, S., & Mahanwar, P. A. (2004). Effect of flyash on the mechanical, thermal, dielectric, rheological and morphological properties of filled nylon 6. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 3(2), 65-89. <https://doi:10.4236/jmmce.2004.32007>
- Chernetskiy, M. Y., Butakov, E. B., Kuznetsov, A. V., & Burdukov, A. P. (2019). Conversion of the Mineral Matter of Brown Coal from the Kansk-Achinsk Basin and Hard Coal from the Ekibastuz Basin upon Their Crushing in a Disintegrator. *Solid Fuel Chemistry*, 53(4), 202-207. <https://doi:10.3103/S0361521919040037>
- DeArmitt, C., & Rothon, R. (2017). Particulate fillers, selection and use in polymer composites. S. Palsule (toim), *Encyclopedia of polymers and composites* (lk 1-19). Springer-Verlag Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-37179-0>
- Eesti Energia. (2021). Eesti Energia aastaaruanne 2020: Targad energialahendused-puhtam elukeskkond. [https://www.energia.ee/-/doc/8644186/ettevottest/aastaaruanne/pdf/AA\\_2020\\_EST.pdf](https://www.energia.ee/-/doc/8644186/ettevottest/aastaaruanne/pdf/AA_2020_EST.pdf)
- Eesti standard. (2000). Täitematerjalide üldiste omaduste katsetamine. Osa 1: Proovivõtumeetodid (EVS-EN 932-1:2000). EVS. <https://www.evs.ee/et/evs-en-932-1-2000>
- Eesti standard. (2020). Tests for geometrical properties of aggregates - Part 2: Determination of particle size distribution - Test sieves, nominal size of apertures (EVS-EN 933-1:2020). EVS. <https://www.evs.ee/en/evs-en-933-2-2020>
- Euroopa Keskkonnaagentuur. (2014) Jäätmed – probleem või ressurss? <https://www.eea.europa.eu/et/eka-signaalid/signaalid-2014/artiklid/jaatmed-2013-probleem-voi-ressurss>
- Euroopa Komisjon. (2018). Euroopa strateegia plasti kohta ringmajanduses. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN-ET/TXT/?from=EN&uri=CELEX%3A52018DC0028>
- Euroopa Komisjon. (2021) Euroopa roheline kokkulepe. [https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal\\_et](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_et)
- European Parliament. (2018). Plastic waste and recycling in the EU: facts and figures. <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20181212STO21610/plastic-waste-and-recycling-in-the-eu-facts-and-figures>
- Eurostat. (2021) Generation of waste by waste category, hazardousness and NACE Rev. 2 activity. [https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/env\\_wasgen/default/table?lang=en](https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/env_wasgen/default/table?lang=en)



