

BLANDYNA OSOWIECKA<sup>1)</sup>, JANUSZ ZIELIŃSKI<sup>1)</sup>,  
JERZY POLACZEK<sup>2)</sup>, ZOFIA MACHOWSKA<sup>2)</sup>

## Zastosowanie termolizatów mieszanin odpadowego poliwęglanu z ekstraktem furfurolowym do modyfikacji asfaltu naftowego

### APPLICATION OF WASTE POLYCARBONATE-FURFUROL THERMOLYZATES TO MODIFICATION OF PETROLEUM BITUMENS

**Summary** — Thermolysis of waste polycarbonate (PC) mixes with furfural extract (EF) having various compositions, conducted for 3.5 hours at 270°C led to thermolyzates containing 95—80% by weight PC and 5—20% by weight EF. Thermomechanical and rheological properties as well as hardness and impact strength of the thermolyzates were determined (Tables 3 and 4). Increased EF content in the thermolyzate lowered softening and melting points; impact strength of thermolyzates is lower than for unmodified waste PC. PC-EF thermolyzate (up to 20% by weight) heated to 170°C with PS 85/25 asphalt leads to homogeneous compositions (Table 1). Increased content of the thermolyzate in the composition decreases softening and dropping point, as well as slightly increases brittleness; however, penetration of the composition is not altered (Table 5). Characteristics of the bitumen — PC-EF thermolyzate composition points to their possible application as binders in sealant/isolation materials for construction purposes.

**Key words:** polycarbonate waste, furfural extract, thermolysis, bitumen modification.

Zwiększająca się ilość odpadów z tworzyw sztucznych wymusza podjęcie systemowego ich zagospodarowania. Opracowano liczne procesy materiałowego, surowcowego i energetycznego wykorzystania takich odpadów jako wartościowego surowca wtórnego [1—4]. W kraju szczególnie zainteresowanie budzą termiczne metody surowcowego recyklingu odpadów, ponieważ w ten sposób można utylizować wszystkie rodzaje tworzyw sztucznych, niezależnie od rodzaju użytych dodatków oraz charakteru i postaci odpadu. W metodzie tej nie zachodzi potrzeba wstępnej segregacji odpadów, a także ich mycia lub usuwania innych substancji organicznych [5].

Opracowany w Polsce sposób termicznego recyklingu odpadów tworzyw sztucznych polega na wymieszaniu odpadów z substancjami bitumicznymi w temp. do 350°C. W Instytucie Chemii Politechniki Warszawskiej w Płocku oraz w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie prowadzono badania nad otrzymywaniem termolizatów złożonych m.in. z pozostałości ciężkich frakcji ropy naftowej oraz odpadów następujących tworzyw: poli(tereftalanu etylenu), polietylenu [6, 7], polistyrenu [8] i poli(chlorku winylu) [9]. Doświad-

czenia te wykazały, że tego typu termolizaty, zwłaszcza zawierające bitumy węglowe, można stosować w postaci przedmieszek do mieszanek węglowych poddawanych procesowi koksowania w warunkach przemysłowych [10].

Podjęcie omawianych w niniejszym artykule prac badawczych dotyczących termolizy odpadów poliwęglowych (PC) w bitumach naftowych było uzasadnione celowością rozszerzenia zakresu stosowalności tego rodzaju termolizy. Wprawdzie poliwęglany zalicza się do tworzyw łatwo poddających się recyklingowi materiałowemu, jednakże niektóre ich odpady poużytkowe (np. płyty kompaktowe) trafiają na wysypiska śmieci komunalnych i w trakcie wstępnego sortowania tych śmieci stają się składnikiem odpadu stanowiącego mieszaninę różnych typów tworzyw sztucznych. Istotne zatem wydało się wyjaśnienie zjawisk zachodzących w układzie poliwęglan/bitum naftowy w podwyższonej temperaturze i podjęcie badań mających na celu rozpoznanie możliwości wykorzystania procesu termolizy do otrzymywania mieszanin odpadowego PC z ekstraktem furfurolowym frakcji zawierającej pozostałość z przerobu ropy naftowej. Podjęliśmy również próbę oceny przydatności otrzymanych mieszanin (termolizatów) do modyfikacji asfaltów naftowych w celu uzyskania kompozycji nadających się do zastosowania jako lepiszcza w budownictwie.

