

ELŻBIETA GURDZIŃSKA^{*)}, JANUSZ ZIELIŃSKI, BARBARA LISZYŃSKA, TATIANA BRZOZOWSKA, BLANDYNA OSOWIECKA, WIESŁAWA CIESIŃSKA

Politechnika Warszawska, Instytut Chemii
ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock

Utylizacja odpadów polistyrenu spienionego w kompozycjach z wtórnymi bitumami naftowymi

Streszczenie — Opracowano warunki otrzymywania jednorodnych i stabilnych kompozycji wtórnych bitumów naftowych (oleju popirolitycznego, ekstraktu furfurolowego, oleju pofenolowego i oleju sklarowanego) z dodatkiem odpadu polistyrenu spienionego (EPS). Ocena właściwości fizykochemicznych otrzymanych kompozycji bitumiczo-polimerowych obejmowała stabilność termiczną, temperaturę mięknięcia i kroplenia, penetrację, ciągliwość, twardość i nawrót sprężysty. Na podstawie pomiarów penetracji w funkcji temperatury obliczono indeks penetracji (*PI*) będący miarą wrażliwości termicznej asfaltów naftowych. Spośród wytworzonych kompozycji wytypowano układy spełniające podstawowe wymagania stawiane asfaltom przemysłowym kruchym oraz twardym asfaltom drogowym.

Słowa kluczowe: spieniony polistyren, odpady, wtórne bitumy naftowe, mieszanie, utylizacja, właściwości.

UTILIZATION OF EXPANDED POLYSTYRENE WASTE IN THE COMPOSITIONS WITH SECONDARY PETROLEUM BITUMENS

Summary — The conditions of preparations of homogeneous and stable compositions of secondary petroleum bitumens (Table 1, 2) with addition of expanded polystyrene (EPS) waste (Table 3) were elaborated. The following physicochemical properties of the bitumen/polymer compositions obtained were evaluated: thermal stability, melting point and dropping point (Fig. 1, 2), penetration (Fig. 3), ductility (Fig. 4), hardness and elastic reverse (Table 4). The penetration index (*PI*), being a measure of thermal susceptibility of petroleum asphalt, was calculated on the basis of results of penetration as a function of temperature. The compositions meeting the basic requirements for brittle industrial asphalts and hard road ones were selected from the systems prepared.

Key words: expanded polystyrene, waste, secondary petroleum bitumens, mixing, utilization, properties.

Autorzy licznych doniesień literaturowych wskazują na konieczność polimerowej modyfikacji bitumów o różnym przeznaczeniu użytkowym, prowadzącej do poszerzenia przedziału temperatury, w którym wykazują one właściwości lepkosprężyste. Do takiej modyfikacji stosuje się przede wszystkim elastomery i polimery termoplastyczne, przy czym referowane prace dotyczą wykorzystania głównie pełnowartościowych polimerów pierwotnych [1–8]. Wzmianki na temat wtórnego użycia w tym celu tworzyw polimerowych są nieliczne [9]. Zwiększająca się ilość odpadów tworzywowych (OTS) wymusza jednak podjęcie systemowych działań zmierzających, m.in. do wskazania nowych sposobów ich zagospodarowania, np. jako modyfikatory bitumów. W ramach tej problematyki badaniami objęto odpady polistyrenu spienionego (EPS) [10]. Otrzymanie stabilnych i jednorodnych układów bitum-OTS zależy nie tylko od właściwego doboru sposobu i warunków homogeniza-

cji, ale w znacznym stopniu od składu, struktury i wzajemnej kompatybilności składników. Z tego względu do badań wytypowano różniące się składem węglowodorowym bitumy wtórne pochodzenia naftowego będące produktami ubocznymi procesów rafineryjnych i petrochemicznych.