- Goljandin, D. (2021). Desintegraator tehnoloogia. TalTech. <https://taltech.ee/teadustootemad#p28053>
- Hawley, G. (1996). Plastics. In Industrial Minerals and Their Uses. P.a. Ciullo (toim), Handbook and Formulary (lk 353-400). Noyes.
- Hornsby, P. (2017). Compounding of particulate-filled thermoplastics. R. Rothon (toim) Fillers for Polymer Applications (lk 95- 110). Springer [https://doi.org/10.1007/978-3-319-28117-9\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-28117-9_3)
- Hudson-Edwards, K. A., Jamieson, H. E., & Lottermoser, B. G. (2011). Mine wastes: past, present, future. Elements, 7(6), 375-380. <https://doi.org/10.2113/gselements.7.6.375>
- International Organization for Standardization. (2010). Plastics — Determination of Charpy impact properties — Part 1: Non-instrumented impact test (ISO Standard No. 179-1:2010). <https://www.iso.org/standard/44852.html>
- International Organization for Standardization. (2011). Plastics — Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics — Part 1: Standard method (ISO Standard No. 1133-1:2011). <https://www.iso.org/standard/44273.html>
- International Organization for Standardization. (2012). Plastics — Determination of tensile properties — Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics (ISO Standard No. 527-2:2012). <https://www.iso.org/standard/56046.html>
- International Organization for Standardization. (2019). Plastics — Determination of flexural properties (ISO Standard No. 178:2019). <https://www.iso.org/standard/70513.html>
- International Organization for Standardization. (2020). Particle size analysis — Laser diffraction methods (ISO Standard No. 13320:2020). <https://www.iso.org/standard/69111.html>
- Jäätmeseadus. (2004). RT I 2004, 9, 52. <https://www.riigiteataja.ee/akt/114062013006>
- Kanter, S. (2020). Karbonaatkivimite sõelmete ümbertöötlemisel tekkivate peenosiste kasutusvõimaluste rakendusüraering. <https://www.kik.ee/et/projekt/karbonaatkivimite-soelmete-umbertootlemisel-tekkivate-peenosiste-kasutamisoimaluste>
- Kaza, S., Yao, L., Bhada-Tata, P., & Van Woerden, F. (2018). What a waste 2.0: a global snapshot of solid waste management to 2050. Urban Development; Washington, DC: World Bank. <http://hdl.handle.net/10986/30317>
- Kerke Extrusion Equipment. (2021). Twin Screw Extruder For Caco3 Filler Masterbatch. <https://www.kerkepm.com/products/caco3-filler-masterbatch-extruder-line/>
- Keskkonnaagentuur. (2019). 2018. aastal tekkis Eestis jäätmeid vähem, sest vähenesid põlevkivitööstuse tootmismahud. <https://www.keskkonnaagentuur.ee/et/uudised/2018-aastal-tekkis-eestis-jaatmeid-vahem-sest-vahenesid-polevkivitoostuse-tootmismahud>

- Keskkonnaministeerium. (2014) Riigi jäätmekava 2014-2020. [https://www.envir.ee/sites/default/files/riigi\\_jaatmekava\\_2014-2020.pdf](https://www.envir.ee/sites/default/files/riigi_jaatmekava_2014-2020.pdf)
- Keskkonnaministeerium. (2015). Põlevkivi kasutamise riiklik arengukava 2016-2030. [https://www.riigiteataja.ee/aktiis/3180/3201/6002/RKo\\_16032016\\_Lisa.pdf#](https://www.riigiteataja.ee/aktiis/3180/3201/6002/RKo_16032016_Lisa.pdf#)
- Keskkonnaministeerium. (2021) Riigi jäätmekava. <https://www.envir.ee/et/eesmargid-tegevused/jaatmed/riigi-jaatmekava>
- Khan, A., Patidar, R., & Pappu, A. (2021). Marble waste characterization and reinforcement in low density polyethylene composites via injection moulding: Towards improved mechanical strength and thermal conductivity. *Construction and Building Materials*, 269. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121229>
- Layton, J. (2009). What are eco-plastics? Howstuffworks. <https://science.howstuffworks.com/environmental/green-tech/sustainable/eco-plastic.htm#pt1>
- Leistritz. (2021) Compounding: extruders and extrusion lines. Leistritz <https://extruders.leistritz.com/en-row/extrusion/brochures/leistritz-compounding-en.pdf>
- Liang, J. Z. (2007). Tensile, flow, and thermal properties of CaCO<sub>3</sub>-filled LDPE/LLDPE composites. *Journal of Applied polymer science*, 104(3), 1692-1696. <https://doi.org/10.1002/app.25804>
- Liu, Z. H., Kwok, K. W., Li, R. K. Y., & Choy, C. L. (2002). Effects of coupling agent and morphology on the impact strength of high density polyethylene/CaCO<sub>3</sub> composites. *Polymer*, 43(8), 2501-2506. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00048-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00048-4)
- Maa-amet. (2021) Maa-ameti kaardirakendus. <https://xgis.maaamet.ee/xgis2/page/app/knravalik>
- Mantia, F. P. L., Morreale, M., Scaffaro, R., & Tullone, S. (2013). Rheological and mechanical behavior of LDPE/calcium carbonate nanocomposites and microcomposites. *Journal of applied polymer science*, 127(4), 2544-2552. <https://doi.org/10.1002/app.37875>
- Mineralplast OÜ. (2021). Innovative way to produce plastics. <https://www.mineralplast.com/>
- Murphy, J. (2001). Modifying specific properties: Mechanical properties—fillers. *Additives for Plastics Handbooks*, 19-35. Elsevier Science Ltd.
- Nourbakhsh, A., Karegarfard, A., Ashori, A., & Nourbakhsh, A. (2010). Effects of particle size and coupling agent concentration on mechanical properties of particulate-filled polymer composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 23(2), 169-174. <https://doi.org/10.1177/0892705709340962>
- Palmer, M. A., Bernhardt, E. S., Schlesinger, W. H., Eshleman, K. N., Fofoula-Georgiou, E., Hendryx, M. S., ... & Wilcock, P. R. (2010). Mountaintop mining consequences. *Science*, 327(5962), 148-149. <https://doi.org/10.1126/science.1180543>