<sup>1)</sup> Politechnika Warszawska, Instytut Chemii w Płocku, ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock, e-mail: jziel@pw.plock.pl

<sup>2)</sup> Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

W pracy przyjęto następujące konkretne cele:

- zagospodarowanie metodą termolizy jak największej ilości odpadowego PC zawartego w ekstrakcie furfurolowym (nie mniej niż 90% mas. całości);
- dobranie warunków zapewniających uzyskiwanie jednorodnych i stabilnych kompozycji bitum-termolizat;
- badanie właściwości termomechanicznych takich kompozycji typowymi metodami stosowanymi w przypadku asfaltów oraz tworzyw sztucznych.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Materiały

— Odpad PC typu „Macrolon” firmy Bayer (temperatura mięknięcia wg PiK 219°C i Vicata 155°C, temperatura topnienia 187°C, masowy wskaźnik szybkości płynięcia 8,73 g/10 min);

— ekstrakt furfurolowy (EF) z procesu selektywnej rafinacji furfurolem frakcji pochodzącej z zachowawczej destylacji ropy naftowej, stosowany jako składnik oleju opałowego (temperatura zapłonu 210°C, gęstość w temp. 20°C = 950 kg/m<sup>3</sup>, lepkość w temp. 100°C = 3,1<sup>0</sup>E), producent Polski Koncern Naftowy ORLEN SA;

— dwa typy asfaltów naftowych: PS 85/25 (temperatura mięknięcia 91°C, temperatura łamliwości -10°C, penetracja w temp. 25°C = 19 · 10<sup>-4</sup> m) oraz PS 40/175 (temperatura mięknięcia 40°C, temperatura łamliwości -16°C, penetracja w temp. 25°C = 127 · 10<sup>-4</sup> m), producent Polski Koncern Naftowy ORLEN SA.

#### Sposób otrzymywania kompozycji

Termolizaty mieszanin zawierających odpad PC w ilościach 80, 85, 90 i 95% mas. w ekstrakcie furfurolowym otrzymywano metodą wymieszania stopionych składników i termolizy mieszaniny w temp. 270°C, w ciągu 3,5 h, w środowisku azotu, bez odbioru produktów ciekłych.

Kompozycje złożone z termolizatu i asfaltu sporządzano mieszając stopione składniki w temp. 170—250°C przez 1,5 h w reaktorze szklanym pojemności 500 ml wyposażonym w mieszadło kotwicowe i chłodnicę zwrotną. Użyty do sporządzania kompozycji termolizat otrzymywano z mieszaniny zawierającej 90% mas. odpadu PC i 10% mas. EF. Dodawano go do asfaltu w ilościach od 5 do 40% mas.

W tabelach 1 i 2 przedstawiono szczegółowe warunki otrzymywania kompozycji asfalt/termolizat.

Tabela 1. Warunki otrzymywania kompozycji złożonych z asfaltu PS 85/25 i termolizatu PC/EF

Table 1. Conditions applied for preparation of PS 85/25 asphalt — PC-EF thermolyzate compositions

Skład kompozycji, % mas.		Parametry założone	Warunki rzeczywiste otrzymywania kompozycji	Wygląd kompozycji
PC/EF	asfalt PS 85/25			
5	95	T = 170°C, t = 1,5 h	Asfalt w reaktorze ogrzewano do upłynnienia. Po uruchomieniu mieszadła, do asfaltu, w temp. 150°C, dozowano małymi porcjami termolizat. Proces homogenizacji prowadzono w temp. 175—185°C, w ciągu 1,5 h.	Kompozycja jednorodna, czarna. Po schłodzeniu powierzchnia gładka, o niewielkim połysku i z nielicznymi pęcherzykami powietrza.
10	90	jw.	jw.	jw.
20	80	jw.	jw.	jw.
30	70	jw.	jw.	Kompozycja niejednorodna, widoczne rozwarstwienie.
40	60	T = 190°C, t = 1,5 h	jw., ale temperatura homogenizacji 185—195°C	jw.