Celem podjętych działań było opracowanie metodyki sporządzania jednorodnych i stabilnych dwuskładnikowych kompozycji złożonych z wtórnych bitumów pochodzenia naftowego i odpadów polistyrenu spienionego a także określenie właściwości uzyskanych materiałów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Bitumy wtórne: olej popirolityczny, ekstrakt furfurolowy, olej pofenolowy i olej sklarowany (PKN Orlen SA) oraz zużyty olej pochodzący z wymiany oleju w

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: e.gurdzinska@pw.plock.pl

Tabela 1. Skład węglowodorowy wtórnych bitumów naftowych
Table 1. Hydrocarbon compositions of secondary petroleum bitumens

| Rodzaj bitumu | Skład grupowy, % mas. | | | | „Wskaźnik niestabilności” koloidalnej $I_c = \frac{ZNH + WN}{WAP + WA}$ |
|---------------------------|---|---------------------------|------------------------------|---------------------------------------|--|
| | związki nierozpuszczalne w <i>n</i> -heptanie (ZNH) | węglowodory nasycone (WN) | węglowodory aromatyczne (WA) | węglowodory aromatyczne polarne (WAP) | |
| Olej popirolityczny (OP) | 9,31 | 7,47 | 56,16 | 21,04 | 0,22 |
| Olej pofenolowy (OPF) | 10,75 | 5,42 | 47,35 | 17,00 | 0,25 |
| Olej sklarowany (OS) | 1,74 | 26,69 | 46,62 | 18,65 | 0,44 |
| Ekstrakt furfurołowy (EF) | 2,83 | 15,60 | 47,31 | 26,70 | 0,25 |
| Olej zużyty (OZ) | 1,37 | 67,00 | 1,02 | 3,10 | 16,59 |

silnikach samochodowych. Skład chemiczny olejów określony chromatograficznie wg ASTM D-4124-01 przedstawia tabela 1, a ich właściwości fizykochemiczne tabela 2.

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne wtórnych bitumów naftowych

Table 2. Physicochemical properties of secondary petroleum bitumens

| Rodzaj bitumu | Lepkość kinematyczna w temp. 100 °C, mm ² /s | Gęstość w temp. 150 °C g/cm ³ | Temperatura zapłonu °C | Zawartość wody % mas. |
|---------------|---|--|------------------------|-----------------------|
| OP | 4,38 | 1,036 | 96 | 0,15 |
| OPF | 5,7 | 0,998 | 62 | 0,07 |
| OS | 11,7 | 1,081 | 188 | 0,03 |
| EF | 30,0 | 0,976 | 254 | 0,12 |
| OZ | 40,44 | 0,90 | 171 | 0,09 |

— Polistyren spieniony jako odpad poprodukcyjny z firmy Budrox Sp. z o.o. w Gostyninie miał postać ściników o wymiarach do 5 mm i gęstości 12—20 g/dm³.

Sporządzanie kompozycji

Kompozycje złożone z odpadu EPS i bitumów wtórnych sporządzano mieszając ogrzewane składniki w typowym zestawie laboratoryjnym. Wytworzenie wizualnie jednorodnej i trwałej mieszaniny bitumu z polimerem, o założonych właściwościach fizykochemicznych, w sposób nienaruszający równowagi koloidalnej bitumu jest uwarunkowane właściwościami i strukturą polimeru, a także składem chemicznym bitumu i strukturą węglowodorów w nim występujących [11, 12]. Istotną rolę odgrywa przy tym stosunek udziałów węglowodorów aromatycznych, naftenowych i parafinowych. Do oceny tej wzajemnej proporcji zastosowano „wskaźnik niestabilności” koloidalnej I_c [13] (por. tabela 1). Biorąc pod uwagę wartości I_c z przedziału 0,08—0,38 gwarantujące kompatybilność bitumu z odpadem EPS [13], doświadczalnie ustalano udziały składników kompozycji oraz warunki jej homogenizacji.

Metodyka badań

Jednorodność sporządzanych kompozycji oceniano wizualnie na etapie homogenizacji składników oraz po wymieszaniu, na etapie ich wylewania, a także po sezonowaniu. Stosowano metodę tzw. „testu tubowego” wykorzystywanego do oceny stabilności substancji bitumicznych. Kompozycje wylewano do metalowych tub, po czym wygrzewano je w temp. 180 °C w pozycji pionowej przez 3 dni. Następnie wyznaczano różnice temperatury mięknięcia i penetracji próbek kompozycji z górnej oraz dolnej części tuby.