- Pastarus, J. R., & Lohk, M. (2011). Waste management in Estonian oil shale industry. In Sustainable Development in the Mineral Industry: Aachen International Mining Sumposia, Fifth International Conference, RWTH Aachen University (lk 14-17).
- Peetsalu, P., Goljandin, D., Kulu, P., Mikli, V., & Kaerdi, H. (2003). Micropowders produced by disintegrator milling. Powder Metallurgy Progress, 3(2), 99-110. [http://www.imr.saske.sk/pmp/issue/2-2003/PMP\\_Vol03\\_No2\\_p099-110.pdf](http://www.imr.saske.sk/pmp/issue/2-2003/PMP_Vol03_No2_p099-110.pdf)
- PlasticsEurope. (2020). Plastics – the Facts 2020. [https://www.plasticseurope.org/download\\_file/force/4261/181](https://www.plasticseurope.org/download_file/force/4261/181)
- Popkin, B. (2021). Waste Management Practices in Developing Countries. WasteAdvantage. <https://wasteadvantagemag.com/waste-management-practices-in-developing-countries/>
- Qiao, R., Deng, H., Putz, K. W., & Brinson, L. C. (2011). Effect of particle agglomeration and interphase on the glass transition temperature of polymer nanocomposites. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 49(10), 740-748. <https://doi.org/10.1002/polb.22236>
- Reichl, C., Schatz, M., & Zsak, G. (2014). World mining data. Minerals Production International Organizing Committee for the World Mining Congresses, 32(1). <https://data.opendevelopmentcambodia.net/dataset/66410c8b-083d-4225-abe8-3e56b69e3984/resource/c25f7837-9ac0-4b16-955d-bcc6da452bd5/download/wmd2017.pdf>
- Rothon, R. N. (2007). The high performance fillers market and the position of precipitated calcium carbonate and silica. High performance fillers, 1(1-4).
- Spahr, M. E., & Rthon, R. (2016). Carbon black as a polymer filler. S. Palsule (toim), Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series, (lk1-31). [https://doi.org/10.1007/978-3-642-37179-0\\_36-2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-37179-0_36-2)
- Srekanth, M. S., Bambole, V. A., Mhaske, S. T., & Mahanwar, P. A. (2009). Effect of particle size and concentration of flyash on properties of polyester thermoplastic elastomer composites. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 8(3), 237-248. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2009.83021>
- Statistikaamet. (2020). Jäätmed ja ringmajandus. <https://www.stat.ee/et/avasta-statistikat/valdkonnad/keskkond/jaatmed-ja-ringmajandus>
- Statistikaamet. (2021). KK068: jäätmete ke jäätmeliigi ja tegevusala (EMTAK 2008) järgi. [https://andmed.stat.ee/et/stat/keskkond\\_\\_surve-keskkonnaseisundile\\_\\_jaatmete-teke/KK068/](https://andmed.stat.ee/et/stat/keskkond__surve-keskkonnaseisundile__jaatmete-teke/KK068/)
- Strong, A. B. (2006). Plastics: materials and processing. (2. tr) Prentice Hall.
- Teede Tehnokeskus. (2017). Rail Balticu ehitamiseks vajalike ehitusmaavarade varustuskindluse uuring. Lõpparuanne. <http://railbaltic.info/images/meta/170403%20RB%20varustuskindlus%20ARUANNE.pdf>

