

Vesiohenteisista maaleista peräisin olevan maalisanan hyödyntäminen

Suvi Lapinkangas

Pro gradu -tutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun Yliopisto

2020

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO.....	3
2	MAALIEN KEMIAA	4
2.1	Maalien koostumus	4
2.1.1	Sideaineet.....	5
2.1.2	Pigmentit ja täyteaineet.....	5
2.1.3	Liuottimet ja ohenteet	7
2.1.4	Apuaineet	8
2.2	Maalien luokittelu	9
2.2.1	Kuivumistavan mukaan	9
2.2.2	Sideaineen mukaan	10
2.2.3	Vesiohenteiset maalit.....	11
3	MAALISAKAN HYÖDYNTÄMINEN	15
3.1	Sementin ja betonin valmistus.....	16
3.1.1	Sementin valmistusprosessi	16
3.1.2	Maalilietteen yhteiskäsittelyn seuraukset	19
3.1.3	Lateksipohjainen betoni.....	19
3.1.3.1	Jätelateksimaalia portlandsementtibetoniin	20
3.2	Maalilietteen pyrolyysi	24
3.3	Titaanidioksidin talteenotto.....	26
3.3.1	Titaanidioksidin talteenotto pyrolyysillä.....	27
3.3.2	Titaanidioksidin poistaminen maalilietteestä happokäsittelyllä ja sentrifugoimalla31	
3.4	Maalien kierrättäminen uudeksi maaliksi.....	32
3.5	Lateksimaalin käyttö muovin valmistuksessa.....	33
3.5.1	Lateksimaalin lisääminen PMMA-muoviin	34
3.5.2	Lateksimaalin lisääminen HDPE-muoviin	36
4	YHTEENVETO	39
5	VIITTEET.....	41

1 JOHDANTO

Maalien raaka-aineet eli sideaineet, pigmentit ja täyteaineet, apuaineet sekä liuottimet ja ohenteet, ovat arvokkaita yhdisteitä, joten niiden kierrättäminen on taloudellisesti ja ympäristön kannalta kannattavaa. Etenkin automaalamoissa syntyy paljon ylijäämämaalin ja veden seosta, eli maalilietettä, sillä jokaista maalattua autoa kohti syntyy 2,5-5 kg maalilietettä.¹ Lisäksi mm. kotitalouksissa syntyy maalijätettä. Tällä hetkellä yleisin menetelmä näiden hävittämiseen on veden poisto ja sijoittaminen kaatopaikalle tai polttaminen. Kuitenkaan kumpikaan näistä vaihtoehdoista ei ole kustannustehokasta eikä ympäristöystävällistä. Kaatopaikoille sijoittaminen saastuttaa pohjavesiä sekä estää arvokkaiden raaka-aineiden kierrättämisen. Poltto puolestaan tuottaa myrkyllisiä metalleja sisältävää tuhkaa. Jos maalilietettä ja maalijätettä voitaisiin käyttää hyödyllisten tuotteiden valmistuksessa, vähenisi vaarallisen kemiallisen jätteen määrä merkittävästi.

Viimevuosina on siirrytty käyttämään entistä enemmän vesiohenteisia maaleja niiden ympäristöystävällisyyden, pienemmän syttyvyyden ja miedomman hajun vuoksi. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden eli VOC-yhdisteiden määrää halutaan vähentää. Liuotinohenteiset maalit sisältävät huomattavasti enemmän VOC-yhdisteitä kuin vesiohenteiset maalit.

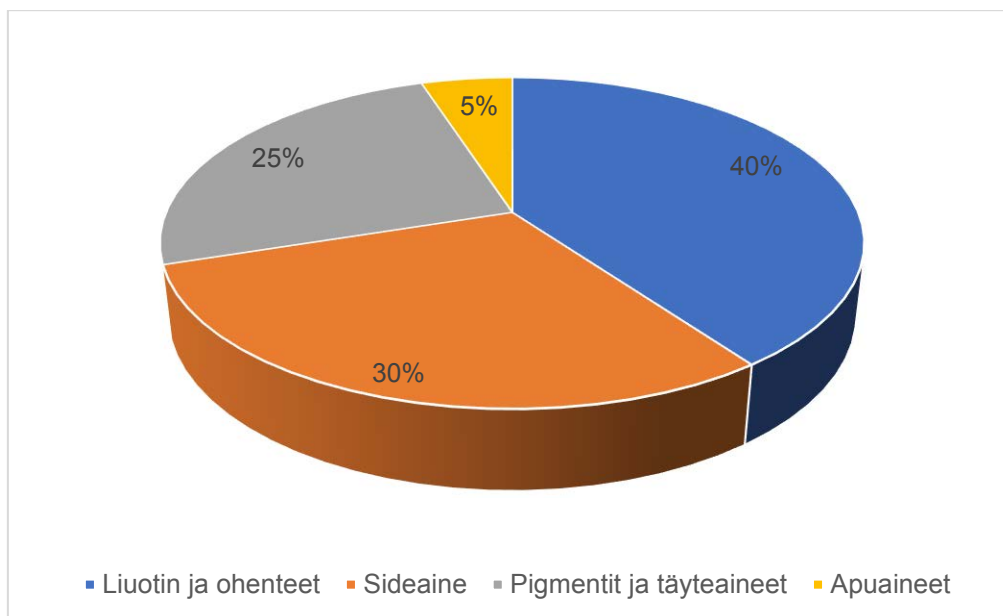
Tarvitaan vielä lisää tutkimusta, miten maalijäte voitaisiin kierrättää, niin että sen energia ja ravinteet saataisiin hyötykäyttöön. Tässä työssä perehdytään kehitteillä oleviin maalijätteen hyödyntämismenetelmiin. Työssä käsitellään ainoastaan vesiohenteisista maaleista peräisin olevaa maalijätettä. Työssä käydään läpi maalijätteen hyödyntämistä sementtiunien yhteiskäsittelyssä sekä maalilietteen pyrolyysiprosessi. Lisäksi perehdytään titaanidioksidin talteenottoon sekä maalijätteen kierrättämiseksi uudeksi maaliksi. Lopuksi perehdytään, miten jätelateksimaalin lisääminen kahteen yleiseen muovilajiin, muuttaa niiden ominaisuuksia. Työ on tehty osana VESURI-projektia.

2 MAALIEN KEMIAA

Maalit ovat nestemäisiä, pastamaisia tai jauhemaisia pintakäsittelyaineita, jotka muodostavat pinnalle tarttuvan peittävän kalvon. Kalvo suojaa pintaa, vaikuttaa pinnan ulkonäköön ja antaa pinnalle muita toivottuja ominaisuuksia, joita pinnalla ei luonnostaan ole. Maalit parantavat tuotteen kestoikää ja estävät tuotetta ruostumiselta.²⁻⁴

2.1 Maalien koostumus

Maaleille halutaan monenlaisia ominaisuuksia, kuten alhainen läpikuultavuus, tietty kiilto, hyvä kemiallinen ja mekaaninen kestävyys sekä hyvät tarttumisominaisuudet.⁵ Maalit sisältävät erilaisia komponentteja, mutta sen tärkeimmät raaka-aineet ovat sideaineet, pigmentit ja täyteaineet, liuotteet ja ohenteet sekä apuaineet. Näiden raaka-aineiden suhteet vaihtelevat hieman riippuen maalityypistä. Kuvassa 1 on esitetty esimerkki maalin raaka-ainekoostumuksesta.⁶



Kuva 1. Maalin raaka-ainekoostumus⁷

2.1.1 Sideaineet

Sideaineen tehtävänä on sitoa yhteen maalin ainesosat sekä saada maali tarttumaan maalattavaan alustaan (adheesiovoimat) muodostaen haihtumattoman maalikalvon, jonka sisään pigmentit ja maalin muut ainesosat ovat sitoutuneet. Sideaineet vaikuttavat maalikalvon sisäiseen lujuteen eli koheesiovoimien suuruuteen sekä joustavuuteen, kovuuteen ja kiiltoon. Lisäksi sideaineet vaikuttavat maalien sään-, kulutuksenkestävyyteen sekä pesunkestokykyyn. Näin ollen sideaineet vaikuttavat myös siihen, minkälaisiin kohteisiin maalia voidaan käyttää. Yleensä sideaineet ovat kiinteitä tai nestemäisiä polymeerejä tai luonnonmateriaalia, kuten akrylaattia, alkydia, akryyilia tai lateksia, jotka pitää liuottaa tai dispergoida sopivaan liuottimeen.^{3,6-8}

2.1.2 Pigmentit ja täyteaineet

Pigmenttejä eli väriaineita lisätään maaleihin antamaan niille haluttu väri, kiilto ja peittävyys. Pigmentit ovat hienojakoisia jauheita, jotka eivät liukene sideaineeseen. Väripigmentit suojaavat maalikalvoa UV-säteilyltä, mikä estää sideaineiden vahingoittumisen. Värillisinä pigmentteinä käytetään orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä. Keltaisen, ruskean, mustan tai punaisen värin maaleihin saa käyttämällä pigmenttinä rautaoksideja. Öljytuotteista valmistettuja synteettisiä orgaanisia pigmenttejä käytetään puhtaan sinisissä, vihreissä, keltaisissa ja oransseissa maaleissa. Orgaanisilla pigmenteillä ei voida saada puhtaan valkoista tai mustaa väriä. Valkoisessa maalissa pigmenttinä käytetään yleensä titaanidioksidia (TiO₂), joka on hyvin peittävää ja kestävää sekä terveydelle ja ympäristölle haitatonta. Titaanioksidin käytön ongelmana on sen valmistukseen vaadittava suuri energiamäärä sekä sen valmistuksesta aiheutuvat ympäristö- ja jäteongelmat, kuten rikkidioksidin, sulfaattien ja klooriyhdisteiden syntyminen. Taulukossa 1 on esitetty yleisimpien epäorgaanisten pigmenttien aiheuttamat värit.^{6,7,9}

Taulukko 1. Eri pigmenttejä ja niiden aiheuttamia värejä⁹

Epäorgaaniset pigmentit	Väri
Hiilimusta	Musta
Titaanidioksidi TiO ₂	Valkoinen
Raudan oksidit	Keltainen, punainen, ruskea, musta
Sinkkikromaattit	Keltainen
Atsuriitti Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Sininen
Kromin oksidit	Vihreä, sininen
Kadmiumsulfidit	Vihreänkeltaisesta Bordeaux'n punaiseen
Litoponi	Valkoinen

Orgaanisilla pigmenteillä on usein huono peittokyky ja ne ovat kalliita, mutta niiden etuna on kirkkaus, hyvä värjäysvoima sekä stabiilius. Orgaanisten pigmenttien kestävyysominaisuudet vaihtelevat hyvin paljon. Epäorgaanisten pigmenttien värjäysvoima ei ole yhtä hyvä kuin orgaanisten pigmenttien, mutta ne ovat on sään- ja valonkestäviä, edullisia ja niillä on hyvä peittokyky.^{2,3,6,7,9-11}

On olemassa myös pigmenttejä, jotka eivät värjää tai peitä. Näitä jauhettuja, yleensä epäorgaanisista yhdisteistä, kuten talkista, liidusta, kaoliinista, baryytista tai kalsiumkarbonaatista valmistettuja aineita, kutsutaan täyteaineiksi. Nämä aineet ovat yleensä valkoisia, mutta muuttuvat läpinäkyviksi kostuessaan. Niiden tehtävänä on antaa maalille haluttu levitysominaisuus sekä säätää maalikalvon viskositeettiä, kovuutta, täyttävyyttä ja kiiltoa. Maalien himmennysaineena käytetään amorfista piidioksidia.^{2,3,6,7,9-11}

Metallipinnoilla käytetään korroosionestopigmenttejä, jotka estävät tai hidastavat teräksen tai raudan korroosiota. Ne toimivat metallipinnalla passivaattoreina eli ne saostavat elektrodipinnoille suojakerroksia. Ennen korroosionestopigmentteinä käytettiin erilaisia lyijy-yhdisteitä, kuten lyijytetraoksidia (Pb₃O₄), mutta niiden käytöstä on luovuttu niiden myrkyllisyyden vuoksi. Nykyään suosittu korroosionestopigmentti on sinkkifosfaatti.^{2,9,10}

2.1.3 Liuottimet ja ohenteet

Maaleissa käytettävät liuotinaiset voidaan jakaa liuotteisiin ja ohenteisiin. Liuottimena voidaan käyttää vettä sekä orgaanisia liuottimia kuten lakkabensiiniä, etanolia, mineraalitärpättiä tai glykolia (Taulukko 2). Liuottimen tehtävänä on liuottaa tai dispergoida maalin sideainehiukkaset sekä tehdä maalista juoksevampaa ja tasaisempaa, jotta sitä voidaan levittää maalattavalle alustalle. Liuottimen lisääminen alentaa maalin viskositeettia. ^{2,6,7,9,10}

Taulukko 2. Tavallisimmat maaliliuottimet^{3,10}

Orgaaniset liuottimet	<p>Hiilivedyt</p> <ul style="list-style-type: none">• alifaattiset (lakkabensiini)• aromaattiset (ksyleeni, tolueni)• muut (mineraalitärpätti) <p>Alkoholit ja eetterialkoholit</p> <ul style="list-style-type: none">• butanoli, isopropanoli, etanoli• etyleeniglykoli <p>Esterit</p> <ul style="list-style-type: none">• etyleeniasetaatti• butyyliasetaatti <p>Ketonit</p> <ul style="list-style-type: none">• Asetoni• metyyli-isobutyylketoni
Epäorgaaniset liuottimet	Vesi

Ohenteen tehtävänä on vain alentaa maalin viskositeettiä. Maalit voidaan luokitella ohenteen mukaan vesi- ja liuoteohenteisiin maaleihin. Vesiohenteisten maalien yleisin ohenne on vesi, mutta ne voivat sisältää vähän myös orgaanisia apuliuottimia, jotka saavat sideainehiukkaset tarttumaan yhteen ja muodostamaan kalvon maalin kuivussa sekä auttavat maalia kostuttamaan maalattavan pinnan paremmin. Liuoteohenteisissa maaleissa ohennukseen käyvät vain samat liuottimet mihin sideaine on liuotettu. Vesiohenteisilla maaleilla on miedompi haju ja ne ovat

nopeampia kuivumaan kuin liuoteohenteiset maalit. Lisäksi vesiohenteiset maalit eivät kellastu kuten liuoteohenteiset maalit. Koska kaikki muut liuottimet ja ohenteet paitsi vesi ovat haihtuvia orgaanisia yhdisteitä eli VOC-yhdisteitä, ne haihtuvat maalin kuivuessa ja voivat siten aiheuttaa ympäristö- tai terveyshaittoja. Etenkin orgaaniset liuottimet, kuten liuotinbensiini ja lakkabensiini voivat aiheuttaa toistuvan hengittämisen seurauksena pysyviä keskushermoston vammoja sekä lisätä alailmakehän otsonin muodostumista.^{2,6,7,9,11,12}