Tabela 2. Warunki otrzymywania kompozycji złożonych z asfaltu PS 40/175 i termolizatu PC/EF

Table 2. Conditions applied for preparation of PS 40/175 asphalt — PC-EF thermolyzate compositions

Skład kompozycji, % mas.		Parametry założone	Warunki rzeczywiste otrzymywania kompozycji	Wygląd kompozycji
PC/EF	asfalt PS 40/175			
5	95	T = 200°C, t = 1,5 h	Warunki jak w tabeli 1, z tym, że temperatura dozowania termolizatu wynosiła 110°C, a homogenizacji 170—180°C	Kompozycja niejednorodna. Na dnie reaktora widoczna pozostałość drobnych ziaren. Po ostygnięciu kompozycja plastyczna, powierzchnia gładka z niewielkim połyskiem.
10	90	jw.	jw.	Kompozycja niejednorodna. Na dnie reaktora widoczna twarda, mocno przylegająca warstwa
5	95	T = 250°C, t = 1,5 h	jw., ale temperatura homogenizacji 240—250°C	Na mieszadle i na dnie reaktora widoczne bryłki utworzone z pozostałości termolizatu.
20	80	jw.	jw.	Widoczna oddzielna warstwa w postaci elastycznego płatu zawieszony w asfalcie.

## Metodyka badań

Badania właściwości produktu prowadzono zgodnie z następującymi normami:

— temperatura mięknięcia metodą „Pierścień i Kula” wg PN-73/C-04021 oraz metodą Vicata wg PN-93/C-89024,

— temperatura topnienia wg PN-76/C-89069,

— temperatura łamliwości wg PN-73/C-04513,

— temperatura kroplenia wg PN-55/C-04020,

— penetracja w temp. 25°C wg PN-73/C-04134,

— ciągliwość w temp. 25°C wg PN-71/C-04132,

— udarność za pomocą aparatu Dynstat wg PN-68/C-89028,

— masowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) przy użyciu plastometru typu II RT wg PN-93/C-89069,

— twardość mierzona aparatem Brinella-Vickersa wg PN-93/C-89030.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zbadaliśmy właściwości termomechaniczne i reologiczne oraz twardość i udarność poddawanych następnie termolizie mieszanin zawierających odpad PC i eks-

EF mieściła się w przedziale 12,5–37,5°C. Ze wzrostem zawartości EF w mieszaninie następował spadek temperatury topnienia i mięknięcia. Fakt ten zasługuje na szczególne podkreślenie, gdyż takiego zjawiska nie zaobserwowaliśmy w przypadku innych polimerów [6, 8, 12]. Można to wytłumaczyć plastyfikującym działaniem ekstraktu furfurolowego na polimer z jednej strony oraz szybkim przebiegiem procesów termodestrukcyjnych z drugiej.

Pomiar twardości był możliwy do wykonania jedynie w przypadku niemodyfikowanego PC. Ilość EF dodawanego do PC wywierała wpływ na udarność termolizatów, która zawsze była dużo mniejsza od udarności samego termolizowanego poliwęglanu. Prawdopodobnie spadkowi udarności sprzyjały procesy destrukcyjne zachodzące w toku termolizy mieszanin, którym to procesom nie ulega w tych warunkach sam PC.

Mierząc wartość *MFR* ściśle uwzględniano wartości temperatury mięknięcia wyznaczonej metodą PiK. Dobranie ściśle określonej temperatury pomiaru *MFR* było konieczne ze względu na dużą zawartość fazy krystalicznej w tych termolizatach. Przyjęte wartości temperatury pomiaru były niższe od  $T_{PiK}$  o ok. 2–3°C. Stosowano stałe obciążenie tłoka wynoszące 2,16 kG. Każde od-

Tabela 3. Właściwości termomechaniczne i reologiczne termolizatów PC/EF

Table 3. Thermomechanical and rheological properties of PC-EF thermolizates

Skład kompozycji % mas.	Temperatura mięknięcia wg Vicata $T_{MV}$ , °C	Temperatura mięknięcia metod PiK $T_{PiK}$ , °C	Temperatura topnienia $T_T$ , °C	Masowy wskaźnik szybkości płynięcia <i>MFR</i> , g/10 min	$\Delta T_m = T_{PiK} - T_{MV}$ °C	Skurcz liniowy mm (%)
100 PC	74 ± 0,5	115,5 ± 0,5	88	1,89	41,5	0,30 (2,7)
95 PC + 5 EF	68 ± 0,5	103,0 ± 0,5	71	4,40	35,0	0,20 (1,9)
90 PC + 10 EF	54 ± 0,5	87,5 ± 0,5	60	6,28	33,0	0,97 (9,7)
85 PC + 15 EF	54 ± 0,5	82,0 ± 0,5	58	5,12	28,0	0,80 (7,9)
80 PC + 20 EF	50 ± 0,5	78,0 ± 0,5	55	4,22	28,0	0,43 (4,3)

trakt furfurolowy (termolizatów). Wyniki tych badań zawierają tabele 3 i 4.

