

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL

KEEMIA- JA MATERJALITEHNOLOOGIA TEADUSKOND

POLÜMEERMATERJALIDE INSTITUUT

**PÕLEVKIVITUHK TAASKASUTATAVA
KILE TÄITEAINENA**

Bakalaureusetöö

Annika Köster

Juhendaja: professor Andres Krumme

Kaasjuhendaja: teadur Illia Krasnou

Materjalitehnoloogia õppekava KAOB02/09

2014

Deklareerin, et käesolev bakalaureusetöö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli bakalaureusekraadi taotlemiseks ja et selle alusel ei ole varem taotletud akadeemilist kraadi.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud või (avaldamata tööde korral) toodud autorlus välja põhitekstis.

.....

Annika Köster

SISUKORD

SISSEJUHATUS	4
1. ÜLEVAADE	5
1.1 Polümeermaterjalide taaskasutamine	5
1.2 Taaskasutusest Eestis	6
1.3 Ülevaade firmast Trans Chemicals OÜ	7
1.4 Tehnoloogia ülevaade	8
1.4.1 Kompaundimine ja granuleerimine	9
1.4.2 Kile puhumine	10
1.5 Taaskasutatavate materjalide ülevaade	11
1.5.1 Polüetüleenist üldiselt	11
1.5.2 Taaskasutatud madaltihed polüetüleen (LDPE)	12
1.5.3 Ülevaade põlevkivituhast.....	13
2. EKSPERIMENTAALOSA	15
2.1 Materjalid	15
2.1.1 Madaltiheda polüetüleeni (LDPE) toore.....	15
2.1.2 Põlevkivituha toore	16
2.1.3 Musta pigmendi alussegu	16
2.1.4 Niiskuse absorber	16
2.2 Tehnoloogia	17
2.2.1 Segude tegemine, kompaundimine ja granuleerimine.....	17
2.2.2 Kuivatamine.....	19
2.2.3 Kile puhumine	19
2.3 Mehaanilised katsetused	22
2.3.1 Kilede paksuste määramine	22
2.3.2 Kilede mehaaniliste omaduste määramine	24
2.4 Tulemuste analüüs	24
2.4.1 Kontsentratsiooni mõju kile välimusele ja puhutavusele	24
2.4.2 Kilede paksuste võrdlemine.....	27
2.4.3 Kontsentratsiooni mõju kile mehaanilistele omadustele	28
2.5 Tasuvus analüüs	31
KOKKUVÕTE	33
SUMMARY	34
KASUTATUD KIRJANDUS	35
LISAD	37
Lisa 1	37
Lisa 2	38
Lisa 3	39

SISSEJUHATUS

Tänapäeval otsivad ettevõtted tiheda konkurentsi tõttu uusi ideid tootmisesse, kuna enamasti saavutab edu firma, kelle toode on kokkuvõttes odavam. Tallinna ettevõtte Trans Chemicals OÜ tunneb suurt huvi põlevkivituhha kui sekundaarse materjali kasutamise vastu, puhumismeetodil valmistatud termoplastse kile ühe täiteainena. Teadaolevalt tekib Eesti elektrijaamades üle 6 miljoni tonni põlevkivituhka, millest taaskasutatakse ainult väike osa [1]. Lisaks sellele on põlevkivituhk odav alternatiiv kriidile kui klassikalisele kile täiteainele. Trans Chemicals võtab jäätmekäitlejatelt vastu ning töötleb ümber kileks sadu tonne plastijäätmeid kuus.

Käesolev bakalaureusetöö on jaotatud kaheks osaks. Teoreetilises osas räägitakse taaskasutamisest Eestis ja taaskasutamisest üleüldiselt, ülevaade antakse firmast Trans Chemicals OÜ, põlevkivituhast ja polüetüleenist, samuti ümbertöötlemise tehnoloogiast.

Eksperimentaalse osa eesmärgiks oli välja selgitada põlevkivituhha sobilikkus taaskasutatud kile täiteaineks. Toodi välja materjalid ja tehnoloogia, mida kasutati kilede valmistamiseks ning kirjeldati kilede valmistamise protsessi. Kilede mehaaniliste omaduste uurimise kaudu selgitati, kuidas mõjub põlevkivituhk kile omadustele: paksusele ja tugevusele, võrreldes firma Trans Chemicals'i poolt prügikottide jaoks valmistatud nõ. standardkilega ning kuidas põlevkivituhk mõjutab kile välimust ja puhutavust. Katsetulemuste analüüsist tulenevalt pakutakse ettevõttele välja lahendus (retseptuur ja tootmistingimused) põlevkivituhha täitega kile valmistamiseks.

1. ÜLEVAADE

Esimeses peatükis antakse ülevaade plastide taaskasutamise eesmärkidest, probleemidest ning eelistest. Samuti on põgus kokkuvõte Eesti ettevõtetest, kes tegelevad ümbertöötlemise ja taaskasutamisega. Lisaks käsitletakse tehnoloogiat ning materjale.

1.1 Polümeermaterjalide taaskasutamine

Taastumatutel loodusvaradel põhinevad plastid lagunevad looduses üldjuhul väga pika aja vältel ning neid toodetakse pidevalt juurde. Maailm plastidest kunagi lahti ei saa, küll aga on võimalik olemasolevaid tooteid taaskasutada. Ajalooliselt algas plastid taaskasutamine 1970ndatel, kui tekkis naftakriis ning plastide tooraine hinnad kallinesid märkatavalt. Tänu sellele näitasid Ameerika Ühendriikide valitsus ning plastitööstused aastatel 1975-1985 üles initsiatiivi arendada plastide ümbertöötlemise ja taaskasutamise tehnoloogiat. Euroopas algas plastide taaskasutamine 1980ndate lõpul, jäätmeprobleemi ning teravdatud keskkonnapoliitika mõjul. Alguses keskenduti ainult joogipudelite taaskasutamisele, kuid huvi kasvas ka pakkekilede ning kasutusest kõrvaldatud autode ja elektroonikaseadmetele. Saksamaa oli üks esimesi Euroopa riike, kes alustas plastide taaskasutamist ning suutis täita 1992.aastal plastpakenditele määratud ringlussevõtu kriteeriumid. Üsna peale seda asus Euroopa Liit välja töötama mitmeid seadusandlikke direktiive, mille abil arendati plastide jäätmekäitluspoliitikat. Sellest ajast peale on plastide taaskasutamine ning ümbertöötlemine olnud tõusev trend [2,3].

Siiski ei ole maailmas taaskasutatava plasti kogumaht nii suur, kui ta võiks olla. Ümbertöötlevad firmad peavad kahjuks tegelema mitmete probleemidega. Selleks, et üldse äri alustada, läheb vaja tugevat motivatsiooni nii majanduslikult, õigusaktidelt, kui ka keskkonna seisukohalt. Ringlusesse võetud plast on tihti halvemate omadustega, kui puhas tooraine. Samuti tuleb aeg-ajalt silmitsi seista tooraine vähesusega ning kõrgete hindadega. Aga sellest hoolimata on looduse seisukohast kasulikum plaste taaskasutada, mitte pidevalt uusi juurde toota ning jäätmeid prügilatesse ladustada. Oluline aspekt plastide taaskasutamisel on energia ja loodusvarade kokkuhoid [4].

Ümbertöötlemise võimalikkus ja otstarbekus sõltub plasti liigist. Samuti tuleb aru saada töötlemisega kaasnevatest tehnoloogilistest probleemidest, sest need võivad muuta materjali omadusi ning hiljem ka toote kvaliteeti [4].

Selleks, et saaks toimuda plastide taaskasutamine, peaksid kolm põhilist elementi olema paigas. Esiteks tuleks välja töötada plastijäätmete kogumissüsteem. Teiseks peab olema olema võimalus/tehnoloogia taaskasutatava materjali ümbertöötlemiseks. Kolmandaks peavad olema välja arendatud turunduspotentsiaali omavad taaskasutatud materjalist tooted [3,4].

Ümbetöödeldud plaste kasutatakse mitmetes valdkondades: autotööstuses, majapidamises, tekstiilitööstuses, pakendamises ja ehituses. Kõige rohkem töödeldakse ümber ning taaskasutatakse polüetüleentereftalaati (PET), kõrgtihedat polüetüleenit (HDPE) ja madaltihedat polüetüleenit (LDPE) [4].

1.2 Taaskasutusest Eestis

Eestis kogutakse aastas plastijäätmeid umbes 20 000 tonni ning olenevalt nende määrdumisastmest suunatakse need kas jäätmekütusena põletisse või taaskasutuse kaudu tagasi ringlusesse. Kuna üldjuhul viiakse plastijäätmed toormena taaskasutamiseks Eestist välja, sõltub plasti taaskasutus väga suurel määral välisturgudest ja sealsest hinnast ning samuti lisandub siia nii rahalise kui keskkonda mõjutava kuluna jäätmete transport. Euroopa Liit ning Eesti sealhulgas liigub pidevalt jäätmete võimalikult suure taaskasutamise suunas ning suuremaks eesmärgiks on jäätmete teket vähendada ning tekkivaid jäätmeid mitte ladestada, vaid tootmisel ressursina kasutada [5].

Teadaolevalt on Eestis mitu firmat, kes tegelevad hetkel ümbertöötlemisega. Näiteks Eesti Plast OÜ, PlastRex, AS Dagöplast ning Trans Chemicals OÜ.

Eesti Plast on jäätmekäitlusfirma, mis taaskasutab plaste töödeldes need ümber graanuliteks. Sisse ostetakse plastijäätmeid nagu näiteks kile, plastkastid, plasttorud [6].

Dagöplast OÜ on polüetüleenist kiletoodete tootja. Peamiseks toodanguks on erinevad kilekotid, prügikotid, kilepõlled, hoiatuslindid ja kaablikaitse lindid. Samuti tegeletakse plastijäätmete ümbertöötlemisega, plastijäätmed ostetakse sisse erinevatest sorteerimisjaamadest Eestist ja ka välismaalt [7].

PlastRex on ettevõtte, mille põhitegevuseks on plastikpakendijäätmete taaskasutusse võtmine ning plastikust ehitusmaterjalide tootmine. Praegusel hetkel on PlastRex ainuke ettevõtte, mis suudab taaskasutusele võtta määrdunud segaolmeplastikpakendeid. PlastRexi kasutusvaldkond on väga lai – aiamööbel, aiameodulid, terrassi aluskonstruktsioonid, lille- ja

kompostikastid, prügimajad ja kuurid, kaubaalused, liivakastid, hobuselatrid, müratõkkeseinad jne [8].