Liuotin ja ohenne säätelee maalin levitysominaisuuksia, tasoittumista ja kuivumista. Maalissa oleva liuotin ja ohenne vaikuttaa maalin kuivumisnopeuteen, kalvonmuodostumiseen ja kestävyYTEEN. Viime aikoina liuotinohenteisten maalien käyttäminen on huomattavasti vähentynyt ja niiden tilalle on tullut vesiohenteiset maalit, kuten dispersiomaalit. Esimerkiksi sisämaalauksessa ei nykyään enää käytetä juurikaan liuoteohenteisia maaleja. Myös metallien maalaukseen on löydetty sopivia ja kestäviä vesiliukoisia maaleja.^{2,3}

2.1.4 Apuaineet

Apuaineita on maaleissa hyvin vähän, mutta ne voivat parantaa huomattavasti maalin ominaisuuksia. Apuaineita lisätään maaleihin helpottamaan maalien valmistusta ja parantamaan maalien ominaisuuksia ja kestävyyttä. Maalin valmistuksessa voidaan hyödyntää erilaisia pinta-aktiivisia aineita, kuten vaahdonesto- ja dispergointiaineita. Vaahdonestoaineita lisätään, jotta maalin valmistuksen ja levityksen aikana ei muodostuisi ilmakuplia. Dispergointiaineet puolestaan erottelevat pigmentti- ja täyteaineet toisistaan maalin jauhatuksen aikana.^{6,7,11}

Alkydimaaleissa käytettävät kuivikkeet eli kuivumista edistävät ainesosat nopeuttavat maalien hapettuvien öljyjen kuivumista. Useimmissa maaleissa käytettävät paksuntajat muokkaavat maalin viskositeettiä, estävät maalin valumisen, helpottavat levitettävyyttä ja parantavat aineen säilymistä. Sakeuttamisaineet parantavat maalin työstöominaisuuksia ja emulgointiaineet eli kostuttajat tekevät maalista tasalaatuista ja stabiilia hienontamalla/ laimentamalla maalin pigmenttejä. Emulgointiaineita käytetään etenkin vesiohenteisissa

maaleissa parantamaan maalien kostutuskykyä. Muita apuaineita ovat vesiohenteisissa maaleissa käytettävät säilöntäaineet, jotka tappavat bakteereja, sekä ulkomaalien homeenestoaineet, jotka estävät homeen kasvua maalipinnalla.
6,7,11,12

2.2 Maalien luokittelu

Maalattavia pintoja, ympäristöolosuhteita ja maalien kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuusvaatimuksia on monenlaisia, joten sama maali ei voi soveltua joka kohteeseen. Tästä johtuen täytyy olla erilaisia maalityyppejä. Maaleja voidaan luokitella monella eri tavalla, kuten liuottimen, kuivumisnopeuden, käyttöalueen, käyttöjärjestyksen, maalausalustan ja sideaineen mukaan.³

2.2.1 Kuivumistavan mukaan

Kuivumistavan mukaan maalit voidaan luokitella fysikaalisesti ja kemiallisesti kuivuviin maaleihin. Fysikaalisesti kuivuvat maalit voidaan edelleen jakaa liuote- ja vesiohenteisiin sekä liuotinvapaisiin maaleihin sekä kemiallisesti kuivuvat maalit hapettumalla kuivuviin maaleihin, reaktiomaaleihin, kemiallisesti kuivuviin polttomaaleihin sekä epäorgaanisiin maaleihin.^{3,7}

Fysikaalisesti kuivuissa maaleissa maalin sideaineet ovat ”palloina” vedessä tai liuottimessa. Kun maali levitetään, vesi tai liuotin haihtuu pois ja sideaineet tulevat lähelle toisiaan, lopulta tarrautuen yhteen. Kuiva maalikalvo liukenee uudelleen liuottimeen ja pehmenee lämmössä.^{3,7,8}

Hapettumalla kuivuissa maaleissa sideaineena on öljy tai sen johdannainen. Veden tai liuottimen haihtuessa pois öljyn rasvahappomolekyylin kaksoissidokset reagoivat ilman hapen kanssa muodostaen verkon. Reaktiomaalit yleensä vaativat maalin lisäksi kovetteen, joka sekoitetaan maaliin oikeassa suhteessa, jonka seurauksena sideaineiden komponentit reagoivat keskenään. On kuitenkin reaktiomaaleja, jotka eivät vaadi kovettajaa, vaan reagoivat ilman kosteuden kanssa. Polttomaalit vaativat korkean lämpötilan sideaineiden verkottumiseen eli

kalvon muodostumiseen. Kemiallisesti kuivuvien maalikalvo ei liukene uudelleen liuottimeen tai pehmene lämmössä.^{3,4,7,8}

2.2.2 Sideaineen mukaan

Yleensä maalit luokitellaan niissä olevien sideaineiden mukaan, sillä sideaineet ovat tärkein maalin ominaisuuksiin vaikuttava raaka-aine. Sideaineet vaikuttavat maalin teknisiin ominaisuuksiin, maalin kestävyyteen, kiinnitarttumiseen pinnalle sekä veden tai orgaanisen liuottimen tarpeeseen, joten niillä voi olla erilaisia ympäristövaikutuksia. Maalityypit nimetään sideaineen mukaan muun muassa alkydi-, akryyli-, lateksi-, epoksi, polyuretaani- sekä kalkki- ja silikaattimaaleiksi.^{6,11} Taulukossa 3 on esitetty maalit jaoteltuna liuoteohenteisiin, vesiohenteisiin ja liuotinvapaisiin maaleihin. Liuotinvapaat maalit ovat jauhe- tai polttomaaleja, joissa maali levitetään alustalle ja lämmitetään uunissa, jossa maali sulaa ja jäähtyessään muodostaa kalvon. Taulukossa 3 on esitetty myös jokaisen maalin sideaine.

Taulukko 3. Vesi- ja liuotinhenteiset sekä liuotinvapaat maalit sekä niiden sideaineet^{2,3,8,10,11}

Vesiohenteiset maalit	Sideaine
Lietemaali	Tärkkelysliisteri
Dispersiomaali (lateksimaali)	Makromolekyylinen polymeeri (esim. PVA)
Akrylaattimaali	Polyakrylaatti
Kalkkimaali	Kalsiumhydroksidi
Silikaattimaali	Silikaatti
Sementtimaali	Portlandsementti
Liimamaali	Eläinliima, tapetti-liisteri
Temperamaali	Kananmuna, kaseiini, vaha, öljy
Emulsiomaali	Öljy, polymeeri
Liuotinhenteiset maalit	Sideaine
Kloorikautsumaali	Kloorikautsu
Vinyylimaaali	Vinyylikloridin kopolymeraatti
Akryylimaaali	Akryyli- ja metakrylihappojen sekapolymeerejä
Öljymaali	Kuiva öljy (esim. pellavaöljy)
Epoksimaali	Epoksihartsit
Polyuretaanimaali	Isosyanaatti ja polyoli (akryyli-, polyesteri- tai epoksihartsit)
Katalyyttimaali	Alkydihartsin ja aminohartsin seos
Polyesterimaali	Tyydytetty polyesteri
Oksiraaniesterimaali	Kasviöljy ja polyesteri
Alkydimaali (yleensä)	Alkydihartsit
Nitroselluloosamaali	Selluloosanitraatti
Liuotinvapaat maalit	Sideaine
PVC-plastisolit	PVC-polymeeri (polyvinyylkloridi)
Jauhemaalit	<u>Fysikaalisesti kuivuvat jauhemaalit:</u> Termoplastinen muovi (polyeteeni, PVC, polyamidi) <u>Kemiallisesti kuivuvat jauhemaalit:</u> epoksi, akryyli, polyesteri, polyuretaani
Polttomaalit	<u>Lukuisia erilaisia</u>

2.2.3 Vesiohenteiset maalit

Vesiohenteisten maalien käyttö on yleistynyt viime aikoina ympäristömääräysten seurauksena. VOC-yhdisteiden määrää halutaan vähentää. Vesiohenteisten maalien etuna on ympäristöystävällisyyden lisäksi pienempi syttyvyys, parempi työturvallisuus, helppo levitettävyyys sekä niiden miedompi haju.^{4,13}

Vesiohenteiset maalit voidaan jakaa emulsio-, dispersio- ja vesiliukoisiksi maaleiksi. Vesiliukoisissa maaleissa sideaine liukenee veteen toisin kuin dispersio- ja emulsiomaaleissa, joissa sideaine on tasaisesti sekoittunut veteen.

Emulsiomaaleissa sideaine on nestemäinen. Vesiohenteisia maaleja ovat lateksi-, liete-, kalkki-, silikaatti- ja sementtimaalit sekä liima- ja temperamaalit. ^{2,3,12}

Lisäksi epoksi-, akryyli-, alkydi-, polyesteri-, polyuretaani- ja vinyylimaaaleista voidaan tehdä vesiohenteisia dispersiomaaleja. Useimmat epoksimaalit ovat yleensä liuotinohenteisia, mutta voivat olla myös vesiohenteisia ja liuotinvapaita. Koska vesiohenteisissa maaleissa on samantyyppisiä sideaineita kuin liuteohenteisissa maaleissa, ne vastaavat ominaisuuksiltaan liuteohenteisten maalien ominaisuuksia. ^{4,8,12}

Lietemaalit ja lateksimaalit ovat vesiohenteisia fysikaalisesti kuivuvia maaleja eli kuivuessaan vesi haihtuu ja sideaineen molekyylit kulkeutuvat lähelle toisiaan muodostaen kalvon. Lietemaalissa sideaineena on vesiliukoinen tärkkelysliisteri, joka on keitetty ruis- tai vehnäjauhoista. Usein liisterin ohella sideaineina käytetään myös kaseiinia, vesilasia, hartsia tai pellavaöljyä. Liuotteena ja ohenteena lietemaaleissa on vesi. Lisäksi lietemaalista löytyy rautaoksidia (pigmentti) ja rautasulfaattia (säilytysaine), joka suojaa laholta. Lietemaalisiin voi lisätä vernissaa, joka muodostaa kuivuessaan maalikalvon. Lietemaalilla on hyvä peittävyys ja se muodostaa alhaisen sideainepitoisuuden vuoksi (5-10 %) hengittävän maalipinnan eli se päästää kosteuden ja ilman hyvin lävitseen. Lietemaaleja käytetään ulkomaalina karkeille puupinnoille. Tunnetuin lietemaali on punamultamaali. ^{3,8,10}

Lateksimaaleja sanotaan myös dispersiomaaleiksi, sillä niissä sideaineena on mineraaliöljystä tai maakaasusta valmistettu veteen dispergoitu makromolekyylinen polymeeri, kuten PVA eli polyvinyylisetaatti tai polyakrylaatti. Jos akrylaatti on dispergoituneena veteen, puhutaan akrylaattimaalista. Ennen dispersiomaaleissa polymeerinä käytettiin synteettistä kumia eli lateksia. Lisäksi lateksimaaleissa käytetään kalvonmuodostusaineita alentamaan kalvonmuodostuslämpötilaa sekä usein myös kuivumisen hidastusaineita, jotka hidastavat veden haihtumista maalikalvosta. Lateksimaalit ovat fysikaalisesti kuivuvia maaleja eli niiden kuivuessa vesi ja apuaineet haihtuvat pois, jolloin sideaineet tarrautuvat yhteen muodostaen kalvon. Sideaine ei kuitenkaan enää liukene takasin veteen. Lateksimaalien sideaineet eivät aiheuta yleensä ympäristöhaittoja, mutta hajoavat luonnossa hitaasti. Lateksimaalit ovat nykyään yleisin käytössä oleva maalityyppi. Niitä käytetään rakennusmaalauksessa erilaisilla pinnoilla sekä pohja-, väli- että

pintamaalina. Niiden sideaineen koostumus, kovuus ja laatu sekä maalin pigmentointiaste vaikuttavat paljon maalin kestävyys- ja käyttöominaisuuksiin.^{2,3,6,10}

Kalkki- ja silikaattimaalit sisältävät kemiallisesti kuivuvia epäorgaanisia sideaineita eli maalipintojen kalvo muodostuu kemiallisen reaktion kautta. Kalkkimaalissa on sideaineena sekä pigmenttinä sammutettua kalkkia eli kalsiumhydroksidia. Kalkkimaalin täyshimmeä maalikalvo muodostuu, kun ilman hiilidioksidi reagoi kalkin kanssa. Sitä käytetään kalkkilaastilla rapattujen ulkoseinien maalaamiseen sekä vanhan kalkkimaalipinnan uusintamaalaukseen. Kalkkimaalin maalikalvo on huokoinen, mutta se ei kestä mekaanista rasitusta. Silikaattimaalissa sideaineena puolestaan on kaliumsilikaattia. Silikaattimaalia käytetään betoni- ja rappauslaastiseinien sisä- ja ulkomaalaukseen.^{2,3,6,8,10}

Sementtimaalin sideaineena on portlandsementtiä ja kalkkisementtimaalissa sementin ja kalkin seosta. Nämä maalit kuivuvat, kun vesi reagoi sementin kanssa. Niitä käytetään kiviainespintojen ulkomaalaukseen. Lisäksi kalkkisementtimaalia voidaan käyttää rappauslaastipinnoilla.^{2,8,10}

Liimamaalit koostuvat vedestä, pigmentistä, liidusta sekä veteen liuotetusta eläinliimasta tai tapettiliisteristä. Yleensä liimamaaleissa käytetään selluloosaliimaa. Lisäksi ne saattavat sisältää hieman pellavaöljyä, vahoja ja muita lisäaineita. Liimamaali ei kestä kulutusta. Niitä käytetään kattojen ja seinien maalaamiseen. Temperamaaleissa sideaineena on kanamunaa, kaseiinia, vahaa, öljyä tai liimaa, joka on dispergoituneena veteen. Niitä käytetään mm. kalusteiden ja sisäverhouslautojen maalaamiseen. Liima- ja temperamaalit eivät aiheuta ympäristöongelmia, mutta temperamaalien sideaineiden proteiinista saattaa vapautua hajuhaittoja ja aiheutua hengitysteiden ärsytystä maalikerroksen altistuessa kosteudelle.^{6,8}