Badania właściwości fizykochemicznych otrzymanych kompozycji bitumiczno-polimerowych obejmowały ocenę stabilności termicznej metodą „testu tubowego” wg PN-EN 13399:2005, temperatury mięknięcia (T_{PIK}) metodą „Pierścień i Kula” wg prPN-EN 1427:2007, temperatury kroplenia metodą Ubbelohde’a wg PN-C-04020, penetracji wg PN-EN 1426:2007, ciągliwości wg PN-EN 12594:2005, twardości aparatem Schoppera wg PN-C-04249 oraz nawrotu sprężystego (R_E) wg PN-EN 13398:2005.

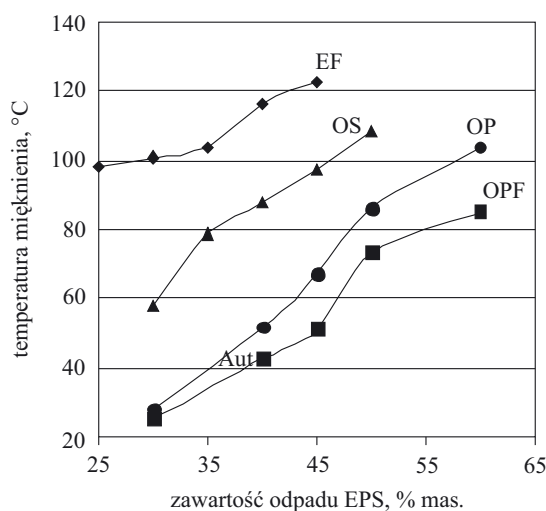
Na podstawie wyników pomiarów penetracji w funkcji temperatury obliczano indeks penetracji (PI) będący miarą wrażliwości termicznej dla asfaltów naftowych.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Stwierdzono, że odpady polistyrenu spienionego tworzyły jednorodne kompozycje ze wszystkimi, za wyjątkiem oleju zużytego, bitumami wtórnymi. Jak wspomniano, doświadczalnie ustalona zawartość odpadu EPS w takich jednorodnych i stabilnych kompozycjach zależała od węglowodorowego składu bitumu wtórnego (por. tabela 3).

Zwiększenie udziału odpadu EPS w kompozycji z ciężkimi frakcjami naftowymi powodowało wzrost jej odporności na działanie wysokiej temperatury (rys. 1, 2) i obciążeń (rys. 3).

Najwyższą temperaturę mięknięcia oraz kroplenia odnotowano w przypadku kompozycji odpadowego EPS z ekstraktem furfurołowym. Kompozycje te odzna-



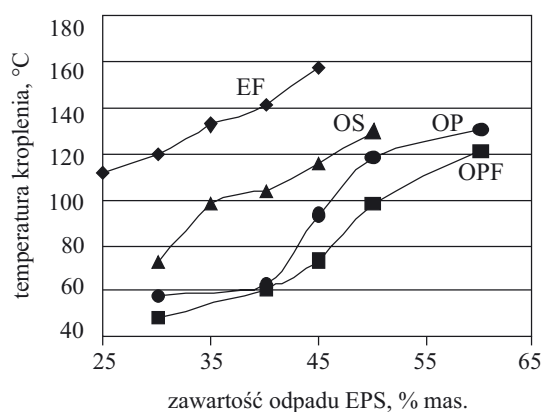
Rys. 1. Zależność temperatury mięknięcia kompozycji bitum-EPs od zawartości polistyrenowego odpadu
Fig. 1. Effect of EPS waste content in bitumen/EPs composition on its melting point

czały się jednocześnie niewielkimi wartościami penetracji oraz największą twardością (tabela 4).

Układy zawierające odpad EPS i olej pofenolowy lub popirolityczny charakteryzowały się korzystnie dużą wartością nawrotu sprężystego (45–84 %) przekraczającą wartości określone dla asfaltów drogowych (por. tabela 4).