Lisaks nendele firmadele on ettevõtteid, kes soovivad tulevikus kasutusele võtta seadmeid, mis aitaksid jäätmeid ümbertöödelda. Mistra-Autex disainib, projekteerib, toodab ja katsetab sõiduautode, veokite ja tööstusmasinatele erinevaid süsteeme. Toodetakse näiteks rullvaipu, autosalongile sisustusdetailide ja keredetailide. Tootmisprotsessi käigus tekib palju plastijäätmeid ning firma eesmärk on tulevikus taaskasutada ettevõtte ekstruuderliinil tekkivaid plastijäätmeid [9]. Plastijäätmete probleemiga tegeleb ka Nelitäht OÜ, kes plaanib võtta kasutusele tehnoloogia, mis võimaldab määratud plastist toota tooret plastitööstusele [10].

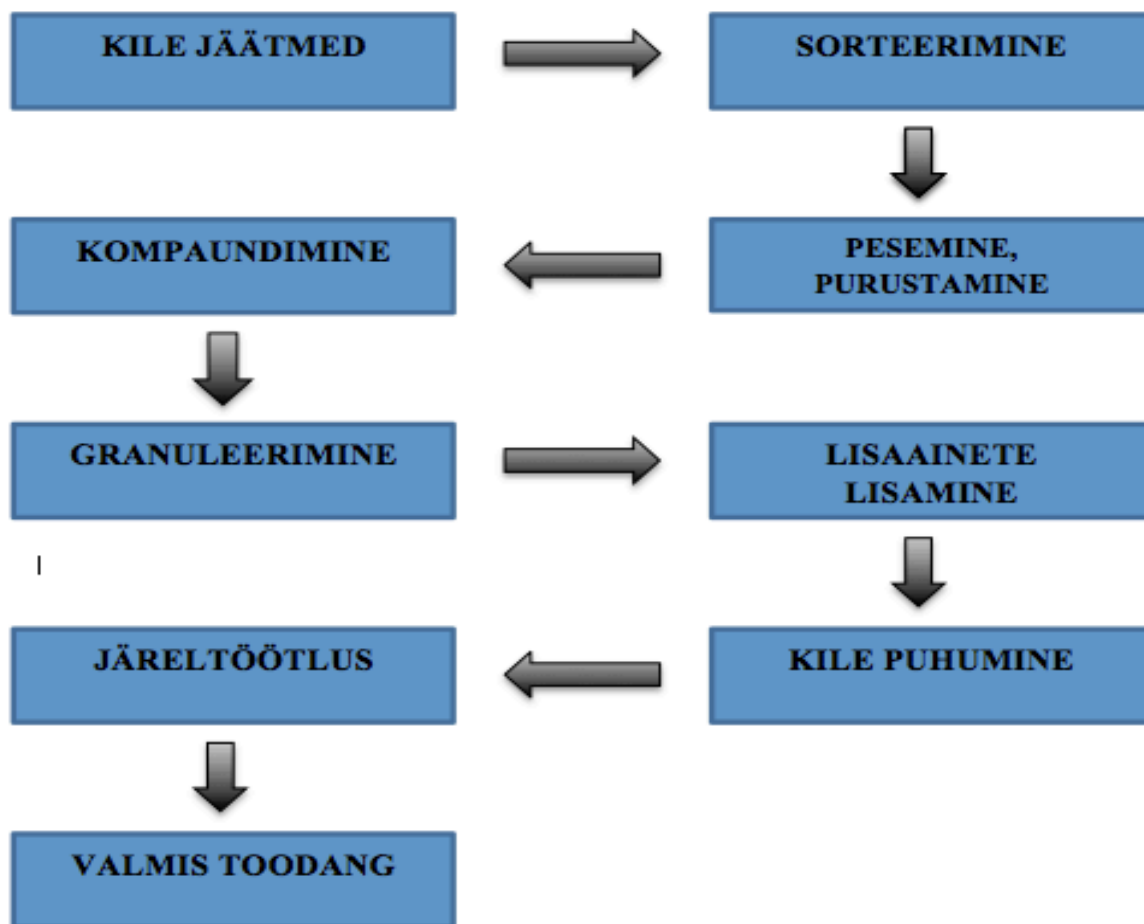
1.3 Ülevaade firmast Trans Chemicals OÜ

Antud lõputöö raames tehti koostööd Trans Chemicals OÜ-ga, et välja selgitada, kas on võimalik kasutada põlevkivituhka taaskasutatud kile täiteainena. Firma peamiseks sooviks on leida võimalus, kuidas kile tootmine muutuks odavamaks.

Trans Chemicals OÜ on loodud 2010. aastal, katmaks turu vajadusi pakke-, katte- ja termokilede ning prügikottide ja muude kilekottide osas. Trans Chemicals'i praegune masinapark suudab valmistada peaaegu 400 tonni erinevat kiletoodangut kuus. Ettevõtte toodab erineva paksusega kilet nii sukana, poolsukana (üks külge lahti lõigatud), kui lindina (mõlemad küljed lahti lõigatud), millest omakorda valmistatakse paljudes mõõtudekombinatsioonides kilekotte. Kilet valmistatakse nii läbipaistvana kui ka erinevates värvitoonides ning lisaks on võimalik seda perforerida või sellele trükkida. Trans Chemicals suudab kilet toota peaaegu kogu tarbimisspektri ulatuses - alates kilest toiduainete käitlejatele kuni väga spetsiifiliste kiledeni ehituse tarbeks [11].

Firma üheks tuleviku eesmärgiks on valmistada ise kogu kile algusest lõpuni ehk siis osta kile jäätmed sisse ja töödelda seda, kuni lõpp-produktini välja. Tihti tuleb sisse osta valmis graanuleid, kuna Trans Chemicals'i uus pesuliin on alles täiendamisel, mistõttu ei suudeta praegu täismahus kilet ise piisavalt ümbertöödelda selliselt, kui vajavad kile puhumisliinid. Trans Chemicals toodab LDPE ja HDPE kilet. Puhtast polüetüleenist toodetakse enamasti pakkekilet ning kilekotte. Taaskasutatud materjalist ehk regranulaadist tehakse põhiliselt prügikotte. Kõige tavalisem must prügikott on reeglina alati toodetud kilejäätmetest ning tema materjal on suure tõenäosusega läbinud juba mitu taaskasutusringi. Trans Chemicals võtab

jäätmekäitlejatelt vastu ning aitab uuele elule sadu tonne kilejätmeid kuus. Firma kilejätmete taaskasutamise tehnoloogiline protsess on toodud joonisel 1 [11].



Joonis 1. Firma kilejätmete tehnoloogiline protsess.

1.4 Tehnoloogia ülevaade

Taaskasutatud kile valmistamistehnoloogias kasutatakse põhiliselt kolme erinevat protsessi: kompaundimine, granuleerimine ning puhumismeetodil kile valmistamine. Polümeeride kompaundimisprotsessina mõeldakse sulapolümeeride segamist mitmesuguste vedelate ja tahkete lisanditega, et parandada materjali füüsilisi omadusi ning muuta materjali hinda konkurentsivõimelisemaks. Kompaunderist väljub sula polümeer, mis granuleeritakse. Edasi toimub materjali vormimine puhumisekstrusioonil, kus biaksiaalselt orienteeritud kile saamiseks üles, alla või horisontaalselt suunatud toru, tõmmatakse ja puhutakse samaaegselt seestpoolt. Jahtunud kilesukk surutakse rullikute vahel kokku ja keritakse rulli [12].

1.4.1 Kompaundimine ja granuleerimine

Kompaundimine on protsess, kus omavahel segatakse põhilised plastid plastifikaatorite, täiteainete, värvainete ja muude lisanditega. Tänapäeval kasutatakse põhiliselt kahe teoga ekstruudereid/kompaundereid, kus toimub segamisprotsess. Ekstruuderi põhiline tööorgan on tigu, mille ülesanne on materjali transportimine suulise suunas, materjali segamine, selle viimine plastsesse olekusse ning lõplik homogeniseerimine. Raskete töötingimuste tõttu peab tigu olema hea kulumiskindlusega ning seetõttu on ta valmistatud spetsiaalterasest. Kahe teoga kompaunderites toimub materjali homogeniseerimine teo pöörleval liikumisel teokanalisis kas päri-, vastu- või ülevooluna. Päri- ja vastuvool on tingitud materjali edasiliikumisest, mida põhjustab teo pöörlemine. Vastuvool on põhjustatud filtrite, sõelte ja suulise poolt tekitatavast rõhust ja hõõrdumisest vastu silindri ja teovõlli pindu. Ülevool on samuti tingitud suulise poolt avaldatavast rõhust ning silindri ja teo vahelisest lõtkust. Juhul, kui vastuvool puudub, siis praktiliselt mingit materjali segunemist ja homogeniseerimist ei toimu ja ekstruuder töötab tigutransportöörina ehk materjali transportitakse silindris edasi olulise segamiseta. Plastide töötlemisel kasutatakse üldiselt kolmetsoonilisi tigusid, sest nad võimaldavad kõige paremini plaste töödelda [13,14,15].

1. Toitetsoon – toimub materjali soojenemine ning toitetsooni lõpul algab materjali üleminek voolavasse olekusse
2. Survetsoon – läheb materjal lõplikult voolavasse olekusse nii juurdeantava soojuse kui ka sisehõõrdumisel tekkiva soojuse arvel
3. Doseerimistsoon – toimub sulaolekus materjali lõplik segunemine ja homogeniseerimine ning tekib materjali ühtlane vool suulise suunas

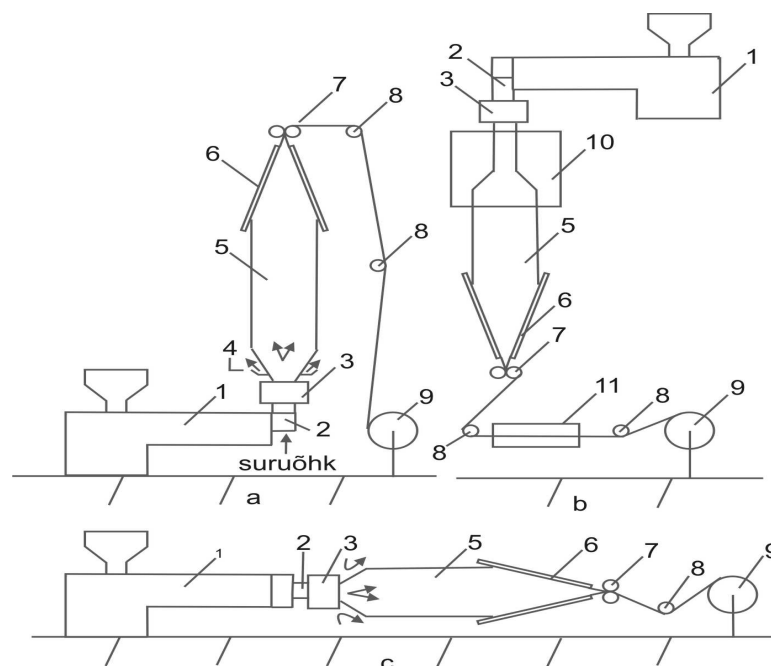
Silinder on teine tähtis ekstruuderi koostisosa. Silindris pöörleb tigu ning seal toimuvad füüsilised muutused termoplastse polümeerse materjaliga. Silindrile esitatakse suured nõuded kulumiskindluse, tugevuse ja korrosiooni seisukohalt [15].