Epoksimaalit ovat kaksikomponenttisiä maaleja eli ne vaativat sekä maaliosan että kovetteen. Epoksimaaleissa sideaineena on nimensä mukaisesti epoksihartseja ja kovetteena käytetään esimerkiksi polyamiinia tai -amidia. Vesiohenteisissa epoksimaaleissa eri komponentit ovat dispergoituneena veteen. Vesiohenteiset epoksimaalit ovat reaktiomaaleja eli ne muodostavat kalvon, kun vesi haihtuu maaliosan ja koveteosan sekoittamisen jälkeen. Vesiohenteisiä sekä liuteohenteisiä epoksimaaleja käytetään esimerkiksi rakennusten metalli- ja

betonipinnoilla, jotka ovat kosketuksissa kemikaalien tai mekaanisen rasituksen kanssa. Epoksimaalit ovat siis kulutuksen- ja kemikaalinkestäviä ja niiden maalikalvo on kova ja kimmoisa. Epoksimaaleilla on huono UV-valon kesto, joten niitä käytetään normaalisti pohjamaaleina.^{3,4,10,11}

Alkydimaaleissa sideaineena toimii veteen dispergoitunut alkydiharts, jota muunnetaan kuivuvilla öljyillä. Vesiohenteisissa alkydimaaleissa käytetään hapettumalla kuivuvia pitkäöljyisiä alkydejä, jotka siis sisältävät yli 60 % kuivuvaa öljyä. Näillä vesiohenteisilla alkydimaaleilla on hyvä korroosionestokyky, joten niitä käytetään rakennusmaalauksessa metalli- ja puupinnoilla.^{2,3,10}

Vesiohenteisissa vinyyli- ja akryylimaaleissa sideaineet ovat dispergoituneena veteen. Sideaineina näissä maaleissa on kiinteitä tai puolikiinteitä polymeerihiukkasia, kuten styreeniä, vinyyliä, metyyliakrylaattia tai butyyliakrylaattia. Lisäksi vinyyli- ja akryylimaaleissa käytetään pehmittimiä. Vinyyli- ja akryylimaaleilla on hyvä sään- ja kemikaalinkestävyys, joten niitä käytetään korroosionestomaalauksessa mm. siltojen ja laivojen maalauksessa. Koska klooratut sideaineet hajoavat luonnossa hitaasti ja ovat siten ympäristölle vaarallisia, ne korvataan usein akryylimaaleilla.^{4,9}

Tässä tutkielmassa tarkastellaan ainoastaan vesiohenteisista maaleista syntyvän jätteen hyödyntämisvaihtoehtoja.

3 MAALISAKAN HYÖDYNTÄMINEN

Esimerkiksi automaalaamoissa syntyy paljon maalivesiseosta eli maalilietettä, joka on ongelmallinen ja vaikeasti käsiteltävä seos, sillä se sisältää mm. pigmenttejä, raskasmetalleja, kovettamattomia polymeerihartseja, pinta-aktiivisia aineita, vettä ja haihtuvia orgaanisia liuottimia.^{14,15}

Yleisin menetelmä jätemaalin ja maalilietteen käsittelylle, on niiden sijoittaminen kaatopaikoille. Tämä on vähiten toivottu menetelmä jätteen käsittelyyn, sillä se lisää ympäristöriskejä ja saastuttaa pohjavesiä. Jättemaalin sijoittaminen kaatopaikalle estää arvokkaiden raaka-aineiden kierrätyksen. Jättemaalin poltto pienentää maalijätteen tilavuutta jopa 90 % ja painoa jopa 75 %, mutta polttokaan ei ole hyvä vaihtoehto maalijätteen hävittämiseksi, sillä maalijätteellä on melko pieni lämpöarvo ja yleensä palamistuotteet sijoitetaan vielä kaatopaikalle. Poltto tuottaa myrkyllisiä metalleja sisältävää tuhkaa. Sekä maalijätteen sijoittamisella kaatopaikalle että sen polttamisella on suuret kustannukset.¹⁵⁻¹⁸

Maalialalla tarvitaan vielä lisää tutkimusta, miten maalijäte voidaan hyödyntää turvallisesti ja ympäristöystävällisesti sekä niin, että maalijätteen energia ja ravinteet saadaan hyödynnettyä. Erityisesti vesiohenteisten maalien maalijätteen tutkiminen on ollut vielä hyvin vähäistä.^{19,20}

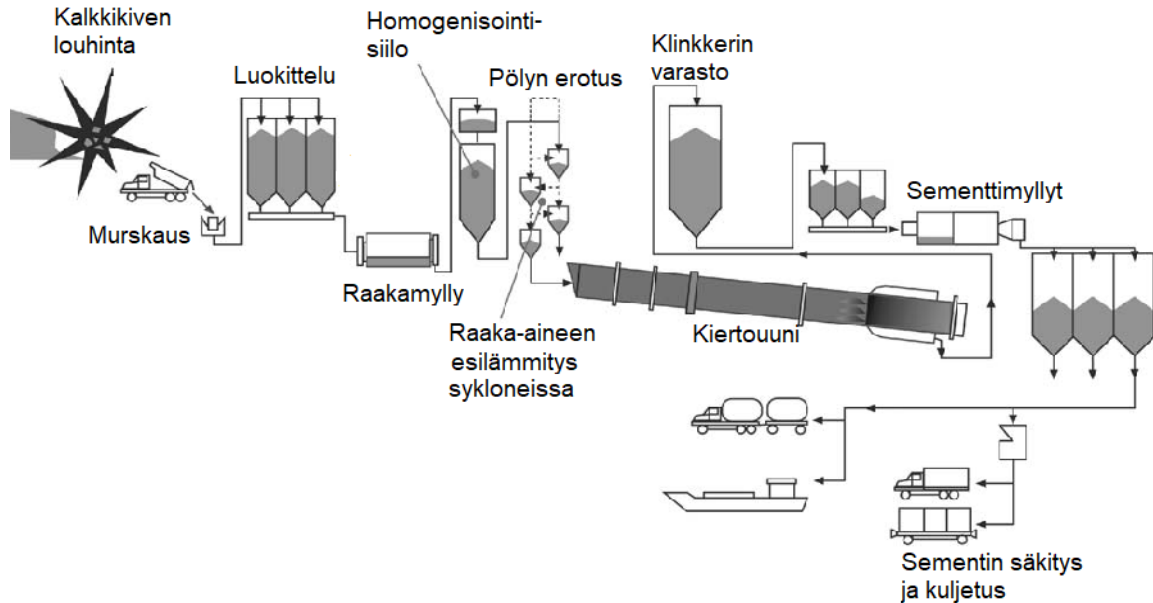
Mahdollisia hyödyntämisvaihtoehtoja maalijätteelle on sen käyttö sementtiunien yhteiskäsittelyssä portlandsementin valmistamisessa, pyrolyysi ja hyvänlaatuisen jätemaalin kierrättäminen uudeksi maaliksi. Jätelateksimaalia voidaan käyttää lateksipohjaisessa betonissa sekä muovin valmistuksessa. Portlandsementin lisäksi jätelateksimaalia on kokeiltu lisättävän myös kuuma-asfalttiin, mutta on havaittu, että tämä asfalttilaji ei sovellu jätelateksimaalin kierrättämiseksi. Asfalttiseoksesta vapautuu etyleeniglykolihöyryjä liian suurina pitoisuuksina, joka aiheuttaa terveys- ja turvallisuusriskejä.^{13, 21}

3.1 Sementin ja betonin valmistus

Sementti on yksi tärkeimmistä rakennusmateriaaleista. Euroopassa tuotettiin 200 Mt sementtiä vuonna 2008, mikä ei kuitenkaan ole kuin vain 7 % koko maailman sementin tuotannosta. Polttoaineiden kasvavat hinnat sekä polttoaineiden vaje ovat pakottaneet sementtiteollisuutta etsimään uusia, vaihtoehtoisia polttoaineita. Sementtiuunien yhteiskäsittely (engl. co-processing) on maailmanlaajuisesti käytetty, ympäristöystävällinen, turvallinen, tehokas, kustannustehokas ja ekologinen menetelmä vaarallisten jätteiden käsittelyyn. Yhteiskäsittelyssä jättemateriaalia käytetään vaihtoehtoisena polttoaineena ja sementin raaka-aineena, jolloin jätteen energiasisältö ja materiaali saadaan hyödynnettyä. Myös kuivattua maalilietettä voidaan käyttää lisäpolttoaineena ja raaka-aineena sementtiuunissa, jolloin säästetään perinteisiä poltto- ja raaka-aineita ja siten myös luonnonvaroja. Yhteiskäsittely on paljon tehokkaampi tapa hävittää maalijäte kuin perinteinen polttouuni.^{18,19,22-25}

3.1.1 Sementin valmistusprosessi

Sementin valmistus on monivaiheinen prosessi (kuva 2). Se koostuu raaka-aineen louhinnasta, jauhamisesta ja sekoittamisesta, esikalsinoinnista, klinkkerin tuottamisesta ja sementin jauhamisesta. Sementin valmistaminen vaatii todella paljon energiaa, sillä energiaa kuluu keskimäärin 3,3 GJ tuottaessa tuhat kiloa sementtiä. Energiakustannukset ovat 30-40% sementin tuotannon kokonaiskustannuksista, joten fossiilisten polttoaineiden korvaaminen jätteillä, kuten maalilietteellä, vähentää energiakustannuksia.^{16,20,26}



Kuva 2. Sementin valmistaminen²⁶

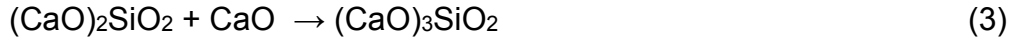
Sementin raaka-aineena käytetään kalkkikiveä sekä muita mineraaleja, jotka sisältävät kalsiumia, piitä, alumiinia ja raudan oksideja. Raaka-aineen koostumuksella ja kokojakaumalla on tärkeä merkitys sementin laadun ja sementtiuunin toimintaprosessin kannalta. Sementin valmistus alkaa raaka-aineen murskauksella ja jauhamisella samanlaiseen bulkkikoostumukseen. Tämän jälkeen jauhe sekoitetaan ja syötetään esilämmittimeen. Raaka-aine lämmitetään esilämmittimessä (700-900°C), jolloin kalkkikivi alkaa kalsinoitua eli hajota kalsiumoksidiksi ja hiilidioksidiksi (reaktio 1). Kalsinointi on endoterminen reaktio, joten se kuluttaa suuren osan energiasta.^{23,24,26}



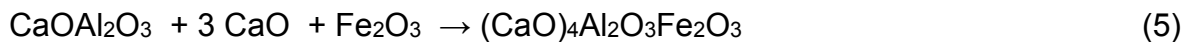
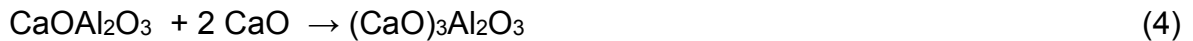
Uunin lämpötila pidetään riittävän korkeana polttamalla polttoaineita, kuten maakaasua, maaöljyä, polttoöljyä tai hiiltä. Raaka-aine etenee kiertouuniin, jossa lämpötila nousee noin 1400 - 1450 °C:een, jolloin jauhettu raaka-aine reagoi kalsiumoksidiksi ja aluminaatiksi. Tuotteena saadaan klinkkeriä, jonka pääyhdiste on kalsiumoksidi. Klinkkeri sisältää myös muita tuotteita, sillä kalsiumoksidi reagoi muiden yhdisteiden, kuten piidioksidin, alumiinioksidin ja rautaoksidin, kanssa. Lämpötilavälillä 900 °C – 1200 °C kalsiumoksidi reagoi piidioksidin kanssa, jolloin muodostuu belliittiä (reaktio 2).



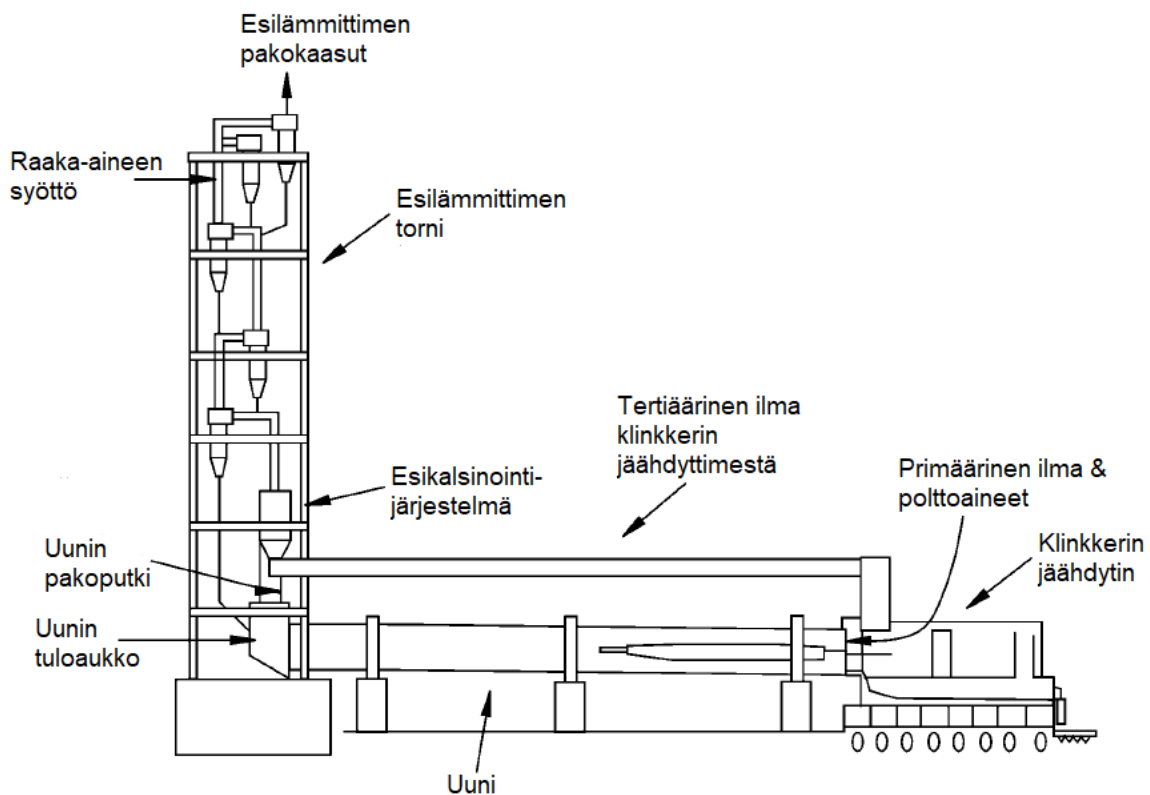
Lämpötilan ollessa yli 1250 °C muodostuu nestemäinen faasi, joka edistää belliitin ja kalkin välistä reaktiota alliitin muodostamiseksi (reaktio 3).