Obliczony indeks penetracji pozwolił na ocenę wrażliwości termicznej a także budowy koloidalnej układu. Na jego podstawie wytworzone kompozycje podzielono na następujące typy:

— olejowy ($PI < -2$) — kompozycja złożona z oleju popirolitycznego i 45–50 % mas. odpadu EPS, odzna-



Rys. 2. Zależność temperatury kroplenia kompozycji bitum-EPs od zawartości polistyrenowego odpadu
Fig. 2. Effect of EPS waste content in bitumen/EPs composition on its dropping point

Tabela 3. Skład i warunki sporządzania jednorodnych i stabilnych kompozycji bitum wtórny-EPs

T a b l e 3. Compositions and conditions of preparation of homogeneous and stable secondary bitumen/EPs systems

| Rodzaj bitumu | Zawartość, % mas. | | Warunki sporządzania kompozycji | |
|---------------|-------------------|-------|---------------------------------|-----------|
| | bitum wtórny | EPS | temperatura, °C | czas, min |
| OP | 90–40 | 10–60 | 150–180 | 30–80 |
| OPF | 70–40 | 30–60 | 80–135 | 20–40 |
| OS | 70–50 | 30–50 | 120–140 | 30–45 |
| EF | 75–55 | 25–45 | 90–140 | 15–30 |

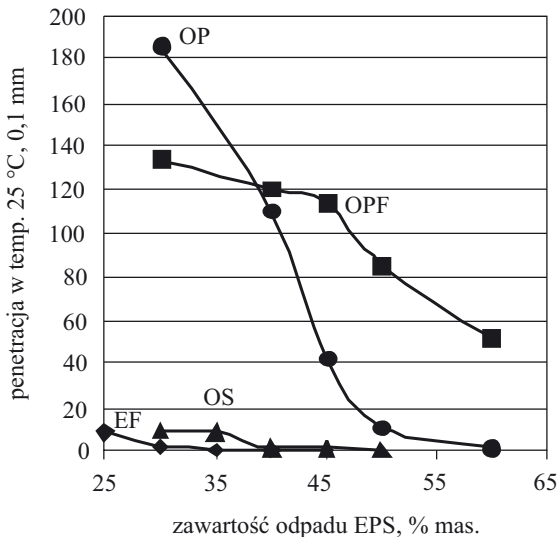
czająca się wysoką wrażliwością temperaturową i płynięciem charakterystycznym dla cieczy newtonowskich;

Tabela 4. Wybrane właściwości otrzymanych kompozycji bitum wtórny-EPs⁾

T a b l e 4. Selected properties of secondary bitumen/EPs compositions obtained

| Ilość odpadu EPS % mas. | T_{PIK} , °C | Penetracja, 0,1 mm | | | | | PI | Stabilność | | R_E , % | Twardość wg Schoppera N/mm^2 |
|-------------------------|----------------|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|-----------------------|--|-----------|--------------------------------|
| | | 5 °C | 10 °C | 15 °C | 20 °C | 25 °C | | ΔT_{PIK} , °C | $\Delta Penetracja$ w temp. 25 °C 0,1 mm | | |
| OP | | | | | | | | | | | |
| 45 | 66,95 | 0 | 1±0,7 | 19,4±0,9 | 32,2±1,92 | 43±1,87 | -4,69 | 0,25 | 2,8 | 70,25 | — |
| 50 | 86,5 | 0 | 1,4±0,55 | 2,8±0,84 | 3,2±1,09 | 10,2±0,84 | -1,65 | 0,75 | 1,6 | 83,75 | 0,201±0,008 |
| OPF | | | | | | | | | | | |
| 45 | 51,3 | 34,8±1,92 | 47,4±2,07 | 60,2±2,86 | 76,8±2,49 | 113,8±2,0 | 3,39 | 1,0 | 2,0 | 45 | — |
| OS | | | | | | | | | | | |
| 35 | 78,6 | 0,8±0,45 | 1±0 | 1±0 | 4±0 | 8,2±0,45 | — | 2 | 0,2 | — | 0,2528±0,0049 |
| 40 | 88,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,2±0,45 | 1,72 | 0,1 | 0,3 | — | 1,5526±0,1964 |
| EF | | | | | | | | | | | |
| 25 | 98,0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8,0±0,35 | — | 0,75 | 0,2 | — | 2,9176±0,1129 |
| 35 | 104,0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,0±0,41 | — | 1,5 | 0,3 | — | 3,5076±0,0575 |

⁾ PI — indeks penetracji, T_{PIK} — temperatura mięknięcia, R_E — nawrót sprężysty, $\Delta Penetracja$ — różnica wyników oznaczeń penetracji materiału w górnej i dolnej warstwie tuby, ΔT_{PIK} — różnica wyników oznaczeń temperatury mięknięcia materiału w górnej i dolnej warstwie tuby.