Edasi toimub polümeeri granuleerimine. Granuleerimine on protsess, mille korral pulbrilisest materjalist valmistatakse terakujuline materjal. Granuleerimine toimub ekstruuderis, mille suuline on tavaliselt tasapinnaline plaat paljude silindrikujuliste avadega. Sulamaterjali surumisel läbi sellise suulise saadakse peenikesed vardad, mis järgnevalt lõigatakse lühikesteks tükkideks ehk graanuliteks. Eristatakse kahte erinevat granuleerimist: kuum- ja külmganuleerimine. Kuumgranuleerimisel lõigatakse vardakujuline materjal kohe peale

suulisest väljumist. Külmgranuleerimisel ekstrudeeritud vardakujuline materjal jahutatakse enne purustamist [15].

1.4.2 Kile puhumine

Kile valmistamiseks kasutatakse kilepuhumist ekstrusioonmeetodil. Puhumismeetodi korral venitatakse ekstrudeeritud varukat puhumisega, suunates puhutavat kilevarukat üles, alla või horisontaalselt. Levinuim on puhumine üles, mille juures on võimalik kasutada, kas vertikaalset ekstruuderit või, nagu enamikul juhtudest, horisontaalset ekstruuderit ülespoole suunatud nurkvoolusuulisega. Joonisel 2 on näidatud kilede põhilised puhumismeetodid [15].



Joonis 2. Kilede puhumismeetodid [15].

A – suunaga üles, b – suunaga alla orienteeritud PP kilede saamiseks, c – puhumisega horisontaalselt;

2 – ekstruuder, 2 - adapeter, 3 – rõngaspilusuline, 4 – varruka jahutussüsteem, 5 - kilevarukas, 6 – juhtvardad või –rullikud, 7 – vedavad võllid, 8 – suunavad võllid, 10 – termostateerimissüsteem, 11 – lõõmutusahhi.

Sulaplast surutakse läbi suulise, millel on rõngakujuline ava. Tekib kile varukas. Materjali ühtlane jaotus suulisest väljumisel on väga oluline tegur kvaliteetse kile saamiseks. Ekstrudeeritud varukat hakatakse järgnevalt venitama. Selleks puhutakse varrukasse suruõhku. Kord varrukasse seadme käivitamisel puhutud õhu kogus peab tagama kile ühtlase

venitamise ja sellega ka ühtlase kile paksuse kogu puhumise protsessi käigus. Torujas kile suunatakse rullide vahele, kus temast tehakse nn. „kokkuvajutatud toru“. Seejärel läbib ta veel mitmeid rulle, kuni jõuab poolimiseni. Edasi toimub toru sees oleva õhu vahetus, mida nimetatakse sisemiseks mulli jahutuseks. Üheks tähtsaks kile kvaliteedi tagamise tingimuseks on kilevarruka ühtlane ja õige jahutamine. Peale neid protsesse, kile kas jäetakse nii nagu on või lõigatakse äärtest lahti, mille tulemusena saadakse kahekihiline kileleht ning seejärel keeratakse rullidele. Põhilisteks töödeldavateks materjalideks on LDPE, LLDPE ja HDPE [15].

1.5 Taaskasutatavate materjalide ülevaade

Kahest antud töös käsitletud tähtsamast materjalist, polüetüleenist ja põlevkivituhast, antakse ülevaade järgnevalt.

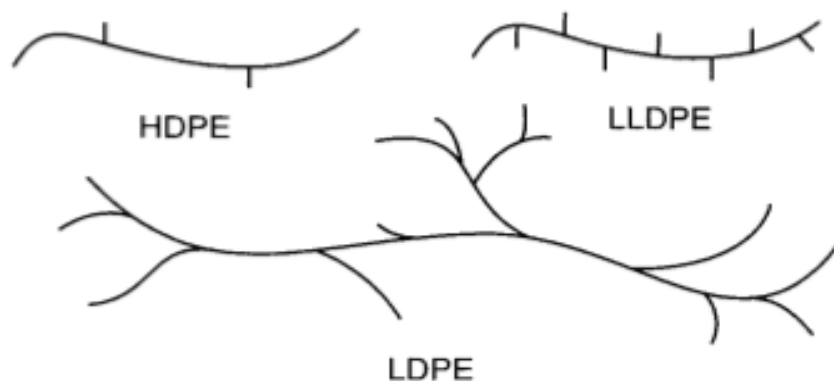
1.5.1 Polüetüleenist üldiselt

Polüetüleen on kõige enam toodetav laiatarbeplast, (Euroopas 14.5 miljonit t 2013. a) tänu mitmekülgsetele omadustele ja madalale hinnale [16]. Polüetüleen on põhikoostiselt lihtne, koosnedes vaid süsinikust ja vesinikust ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) ning struktuurilt on see kristallinne ehk poolkristalliline. Polüetüleeni omadused sõltuvad peamiselt kahest parameetrist: molaarmassist ja ahelate hargnevusest. Molaarmassi kasvades suureneb tõmbetugevus, löögitugevus, väsimustugevus, sitkus, pehmenemistemperatuur ja keemiline stabiilsus. Hargnev ahel vähendab märgatavalt polümeeri tihedust, avaldades väga tugevalt mõju tema jäikusele, barjääromadustele, mehaanilisele tugevusele ning läbipaistvusele. Hargnevate ahelatega polüetüleen on hea läbipaistvusega [17,18].

Polüetüleen klassifitseeritakse tiheduse alusel: madal, keskmine ja kõrge. Nende tiheduse vahemikud on üldiselt $0.910\text{--}0.925\text{ g/cm}^3$, $0.925\text{--}0.940\text{ g/cm}^3$ ja $0.940\text{--}0.965\text{ g/cm}^3$. Kaubanduslikult saadavad polüetüleenid on jaotatud vastavalt tihedusele [18]:

- Väga madala tihedusega polüetüleen (VLDPE)
- Madaltihe polüetüleen (LDPE)
- Lineaarne madaltihe polüetüleen (LLDPE)
- Kõrgtihe polüetüleen (HDPE)
- Ülikõrge molekulmassiga polüetüleen (UHMWPE)

HDPE, LLDPE ja LDPE ahela konfiguratsioonid on näidatud joonisel 2.



Joonis 3. Polüetüleenide ahelate hargnevuste mudel [18].

Kõrgtihe polüetüleen (HDPE) on mõne lühikese haruga, kuid põhiliselt lineaarse ahelaga. Nagu nimigi ütleb, suudavad HDPE ahelad end tihedalt pakkida üksteise kõrvale ning polüetüleenide hulgas ka kõige enam kristalluda, mistõttu on tal kõrge tihedus. Võrreldes madaltiheda polüetüleeniga (LDPE) on HDPE tänu väikesele ahela hargnevusele jäigem, tugevam ning hõõrdumisele vastupidavam. [18].

Madaltihe polüetüleen (LDPE) on tugevasti hargnev, ligikaudu 60 hargnevuspunkti 1000 süsiniku aatomi kohta. Väga madalate tihedustega polüetüleenid on elastsed ja sitked ning läbipaistvad, mistõttu kasutatakse neid peamiselt kilede valmistamiseks [18].

Lineaarne madaltihe polüetüleen (LLDPE) on ahela poolest sarnane kõrgtihedale polüetüleenile (HDPE), sisaldades ainult lühikeseharulisi hargnemisi. Viimaseid on LLDPE ahelas siiski palju rohkem kui HDPE puhul. Selline hargnevus takistab makromolekulide tihedat pakkimist, mistõttu on LLDPE madala tihedusega nagu LDPE. Lineaarne madaltihe polüetüleen on siiski tugevam, jäigem ning sitkem kui LDPE [13].

1.5.2 Taaskasutatud madaltihe polüetüleen (LDPE)

Samamoodi nagu enamus polüolefiine, võtab LDPE lagunemine looduses väga kaua aega ning sellepärast on eluliselt tähtis, et plaste, mida on võimalik taaskasutada, tuleb võtta uuesti ringlusesse.

LDPE kuulub termoplastide hulka, mis tähendab, et teda on võimalik uuesti sulatada ja ümbertöödelda, lisaks on tema taaskasutamine suhteliselt odav. Seda on lihtne kasutada kile

puhumisel, survealus ja ekstrusioonil. Kuna mitme taaskasutusringi läbinud kile füüsilised omadused halvnevad, lisatakse LDPE-le erinevaid lisa- ja abiaineid, mis seda halvenemist kompenseerivad. Lisanditena kasutatakse UV stabilisaatoreid, libiaineid, antistaatikuid ja vajadusel ka värvaineid [19].

Taaskasutatud LDPE täpset koostist pole üldjuhul võimalik kindlaks teha kuna lisaks abiainetele võib tooraine sisaldada ka lineaarset madaltihedat polüetüleenit LLDPE ning teisi polümeeride sorte.

Taaskasutatud LDPE pärineb kahest peamisest allikast – pakkekile ning kilekotid. LDPE materjal ei mängi suurt rolli kogumisel üksikisikutelt/kodumajapidamistest. Enamus materjal kogutakse kokku ladudest, jaemüüjatelt ning erinevatest ettevõtetest, kus kaup saabub pakkekillesse mähituna. Näiteks kogutakse kilekottid kokku poodidest, kuhu kliendid saavad pakkekilet tagastada. Enamik neist kottidest on madaltihedast polüetüleenist, kuid väike osa neist võib olla ka kõrgtihedast polüetüleenist [4].

1.5.3 Ülevaade põlevkivituhast

Põlevkivi on settekivim, mis tekkis kauges minevikus veekogudes, kui taimede ja loomade elutegevuse tagajärjel segunes orgaaniline aine mineraalsega. Põlevkivituhk on mitmekomponendiline keerulise koostisega segu, mis moodustub kütuse põlemisel selle mineraalidest. Väga väikesele osale tuhast on leitud kasutusala. Põhilised tarbijad on ehitusmaterjalide valmistajad (tuhk on üks tsemendi komponente). Varasematel aastatel oli tuha arvestatav tarbija põllumajandussektor (happeliste muldade lupjamiseks), kuid viimasel ajal on selle sektori osakaal oluliselt vähenenud. Põlevkivituhka peetakse odavaks materjaliks ja sellest tulenevalt on viimastel aastakümnetel tehtud palju uurimustööd leidmaks uusi võimalusi põlevkivituha kasutamiseks [20,21].