Jäähdytysvaiheen aikana muodostuu aluminaatti- (reaktio 4) ja ferriitifaasit (reaktio 5). Belliitin ja aluminaatin määrät vaikuttavat sementin lujuuteen.



Klinkkerin jäähdyttyä se jauhetaan yhdessä kalkkikiven ja/tai tuhkan kanssa, jolloin tuotteena saadaan sementtiä. Kipsin ja tuhkan määrällä pystytään säätelemään sementin ominaisuuksia, kuten kovettumisaikaa. Kipsiä voidaan lisätä jopa 5 % kokonaispainosta klinkkeriin. Kuvassa 3 on esitetty sementtiuunin rakenne.^{15,18,23,24,26}



Kuva 3. Sementtiuuni²³

3.1.2 Maalilietteen yhteiskäsittelyn seuraukset

Vuonna 2008 Euroopan sementtilaitoksista pääsi 158 Mt hiilidioksidia ilmakehään, mikä vastaa 38,5 % kaikista Euroopan teollisuuden päästöistä. Nykyaikaisissa sementtitehtaissa 60 % hiilidioksidipäästöistä aiheutuu kalkkikiven kalsinoitumisesta, 30 % polttoaineiden palamisesta ja 10 % muista tuotantoketjun loppupään tuotantolaitoksista. Jätteiden käyttö polttoaineina ei saa lisätä ilmapäästöjä tai heikentää sementin laatua. Kun maalijätettä on käytetty lisäpolttoaineena, hiilidioksidipäästöjen on havaittu jopa hieman laskevan.²³ Koska sementtiuunissa lämpötila on korkea ja jätteen viipymisaika uunissa riittävän pitkä (4-5 s), maaliliete tuhoutuu ja jäljelle jäävä tuhka absorboituu klinkkerituotteeseen. Sementtiuuni absorboi siis maalilietteen energian ja materiaalin, joten polttamisesta ei vapaudu haitallisia päästöjä. Näin ollen maalilietteen hyödyntäminen sementtiuunin polttoaineena ei muodosta jätettä, joka vaatisi myöhempää käsittelyä. Yhteiskäsittelyn aikana voi myös syntyä happamia kaasuja mm. rikin ja kloridin hapettumisen seurauksena, mutta ne neutraloituvat raaka-aineen emäksisyyden seurauksena. Kun maalilietettä käytetään polttoaineena, se kuivataan ennen sementtiuuniin syöttämistä. Koska liuotinhenteisten maalien lämpöarvo on vesiohenteisten maalien lämpöarvoa suurempi, sekoitetaan liuotinhenteisten maalien maalilietettä vesiohenteiseen. Esimerkiksi Turkissa on useita (vuonna 2015 37 kpl.) sementtiuuneja, joilla on lupa polttaa maalilietettä. Klinkkerin polttoprosessi täyttää kaikki EU-direktiivin vaatimukset vaarallisten jätteiden polttamisesta.^{18-20,23-25}

3.1.3 Lateksipohjainen betoni

Betoni on todella suosittu rakennusmateriaali. Sen pääraaka-aineita ovat inertti kiviaines, vesi ja sementti, joka reagoi veden kanssa, jolloin betoni kovettuu.²⁷ Normaalin betonin ongelmana on huono vetolujuus ja suuri kloridi-ionien tunkeutumiskyky, mikä aiheuttaa korroosiota siltojen terästuissa. Jo 1930-luvulla alettiin valmistamaan polymeerimuunnettua betonia (engl. polymer modified concrete, PMC) poistamaan näitä normaalin betonin puutteita. Tällöin polymeerinä käytettiin luonnonkumia. Kustannusrajoitusten ja luonnon kumin suuren kysynnän

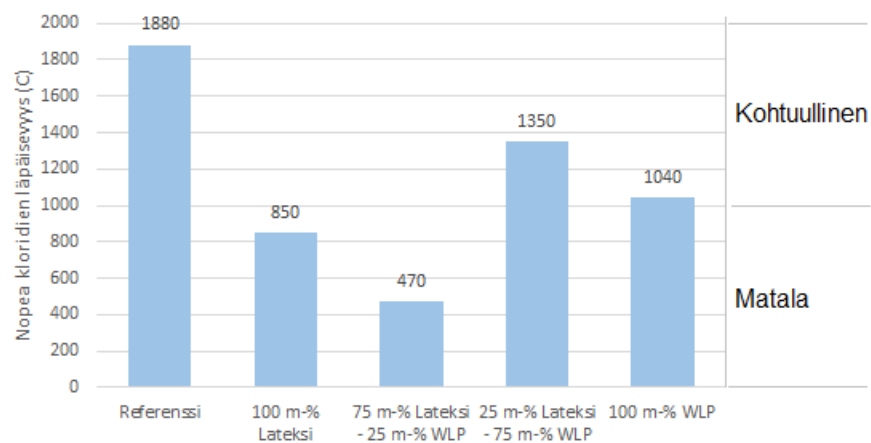
vuoksi polymeerimuunnetun betonin käyttö oli kuitenkin hyvin harvinaista vielä 1930-luvulla. 1960-luvulla betonien lisäaineina alettiin käyttämään laajasti synteettisesti tuotettuja polymeerejä, kuten styreenibutadieenikumia (engl. styrene-butadiene-rubber, SBR). Polymeerimuunnetulla betonilla todettiin olevan parempi vetolujuus ja pienempi kloridi-ionien tunkeutumiskyky. Lateksipohjainen betoni (engl. latex-modified concrete, LMC), jossa käytetään lateksipohjaisia polymeerejä, on yksi polymeerimuunnetun betonin muoto. Se on kestävä, jonka vuoksi sitä käytetään siltojen päällysteissä, ääriolosuhteissa, suurissa liikenteen kuormituksissa, korroosionestopinnoitteissa ja vaurioituneen betonin korjaamiseen. Sen käyttöä on rajoitettu näihin erikoissovelluttuksiin kustannussyistä. Lateksipohjaisen betonin laatuun vaikuttaa polymeerityyppi, polymeerisementtisuhde, vesi-sementtisuhde, betonin ilmapitoisuus ja kovetusolosuhteet.^{16,28,29}

Jätelateksimaali (engl. waste latex paint, WLP) sisältää haihtuvia orgaanisia yhdisteitä eli VOC-yhdisteitä, joten se on vaikea ja kallis kierrättää. Lisäksi jätelateksimaali sisältää monia arvokkaita yhdisteitä. Näin ollen on tehty tutkimuksia, jossa jätelateksimaalia käytetään styreenibutadieenikumin ja betonin sekoitusveden korvaajana polymeerimuunnetussa betonissa.²⁸

3.1.3.1 Jätelateksimaalia portlandsementtibetoniin

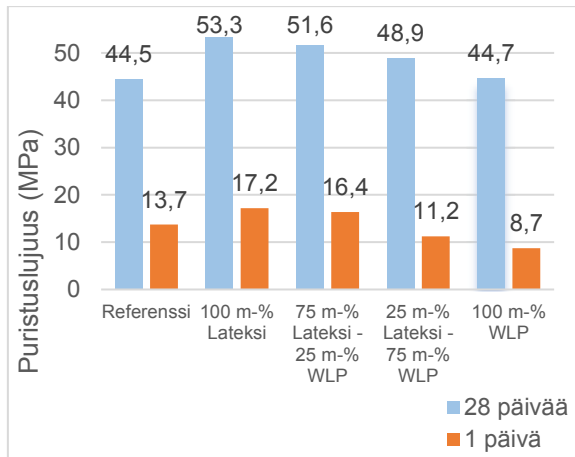
Portlandsementtibetoni on maailmalla eniten käytetty rakennusmateriaali, mutta sen haittana on huono vetolujuus, taipuisuus ja huono kemikaalien kestävyys. Kanadassa Nedhi kollegooneen¹³ on tutkinut jätelateksimaalin käyttöä portlandsementtibetonissa kahdella eri lähestymistavalla. Ensimmäisessä tapauksessa jätelateksimaalia käytetään styreenibutadieenin korvaajana sementin valmistuksessa. Tämän edellytyksenä on, että jätelateksimaalin vaikutukset ovat samanlaiset kuin styreenibutadieenin aiheuttamat muutokset betonissa. Nedhi kollegooneen valmisti neljä erilaista seosta, joissa jätelateksimaalilla korvattiin 100 m-%, 75 m-% ja 25 m-% styreenibutadieenista. Lisäksi he valmistivat vertailunäytteen, joka ei sisältänyt lateksipolymeerejä. Kaikkien neljän seoksen vesi/sementti suhde oli 0,40. Kloridi-ionien läpäisevyyden havaittiin laskevan lateksipolymeerien myötä, sillä lateksipolymeerien rakenne estää kloridi-ionien

tunkeutumisen huokosiin. Lisäksi jotkut maalilietteessä olevista mineraalipigmenteistä voi vähentää kloridi-ionien läpäisevyyttä. Styreenibutadieeni sisältää enemmän lateksipolymeerejä kuin saman tilavuuden omaava jätelateksimaali, joten styreenibutadieenin korvaaminen jätelateksimaalilla vähentää betonin lateksipolymeerejä. Kuvassa 4 on esitetty, miten jätelateksimaalin määrä vaikutti kloridi-ionien läpäisevyyteen.^{13,21}

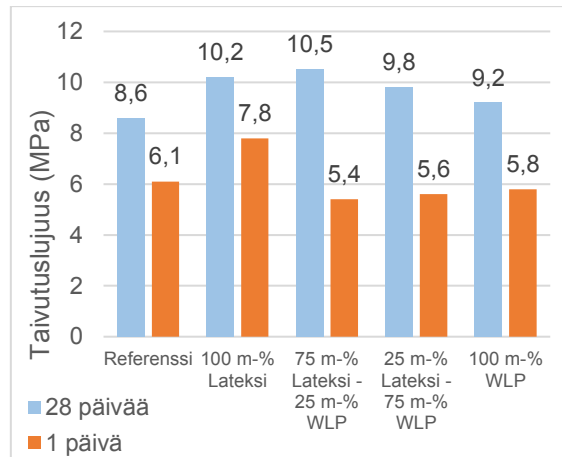


Kuva 4. Kloridi-ionien läpäisevyys betoniseoksissa, jossa jätelateksimaalia (WLP) on käytetty osittain korvaamaan styreenibutadieeni (lateksi).¹³

Styreenibutadieenin korvaaminen jätelateksimaalilla laski betonin puristus- ja taivutuslujuutta, mutta ne pysyivät kuitenkin korkeampana kuin referenssinäytteen puristus- ja taivutuslujuus. Puristus- ja taivutuslujuudet, jotka on mitattu yhden ja 28 päivän kuluttua betonin teosta, betoniseoksille on esitetty kuvissa 5 ja 6. Seoksien, jotka sisälsivät 75 m-% tai 100 m-% jätelateksimaalia, puristus- ja taivutuslujuudet olivat alhaisemmat kuin referenssinäytteen puristus- ja taivutuslujuudet yhden päivän kuluttua betonin teosta. Puristus- ja taivutuslujuuksien lasku johtune jätelateksimaalin muista ainesosista kuin lateksista, jotka vaikuttavat haitallisesti kovettuneen betonin mekaanisiin ominaisuuksiin^{13,28}

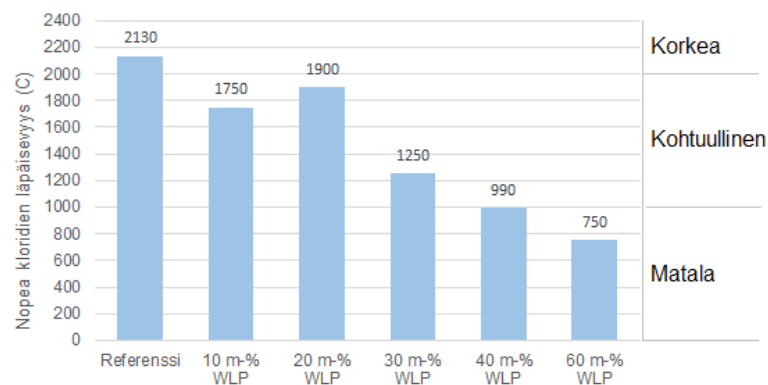


Kuva 5. Puristuslujuudet betoniseoksissa, joissa osa styreenibutadieenista (lateksi) on korvattu jätelateksimaalilla (WLP). Puristuslujuudet on mitattu yhden päivän ja 28 päivän kuluttua betonin teosta.¹³



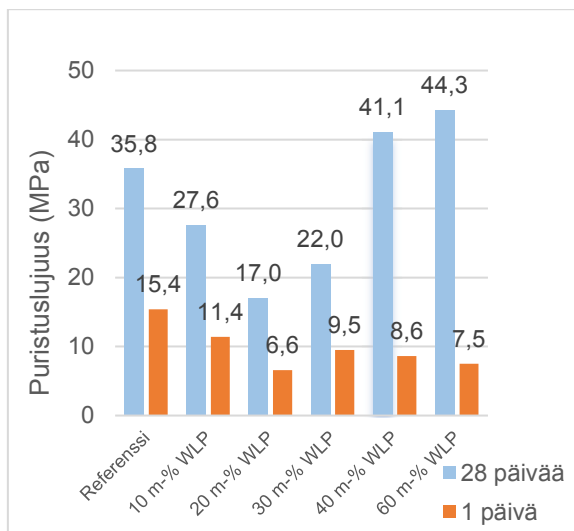
Kuva 6. Taivutuslujuudet betoniseoksissa, joissa osa styreenibutadieenista (lateksi) on korvattu jätelateksimaalilla (WLP). Taivutuslujuudet on mitattu yhden päivän ja 28 päivän kuluttua betonin teosta.¹³