Rys. 3. Zależność penetracji kompozycji bitum-EPS od zawartości polistyrenowego odpadu

Fig. 3. Effect of EPS waste content in bitumen/EPS composition on its penetration

— mieszany żol-żel ($-1 < PI < +1$) — mieszanina oleju sklarowanego i 40 % mas. odpadu EPS;

— żelowy ($PI > +2$) — kompozycja oleju pofenolowego i 45 % mas. odpadowego EPS, wykazująca małą wrażliwość temperaturową i szeroki zakres lepkości.

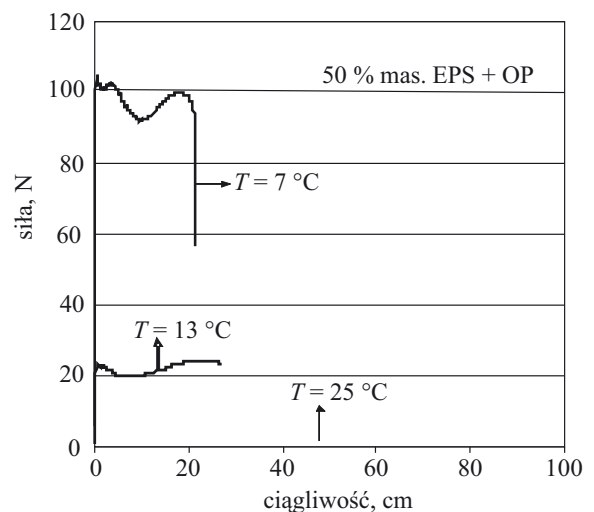
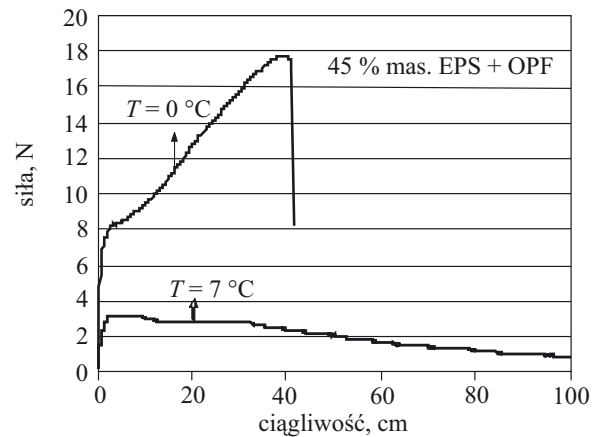
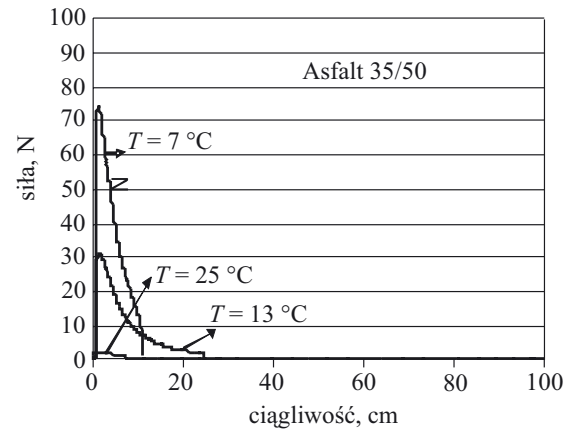
Na podstawie badań ciągliwości z pomiarem siły rozciągającej w funkcji temperatury ustalono, że kompozycje odpadowego EPS z olejem popirolitycznym lub olejem pofenolowym w warunkach niskiej temperatury charakteryzowały się większą ciągliwością i większą siłą rozciągającą niż asfalt drogowy 35/50. Świadczy to o dużej zdolności przenoszenia naprężeń rozciągających przez kompozycje bitum-polimer, co wiąże się również ze znaczną odpornością lepiszcza drogowego na powstawanie pęknięć powierzchni w makro- i mikroskali (rys. 4).