Põlevkivi lendtuhk on kompleksne segu, eri suuruse, kuju ja värvusega osakestest ning ta sisaldab praktiliselt kõiki perioodilisuse tabeli elemente, kaasaarvatud raskemetallid. Tabelis 1 on toodud põlevkivituha mineraloogiline koostis. Erinevate mineraalide sisaldus Eesti põlevkivis varieerub vastavalt põlevkivi leiukohale [22].

Tabel 1. Põlevkivituha mineraloogiline koostis(keskmise sisaldus) [22].

Keemiline ühend	Sisaldus (keskmise sisaldus), %
CaO	30-60 (41,5)
SiO ₂	20-50 (30)
Al ₂ O ₃	5-15 (9,5)
Fe ₂ O ₃	2-9 (5,5)
K ₂ O	2-6 (3,5)
SO ₃	3,0-6,5 (4,5)
MgO	1-6 (3)

Tabelist on näha, et põhiliseks mineraaliks põlevkivituhas on lubi (CaO), suuremal määral sisaldub ka kvartsi (SiO₂). Seega koosneb põlevkivituhk põhiosas mineraalsetest oksiididest.

Põlevkivituhk tekib tahkekütuse põletustehnoloogia tulemusel. Tahkekütuse põletamine tolmustatud kujul ehk tolm põletamine on tänapäeval levinuim põletustehnoloogia. Tolmpõletamisel kütus eelnevalt jahvatatakse, misjärel suunatakse aroseguna põletite kaudu koldesse. TP katlas on temperatuur 1400-1500 °C ning põlevkivituha moodustumine kestab põletuskoldes ainult mõne sekundi. Lisaks tolm põletustehnoloogiale on olemas ka teisi põletustehnoloogiaid, näiteks keevkiht põletustehnoloogia [23].

Kõige jämedama fraktsiooniga tuhk sadestub põletuskolde põhja, mida nimetatakse põhjatuhaks. Põletuskoldest väljub koldeakna kaudu põlemisgaas ja peenefraktsiooniline tuhk. Osa peenefraktsioonilisest tuhast väljub lisaks põletuskoldele ka katla järel paiknevasse lendtuhapüüdesüsteemi, mis koosneb tsüklonite plokist ja elektrifiltri väljadest. Elektrifiltri esimesest kuni neljandast väljast eraldub peenefraktsiooniline põlevkivituhk koos gaasiga. Põletusprotsessist tekkinud suurem osa põlevkivituhest ärastatakse veega tuhaväljadele. Peenefraktsiooniline põlevkivituha korral kogutakse osa sellest konteineritesse edasiseks kasutamiseks [23,24].

2. EKSPERIMENTAALOSA

Töö eksperimentaalse eesmärgi saavutamiseks segati kokku kolm erineva põlevkivituha kontsentratsiooniga segu. Segud kompaunditi ja granuleeriti ning lõpuks valmistati kilet kilepuhumis ekstrusioonmeetodil. Saadud kilede mehaanilisi omadusi võrreldi TransChemicalsi prügikoti kilega, et hinnata tuha täidise sobivust kilekottide valmistamiseks.

2.1 Materjalid

Kile valmistamisel on tähtsad lähteained, kuna nendest sõltub saadava kile kvaliteet. Põhiliseks koostisaineks on polüetüleen, täpsemalt madaltihe polüetüleen (LDPE). Peale polüetüleeni kasutatakse kile valmistamiseks ka erinevaid täiteaineid ja lisandeid. Täiteained on tavaliselt suhteliselt inertsed, peeneteralised ja pulbrilised materjalid (anorgaanilised ja orgaanilised) dispergeerituna polümeermaatriksis mõõtmepüsivuse parandamiseks, survetugevuse ja jäikuse suurendamiseks, mahukahanemise ning hinna alandamiseks [25].

Alussegu (masterbatch) on segu lisaainetest ja polümeerist, nagu näiteks tahm, kus lisaaine on kõrge kontsentratsiooniga, mis võimaldab alussegu kasutada kontsentraadina [13]. Alussegu ja kontsentraat on loodud selleks, et seda oleks lihtne käsitleda. Lisaks on alussegu turvaline ning kuluefektiivne, kui ta sisaldab mitmeid lisaaineid, sealhulgas värvaineid ja UV stabilisaatoreid [19].

2.1.1 Madaltiheda polüetüleeni (LDPE) toore

Antud töös kasutatud madaltiheda polüetüleeni regranulaat oli pärit firmast Trans Chemicals OÜ. Firma ostab sisse polüetüleenkile jäätmeid sorteerimisjaamadest, mis on pärit enamasti tööstustest ja ehitusvaldkonnast. Edasi läbivad kile jäätmed mitu protsessi: sorteerimine, pesemine, purustamine, kompaundimine ning granuleerimine.

Taaskasutatud madaltiheda polüetüleeni täpset koostist on raske kindlaks teha. Madaltihe polüetüleen on väga sarnane oma omaduste poolest lineaarsele madaltihedale polüetüleenile (LLDPE), neid segatakse tihti kokku erinevate toodete saamiseks. Eriti leidub neid kaht tüüpi polüetüleeni, just ümbertöödeldud materjalid [3,4].

2.1.2 Põlevkivituha toore

Antud töös rakendatud põlevkivituhk oli pärit Narva Elektriyaamast, täiteainena kiles kasutati põhiliselt TPEF3 põlevkivituhka. TPEF3 on tolmpõletusmeetodil (TP) tekkinud elektrifiltri kolmanda välja (EF3) põlevkivituhk.

2.1.3 Musta pigmendi alussegu

Kilele musta värvi andvaks lisaineeks kasutati alussegu COLOUR MASTERBATCH 18-11185. Must alussegu, mis koosneb põhiliselt tahmast, on hea segunevusega, mis omakorda aitab kilet maksimaalselt värvida. Seda alussegu ei ole võimalik kasutada toidupakendites. Alussegu esineb graanulitena. Tabelis 2 on esitatud musta pigmendi andva alussegu omadused (vt ka Lisa1). Alussegu lisatakse maksimaalselt 3%.

Tahm on kõige olulisem must pigment, mis saadakse põhiliselt süsivesinike mittetäielikul põletamisel. Pigmenti osakesed võivad olla 10 - 120 nm suurused. Tahm on kõrge värvivusega ja termiliselt püsiv, mistõttu sobib see hästi kilele värvuse andmiseks. Lisaks on sellel suurepärase vastupidavus UV-kiirgusele [19].

Tabel 2. Alussegu omadused

Baas	PE
Sulavoolavusindeks (g/10min)	5-10
Tihedus (g/cm³)	1,45 – 1,50
Tuha sisaldus (%)	70 ± 2
Tahma sisaldus (%)	21 ± 1
Mahu tihedus (gm/cc)	0,80 – 0,85

2.1.4 Niiskuse absorber

Niiskuse eemaldamiseks tooraine ekstrusiooni käigus kasutati alussegu ADDITIVE 1-11067/DC. Sõltuvalt niiskuse tasemest töödeldavas materjalis, lisatakse niiskuse absorberit 0,5 – 2%. Tabelis 3 on esitatud niiskuse absorberi omadused (vt ka Lisa2).

Tabel 3. Alussegu omadused

Baas	PE
Sulavoolavusindeks (g/10min)	18
Tihedus (g/cm³)	680
Niiskusesisaldus (ppm)	<1500
Lisaaine sisaldus (%)	65 ± 2,25

2.2 Tehnoloogia

Eksperimendi läbiviimiseks tuli läbida mitu etappi: segude tegemine, kompaundimine, granuleerimine ja kile puhumine ekstrusioonmeetodil.

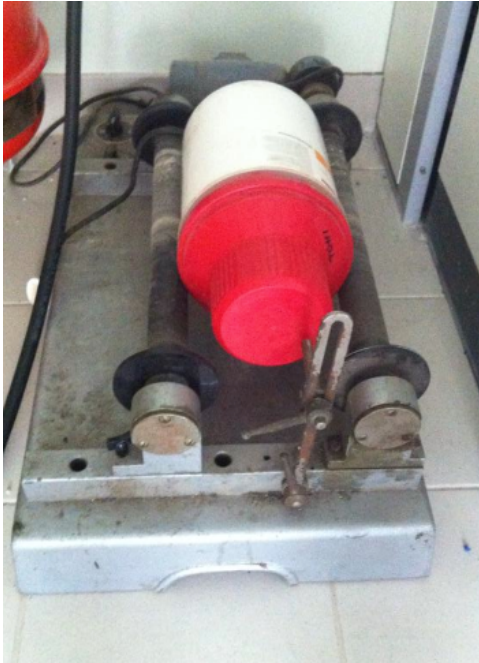
2.2.1 Segude tegemine, kompaundimine ja granuleerimine

Kõige esimeseks etapiks oli taaskasutatud LDPE, põlevkivituha ja musta pigmendi segude tegemine. Segati kokku 1kg portsjonid, igas portsjonis oli erinev põlevkivituha kontsentratsioon. Kokku oli segudes 3 erinevat tuha kontsentratsiooni: 5%, 15% ja 20%. Alustati 5% juures ja lõpetati 20% juures. Teatavatel juhtudel lisati segudesse niiskuse absorberit, millest täpsemalt tuleb juttu tulemuste analüüsis. Tabelis 4 on esitatud segude baasretseptuur.

Tabel 4. Segude baasretseptuur

	LDPE	Põlevkivituhk		Must pigmendi alussegu
1.	940g	5%	50g	10g
2.	840g	15%	150g	10g
3.	790g	20%	200g	10g

Edasi toimus segude mehaaniline segamine ühtlaseks massiks trummel segistis (joonis 4). Tänu segamisele tuleb kompaunditud materjali koostis ühtlasem.



Joonis 4. Trummel segisti.

Segude kompaundimiseks kasutati BRABENDER'i firma poolt loodud kaheteolist seadet PLASTICORDER PLE651 (joonis 5). Kompaanderi tigude pöörlemiskiirus oli 15-20 1/min ning väändemoment oli vahemikus 46 - 60 Nm.



Joonis 5. Kompaander PLASTICORDER.

Kompaundimisel saadud materjal jahutati lintkonveieril ja granuleeriti BRABENDER'i granuleerijaga (joonis 6), millega on võimalik lõigata graanuleid läbimõõduga 1-5mm.



Joonis 6. Jahutus lintkonveier ja granuleerija.

2.2.2 Kuivatamine

Põlevkivituha ja graanulite kuivatamine toimus konvektsioon-kuivatuskambris temperatuuril 105°C 6 tunni jooksul, millele järgnes jahutamine. Peale tuha mahajahtumist, kasutati seda koheselt segude tegemisel ja kompaundimisel ning peale graanulite mahajahtumist, kasutati seda kile puhumisel.