Toinen lähestymistapa Nedhillä kollegoineen¹³ jätelateksimaalin hyödyntämiseen betonissa oli käyttää jätelateksimaalia sellaisissa betoneissa, joissa ei yleensä käytetä polymeerimuunnettua betonia, kuten jalkakäytävillä. Tässä tutkimustavassa jätelateksimaalilla korvattiin osa betonin valmistuksessa käytettävästä sekoitusvedestä (10 m-%, 20 m-%, 30 m-%, 40 m-% ja 60 m-%). Tällöin betonilla havaittiin olevan alhaisempi kloridi-ionien läpäisevyys, houkuttelevampi väri sekä parempi pinnan kestävyys. Kuvassa 7 on esitetty, miten sekoitusveden korvaavan jätelateksimaalin määrä vaikutti kloridi-ionien läpäisevyyteen. Mitä enemmän sekoitusvedestä korvattiin jätelateksimaalilla, sitä enemmän kloridi-ionien läpäisevyys laski.¹³

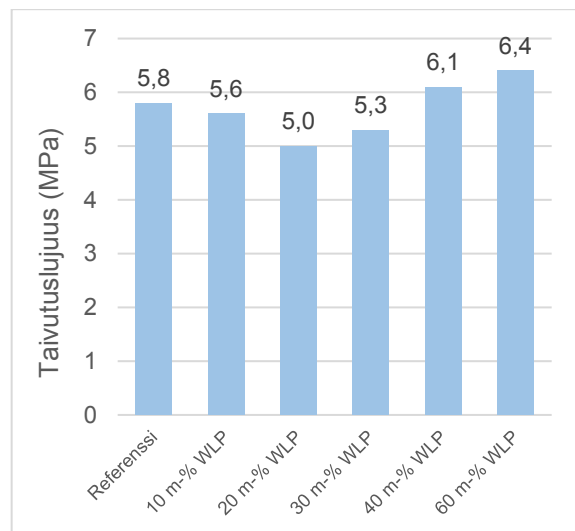


Kuva 7. Kloridi-ionien läpäisevyys jalkakäytävillä, joissa osa sekoitusvedestä on korvattu jätelateksimaalilla (WLP).¹³

Jätelateksimaalin käyttö jalkakäytävillä näyttää olevan hyvä kohde, sillä lateksipolymeerit vähentävät betonin läpäisevyyttä ja huokoisuutta sekä tekevät betonista kestävämpää, jolloin betoni kestää paremmin fysikaalisia ja kemiallisia iskuja. Kun jätelateksimaalilla korvattiin osa sekoitusvedestä, havaittiin parannuksia puristus- ja taivutuslujuudessa (kuvat 8 ja 9), kun mittaukset suoritettiin 28 päivän kuluttua betonin teosta. Yhden päivän kuluttua puristuslujuudet olivat huomattavasti pienemmät kuin referenssinäytteen puristuslujuudet. Betonin työstettävyys ja viimeisteltävyys sekä ulkonäkö paranivat. Betonin työstettävyyden paraneminen johtuu polymeerihukkasten aiheuttamasta lisääntyneestä ilmapitoisuudesta sekä pinta-aktiivisten aineiden hajottavasta vaikutuksesta.^{13,16,21,28}



Kuva 8. Puristuslujuudet betoniseoksissa, joissa osa betonin sekoitusvedestä on korvattu jätelateksimaalilla (WLP). Puristuslujuudet on mitattu yhden päivän ja 28 päivän kuluttua betonin teosta.¹³



Kuva 9. Taivutuslujuudet betoniseoksissa, joissa osa betonin sekoitusvedestä on korvattu jätelateksimaalilla (WLP). Taivutuslujuudet on mitattu 28 päivän kuluttua betonin teosta.¹³

Tutkimusten²⁸ tuloksena on havaittu, että jätelateksimaalin lisäämisellä portlandsementtibetoniin syntyy lateksipohjaiseen betoniin verrattavaa polymeerimuunnettua betonia. Jätelateksimaali parantaa betonin vastustuskykyä jäätymis- ja sulamissykleille, sillä lateksipolymeerit vähentävät betonin kosteuden läpäisykykyä ja pienentävät betonin huokoisuutta. Huokoisuuden pieneminen aiheutuu siitä, että lateksipolymeerit muodostavat kalvon ja pigmentit ja täyteaineet

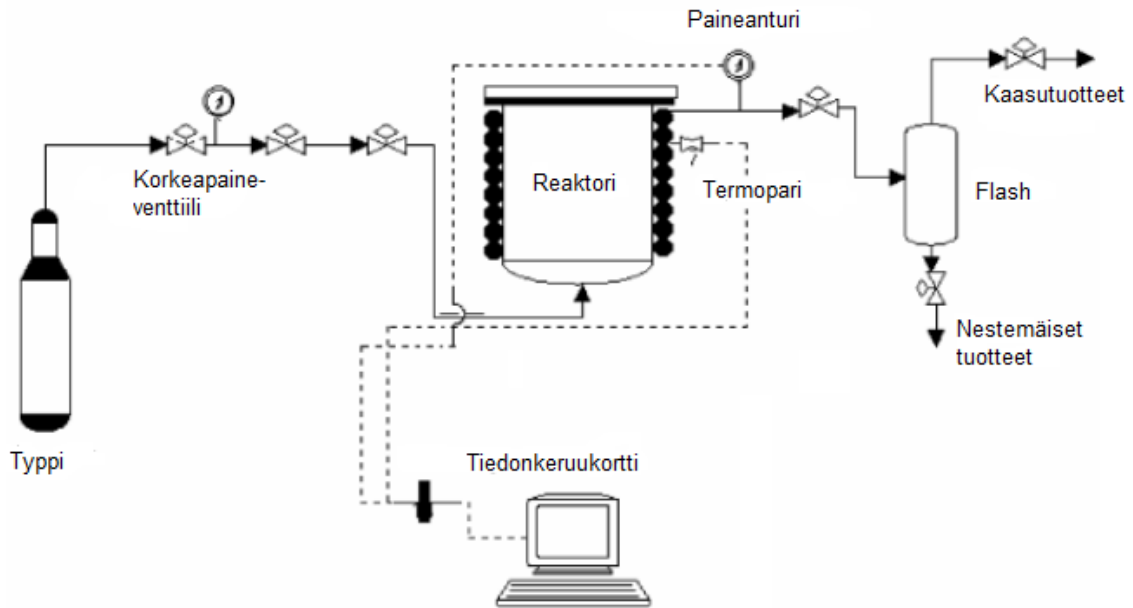
täyttävät huokosia. Näin saadaan betonia, jonka mikrorakenne on suhteellisen tiheä, jonka vuoksi betoni on kestävä.^{21,28}

Jätelateksimaalin kierrättäminen betonissa on todella käyttökelpoinen tapa. Samalla, kun saadaan korvattua osa betonin perinteisistä raaka-aineista, kuten kalsiumkarbonaatista, piidioksidista, alumiinista ja raudasta, saadaan tuotettua kestävämpää betonia ja estetään vaarallisen jätteen hävittäminen kaatopaikalle. Kuitenkin käytetyn jätelateksimaalin ainesosat vaikuttavat merkittävästi valmistetun betonin laatuun. Tätä on melko vaikea hallita, sillä valmistajia ja heidän erilaisia tuotevalikoimiaan on todella paljon.^{15,16}

Jätelateksimaalilla muunnetulle portladsementtibetonille tarvitaan vielä lisää tutkimusta. Styreenibutadieenin tiedetään kestävän hyvin alkalisessa ympäristössä, mutta jätelateksimaalien sisältämien sideaineiden, kuten polyvinyylisetaatin, kestävyyttä alkalisessa ympäristössä on tutkittava edelleen. Lisäksi on tehtävä tutkimuksia, miten jätelateksimaalin sisältämät pinta-aktiiviset aineet vaikuttavat betonin ominaisuuksiin.¹³

3.2 Maalilietteen pyrolyysi

Pyrolyysi on kemiallinen orgaanisen aineen hajoamisreaktio, joka tapahtuu kuumentamalla aineita hapettomissa olosuhteissa.³⁰ Pyrolyysi on endoterminen reaktio.⁵ Pyrolyysi näyttää olevan yksi hyvä vaihtoehto maalilietteen käsittelyyn. Brasiliassa Muniz kollegoineen³¹ on tutkinut maalilietteen deaktivoitumista pyrolyysireaktiolla, jolla maalilietteestä saadaan tuotettua palavaa kaasua, nestettä ja inerttiä kiinteää ainetta. Kuvassa 10 on esitetty kaaviokuva heidän käyttämästään pyrolyysiprosessista. Aluksi sähkölämmitteinen reaktori huuhdeltiin typellä, joka poisti ilman reaktorista.³⁰ Reaktoriin syötettiin 20 g maalilietettä ja reaktorin painetta sekä lämpötilaa mitattiin reaktioiden aikana. Reaktiot suoritettiin hapettomissa olosuhteissa, jotta myrkyllisiä hapettuvia kaasuja ei pääsisi muodostumaan. Reaktioiden tuotteet poistettiin reaktorin sivusta ja johdettiin paisuntaventtiilin läpi. Nestefaasi kerättiin flash-erottimen pohjalle. Saatua tumma öljy tislattiin, jotta raskas öljy saatiin erotettua ja kevyt öljy sekä kaasu analysoitiin kaasukromatografialla.³¹



Kuva 10. Pyrolyysiprosessin kaaviokuva³¹

Muniz kollegoineen³¹ suorittivat pyrolyysiprosessin kolmelle eri maalityypille: vesiohenteiselle lateksimaalille sekä liuotinohenteisille alkydi- ja polyuretaanimaaleille. Kromatografian tuloksena nähtiin kaasufaasin koostuvan metaanista, etaanista, eteenistä, propaanista, ilmasta ja hiilidioksidista. Nestefaasista puolestaan löytyi bentseeniä, toluenia, etyylibentseeniä, etyyliitolueenia, ksyleeniä naftaleiinia sekä hiilivetyjä (C6 – C13). Näitä neste- ja kaasufaaseja voidaan käyttää kaupallisesti liuottimina ja palavina kaasuina. Inerti kiinteä massa, joka jää jäljelle, on jäännösjätettä.³¹

Lateksihartsien tapauksessa havaittiin, että alkuperäisen jätteen määrä väheni keskimäärin 75 %. Suuremmilla palamislämmöillä syntyi kaasua, jolla oli suurempi palamisen nettoenergia eli energia, joka saadaan, kun poltetaan pyrolyysiprosessissa syntyvä kaasu. Reaktioajan kasvu nosti palamislämpötilaa. Kuitenkaan eri reaktioajoilla vaihtelut eivät olleet kovin suuria, joten pyrolyysiprosessissa tulee käyttää lyhyitä reaktioaikoja. Parhaat olosuhteet prosessin suorituksesi olivat, kun lämpötila oli 650 °C ja reaktioaika 10 minuuttia. Nestefaasin saanto ei vaihdellut merkittävästi eri lämpötiloilla ja reaktioajoilla. Keskimäärin lateksimaalilietteen tapauksessa nestettä syntyi 56 %. Taulukossa 4 on esitettyä kokeelliset tulokset lateksimaalilietteen pyrolyysireaktiosta.³¹

Taulukko 4. Lateksimaalilietteen pyrolyysireaktion kokeelliset tulokset³¹

Muuttujat		Erä 1	Erä 2	Erä 3	Erä 4	Erä 5	Erä 6
Kontrolloidut olosuhteet	Lämpötila (°C)	450	650	450	650	550	550
	Aika (min.)	10	10	90	90	50	50
Reaktion tuotteet	Kiinteän tuotteen massa (g)	3,9	4,2	4,1	6,1	3,6	4,3
	Nestemäisten tuotteiden massa (g)	11,7	12,9	10,4	8,5	10,4	13,6
	Palamisen nettolämpö (kcal)	1,6	17,0	6,2	29,4	13,8	24,4

3.3 Titaanidioksidin talteenotto

Ilmeniitti ja rutiili ovat kaksi tärkeintä titaanin mineraalia. Rutiilissa titaanidioksidin pitoisuus on 94-96 %, mikä tekee rutiilista edullisen raaka-aineen. Ilmeniitissä titaanidioksidia on vain 50-60 %, joten sen käyttö pigmenttiteollisuudessa vaatii rikastuksen. Vuonna 2011 näitä kahta mineraalia louhittiin 6,7 miljoonaa tonnia. Jopa 95 % louhituista titaanimineraaleista käytetään titaanidioksidin (TiO₂) valmistamiseen. Yleensä titaanidioksidi pintakäsitellään toivottujen ominaisuuksien, kuten dispergoituvuuden, opasiteetin ja kiillon saavuttamiseksi. Noin 90 % titaanidioksidista hyödynnetään valkoisena pigmenttinä, suurin osa maaleissa ja pinnoitteissa. Lisäksi titaanidioksidia käytetään pigmenttinä muoveissa ja paperissa. Titaanidioksidi on erittäin stabiili, sillä on hyvä peittävyys sekä valkoinen väri, joka johtuu sen kyvystä hajottaa näkyvää valoa. Korkea valkoisuus korreloi pigmentin kemialliseen puhtauteen.^{5,32-34}

Puhdas titaanidioksidi on kiteinen, kiinteä aine, joka esiintyy kolmella eri kidemuodolla: rutiilina, anataasina ja brookiittina. Brookitin valmistaminen on vaikeaa, joten sitä ei käytetä pigmenttiteollisuudessa. Rutiili on eniten käytetty

valkoinen pigmentti. Koska se absorboi osan valosta (400-500 nm), se on väriltään hieman kermanvalkoinen. Titaanidioksidia käytetään pigmenttinä myös värillisissä maaleissa sen sameuttavan vaikutuksen vuoksi. Noin 70 % kaikista käytetyistä pigmenteistä on titaanidioksidia. Titaanidioksidin suuren kysynnän, nousevien hintojen ja sen tuotannon suurten ympäristövaikutusten vuoksi, tarvitaan uusia, innovatiivisia tapoja titaanidioksidin tuottamiseen.^{5,32,33}

3.3.1 Titaanidioksidin talteenotto pyrolyysillä

Pyrolyysin kiinteä jäännös sisältää pääasiassa epäorgaanisia pigmenttejä ja täyteaineita, etenkin titaanidioksidia. Ruotsalainen Karlsson kollegoineen suorittivat pilottimittakaavassa mikroaaltoavusteisen pyrolyysin valkoiselle vesiohenteiselle akryylimaalille (sideaineena akryylin kopolymeeri) ja vertasivat käyttämättömän maalin ja kierrätetystä titaanidioksidista valmistetun maalin ominaisuuksia. Maali sisältämistä pigmenteistä ja täyteaineista noin 45 % oli rutiilia ja 55 % mineraalipohjaisia täyteaineita, pääasiassa dolomiittia. Lisäksi maali sisälsi hieman kaoliinia, talkkia ja kiillettä.^{5,32}