Tabela 4. Twardość i udarność termolizatów PC/EF

Table 4. Hardness and impact strength of PC-EF thermolizates

Skład kompozycji % mas.	Twardość wg Brinella $P = 153,2$ N $D = 2,5$ mm	Udarność wg Dynstata, J/m <sup>2</sup>
100 PC	19,10	519,40
95 PC + 5 EF	próbka kruszy się	110,74
90 PC + 10 EF	jw.	135,24
85 PC + 15 EF	jw.	156,31
80 PC + 20 EF	jw.	277,34

We wszystkich mieszaninach obserwowano znaczny wpływ ich składu na zmiany wartości temperatury topnienia i mięknięcia w stosunku do niemodyfikowanego PC. Różnica temperatury mięknięcia wg PiK między niemodyfikowanym PC a PC zawierającym

stępstwo od dobranej temperatury powodowało brak wpływu termolizatu przez dyszę aparatu lub jego natychmiastowy wypływ pod obciążeniem. Pod wpływem dodatku EF następował wzrost wartości *MFR* w stosunku do niemodyfikowanego PC.

Wszystkie termolizaty charakteryzowały się skurczem dochodzącym do ok. 10%, co uniemożliwiało wykonanie wymiarowych kształtek.

Jak już podaliśmy w części doświadczalnej, do badań nad modyfikacją asfaltów naftowych wytypowaliśmy termolizat zawierający 90% mas. odpadu PC i 10% mas. ekstraktu furfurolowego.

Podjęte wcześniej próby homogenizacji asfaltu D-50 z termolizatem zawierającym odpad polietylenowy wykazały korzystny wpływ termolizatu m.in. na zwiększenie odporności termicznej asfaltu i na działające obciążenia oraz możliwość traktowania takich mieszanin, jako lepszcza lub spoiwa o wyraźnie zaznaczonych cechach tiksotropowych [11].

Tabela 5. Właściwości fizykochemiczne kompozycji asfalt-termolizat PC/EF

Table 5. Physicochemical properties of compositions made of asphalt and the PC-EF thermolyzate

Skład kompozycji, % mas.		Właściwości					
termolizat PC/EF	asfalt PS 85/25	temperatura mięknięcia $T_{PIK}$ , °C	temperatura lamliwości $T_L$ , °C	temperatura kroplenia $T_K$ , °C	penetracja w $T = 25^\circ\text{C}$ (0,1 mm)	ciągliwość w $T = 25^\circ\text{C}$ cm	przedział plastyczności $T_{PIK}-T_L$ , °C
0	100	90,5	-10,0	105,5	19	3,2	100,5
5	95	84,0	-9,5	98,0	22	2,0	93,5
10	90	83,5	-6,0	99,0	21	2,1	89,5
20	80	83,0	-5,0	99,0	19	1,7	88,0

Z przedstawionych w tabelach 1 i 2 ocen dotyczących otrzymywania kompozycji asfalt-termolizat wynika, że w przyjętych warunkach mieszania uzyskano jako jednorodne i stabilne jedynie kompozycje zawierające asfalt PS 85/25 z termolizatem w ilości nie większej niż 20% mas. Właściwości tych kompozycji zamieszczono w tabeli 5.

Dodatek termolizatu PC/EF do asfaltu PS 85/25, w przeciwieństwie do termolizatów zawierających PE [11], powodował obniżenie temperatury mięknięcia i kroplenia odpowiednio o ok.  $7^\circ\text{C}$  i  $6^\circ\text{C}$  (niezależnie od udziału termolizatu w kompozycji), podwyższenie temperatury lamliwości (różnica do  $5^\circ\text{C}$ ) i, praktycznie biorąc, zachowanie wartości penetracji asfaltu niemodyfikowanego.

W przypadku kompozycji zawierających do 20% mas. termolizatu można domniemywać, że dominują oddziaływania między makrocząsteczkami polimeru a składnikami grupowymi asfaltu, zwłaszcza olejami i żywicami asfaltowymi. Poliwęglan ogrzewany bez obecności bitumu jest termicznie stabilny do temp.  $280-320^\circ\text{C}$ , w której formuje się go wtłuszczeniowo [13]. W rozpatrywanym przypadku zachodzi prawdopodobnie częściowe rozpuszczanie się termolizatu i zawartego w nim polimeru w fazie rozpraszającej asfaltu, a część aromatycznych związków ekstraktu i fragmentów łańcuchów PC tworzy wraz z żywicami i asfaltenami bitumu fazę przestrzennie uporządkowaną, stabilizującą układ.