2.2.3 Kile puhumine

Kile valmistamiseks kasutati ühteolist ekstruuderit COLLIN TEACH-LINE E 20T (joonis 7) ja kile puhumise ning vastuvõtuliini COLLIN TEACH-LINE BL 50T (joonis 8). Protsess sisaldab plasti ekstrusiooni läbi rõngas-suulise, millele järgneb kilemulli paisutamine suruõhuga. Tabelis 5 on toodud välja COLLIN TEACH-LINE E 20T põhilised parameetrid ning tabelis 6 COLLIN TEACH-LINE BL 50T põhilised parameetrid.

Tabel 5. Ekstruuderi põhilised parameetrid.

	Tüüp: E 20 T
Teo diameeter	20 mm
Teo pikkus	25 mm
Võimsus	1,5 kW
Teo kiirus	18-180 l/min
Maksimaalne läbilaskevõime	4 kg/h
Võimsus	7,4 kW
Toide	3 x 400/230V, 50/60 Hz
Teo keskmine kõrgus	355 mm



Joonis 7. Ekstruuder COLLIN TEACH-LINE E 20T.

Tabel 6. Kileliini põhilised parameetrid.

	Tüüp: BL 50T
Vedava võlli diameeter	50 mm
Vedava võlli laius	200 mm
Maksimaalne kile laius	170 mm
Maksimaalne mulli diameeter	110 mm
Maksimaalne tõmbejõud	250 N
Stardi kiirus	1 - 12 m/min
Stardi võimsus	100 W
Vedru võimsus	45 W
Ventilaatori võimsus	150 W
Kogu paigaldatud võimsus	530 W



Joonis 8. Kileliin COLLIN TEACH-LINE BL 50T.

Ekstruuderi ja kileliini kuumutustsoonide temperatuurideks olid:

- $Z_1 = 190\text{ °C}$ (ekstruuderi silindri kolupoolsem osa)
- $Z_2 = 210\text{ °C}$ (ekstruuderi silindri keskosa)
- $Z_3 = 220\text{ °C}$ (ekstruuderi silindri suulisepoolne osa)
- $Z_4 = 220\text{ °C}$ (ekstruuderi ja suulise vaheline üleminek)
- $Z_5 = -$
- $Z_6 = 220\text{ °C}$ (rõngassuulise plokk)

2.3 Mehaanilised katsetused

Mehaanilistel katsetustel mõõdeti kilede paksust ning tugevust. Omavahel võrreldi erinevate põlevkivituha kontsentratsioonidega kilet ning Trans Chemicalsi toodetud prügikoti kilet, mis antud töös on võetud standardiks.

2.3.1 Kilede paksuste määramine

Kilede paksust mõõdeti SONY digitaalse paksusemõõtja U30-ga (joonis 9). Paksuste mõõtmine toimus vastavalt standardile ISO 4593 [26].



Joonis 9. SONY digitaalne paksusemõõtja.

Esmalt mõõdeti kolme erineva põlevkivituha kontsentratsiooniga kilet. Igal kilel mõõdeti paksust viiest erinevast kohast, arvutati keskvärtus ning standardhälve, mis on esitatud tabelis 7.

Tabel 7. Erinevate põlevkivituha kontsentratsioonidega kilede paksused.

	5% kile	15% kile	20% kile
Mõõtepunkt 1, µm	42	48	358
Mõõtepunkt 2, µm	26	72	357
Mõõtepunkt 3, µm	30	46	358
Mõõtepunkt 4, µm	42	50	364
Mõõtepunkt 5, µm	33	68	331
Keskmine, µm	35	57	354
Standardhälve	6	10	13

Teiseks mõõdeti Trans Chemicalsi 200L mahukusega prügikoti kile paksust. Kilet mõõdeti viiest erinevast kohast ning võeti keskmine ja arvutati standardhälve. Paksused on näidatud tabelis 8.

Tabel 8. Trans Chemicalsi 200L mahukusega prügikoti kile paksused.

	200L kile
Mõõtepunkt 1, µm	53
Mõõtepunkt 2, µm	48
Mõõtepunkt 3, µm	53
Mõõtepunkt 4, µm	61
Mõõtepunkt 5, µm	52
Keskmine, µm	53
Standardhälve	4

2.3.2 Kilede mehaaniliste omaduste määramine

Kilede tõmmet mõõdeti mehaanilise katsetuse süsteemiga INSTRON 5866. Katsed on läbiviidud vastavalt standardile ISO 525-3 [27]. Tõmbekiiruseks oli 500 mm/min ja katsekehade laiuks 10 mm. Standardiks on võetud 200L mahukusega Trans Chemicalsi prügikoti kile vastavad omadused. Määrati maksimaalne pinge, purunemispinge, deformatsioon katkemiseni ning purunemistöö. Nii firma prügikotti kui ka põlevkivituha kontsentratsioonidega kilede tugevust mõõdeti kile poolimise suunas ja kile poolimissuunaga risti olevas suunas. 20% põlevkivituha kontsentratsiooniga kilel polnud võimalik mõõta tugevust kile poolimissuunaga risti olevas suunas. Üksikud katseväärtused on esitatud Lisas 1.

2.4 Tulemuste analüüs

Tulemuste analüüsil hinnati põlevkivituha kontsentratsioonide mõju kile välimusele ja puhutavusele, lisaks võrreldi paksusi ja mehaanilisi omadusi.

2.4.1 Kontsentratsiooni mõju kile välimusele ja puhutavusele

Viie protsendilise põlevkivituha kontsentratsiooniga kile valmistamine õnnestus esimesel katsel, ilma lisakuivatuse ja niiskuse absorberi lisamise vajaduseta (joonis 11). Viieteist protsendilise põlevkivituha kontsentratsiooni seguga tuli teha mitu katset, mille käigus retseptuuri ja meetodikat täiustati, kuna materjal (ennekõike põlevkivituhas) sisalduv niiskus aurustus ning tekitas kilesse niiskuse mullid (joonis 12). Mullide eemaldamiseks kilest lisati segusse niiskuse absorberit 2%. Lisaks kuivatati põlevkivituhka enne kompaundimist ning graanuleid enne kile puhumist. Kilepuhumise protsess oli stabiilne ning õnnestus hästi, peale eelnevalt kirjeldatud lisameetmete rakendamist (joonis 13). Kahekümne protsendilise põlevkivituha kontsentratsiooniga kile protsess ebaõnnestus vaatamata kuivatamisele ning niiskuse absorberi lisamisele (joonis 14). Tuhk ei segunenud sellises koguses enam piisavalt hästi LDPE-ga, seetõttu tekkisid kilemulli defektid ja augud, mis muutis kile mulli ebastabiilseks ning põhjustas selle kokkulangemise.

Tabel 12. Tuha kontsentratsioonide mõju välimusele ja puhutavusele.

Tuha protsent	Mõju välimusele	Mõju puhutavusele
5%	Hea	Hea, protsess oli stabiilne.
15%	Hea	Protsess oli algselt katkendlik, kuid stabiliseerus peale tuha kuivatamist ning niiskuse absorberi lisamist.
20%	Meenutas pigem riba kui kilet.	Kilemull oli ebastabiilne ja protsess ebaõnnestus täielikult, tõenäoliselt oli põlevkivituha kontsentratsioon liiga kõrge.



Joonis 11. 5% põlevkivituha kontsentratsiooniga kile.



Joonis 12. 15% põlevkivituha kontsentratsiooniga kile enne materjali kuivatamist ja niiskuse absorberi lisamist.



Joonis 13. 15% põlevkivituha kontsentratsiooniga kile peale materjali kuivatamist ja niiskuse absorberi lisamist.



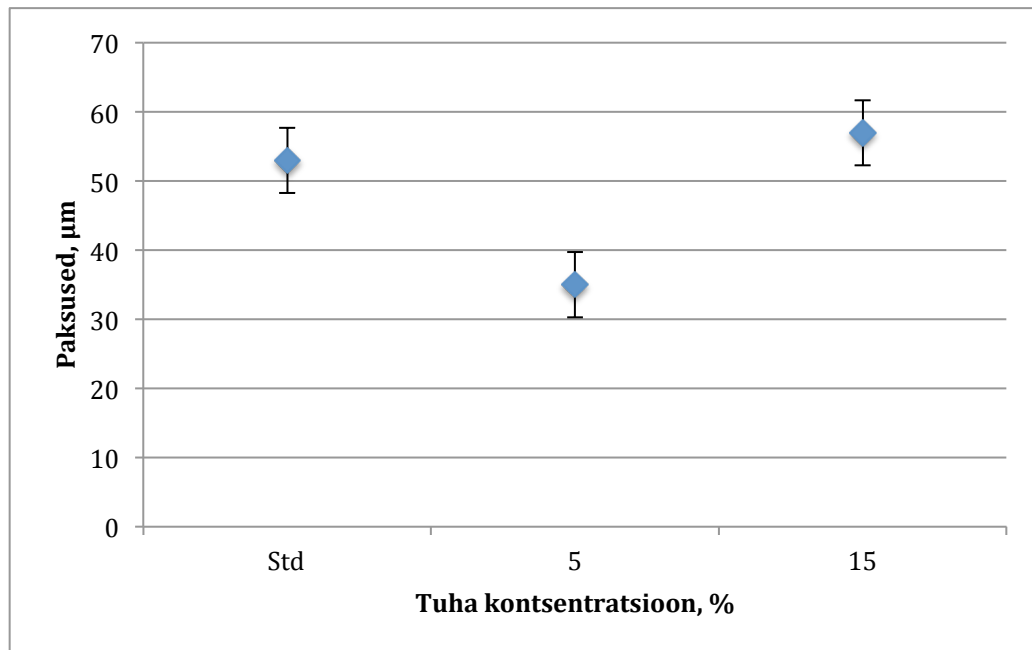
Joonis 14. 20% põlevkivituha kontsentratsiooniga riba, mida ei õnnestunud kileks puhuda.

Järeldused:

- 5% põlevkivituha kontsentratsiooniga kile oli ainuke, mis ei vajanud niiskuse absorbereid ning kile puhumine tuli hästi välja.
- Mida kõrgemaks läks põlevkivituha kontsentratsioon, seda raskem oli kilet puhuda ning seda suurem oli tõenäosus, et kilesse tekivad niiskuse aurustumise tõttu mullid.
- Kui graanuleid pole võimalik kohe kasutada ekstrudeerimiseks, siis enne kile puhumist tuleks neid kuivatada. Samuti oleks kasulik enne kompaundimist põlevkivituhk kuivatada.
- Kilede välimust ja puhutavust parandab niiskuse absorberi lisamine segusse.

2.4.2 Kilede paksuste võrdlemine

Omavahel võrreldi standardset firma prügikotti ning erinevate põlevkivituha kontsentratsioonidega kilesid.