- The Recycler. (2019) Reuse: 88 percent less energy consumption. <https://www.therecycler.com/posts/reuse-88-percent-less-energy-consumption>.
- Themelis, N. J., & Ulloa, P. A. (2007). Methane generation in landfills. *Renewable energy*, 32(7), 1243-1257. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2006.04.020>
- Tiruta-Barna, L., Benetto, E., & Perrodin, Y. (2007). Environmental impact and risk assessment of mineral wastes reuse strategies: Review and critical analysis of approaches and applications. *Resources, Conservation and Recycling*, 50(4), 351-379. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.01.009>
- Tohver, T. (2011). Utilization of waste rock from oil shale mining. [Doktoritöö, Taltech]. TalTechi raamatukogu digikogu.
- Truu, M., Siht, S., Prank, H., Meikas, M., & Riisalu, H. (2015). Aheraine killustiku omaduste kaardistamine Eestis ning nõrga kivi väärastamise teadusuuringud. Lõpparuanne. [https://www.mnt.ee/sites/default/files/survey/150410\\_aheraine\\_uuring\\_lopparuanne.pdf](https://www.mnt.ee/sites/default/files/survey/150410_aheraine_uuring_lopparuanne.pdf)
- Tullo, A. (2019). Plastic has a problem; is chemical recycling the solution? <https://cen.acs.org/environment/recycling/Plastic-problem-chemical-recycling-solution/97/i39>
- Turgut, P. (2008). Limestone dust and glass powder wastes as new brick material. *Materials and Structures*, 41(5), 805-813. <https://doi.org/10.1617/s11527-007-9284-3>

## Lisa 1. Plastkomposiitmaterjalide kompaundimise parameetrid

Materjal	Tsoon 1 (°C)	Tsoon 2 (°C)	Tsoon 3(°C)	Tsoon 4(°C)	Keskmine Teo pöörlemiskiirus(p/min)
Taaskasutatud LDPE 90% + paekivisõelmed 10%	190	190	195	195	23
Taaskasutatud LDPE 80% + paekivisõelmed 20%	190	190	195	195	20
Taaskasutatud LDPE 70% + paekivisõelmed 30%	190	190	195	195	15
Taaskasutatud LDPE 90% + põlevkivi aheraine 10%	190	190	195	200	23
Taaskasutatud LDPE 80% + põlevkivi aheraine 20%	190	190	195	200	20
Taaskasutatud LDPE 70% + põlevkivi aheraine 30%	190	190	195	200	16
Taaskasutatud LDPE 90% + tööstuslik CaCO <sub>3</sub> 10%	185	190	195	190	21
Taaskasutatud LDPE 80% + tööstuslik CaCO <sub>3</sub> 20%	185	190	195	190	18
Taaskasutatud LDPE 70% + tööstuslik CaCO <sub>3</sub> 30%	185	190	195	190	14
Taaskasutatud LDPE 100%	185	190	195	190	24

## Lisa 2 Loodud plastkomposiitmaterjalide baasretseptuur

Jrk nr	LDPE	Põlevkivi aheraine		Paekivisõelmed		Tööstuslik CaCO <sub>3</sub>	
1	1500g	-	-	-	-	-	-
2	1350g	10%	150g	-	-	-	-
3	1200g	20%	300g	-	-	-	-
4	1050g	30%	450g	-	-	-	-
5	1350g	-	-	10%	150g	-	-
6	1200g	-	-	20%	300g	-	-
7	1050g	-	-	30%	450g	-	-
8	1350g	-	-	-	-	10%	150g
9	1200g	-	-	-	-	20%	300g
10	1050g	-	-	-	-	30%	450g