Brak stabilności i jednorodności kompozycji zawierających więcej niż 20% mas. termolizatu i objawiający się m.in. nieregularnością zmian właściwości jest prawdopodobnie efektem zjawiska odwrócenia faz dyspersji.

#### PODSUMOWANIE

Otrzymano mieszaniny odpadów poliwęglanu z ekstraktem furfurolowym zawierające 5–20% mas. tego ekstraktu (tzw. termolizaty) na drodze wygrzewania składników w temp.  $270^\circ\text{C}$  w ciągu 3,5 h. Właściwości reologiczne i termomechaniczne termolizatów zależą od składu wyjściowej mieszaniny. Zwiększenie zawartości EF w termolizacie powoduje obniżenie jego temperatury mięknięcia i topnienia. Udarność wszystkich próbek termolizatu okazała się mniejsza od udarności niemodyfikowanego odpadowego PC.

Jednorodne i stabilne kompozycje zawierające termolizat PC/EF w ilości do 20% mas. oraz asfalt PS 85/25 można otrzymać w temp.  $170^\circ\text{C}$ .

Dodatek termolizatu obniża temperaturę mięknięcia i kroplenia asfaltu, nieznacznie podwyższa temperaturę jego lamliwości i nie zmienia wartości penetracji, co jest korzystne w przypadku zastosowania kompozycji asfalt-termolizat jako lepszycza, np. w materiałach izolacyjno-uszczelniających do budownictwa.

#### LITERATURA

- Praca zbiorowa: „Recykling materiałów polimerowych” (red. Błędzki A. K.), WNT, Warszawa 1997.
- Praca zbiorowa: „Podstawy recyklingu tworzyw sztucznych” (red. Kozłowski M.), Wyd. Politechniki Wrocławskiej 1998.
- Brandrup J., Bittner M., Michaeli W., Menges G.: „Die Wiederverwertung von Kunststoffen”, Hanser, Monachium 1995.
- Błędzki A. K., Królikowski W.: *Polimery* 2000, 45, 29.
- Polaczek J.: „Termiczne metody surowcowego recyklingu tworzyw sztucznych”, Materiały III Intern. Symp. „Forum Chemistry”, Warszawa 1997, str. 20.
- Zieliński J., Dobrzyńska D., Polaczek J., Machowska Z., Osowiecka B., Ciesińska W.: „Badania reologiczne termolizatów wybranych polimerów w ekstrakcie furfurolowym z rafinacji olejów naftowych”, IX Seminarium „Tworzywa sztuczne w budowie maszyn”, Kraków 2000, str. 393–396.
- Zieliński J., Polaczek J., Machowska Z., Brzozowska T., Osowiecka B., Machnikowski J.: *J. Therm. Anal. Cal.* 2000, 60, 285.
- Zieliński J., Polaczek J., Osowiecka B., Machowska Z.: „Thermal conversion of aromatic structure — containing plastics in secondary petroleum-derived bitumens”, Congress 38th Macromolecular IUPAC, Warszawa 2000, 3, 1387.
- Polaczek J., Zieliński J., Machowska Z., Wielgosz Z.: *Polym. Adv. Technol.* 1999, 10, 567.
- Ściążko M., Sobolewski A., Śliwa J., Polaczek J.: „Utylizacja odpadowych tworzyw sztucznych w przemyśle koksowniczym”, II Kongres Technol. Chem., Wrocław 1997, t. 2., 619.
- Zieliński J., Osowiecka B., Polaczek J., Machowska Z.: „Badania nad możliwością wykorzystania produktów termolizy odpadów sztucznych do modyfikacji asfaltów naftowych”, Zjazd Naukowy PTCh i SITPChem, Wrocław 1998, S4, 199.
- Zieliński J., Polaczek J., Machowska Z., Osowiecka B., Dobrzyńska D.: *ICRI Ann. Rep.* '99 2000, 99.
- Saechtling: „Poradnik — Tworzywa sztuczne”, WNT, Warszawa 2000, str. 450–451.