Joonis 15. Kilede paksuste võrdlemine.

Järeldused:

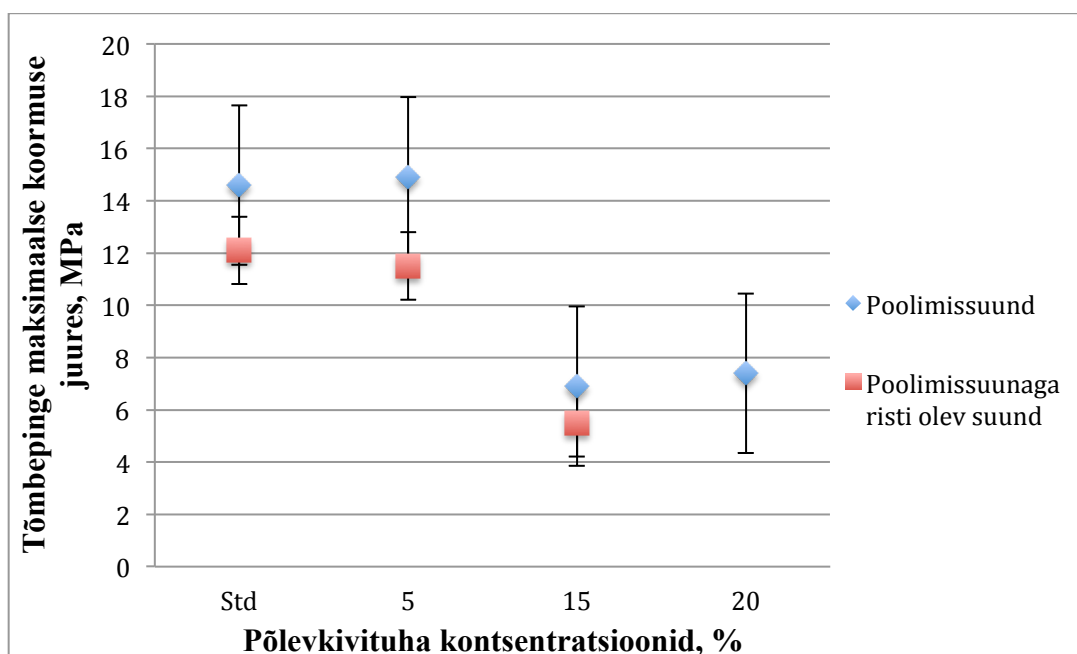
- Kilede paksuste võrdlemisel võeti standardiks firma prügikott mahukusega 200 L, mille paksus on 53 µm. Selline paksus on kõige ligilähedasem 15% põlevkivituha kontsentratsiooniga kilele, mille paksus on 57 µm.
- Põlevkivituha kontsentratsioonidega kilede mõõtepunktid erinevad üksteisest väga palju võrreldes firma prügikottidega. Näiteks 5% põlevkivituha konts. kile ühes mõõtepunktis on paksus 26 µm ja teises 42 µm.
- 5% põlevkivituha kontsentratsiooniga kile keskmine paksus on 35 µm, mis võrreldes standardse firma prügikotiga on liiga väikse paksusega.
- Kile paksus ei ole siiski otseselt sõltuv materjali koostisest, vaid seda saab toimiva puhumisprotsessi korral reguleerida ekstruuderi tootlikkusega ja kile vastuvõtukiirusega.
- 20% põlevkivituha kontsentratsiooniga materjalist ei õnnestunud valmistada kilet. Saadud riba paksus on prügikotiga võrreldes liiga suur (354 µm).

2.4.3 Kontsentratsiooni mõju kile mehaanilistele omadustele

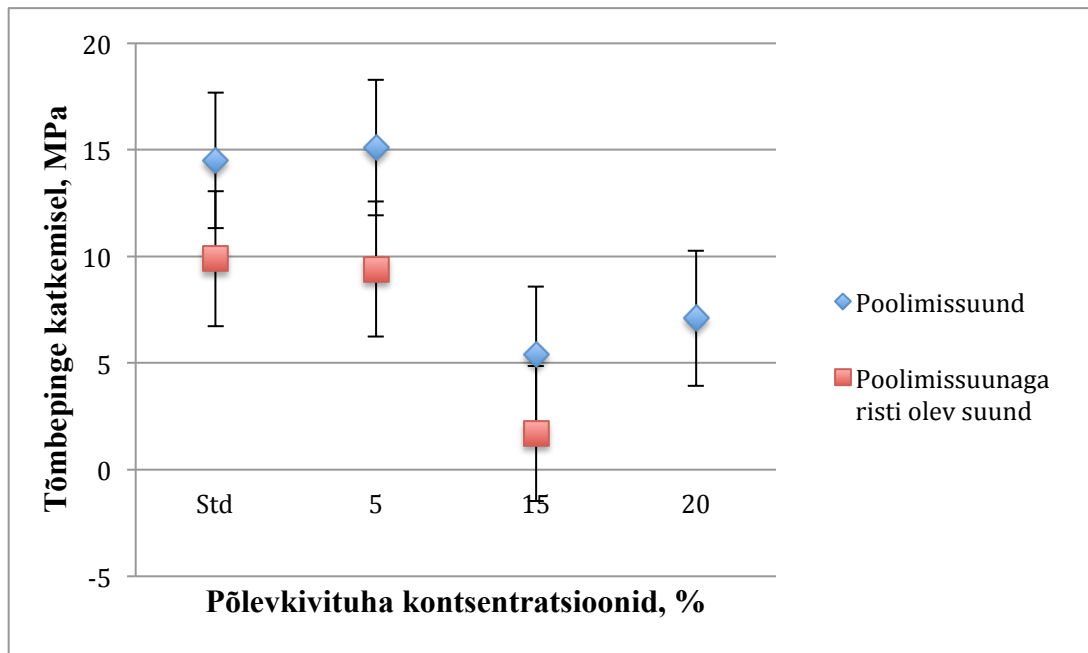
Mõõdeti nelja erinevat mehaanilist omadust: tõmbepinge maksimaalse koormuse juures (MPa), tõmbepinge katkemisel (MPa), deformatsioon katkemisel (%) ja sitkus (J). Nimetatud omadusi hinnati poolimissuunas ning poolimissuunale risti olevas suunas. Järeldused tehti

vastavalt sellele, kuidas mõjusid erinevad põlevkivituha kontsentratsioonid kile mehaanilistele omadustele. Võrdluse aluseks oli standardiks võetud Trans Chemicalsi 200L mahukusega prügikott. Järeldused:

- 5% põlevkivituha kontsentratsiooniga kile tõmbepinge maksimaalse koormuse juures (MPa) on sarnane standardile nii poolimissuunas kui ka poolimissuunale risti olevas suunas, tulemused on vastavalt 14,9 MPa ja 14,6 MPa ning 11,5 MPa ja 12,1 MPa (joonis 16). Tuha kontsentratsiooni suurenedes kile koostises tõmbepinge maksimaalne koormus (MPa) väheneb järsult, seda nii poolimissuunas kui ka poolimissuunale risti olevas suunas. 15% põlevkivituha konst. kile tõmbepinge maksimaalse koormuse juures poolimissuunas on 6,0 MPa ning poolimissuunale risti olevas suunas 5,5 MPa. Sellest järeldub, et tuha konts. suurenedes muutub kile järjest nõrgemaks.
- Tõmbepinge katkemisel (MPa) on 5% põlevkivituha kontsentratsiooniga kile lähedal standardile nii poolimissuunas kui ka poolimissuunale risti olevas suunas, tulemused on vastavalt 15,1 MPa ja 14,5 MPa ning 9,4 MPa ja 9,9 MPa (joonis 17). Tuha kontsentratsiooni suurenedes kile koostises tõmbepinge katkemisel väheneb järsult, poolimissuunas 5,4 MPa-ni ning poolimissuunale risti olevas suunas 1,7 MPa-ni.

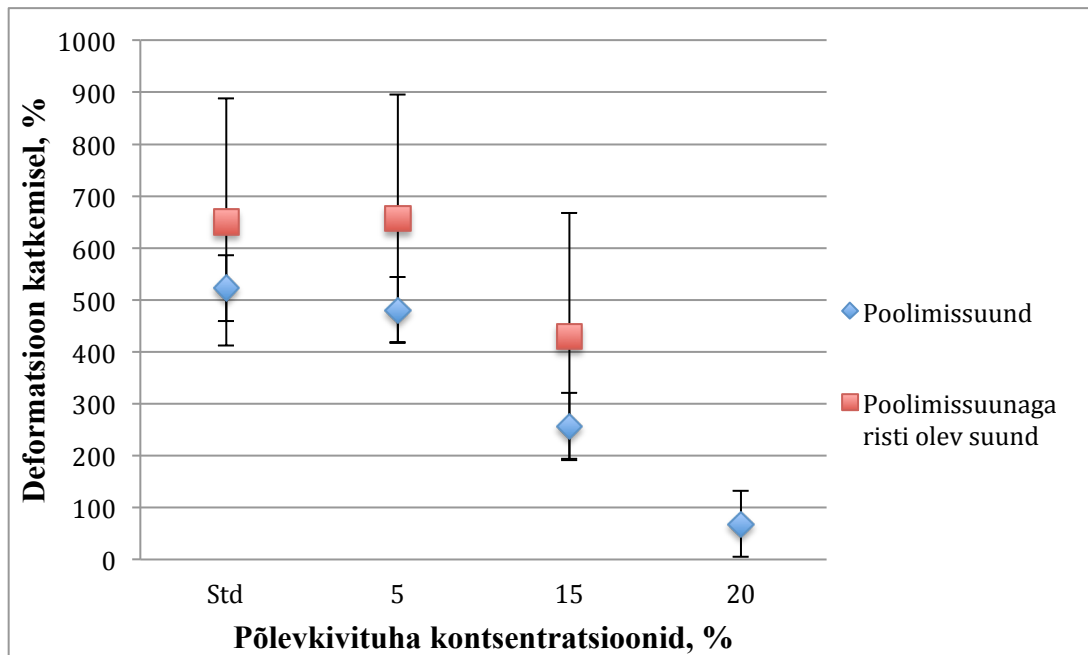


Joonis 16. Standardkile ja põlevkivituha kontsentratsioonidega kile tõmbepinge maksimaalse koormuse juures.