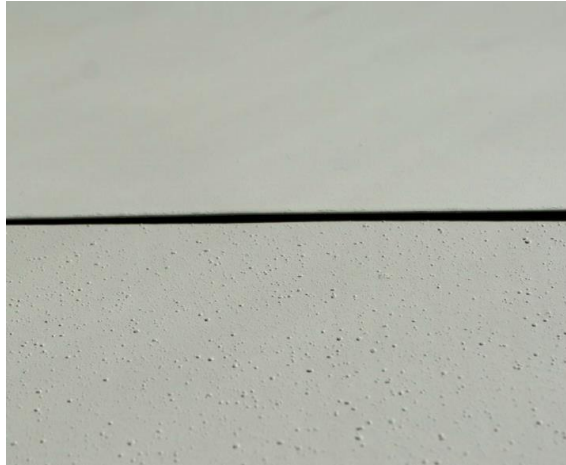
Pyrolyysin kiinteä jäte sisältää epäorgaanisten komponenttien lisäksi hiilijäänteitä orgaanisen aineen pyrolyysistä, joten se vaatii lämpökäsittelyn hapellisissa olosuhteissa, jotta sen sisältämät hiiliyhdisteet hapettuvat hiilidioksidiksi ja sen valkoisuus lisääntyy huomattavasti. Rutiili ja dolomiitti ovat lämpökestävimmät pigmentit, joten niiden kiderakenne ei muutu pyrolyysiprosessissa tai lämpökäsittelyssä. Karlsson kollegoineen homogenisoivat pyrolyysin kiinteän jätteen ja kuumensivat sen muhveliuunissa 400 °C:een, jossa jätettä poltettiin 230 minuuttia. Kiinteän jätteen paino laski noin 4 % lämpökäsittelyssä. Kuvassa 11 on esitetty rutiilin ja kierrätetyn pigmentin sekä kahden täyteaineen; dolomiitin ja kiilteen, valkoisuudet. Kuvasta huomataan, että vaikka valkoisuus paranee lämpökäsittelyssä huomattavasti, ei väri vastaa käyttämättömän titaanidioksidin (rutiilin) valkoisuutta.^{5,32}



Kuva 11. Käyttämättömän ja kierrätetyn pigmentin värit. Vasemmalta oikealle: käyttämätön rutiilipigmentti (TiO_2), käyttämätön dolomiitti, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (täyteaine), käyttämätön kiille (täyteaine), käyttämättömien pigmenttien sekoitus, joka vastaava pyrolyysituhkassa olevia pigmenttejä ja täyteaineita, jauhettu pyrolyysituhka, lämpökäsitelty pyrolyysituhka.³²

Karlsson kollegoineen³² suorittivat saman kokeen 65% kuiva-ainepitoisuuteen kuivatulle maalijätteelle. Tämä jäte sisälsi vielä vettä, mutta ei kuitenkaan ollut enää nestemäinen. Havaittiin, että pieni vesipitoisuus vaikeutti tasaisen lämmityksen saavuttamista mikroaaltolämmityksessä, joka aiheutti epätäydellisen pyrolyysin.^{5,32}

Maalin valkoisuus huononi, kun käyttämätön titaanidioksidi ja täyteaineet korvattiin pyrolyysi- ja lämpökäsitellyllä pigmentillä. Maalin opasiteetti eli kyky peittää maalattava pinta, kiilto ja kestävyys huononivat myös hieman. Yksi kierrätettyjen pigmenttien ja täyteaineiden ongelmana on niiden huonompi dispergoituminen maaliin, jolloin maalipinnasta tulee karkeampi. Tämä johtuu pääasiassa titaanidioksidin kasaantumisesta. Todennäköisesti titaanidioksidin pintapäälyste tuhoutuu pyrolyysiprosessissa ja lämpökäsittelyssä, mikä vaikuttaa maalikalvon ominaisuuksiin. Kuvassa 12 on esitetty kuvat aikaisemmin käyttämättömien ja kierrätettyjen pigmenttien ja täyteaineiden aiheuttamasta maalipinnasta.^{5,32,35}

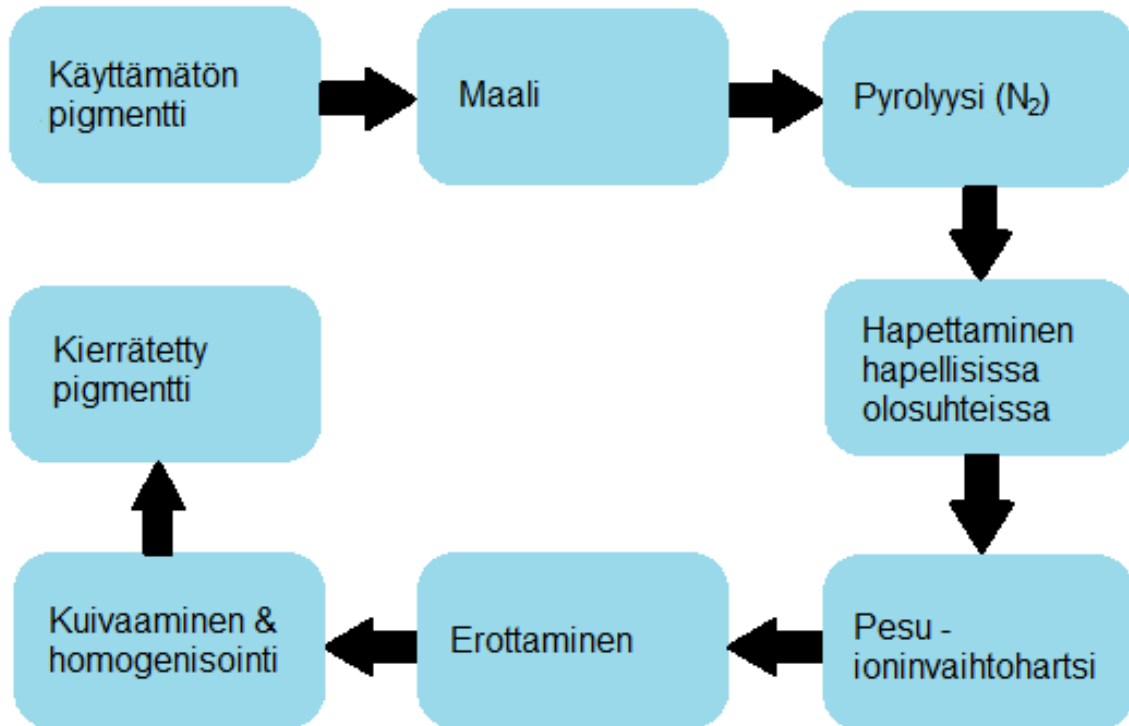


Kuva 12. Kuvat maalipinnasta. Ylemmässä kuvassa pigmentit ja täyteaineet ovat aikaisemmin käyttämättömiä ja alemmassa kuvassa pigmenttinä on pyrolyysistä ja lämpökäsittelystä jäljelle jäävä epäorgaaninen jäännös.³²

Maaleja, jotka sisältäisivät kierrätettyjä pigmenttejä, voitaisiin käyttää karkeiden pintojen, kuten mineraalipintojen maalaamiseen. Myös pinnat, joita ei tarkastella niin huolellisesti, kuten katot, voisivat soveltua tällaisen maalin hyödyntämiseen. Jos maalin pigmentistä ei korvattaisi 100 % kierrätetyllä pigmentillä, muuttuisivat maalin ominaisuudet luultavasti vähemmän. Lisäksi kierrätettyä pigmenttiä voitaisiin käyttää täyteaineena pigmentin sijasta.³⁵

Karlsson kollegoineen^{34,35} on tutkinut myös, mitä pigmentin pinnoitteelle tapahtuu kierrätysprosessin aikana. Pigmenttien epäorgaaninen pinnoite koostuu useasti alumiini- ja piioksideista, mutta käytetään myös pinnoitteita, jotka sisältävät zirkoniumia, tinaa, ceriumia ja booria. Karlsson kollegoineen käyttivät yksinkertaistettua maalia, joissa ainoana epäorgaanisena pigmenttinä käytettiin titaanidioksidia, jotta he pystyivät tarkastelemaan, miten kierrätysprosessi vaikuttaa titaanidioksidin pinnoitteeseen. Tämän tutkimuksen kierrätysprosessin kaavio on esitetty kuvassa 13. Kierrätysprosessi on hyvin samanlainen aikaisempien tutkimusten kanssa, mutta se sisältää pyrolysoidun ja hapetetun tuotteen pesun ioninvaihtohartsilla. Pyrolysoitunut ja hapetettu pigmentti on kontaminoitunut maalin komponenttien hajoamisessa syntyvillä suolajäämillä. Myöhemmässä vaiheessa, kun kierrätetty pigmentti dispergoitaisiin vesiohenteiseen maaliin, nämä ionit liukenesivat ja kasvattaisivat siten maalin ionista vahvuutta. Tällä tiedetään olevan negatiivisia vaikutuksia mm. kolloidinen stabiilisuuteen. Pesun jälkeen pigmentti

erotetaan, kuivataan ja homogenisoidaan jauheeksi, jonka jälkeen sitä voidaan käyttää kierrätettynä pigmenttinä.^{33,34}



Kuva 13. Kierrätetyn pigmentin tuottaminen³³

Kierrätysprosessi näyttää heikentävän pigmenttien pinnoitetta. Toiset pintapinnoitteet syöpyvät enemmän kuin toiset. Karlsson kollegoineen tutki kahta erilaista rutiilipigmenttiä. Toinen pigmenteistä oli päällystetty alumiini- ja zirkoniumoksidilla ja toinen alumiini- ja piidioksidilla, jonka havaittiin kestävän huonommin kierrätysprosessi. Lisäksi kierrätetyn pigmentin käyttö johtaa suuremaan suolapitoisuuteen sekä hiukkaskokoon. Pigmenttien oikea hiukkaskoko on tärkeä valon optimaaliselle sironnalle. Kuitenkin hiukkaskoko pysyi hyväksyttävissä rajoissa. Pigmenttien päällysteen heikkenemisen vuoksi tulisi löytää sovellus, jossa pigmenttien laatu ei ole niin tärkeää. Vaihtoehtoisesti kierrätysprosessiin täytyy lisätä vaihe, jossa kierrätetty pigmentti päällystettäisiin uudelleen.^{33,34}

Nykypäivänä vielä pyrolyysiprosessilla talteenotetun pigmentin käyttö on hyvin harvinaista. Tarvitaan lisätutkimusta, jotta kierrätetyn tuotteen vaaleus- ja dispersio-ominaisuuksien parantamiseksi. Yksi mahdollisuus voisi olla sekoittaa maalijäte tai pyrolyysiprosessin jäte ilmeniittiin, jolloin maalijätettä voitaisiin käyttää titaanin tuotannon raaka-aineena. Muut epäorgaaniset yhdisteet kuin titaanidioksidi voitaisiin myös yrittää uuttaa maalijätteestä mahdollisimman hyvin, jolloin jäljelle jäisi rutiilipitoinen kiinteä jäännös, jota voitaisiin käyttää joko pigmenttinä tai titaanin tuotannossa.^{5,32}

3.3.2 Titaanidioksidin poistaminen maalilietteestä happokäsittelyllä ja sentrifugoimalla

Maalilietteen korkean titaanidioksidipitoisuuden vuoksi Khezri kollegoineen³⁶ on tutkinut mahdollisuutta poistaa titaanidioksidia maalilietteestä. He tutkivat autoteollisuuden maalilietettä. Haihtuvien orgaanisten aineiden poistamiseksi, liete kuumennettiin, jolloin titaanidioksidin pitoisuus kasvoi. Kuumentamisen jälkeen maaliliete hajotettiin kemiallisesti happokäsittelyllä, joka poisti eri raskasmetalleja, kuten bariumia, strontiumia, kromia, magnesiumia, kuparia ja lyijyä. Kemiallinen hajotus nosti titaanidioksidipitoisuuden 48,69 %. Lopuksi saatu hapan jauhe sentrifugoitiin, jolloin titaanidioksidi painui sentrifugin pohjaan ja sen pitoisuus saatiin nostettua 67,41 %. Taulukossa 5 on esitetty, mitä jauheseos sisälsi sentrifugoinnin jälkeen. Saatua pigmenttijauhetta käytettiin maalin raaka-aineena. Havaittiin, että saadulla maalilla oli tasainen kiilto ja kovuus. Lisäksi lietteen määrä pieneni huomattavasti.³⁶

Taulukko 5. Pigmenttijaauheen koostumus sentrifugoinnin jälkeen.³⁶

Aine	Pitoisuus
Al ₂ O ₃	21,75 m-%
SiO ₂	0,63 m-%
P ₂ O ₅	0,69 m-%
SO ₃	5,97 m-%
Cu ₂ O	400 ppm
ZrO ₂	0,66 m-%
CaO	0,26 m-%
TiO ₂	67,41 m-%
Cr ₂ O ₃	0,88 m-%
Fe ₂ O ₃	0,33 m-%
Zn	550 ppm
HfO ₂	450 ppm
Nb ₂ O ₅	300 ppm
V ₂ O ₅	0,65 m-%
Sb ₂ O ₃	350 ppm

3.4 Maalien kierrättäminen uudeksi maaliksi

Maali on mahdollista kierrättää ja jatkojalustaa uudeksi maaliksi. Tämä on erittäin ekologinen ja edullinen keino hyödyntää maalijäte. Maalin jalostaminen uudeksi maaliksi alkaa hyvänlaatuisten maalien luokittelulla maalityyppien ja muiden ominaisuuksien, kuten värin, perusteella. Maaleihin lisätään lisäaineita, sideaineita ja pigmenttejä sekä tarvittaessa muita maalin ainesosia paremman laadun takaamiseksi. Maaliseos suodatetaan suurien hiukkasten ja muiden kiinteiden aineiden poistamiseksi ja kaadetaan suuriin astioihin, sekoitetaan ja annostellaan sopivan kokosiin maaliastioihin. Eri maalityyppejä voidaan yhdistää.^{37,38}

Uudelleentuotetun maalin ongelmana voi olla eri värien rajoitukset sekä ihmisten ennakkoluulot kierrätetyn maalin laadusta.^{37,38}

3.5 Lateksimaalin käyttö muovin valmistuksessa

Suuritiheyspolyeteeni eli HDPE (engl. high-density polyethylene) on joustavaa polymeeriä, jota on helppo muokata ja jolla on korkea vetolujuus. HDPE-muovi voi venyä jopa kymmenkertaiseksi alkuperäisestä pituudestaan. HDPE kestää hyvin monia liuottimia sekä korkeita lämpötiloja ennen sen sulamista (130 °C), joten sitä hyödynnetään monenlaisissa sovelluksissa. HDPE:tä käytetään esimerkiksi putkissa, säiliöissä sekä muovipusseissa ja kanistereissa. Se on yksi halvimmista muovilajeista.^{37,39,40}