PODSUMOWANIE

Stwierdzono, że ciężkie frakcje naftowe, tzw. wtórne bitumy naftowe można modyfikować odpadami polistyrenu spienionego a wzajemna zgodność składników kompozycji zależy od węglowodorowego składu bitumu. Jednorodne układy otrzymano w przypadku zastosowania bitumów odznaczających się „wskaźnikiem niestabilności” koloidalnej mieszczącym się w przedziale 0,22—0,44.

Dodatek odpadu EPS do bitumów wtórnych powodował wzrost ich odporności termicznej i mechanicznej, zmniejszenie wartości penetracji oraz zwiększenie twardości i ciągliwości.

Na podstawie przeprowadzonych badań można wskazać dwuskładnikowe kompozycje o cechach materiałów użytkowych, tj. spełniające wymagania norm



Rys. 4. Zależność ciągliwości asfaltu oraz kompozycji bitum-EPS od temperatury

Fig. 4. Temperature dependence of ductility of an asphalt and bitumen/EPS composition

w zakresie podstawowych właściwości określonych rodzajów asfaltów, mianowicie kompozycje o składzie:

— 35 % mas. EPS + 65 % mas. olej sklarowany (asfalt o symbolu PK 70),

— 40 % mas. EPS + 60 % mas. olej sklarowany (asfalt o symbolu PK 90) oraz

— 25 % mas. EPS + 75 % mas. ekstrakt furfurolowy (asfalt o symbolu PK 90),

można zakwalifikować do grupy asfaltów przemysłowych kruchych, a do grupy asfaltów drogowych twardych (typ D10/20) kompozycję o składzie: 50 % mas. EPS + 50 % mas. olej popirolityczny.

Modyfikacja asfaltów naftowych mieszaninami odpad EPS/bitum wtórny stanowi interesujący sposób na utylizację polistyrenowych odpadów.

Uzyskane wyniki uzasadniają potrzebę kontynuowania badań w zakresie modyfikacji wybranych kompozycji dwuskładnikowych, np. napełniaczami i asfaltami naftowymi oraz dodatkami adhezyjnymi w celu wytworzenia materiałów izolacyjno-uszczelniających a także asfaltów o polepszonych właściwościach eksploatacyjnych.

Pracę zrealizowano w ramach projektu badawczego zamawianego Nr PBZ-MNiSW-5/3/2006 pt. „Gospodarka i rozwój technicznego wykorzystania odpadów polimerowych w Polsce”.

LITERATURA

1. Gracia-Morales M., Partal P., Navarro F. J., Martinez-Boza F., Gallegos C.: *Energy Fuels* 2004, **18**, 357.
2. Garcia-Morales M., Partal P., Navarro F. J., Gallegos C.: *Fuel* 2006, **85**, 936.
3. Luksha O. V., Krutko N. P., Opanasenko O. N., Ovseenko L. V.: *Proc. Nat. Acad. Sci. Belarus, Ser. Chem. Sci.* 2005, nr 3, 12.
4. Biro Sz.: „Production and study of properties of chemically stabilized rubber-bitumens”, Praca doktorska, Uniwersytet Veszprem, Węgry 2005.
5. *Pat. USA* 7 202 290 (2007).
6. *Pat. USA* 7 144 933 (2006).
7. Radziszewski P.: *Polimery* 2008, **53**, 559.
8. Radziszewski P.: *Polimery* 2008, **53**, 749.
9. Zieliński J., Gurdzińska E., Liszyńska B., Osowiecka B., Brzozowska T., Ciesińska W.: *Przem. Chem.* 2009, **88**, 172.
10. Gurdzińska E., Zieliński J., Liszyńska B., Osowiecka B., Brzozowska T., Ciesińska W.: 7. Środkowo-Europejska Konferencja „Recykling i odzysk materiałów polimerowych”, Międzydroje — Kopenhaga, 13—16 października 2008, mat. str. 109—112.
11. Zieliński J.: *Polimery* 1997, **42**, 656.
12. Zieliński J.: *Polimery* 1998, **43**, 87.
13. Gawel I., Piłat J., Kalabińska M.: „Asfalty drogowe”, WKŁ, Warszawa 2001, str. 147.

Otrzymano 23 II 2009 r.