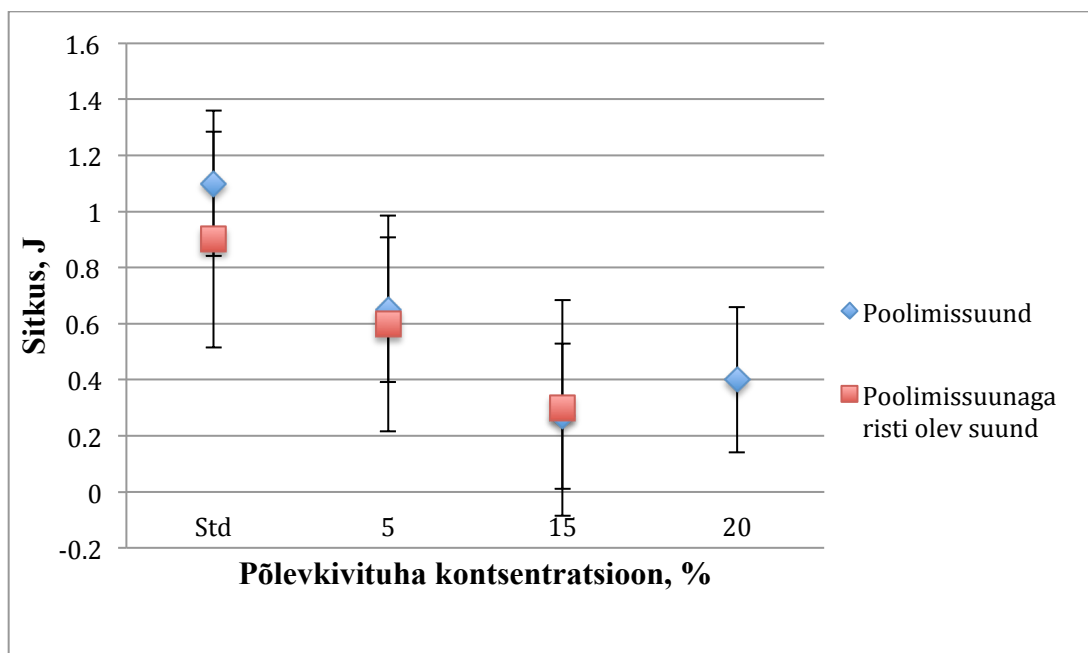


Joonis 17. Standardkile ja põlevkivituha kontsentratsioonidega kile tõmbepinge katkemisel.

- Deformatsioon katkemisel (%) on jällegi 5% põlevkivituha kontsentratsiooniga kilel sarnane standardile, nii poolimissuunas kui ka poolimissuunale risti olevas suunas, vastavalt 480,5 % ja 522,9 % ning 657 % ja 649,9 %. Tuha kontsentratsiooni suurenedes kile koostises deformatsioon katkemisel väheneb järsult. 15% põlevkivituha konst. kile deformatsioon katkemisel poolimissuunas on 257,3% ja poolimissuunale risti olevas suunas 429,1%. 20% põlevkivituha kontsentratsiooniga kile deformatsioon katkemisel on poolimissuunas ainult 68,3% (joonis 18). See tähendab, et 15% ja 20% tuha konst. kiled ei veni piisavalt.
- Sitkus (J) on kõigil tuha kontsentratsioonidega kiledel väiksem, kui standardil, seda nii poolimissuunas kui ka poolimissuunale risti olevas suunas (joonis 19). See tähendab, et tuha konsentratsioonidega kiled on haprad ning ei talu olulist deformeerumist enne purunemist.



Joonis 18. Standardkile ja põlevkivituha kontsentratsioonidega kile deformatsioon katkemisel.



Joonis 19. Standardkile ja põlevkivituha kontsentratsioonidega kile sitkus.

2.5 Tasuvus analüüs

Kile jäätmete tonni hind algab värvilise kile puhul 250 eurost ning läbipaistva kile puhul võib hind ulatuda kuni 450 euroni. Peale seda, kui Trans Chemicals on kile jäätmed ümbertöödeldnud, kujuneb nende kile hinnaks, värvilise kile puhul 600 eur/tonn ning

läbipaistva kile puhul 700 eur/tonn. Hinnad võivad siiski varieeruda vastavalt sellele, kui palju jõuab firma kilet toota. Mida rohkem toodetakse, seda odavamaks kujuneb hind. Kui ettevõtte ostab graanuleid, siis nende hind on üsna kallis - värvilise kile puhul 610 eur/tonn ja läbipaistva kile puhul 800 eur/t, mistõttu on soodsam ise kile jäätmeid ümbertöödelda.

Põlevkivituha tonni hind kõigub vahemikus 300 - 500 eurot. Juhul, kui tuhk hangitakse 300 euroga, siis tasub ära tema kasutamine kile täiteainena. 500 eurose tonni hinna puhul ei oleks see enam tasuv, kuna põlevkivituha kasutamisel kile hind kokkuvõttes jääks samaks, aga mehaanilised omadused võivad teataval määral halveneda. Firma lähiaja tootmismaht on 300 tonni kuus, kui see asendatakse 5% kontsentratsiooni tuhaga, siis oleks asendatava materjali kogus 15 tonni. Kui tuha tonn maksab 300 eurot ja regranulaadi hind on 600 eurot, oleks kokkuhoid 300 eurot, mis siis vastavalt 15 tonni asendamise puhul tähendaks kokkuhoidu 4500 eurot kuus.

KOKKUVÕTE

Antud bakalaureusetöö eesmärk oli välja selgitada põlevkivituha sobilikkus taaskasutatud kile täiteaineks. Töös uuriti erinevate põlevkivituha kontsentratsioonidega kilede omadusi, kuidas mõjub põlevkivituhk kile paksusele ja tugevusele, võrreldes firma prügikotiga ning kas põlevkivituhk avaldab mõju välimusele ja puhutavusele.

Eesmärgi saavutamiseks segati kokku kolm erineva põlevkivituha kontsentratsiooniga segu. Segu koosnes taaskasutatud madaltihedast polüetüleenist, musta pigmendi alussegust ning põlevkivituhast. Teatud juhtudel lisati segusse ka niiskuse absorberit. Seejärel segud segati mehaaniliselt, kompaunditi, granuleeriti ning viimase etapina puhuti kilet. Saadud kiledel mõõdeti paksust ning tugevust. Võrdlusena kasutati Trans Chemicalsi prügikotti, mis võeti antud töös standardiks.

Võrreldes omavahel tuha kontsentratsiooniga kilesid ja standard kile paksusi, oli standardile kõige lähemal 15% põlevkivituha kontsentratsiooniga kile. Mehaaniliste omaduste põhjal sobis prügikoti materjaliks siiski ainult 5% põlevkivituha kontsentratsiooniga kile. Viimase paksus vajab siiski standardiga vastavusse viimist puhumisprotsessi parameetrite seadistamisega. 15% tuhasisalduse korral oli küll võimalik peale teatavaid ettevalmistusprotseduure kilet valmistada, kuid mehaanilised omadused halvenesid võrreldes 5% tuhasisaldusega oluliselt. 20% põlevkivituha kontsentratsiooniga kile puhumine ebaõnnestus täielikult, kuna tuhk ei segunenud piisavalt hästi madaltiheda polüetüleeniga.

Kile puhumisel selgus, et 5% põlevkivituha kontsentratsiooniga kile saamiseks ei ole vaja lisada niiskuse absorberit. Põlevkivituha kontsentratsiooni suurenedes kiles, tuleks lisada segule niiskuse absorberit ning põlevkivituhka, kui täiteainet tuleks kuivatada enne kasutamist või kasutada kohe peale põletusprotsessi, mil niiskusesisaldus on minimaalne. Edasist uuringut vajab erinevate lisa- ja abiainete kasutamine ning segamisprotsessi täiustamine (tuhaosakeste ühtlasemaks jaotamiseks materjalis), et tagada kile puhutavus ja head mehaanilised omadused ka suuremate põlevkivituha sisalduste korral taaskasutatud plastis.

Põlevkivituha kasutamine oleks majandusliku efektiivsuse koha pealt tasuv, kui selle tonni hind ei ületaks 300 eurot, näiteks 5% tuha lisandi kasutamisel võib firma ühes kuus kokku hoida 4500 eurot. Suuremate põlevkivituha kontsentratsioonide kasutamise puhul saaks firma veelgi tasuvust suurendada, seda ilma, et füüsilised omadused halveneksid.

SUMMARY

Oil shale ash as filler in recycled LDPE film

The aim of this barchelor thesis was to identify the suitability of oil shale ash as a filler in recycled LDPE film. Various properties of oil shale ash concentration films and the oil shale ash impact on film thickness and strength were researched. It was compared to company's garbage bag and how the ash affects appearances and film blowing.

In terms of achievement, three different concentrations of fly ash were mixed together with recycled low-density polyethylene and black pigment. In some cases, the moisture absorber was also added to the mixture. After that, the mixtures were blended, compounded, granulated and the last step was to blow film. Thickness and strength were measured. In comparison Trans Chemicals garbage bag were used, which was a standard for this work.

Comparing the thickness of fly ash films and standard film, closest to the standard film was 15% of fly ash concentration film. However, if looking only the mechanical properties of the material, the only suitable film to use was 5% of fly ash concentration film. Still, 5% of oil shale ash concentration film thickness requires alignment with the standard by changing the blowing parameters. Some preparation procedures were needed to have a successful blowing with 15% of fly ash concentration film, but the mechanical properties deteriorated significantly compared with 5% ash content. The blowing of 20% ash concentration film failed completely, because the ash did not mix well enough with LDPE.

Film blowing revealed that 5% of ash concentration film does not need any moisture absorber. However, when the fly ash concentration in the film increases, the moisture absorber should be added to the mixture and also oil shale ash as a filler, should be dried before utilization or should be utilized directly after combustion process, when the moisture content is minimized. To continue this research various additives and adjuvants are needed and the mixing procedure needs to be improved (a more balanced distribution of ash particles in the material), to ensure that the film blowing and good mechanical properties remain the same, when the concentration of fly ash is increasing in the recycled material.