Polymetyylimetakrylaatti eli PMMA (engl. polymethyl methacrylate) on polymeeriä, jota käytetään pleksilaseissa sekä samankaltaisten akryylituotteiden valmistuksessa, kuten muovilinsseissä ja -ikkunoissa. PMMA on säänkestävä muovilaji, joka kestää myös UV-säteilyä. Se on kuitenkin haurasta muovia, sillä se kestää hyvin suuria paineita, mutta ei ole taipuisaa ja murtuu siten suhteellisen helposti. Se voi venyä vain kymmenesosan alkuperäisestä pituudesta.^{37,40}

Yhdysvalloissa on tehty useampi tutkimus^{37,39}, joissa on tutkittu, miten lateksimaalin lisääminen HDPE- ja PMMA-muoveihin vaikuttaa muovien laatuun. Tutkimukset on suoritettu sekä kiilto- että mattamaalille. Ne aloitettiin kuivaamalla maalinäytteet ja pellettoimalla maalit. Pelletointi on prosessi, jossa kiinteä aine hajotetaan pienemmiksi palasiksi. Maalien ja muovien pelletoinnin jälkeen, tehtiin PMMA-muoviseokset, jotka sisälsivät 20 m-%, m-30% ja 35 m-% kiiltomaalia ja PMMA-muoviseokset, jotka sisälsivät myös 20 m-%, 30 m-% ja 35 m-% mattamaalia. Vastaavanlaiset seokset tehtiin myös HDPE-muoville. Lisäksi PMMA- ja HDPE-muovista tehtiin puhtaat vertailunäytteet. Seoksille tehtiin ruiskuvalutus eli seoksia lämmitettiin, jolloin ne sulivat ja sula muovi puristettiin paineella muotteihin.^{37,39}

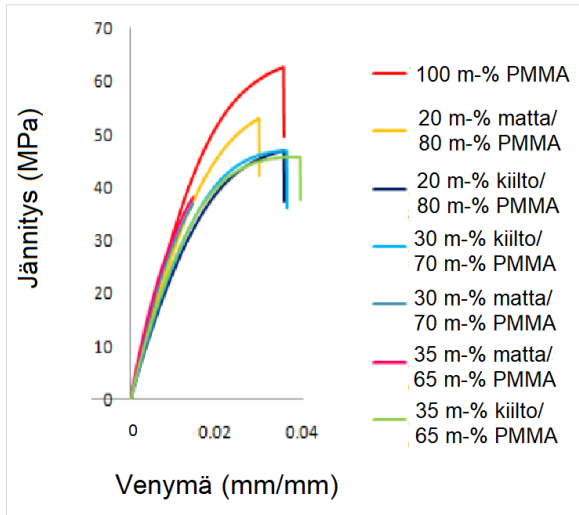
Lasimuutoslämpötila (T_g) kuvaa lämpötila-aluetta, jonka yläpuolella amorfinen aine muuttuu lasimaisesta aineesta kumimaiseksi aineeksi, sillä polymeeriketjut muuttuvat liikkuvimmiksi. Tällöin polymeeri on joustavampaa ja pehmeämpää.⁴¹ Lasimuutoslämpötilan alapuolella polymeerien amorfiset osat jähmettyvät, jolloin polymeeri muuttuu hauraaksi, lasimaiseksi ja kovaksi. Kiiltomaalilla havaittiin olevan suurempi lasimuutoslämpötila kuin mattamaalilla, joten kiiltomaalin voidaan olettaa sisältävän joitain komponentteja, joita mattamaalissa ei ole, ja jotka estävät

polymeeriketjujen liikkumisen. Kiiltomaalin ja muovien sekoituksella on huomattavasti paremmat lämpöominaisuudet, kuin mattamaalin ja muovien sekoituksilla, mikä osoittaa paremman sekoituksen. PMMA-seoksilla on huomattavasti paremmat lämpöominaisuudet kuin HDPE-seoksilla, joten maalin ja PMMA-muovin välinen vuorovaikutus on parempaa. Tämä on täysin ymmärrettävää, kun tarkastellaan tilannetta molekyylitasolla, sillä PMMA ja lateksimaali ovat molemmat akryylipohjaisia, mutta HDPE ei ole. Maalin ja PMMA-muovin sekoitukset ylläpitävät hyvin rakenteellista jäykkyyttä, joten kiiltomaalin ja PMMA-muovin seokset soveltuvat hyvin korkeisiin lämpötiloihin.^{37,39}

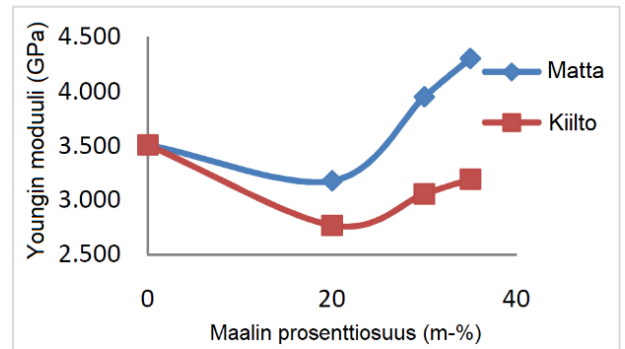
3.5.1 Lateksimaalin lisääminen PMMA-muoviin

Yhdysvalloissa tehtyjen tutkimusten^{37,39} tulokset näyttävät vastaavan melko hyvin toisiaan, mutta pieniä eroavaisuuksia niissä on nähtävissä. Muovien vetolujuutta kuvataan jännitys-venymäkäyrillä (engl. Stress-Strain curve). Kuvassa 14 on esitetty puhtaan PMMA-muovin sekä maalien ja PMMA-muovin seosten jännitys-venymäkäyrät. Jännitykset on ilmaistu MPa:na ja venymä pituuden muutoksena verrattuna alkuperäiseen pituuteen.^{37,39,42}

Youngin moduuli kuvaa kappaleeseen syntyvää jännitystä venyttävän voiman vaikutuksesta. Se mitataan jännitys-venymäkäyrän lineaariselta alkuosuudelta jännityksen suhteena vastaavaan venymään. Bloomin ja hänen kollegoidensa³⁷ tulosten mukaan maalin lisääminen PMMA-muoviin pääsääntöisesti alentaa tai ylläpitää samaa Youngin moduulia eli maalin ja PMMA-muovin seokset ovat yhtä jäykkiä tai hieman taipuisampia kuin puhdas PMMA-muovi. Kuitenkin seokset, jotka sisälsivät mattamaalia 30 m-% tai 35 m-%, kasvattivat Youngin moduulia eli muovista tuli hieman jäykempää (kuva 15). Toisessa yhdysvaltalaisessa tutkimuksessa Lynch kollegoineen³⁹ puolestaan havaitsi, että mattamaalin lisääminen PMMA-muoviin kasvatti Youngin moduulia, mutta kuitenkin maksimi Youngin moduuli saavutettiin, kun mattamaalia lisättiin 20 m-%. Kiiltomaalin lisäyksen vaikutuksesta Youngin moduuli laski.^{37,39,42}

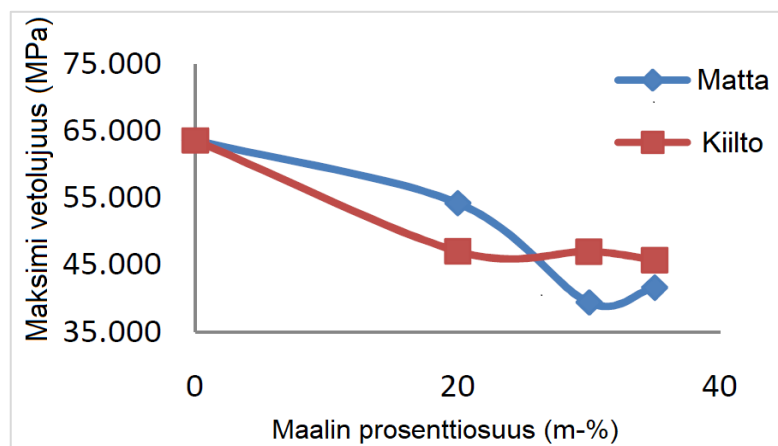


Kuva 14. PMMA-seosten jännitysvenymä-käyrät.³⁷



Kuva 15. PMMA-muovin Youngin moduulit maalien eri prosenttiosuuksilla.³⁷

Muovin ja maalin seoksille mitattiin maksimi vetolujuus (engl. ultimate tensile strength, UTS) eli vetolujuuden arvo, jonka muovi kestää ennen kuin siinä tapahtuu plastisia muodonmuutoksia. Jos muovi on hauras, se murtuu tai repeytyy. Joustava muovi puolestaan kestää huomattavan paljon voimaa sen jälkeen, kun plastiset muodonmuutokset alkavat. Puhtaalla PMMA-muovilla on korkeampi maksimi vetolujuus kuin maalia sisältävällä PMMA-muovilla eli puhdas PMMA kestää paremmin voimaa pinta-alaa kohti kuin seokset (kuva 16). PMMA-muovit murtuvat melkein heti vetolujuuden ylitettyä maksimi vetolujuuden. Lynch kollegoineen³⁹ havaitsi, että maksimi vetolujuus laskee lähes lineaarisesti maalin määrän lisääntyessä.^{37,39}

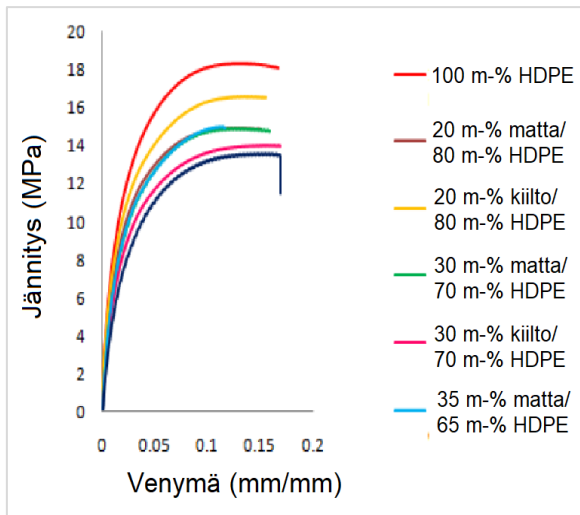


Kuva 16. PMMA-muovin maksimi vetolujuudet maalien eri prosenttiosuuksilla.³⁷

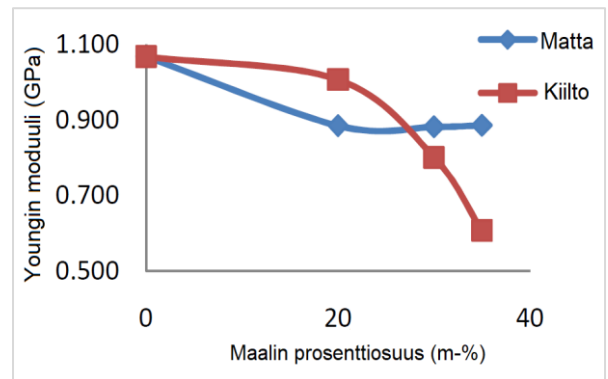
Intiassa tehdyssä vastaavanlaisessa tutkimuksessa⁴⁰ havaittiin, että vesiohenteisen akryylimäalin lisäämien PMMA-muoviin, vähensi muovin läpinäkyvyyttä, mutta teki muovista joustavampaa ja kovempaa säilyttäen kuitenkin muovin jäykkyyden ja lujuuden. Näin ollen maalia sisältävä PMMA-muovi pystyy haastamaan kalliimmat muovit, joiden pitää olla joustavia ja lujia. Maalia sisältävää PMMA-muovia voidaan käyttää esimerkiksi kannettavien tietokoneiden kuorissa, sillä niiden pitää kestää kolhuja.⁴⁰

3.5.2 Lateksimaalin lisäämien HDPE-muoviin

Bloomin ja hänen kollegoidensa³⁷ HDPE-muovin ja maalien seosten jännitysvenymäkäyristä nähdään, että maalin lisäämien HDPE-muoviin alentaa Youngin moduulia (kuva 17). Eli puhtaalla HDPE-muovilla on suurempi Youngin moduuli kuin millään HDPE-muovin ja maalin seoksista eli HDPE-muovilla on jäykin rakenne (kuva 18). Kuitenkin, kun kiiltomaalia lisätiin 20 m-%, Youngin moduuli laski hyvin vähän, joten sen jäykkyys on hyvin samanlainen puhtaan HDPE-muovin kanssa. Kun kiiltomaalia lisätään 30 m-% tai 35 m-%, muovista tulee huomattavasti joustavampaa ja taipuisampaa. Mattamaalin 20 m-% lisääminen HDPE-muoviin laski Youngin moduulia, mutta mattamaalin suuremmat lisäykset eivät enää laskeneet Youngin moduulin arvoa. PMMA-muovin ja maalin seokset ovat huomattavasti hauraampia kuin HDPE-muovin ja maalin seokset, sillä niiden Youngin moduulit ovat korkeampia. Lynch kollegoineen³⁹ havaitsivat, että Youngin moduuli kasvoi huomattavasti, kun lateksimaalia lisättiin 20 m-%, mutta suuremmilla lisäyksillä (30 m-% ja 35 m-%) moduuli laski lähelle puhtaan HDPE:n Youngin moduulin arvoa tai sen ali.^{37,39}