### Lisa 3. Kompaundimise tulemusel saadu granuleeritud materjal

Materjal	Toormaterjali mass (g)	Granuleeritud materjali mass	Materjali kadu	Saagis
Recycled LDPE 90% + paekivisõelmed 10%	1500	1075	425	71,7
Recycled LDPE 80% + paekivisõelmed 20%	2330	1265	1065	54,3
Recycled LDPE 70% + paekivisõelmed 30%	1500	1236	264	82,4
Recycled LDPE 90% + põlevkivi aheraine 10%	1500	1360	140	90,7
Recycled LDPE 80% + põlevkivi aheraine 20%	1500	1255	245	83,7
Recycled LDPE 70% + põlevkivi aheraine 30%	1500	1192	308	79,5
Recycled LDPE 90% + tööstuslik CaCO <sub>3</sub> 10%	1500	1134	366	75,6
Recycled LDPE 80% + tööstuslik CaCO <sub>3</sub> 20%	1500	1254	246	83,6
Recycled LDPE 70% + tööstuslik CaCO <sub>3</sub> 30%	1500	1007	493	67,1
Recycled LDPE 100%	1500	1317	183	87,8

## Elektronilised lisad

1. Katsetulemuste\_koondtabel\_Aleks\_Strazdin.xlsx
2. XRF\_analüüsi\_tulemused\_Aleks\_Strazdin.xlsx
3. Põlevkivi\_aheraine\_laserdifraktsioonanalüüsi\_katsetulemused\_AS.pdf
4. Paekivisõelmete\_laserdifraktsioonanalüüsi\_katsetulemused\_AS.pdf
5. Tööstusliku\_CaCO<sub>3</sub>\_laserdifraktsioonanalüüsi\_katsetulemused\_AS.pdf
6. Andmekaust\_SEM\_pildid



## Lõputöö ülesanne

### Tallinna Tehnikaülikool

#### Geoloogia instituut

Töö ID	EK70LT	Õppekava	LARM 18/18
Üliõpilane	Aleks Strazdin	Matrikli nr.	191965LARM
Töö liik	Magistritöö	Õppeaine kood	
Juhendaja	Viktorija Vassiljeva	Ülesanne kehtib kuni	24.05.2021

Töö ülesanne	Põlevkivi aheraine ja paekivisõelmete kasutamine plastmaterjalis täiteainena
Topic of the Thesis	Oil shale waste rock and limestone sieving waste usage in plastic material as fillers
Töö sisu põhipunktid	<ul style="list-style-type: none"><li>• Uuringuvaldkonna ülevaade</li><li>• Materjalid ja meetodid</li><li>• Tulemused</li><li>• Järeldused</li></ul>
Seotud teadusteema ja/või sihtasutus	Plastkomposiitmaterjalid, ringmajandus, kaevandamisjäätmed, jäätmete taaskasutamine.

#### Tähtajad

Eelkaitsmine	31.05.2021	Kaitsmine	04.06.2021
Üliõpilane	Aleks Strazdin		
Juhendaja	Viktorija Gudkova		
Kaasjuhendaja	Andrus Paat		
	<i>Allkirjastatud digitaalselt</i>		
Ülesanne kinnitatud	_____		
Ülesanne täpsustatud	_____		
Ülesanne pikendatud	_____		

## Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks<sup>1</sup>

Mina Aleks Strazdin

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose: Põlevkivi aheraine ja paekivisõelmete kasutamine plastmaterjalis täiteainena,

mille juhendaja on Viktoria Gudkova ja kaasjuhendaja Andrus Paat,

- 1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
  - 1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

24.05.2021

*Allkirjastatud digitaalselt*

---

<sup>1</sup> Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingu tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.