Finally, the economic efficiency of using oil shale ash would be useful for the company if the price would be 300 euros per tonne. For example, using 5% of fly ash as a filler, the company could save 4500 euros per month. If they want to use higher concentrations of ash (without deteriorating the physical properties), the company could save even more money.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Reimer, A. Eesti Energia saadab oma jäätmeterinaatori põlevkivituha kallale.
[WWW]<http://e24.postimees.ee/2757034/eesti-energia-saadab-oma-jaatmeterinaatori-polevkivituha-kallale> (27.05.2014)
2. Andrady, A. (2003). *Plastics and the Environment*. USA : A John Wiley & Sons Publication, 567.
3. Kumar, A., Gupta, R. (2003). *Fundamentals of Polymer Engineering, Revised and Expanded*. 2nd ed. USA : CRC Press, 216-228.
4. Harper, C. (2000). *Modern Plastics Handbook*. New York : McGraw-Hill Companies. 12.1 – 12.24, 12.42 – 12.50, 12.99.
5. Ratt, K. Eesti hoogustub plastijäätmete taaskasutamine.
[WWW]<http://www.postimees.ee/328707/eestis-hoogustub-plastijaatmete-taaskasutamine> (16.05.2014)
6. Eesti plast OÜ
[WWW]<http://www.eestiplast.ee/> (05.05.2014)
7. Dagoplast OÜ
[WWW]<http://www.dagoplast.ee/> (27.05.2014)
8. PlastRex
[WWW] <http://www.plastrexx.eu/en/> (05.05.2014)
9. Mistra-Autex
[WWW]<http://www.mistra.ee/et/> (05.05.2014)
10. Keskkonna investeringute keskus, Euroopa Liidu toetused.
[WWW]<http://kik.ee/et/kik/rahastusallikad/euroopa-liidu-toetused/2007-2013/jaatmete-taaskasutus> (05.05.2014)
11. TransChemicals OÜ
[WWW]http://www.chemicals.ee/index.php?option=com_content&view=article&id=73&Itemid=470&lang=et (05.05.2014)
12. Christjanson, P. (2006). *Polümeerimaterjalid I Üldised alused*. Tallinn : TTÜ Kirjastus, 76-82.
13. Strong, A. (1996). *Plastics materials and processing*. 2nd ed. USA : Prentice-Hall, 799.
14. Lokensgard, E. (2004). *Industrial Plastics Theory and Applications*. 4th ed. USA : Delmar Learning, 182.

15. Siirde, K. Plastide töötlemine, vormimisseadmed ja rakised. TTÜ, 8.
16. Plastics Europe. Plastics – the Facts 2013.
[WWW]http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2013.aspx?Page=DOCUMENT&FolID=2
17. Christjanson, P. (2001). Polümeeriteaduse alused. Tallinn : TTÜ Kirjastus, 65.
18. Harper, C., Edward, P. (2003). Plastics materials and processes: a concise encyclopedia. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc, 429-431.
19. Tolinski, M. (2009). Additives for Polyolefins. USA : Elsevier Inc, 45-69, 95-102, 141.
20. Prikk, A. (2004). Põlevkivituhk – teke, mõju keskkonnale ja kasutamine. Tallinn: TTÜ.
21. Pets, L., Deposition of Macro- and Microelements from Atmospheric Emission of Oil Shale Ashes in Northeastern Estonia. (1997). *Oil Shale*, 163-170.
22. Raukas, A., Teedumäe, A. (1997). *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Tallinn, 313-372.
23. Ots, A. (2004). *Põlevkivi põletustehnika*. Tallinn: TTÜ, 768.
24. Open air deposition of Estonian oil shale ash: formation, state of art, problems and prospects for the abatement of environmental impact. (2012). / R. Kuusik, M. Uibu, K. Kirsimäe, R. Mõtsep, T. Meriste. Estonia : Estonian Academy Publishers, 28.
25. Lippmaa, H. (2001). Polümeerisõnastik. Tallinn: Euroõlikool, 178.
26. Plastics – Film and sheeting – Determination of thickness by mechanical scanning. (1993). ISO 4593:1993. TTÜ Polümeermaterjalide instituut.
27. Plastid. Tõmbeomaduste määramine. (2000). Osa 3. Kilede ja lehtmaterjali katsetingimused : Eesti standard EVS-EN ISO 527-3:2000. Tallinn : Standardiamet.

**TECHNICAL DATA SHEET****COLOUR MASTERBATCH 18-11185**

18-11185 is black concentrate for colouring of polyolefins.

PROPERTIES:

Base resin	PE
Melt Index (g/10 min)	5 - 10
Specific gravity (g/cm ³)	1,45 – 1,50
Ash content (%)	70 ± 2
Carbon black content (%)	21 ± 1
Bulk density (gm/cc)	0,80 – 0,85

USAGE:

Black master batch offers a convenient way of incorporating carbon black in thermoplastics without dust contamination, insuring good dispersion, which is essential for maximum coloration and opacity.

Can be used:

Film/Sheet:	+
Blow moulding:	+
Injection:	+

+: recommended, o: can be used, x: not recommended

FOOD APPROVAL:

18-11185 can be used for food-packaging according to:

EU Directive 2002/72/EC	not approved
EU Directive 2007/19/EC	not approved

PACKAGING AND STORAGE:

18-11185 is supplied in regular pellet form, packed in 25 kg bags. The bags must be stored indoors for a maximum of 12 months and in a dry environment of approximately 25 °C.

LTD VILKRITIS
Granito 4a,
LT – 02241 Vilnius
Lithuania

Phone: +37052691102
Fax: +37052691103
Email: info@vilkritis.com
www.vilkritis.com

TECHNICAL DATA SHEET

ADDITIVE 1-11067/DC

ADDITIVE 1-11067/DC is an additive, which removes the humidity from the plastic raw materials during processing.

PROPERTIES:

Base resin	PE
Melt Index (g/10 min)	18
Bulk density (g/l)	680
Moisture content (ppm)	<1500
Additive content (%)	65 ± 2,25

USAGE:

Additive was developed to remove the humidity from the raw materials during processing. Recommended addition level of additive 1-11067/DC, varies between 0,5 – 2 % depending on the humidity content of the processed material.

FOOD APPROVAL:

1-11067/DC can be used for food-packaging according to:

FDA	not approved
EEC (90/128)	not approved

PACKAGING AND STORAGE:

1-11067/DC is supplied in regular pellet form, packed in 25 kg bags. The bags must be stored indoors for a maximum of 12 months and in a dry environment of approximately 25 °C.

LTD VILKRITIS
Granito 4a,
LT – 02241 Vilnius
Lithuania

Phone: +37052691102
Fax: +37052691103
Email: info@vilkritis.com
www.vilkritis.com

Lisa 3

Üksikkatsed tõmbe mõõtmisel

Põlevkivituha kontsentratsiooniga kilede tõmbe mõõtmine. Tehti 10 katset poolimissuunaga ja 10 katset poolimissuunale risti oleva suunaga.

1. 5% põlevkivituha kontsentratsiooniga kile tõmbe parameetrid

Poolimissuund:

Katsekeha	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Paksus, μm	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Tõmbepinge maksimaalse koormuse juures, MPa	13.92	14.62	14.62	14.83	14.62	21.31	13.33	16.07	11.28	14.21
Tõmbepinge katkemisel, MPa	13.85	14.25	14.35	14.72	14.18	21.25	12.91	14.88	11.16	13.65
Deformatsioon katkemisel, %	509.09	521.59	502.14	575.75	391.03	728.54	392.42	378.54	468.81	336.87
Sitkus, J	0.63	0.68	0.67	0.74	0.54	1.21	0.50	0.59	0.47	0.46

Poolimissuunaga risti olev suund:

Katsekeha	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Paksus, μm	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Tõmbepinge maksimaalse koormuse juures, MPa	6.45	17.32	11.64	15.39	13.33	6.53	8.73	13.63	15.71	5.92
Tõmbepinge katkemisel, MPa	0.07	17.32	11.24	15.38	13.15	0.10	8.69	13.57	15.69	0.12
Deformatsioon katkemisel, %	503.53	870.20	624.37	802.14	645.20	466.03	688.26	659.09	792.41	518.81
Sitkus, J	0.25	1.07	0.66	0.91	0.70	0.25	0.46	0.73	0.94	0.19

2. 15 % põlevkivituha kontsentratsiooniga kile tõmbe parameetrid

Poolimissuund:

Katsekeha	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Paksus, µm	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57
Tõmbepinge maksimaalse koormuse juures, MPa	7.80	6.84	6.66	7.49	6.41	5.89	8.41	6.90	6.74	6.74
Tõmbepinge katkemisel, MPa	7.18	0.11	5.89	6.26	4.60	5.39	8.06	6.25	6.66	5.38
Deformatsioon katkemisel, %	284.09	252.18	186.87	239.65	171.59	379.92	385.48	186.87	257.70	228.53
Sitkus, J	0.34	0.26	0.19	0.28	0.17	0.34	0.49	0.20	0.27	0.24

Poolimissuunaga risti olev suund:

Katsekeha	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Paksus, µm	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57
Tõmbepinge maksimaalse koormuse juures, MPa	5.77	4.20	3.56	5.52	4.54	5.81	6.55	5.40	5.60	7.78
Tõmbepinge katkemisel, MPa	5.50	0.10	0.09	0.10	0.11	5.61	0.10	0.11	0.10	7.75
Deformatsioon katkemisel, %	541.03	400.75	404.92	225.76	304.92	554.92	493.81	496.59	282.70	585.47
Sitkus, J	0.46	0.24	0.18	0.14	0.17	0.17	0.43	0.34	0.14	0.69

3. 20% põlevkivituha kontsentratsiooniga kile tõmbe parameetrid

Poolimissuund:

Katsekeha	1	2	3	4	5	6	7	8
Paksus, μm	353	353	353	353	353	353	353	353
Tõmbepinge maksimaalse koormuse juures, MPa	8.02	7.99	8.14	6.94	6.46	7.57	7.18	7.17
Tõmbepinge katkemisel, MPa	7.81	7.99	8.07	6.03	6.34	6.92	6.38	6.94
Deformatsioon katkemisel, %	67.42	39.65	74.37	41.04	34.09	138.26	47.98	103.53
Sitkus, J	0.45	0.26	0.52	0.24	0.18	0.91	0.29	0.65

TransChemicals 200L mahukusega prügikoti tõmbe mõõtmine. Tehti 10 katset poolimissuunaga ja 10 katset poolimissuunale risti oleva suunaga.

1. 200 L prügikoti tõmbe parameetrid

Poolimissuund:

Katsekeha	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Paksus, μm	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53
Tõmbepinge maksimaalse koormuse juures, MPa	13.99	12.12	14.10	13.09	15.13	21.76	14.19	12.49	14.85	17.10
Tõmbepinge katkemisel, MPa	13.28	11.82	13.72	12.74	14.61	21.38	13.71	11.93	14.27	16.85
Deformatsioon katkemisel, %	528.54	464.64	510.48	464.64	561.86	600.75	499.37	416.04	604.93	578.53
Sitkus, J	0.99	0.80	0.99	0.84	1.12	1.64	0.99	0.77	1.15	1.26

Poolimissuunaga risti olev suund:

Katsekeha	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Paksus, μm	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53
Tõmbepinge maksimaalse koormuse juures, MPa	10.57	10.42	13.87	13.21	11.03	13.40	10.71	12.22	12.89	12.27
Tõmbepinge katkemisel, MPa	7.87	7.15	13.69	13.19	5.60	13.06	9.23	12.01	12.89	12.02
Deformatsioon katkemisel, %	302.14	659.09	860.48	784.09	142.42	784.09	628.53	774.36	764.65	799.36
Sitkus, J	0.43	0.94	1.36	1.26	0.20	1.25	0.94	1.18	1.17	1.20