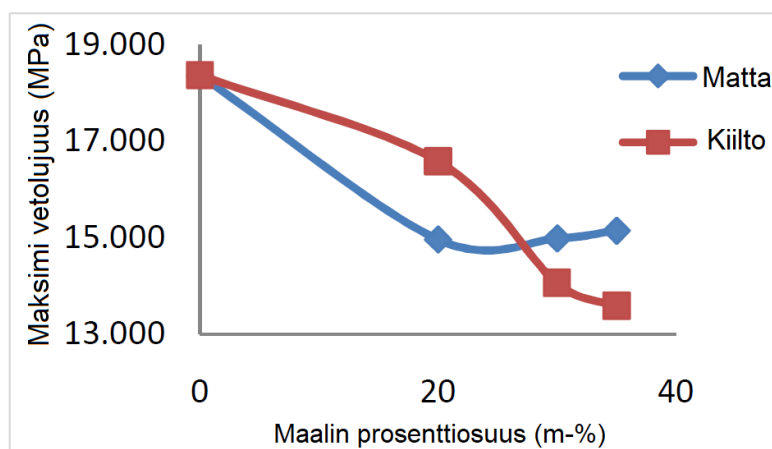


Kuva 17. PMMA-seosten jännitysvenymäkäyrät.³⁷



Kuva 18. HDPE-muovin Youngin moduulit maalien eri prosenttiosuuksilla.³⁷

Bloom kollegoineen³⁷ havaitsi, että puhtaalla HDPE-muovilla on suurempi maksimi vetolujuus kuin maalia sisältävällä HDPE-muovilla (kuva 19). HDPE-muovin ja maalin seokset kestävät huomattavasti pidempään maksimi vetolujuusarvon ylitettyä murtumatta kuin PMMA-muovi tai sen seokset. Lynch kollegoineen³⁹ puolestaan havaitsi, että puhtaan HDPE-muovin ja lateksimaalia sisältävän HDPE-muovin ominaisuudet olivat melko samanlaiset. Muovin maksimi vetolujuus kasvoi hieman, kun muoviin lisättiin kiiltomaalia, mutta pysyi lähes vakiona mattamaalin lisäyksestä.^{37,39}



Kuva 19. HDPE-muovin maksimi vetolujuudet maalien eri prosenttiosuuksilla.³⁷

Käyttämättömän lateksimaalin sekoittaminen erilaisiin muoveihin vähentää muovintuotantoa ja parantaa joidenkin muovien ominaisuuksia. Se on ympäristöystävällinen ja kustannustehokas tapa hävittää jätemaali. Koska maali sisältää suuria määriä titaanidioksidia, voisi maalin lisääminen muoviin parantaa muovin kykyä suojautua UV-säteilyltä ja siten kasvattaa muovin käyttöikä. HDPE-muovin taipuisuuden lisääntyminen lateksimaalin myötä HDPE-muovin ja maalin seoksia voidaan käyttää esimerkiksi lasten leluissa, sillä niissä muovia pitää pystyä venyttämään ja taivuttamaan eri muotoihin. Kaikissa sovelluksissa ei vaadita puhtaan PMMA:n tai HDPE:n maksimi vetolujuuksia. Lisäksi maalia sisältävästä muovista voitaisiin valmistaa maalipurkkeja, jolloin päästäisiin eroon metallisista maalipurkeista ja saataisiin jätemaalille pitkä elinkaari.^{37,39,40}

4 YHTEENVETO

Maalit koostuvat sideaineista, pigmenteistä ja täyteaineista, liuottimesta ja ohenteista sekä apuaineista. Maalit voidaan jakaa liuottimen mukaan vesiohenteisiin ja liuotinohenteisiin maaleihin. Nykypäivänä suositaan entistä enemmän vesiohenteisiä maaleja niiden ympäristöystävällisyyden ja paremman työturvallisuuden vuoksi. Maalien käytössä syntyy paljon maalijätettä sekä maalilietettä.

Tällä hetkellä jo osittain käytössä oleva menetelmä maalilietteen käsittelemiseksi niin, että ravinteet ja energia saataisiin hyötykäyttöön, on sen yhteiskäsitteily sementtiuunissa. Siinä kuivattua maalilietettä käytetään sekä vaihtoehtoisena polttoaineena että sementin raaka-aineena. Koska vesiohenteisten maalien lämpöarvo on pienempi kuin liuotinohenteisten, sekoitetaan liuotinohenteisten maalien maalilietettä vesiohenteisten maalien maalilietteeeseen. On havaittu, että maalilietteen yhteiskäsitteily pienentää hieman sementtiteollisuuden suuria hiilidioksidipäästöjä. Lisäksi siinä ei synny haitallisia päästöjä eikä myöhempää käsittelyä vaativaa jätettä.

Yksi mahdollisuus sementin tai betonin ominaisuuksien parantamisessa voisi olla jätelateksimaalin käyttäminen joko styreenibutadieenin tai betonin sekoitusveden korvaajana polymeerimuunnatussa portlandsementtibetonissa. Nämä parantavat betonin kestävyyttä ja pienentävät kloridi-ionien läpäisevyyttä, jolloin mm. siltojen teräsrakenteet eivät ruostu niin helposti.

Maalilietteen pyrolyysissä orgaaninen aines hajoaa hapettomissa olosuhteissa, jolloin syntyy palavaa kaasua, nestettä ja inerttiä kiinteää ainetta. Jätteen määrä pienenee pyrolyysiprosessissa huomattavasti. Näistä neste- ja kaasufaaseja voidaan käyttää kaupallisesti liuottimina ja palavina kaasuina. Inertti kiinteä aine on jäännösjätettä, mutta sen hyödyntämiselle on tehty myös tutkimuksia. Koska se sisältää pääasiassa epäorgaanisia pigmenttejä ja täyteaineita, erityisesti titaanidioksidia, voisi olla mahdollista hyödyntää sitä uudelleen pigmenttinä. Kuitenkin on havaittu, että maalin valkoisuus huononee huomattavasti näin kierrätetyn pigmentin vaikutuksesta. Lisäksi maalin opasiteetti, kiilto ja kestävyys huononevat hieman.

Jätelateksimaalia voidaan käyttää hyödyksi muovin tuotannon vähentämisessä, sillä on tehty tutkimuksia, jossa jätelateksimaalia on sekoitettu HDPE- ja PMMA-muovien joukkoon. Pääsääntöisesti maalin lisääminen muoviin tekee muovista hieman joustavampaa ja alentaa muovin maksimivetolujuuutta, mutta tämä ei kuitenkaan ole ongelma, sillä kaikissa muovin sovellutuksissa ei tarvita puhtaan PMMA-muovin tai HDPE-muovin maksimi vetolujuuksia.

Maalit on mahdollista kierrättää myös uudeksi maaliksi luokittelemalla hyvälaatuiset maalit eri maalityyppien ja ominaisuuksien mukaan. Maaleihin lisätään tarvittavia pigmenttejä ja lisäaineita, jonka jälkeen ne suodatetaan suurten hiukkasten poistamiseksi ja sekoitetaan ja annostellaan sopivan kokoisiin maaliastioihin.

Vesiohenteisten maalien maalijätteelle löytyvä tutkimusaineisto on vielä hyvin rajallinen, joten tarvitaan lisää tutkimusta, miten maalijäte voitaisiin hyödyntää turvallisesti ja ympäristöystävällisesti.

5 VIITTEET

1. Ruffino B, Dalmazzo D, Riviera PP, Santagata E, Zanetti MC. *Preliminary performance assessment of asphalt concrete with paint sludge from automotive industries*, Department of Environmental, Land and Infrastructure Engineering, Italia.
2. Tikkurila. *Maalit ja värit*, Tikkurila Paints Oy, Vantaa, **1999**, 5-17.
3. Larsen S, Kuusela, A., Pyykkönen K, Susi A, Virtanen J, *Pinnalle: Maalaustyön perustaidot*, Opetushallitus, 2. painos, Suomen Yliopistopaino Oy-Juvenes Print, Tampere, **2012**, 9-21.
4. Flink, R., Killström, T., Kilpinen, J., Kotilainen, P., Tuisku, L., Tikkurila, *Metallipintojen teollinen maalaus*, 5. painos, Vantaa, 34-35,47, <https://docplayer.fi/1340945-Metallipintojen-teollinen-maalaus.html> (haettu 2.1.2020).
5. Karlsson M.C.F. *Recovery and reuse of TiO₂ and other pigments from paint waste*, Chalmers University of technology, Ruotsi, **2014**, 1-6, 10, 15-17, 45-54.
6. Tikkurila. *Maalien raaka-aineet*, https://www.tikkurila.fi/ammattilaiset/ratkaisut/ymparisto/maalien_raaka-aineet, (haettu 2.1.2020).
7. Tikkurila. *Maalikemiaa*, https://www.tikkurila.fi/files/57886/Maalikemiaa_kalustemaalaus.pdf, (haettu 2.1.2020).
8. Siikanen U. *Rakennusaineoppi*, Rakennustieto Oy, 7. painos, Viro, 2009, 293-300.
9. Ravikumar, H.R., Shwetha S. Rao, Karigar C.S. *Biodegradation of paints: A current status*, INDJSRT, Intia, 2012, 5, 1977-1987.
10. Alén, H., *Maalit ja niiden käyttö*, Opetushallitus, 2. painos, Helsinki, **1999**, 8,10-12, 15-23.
11. Tikkurila. *Puun teollinen pintakäsittely*, **2010**, https://www.tikkurila.fi/files/56013/Puun_teollinen_pintakäsittely_luku_1.pdf, (haettu 2.1.2020).
12. Weiss, K.D., *Paint and coatings: A mature industry in transition*. Prog. Polym. Sci. **1997**, 22, 203-245.
13. Nehdi, M., Sumner, J., *Recycling waste latex paint in concrete*. Cement Concrete Res, **2003**, 33, 857-863.
14. Gerace, M.J., Gerace, J.M., *Method of making a filler from automotive paint sludge, filler, and sealant containing a filler*, Patentti **1992**, 5,160,628.
15. Segala, L.M., *Recycling of nonhazardous industrial paint sludge, nonreusable leftover latex paint, and similar materials*. Metal Finishing, **2003**, 101, 38-40.
16. Said, A., *Recycling of waste latex paint in concrete: A review*, MOJPS, **2018**, 2, 52-54.
17. Sanghvi, H., Massingill, J.L., *Recycling paint overspray*. J Coatings Tech, **2002**, 74, 143-145.
18. Gautman, S.P., Bundela, P.S., Murumkar M., *Paint sludge waste co-processing at the ACC wadi cement works in karnataka, India*, WIT Transactions on Ecology and the Environment, Waste Management and the Environment V, **2010**, 140. 57-66.
19. Salihoglu, G., Salihoglu, N.K. *A review on paint sludge from automotive industries: Generation, characteristics and management*. J. Environ. Manage. **2016**, 169, 223-235.

20. Mokrzycki, E., Uliasz-Bocheńczyk, A., *Alternative fuels for the cement industry*. Appl. Energ. **2003**, 74, 95-100.
21. Mohammed, A., Nehdi, M., Adawi, A., *Recycling waste latex paint in concrete with added value*. ACI Mater J. **2008**, 105, 367.
22. Tiwary, A., Sharma, G., Gupta, P.K., *Quantification of the reduced environmental impacts with use of co-processing in cement kilns in India*. Environmental Research, Engineering and Management, **2014**, 69, 5-16.
23. Reno, M.L.G., Silva, R.J., Melo, M.L.N.M., Boas, S.B.V., *An overview of industrial wastes as fuel and mineralizer in the cement industry*, Lat. Am. Appl. Res. **2016**, 46, 43-50.
24. Parlikar, U., Bundela, P.S., Baidya, R., Ghosh, S.K., Ghosh, S.K., *Effect of variation in the chemical constituents of wastes on the co-processing performance of the cement kilns*, Procedia Environ. Sci. **2016**, 35, 506-512.
25. Chatziaras, N., Psomopoulos, C.S., Themelis, N.J., *Use of alternative fuels in cement industry*, Proceedings of the 12th International Conference on Protection and Restoration of the Environment, **2014**, 1, 521-529.
26. Kääntee, U., Zevenhoven, R., Bacman, R., Hupa, M., *Cement manufacturing using alternative fuels and the advantages of process modelling*, Fuel Process. Technol. **2004**, 85, 293-301.
27. Price, J.W., Long, D.M., *Process of recycling paint waste*, Patent **1996**, 5,496,404.
28. Quiroz, O.I., Said, A.M., *Economical bridge overlays using waste latex paint*, Frontiers in the Use of Polymers in Concrete - Session at the ACI Spring 2010 Convention, **2010**, 1-16.
29. Said, A.M., Quiroz, O.I., Hatchett, D.W., Elgawady, M., *Latex-modified concrete overlays using waste paint*. Constr. Build. Mater. **2016**, 123, 191-197.
30. Rosli, N.L., Rahman N.A., Kadri, A., *Methane synthesis from automotive paint sludge via microwave assisted pyrolysis*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, **2018**, 358, 1-6.
31. Muniz, L.A.R., Costa, A.R., Steffani, E., Zattera, A.J., Hofsetz, K., Bossardi, K., Valentini, L. *A study of paint sludge deactivation by pyrolysis reactions*. Braz J Chem Eng. **2003**, 20, 63-68.
32. Karlsson, M., Corr, D., Forsgren, C., Steenari, B.-M., *Recovery of titanium dioxide and other pigments from waste paint by pyrolysis*. J Coat Technol Res. **2015**, 12, 1111-1122.
33. Karlsson, M.C.F., Abbas, Z., Bordes, R., Cao, Y., Larsson, A., Taylor, P., Steenari, B.-M., *Characterization of silicon, zirconium and aluminium coated titanium dioxide pigments recovered from paint waste*, Dyes and Pigments, **2019**, 162, 145-152.
34. Karlsson, M.C.F., Abbas, Z., Bordes, R., Cao, Y., Larsson, A., Rolland, A., Taylor, P., Steenari, B.-M. *Surface properties of recycled titanium oxide recovered from paint waste*. Prog.Org. Coat. **2018**, 125, 279-286.
35. Karlsson, M.C.F., Álvarez-Asencio, R., Bordes, R., Larsson, A., Taylor, P., Steenari, B.-M., *Characterization of paint formulated using secondary TiO₂ pigments recovered from waste paint*. J Coat Technol Res. **2019**, 16, 607-614.
36. Khezri, S.M., Shariat, S.M., Tabibian, S., *Evaluation of extracting titanium dioxide from water-based paint sludge in auto-manufacturing industries and its application in paint production*. Toxicol Ind Health, **2013**, 29, 697-703.

37. Bloom, W., O'connor, L., Su, A., Ukleja, A., Blending plastic and paint: An alternative method of recycling latex paint. NJ Governor's School of Engineering Technology, **2011**, 1-13.
38. Houshamand, A., Disfani, M.-M., Dias, R., Oates, G., Arulrajag, A., *End-of-life options for waste paint in australia*, **2013**, 20-30.
39. Lynch, J.K., Nosker, T. J., Hamill, R., Lehman, R.L., Recycling of latex based paint as polymer feedstock materials. Rutgers Univeristy, Piscataway, New Jersey, **2011**, 1-5.
40. Karambalkar, R.R., Paint waste management. **2009**, 59, 69-84.
41. Seppälä J. *Polymeeriteknologian perusteet*, 5. painos, Hakapaino Oy, Helsinki, **2005**, 59, 69-73.