

УДК 691.168

**А.Р.ОВСЕПЯН**

*Ереванский государственный университет архитектуры и строительства  
(Республика Армения)*

## **ОТХОДЫ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬТЕРЕФТАЛАТА В ДОРОЖНЫХ АСФАЛЬТОБЕТОНАХ**

Разработана технология получения кальцийсодержащих (кальциевых) и магнийсодержащих (магневых) производных продуктов частичного гидролиза измельченных отходов ПЭТ. Показано, что введение в битум кальцийсодержащей добавки существенно повышает температуру размягчения, увеличивает твердость, значительно усиливает адгезионное взаимодействие битума с минеральным наполнителем. Сравнительным анализом данных этого и предыдущих исследований показана большая эффективность кальциевых добавок в сравнении с алюминиевыми и железными производными продуктов частичного гидролиза отходов ПЭТ. Магниева добавка по своей эффективности аналогична алюминиевой и железной.

Розроблена технологія отримання кальційвмісних (кальцієвих) і магнійвмісних (магнієвих) похідних продуктів часткового гідролізу подрібнених відходів ПЕТ. Показано, що введення в бітум кальційвмісної добавки істотно підвищує температуру розм'якшення, збільшує твердість, значно посилює адгезійну взаємодію бітуму з мінеральним заповнювачем. Порівняльним аналізом даних цього і попередніх досліджень показана велика ефективність кальцієвих добавок порівняно з алюмінієвими і залізними похідними продуктів часткового гідролізу відходів ПЕТ. Магнієва добавка по своїй ефективності аналогічна алюмінієвій і залізній.

Developed the technology for production of calcium and magnesium containing derivative products from partial hydrolysis on the basis of crushed PET wastes. Presents that the calcium containing additives injection inside to the bitumen as a result to increase the softening temperature, hardness and more strengthening adhesive impacts the bitumen with the mineral fillings. The comparative analysis of this and previous researches to presents that the calcium containing additives more effective than additives contains the derivative products of partial hydrolysis with aluminum and iron PET wastes. Magnesium additives is similar as aluminum and iron additives.

*Ключевые слова:* утилизация твердых отходов, ПЭТ, адгезионные добавки, частичный гидролиз, адгезия, модификация.

Ранее нашими исследованиями была показана актуальность и перспективность использования в качестве адгезионных присадок алюминиевых и железных производных продуктов и полупродуктов частичного гидролиза отходов ПЭТ [1,2]. Однако, не меньший интерес представляют двухвалентные кальций и магний. Именно эти четыре металла наиболее распространены в литосфере, следовательно, входят в состав минеральной компоненты асфальта. Что же касается одновалентных натрия и калия – продукты их взаимодействия с гидролизатом отходов ПЭТ водорастворимы и, следовательно, не

представляют интереса с точки зрения составляющей части материала асфальтобетонного покрытия автомобильных дорог.

Целью настоящей работы является разработка технологии получения кальциевых и магниевых адгезионных присадок асфальтобетонных смесей из отходов ПЭТ и исследование свойств битума, модифицированного указанными добавками.

Технология получения адгезионных присадок для асфальтобетонных смесей включает стадии, описанные в [1].

Предварительно измельченные отходы ПЭТ с размерами частиц  $\approx 0,2 \div 0,3$  мм [1] загружаются в аппарат – гидролизер типа «котел», снабженный мешалкой, обратным холодильником-конденсатором и рубашкой для обогрева и охлаждения реакционной смеси. В тот же аппарат загружается предварительно нагретый до  $85-90^{\circ}\text{C}$  20%-ный раствор едкого натра, соотношение массы этого раствора к массе измельченных отходов ПЭТ составляет 5:1. Реакционная масса в условиях интенсивного перемешивания при температуре кипения выдерживается до остаточной массы непрореагировавших отходов ПЭТ  $\approx 25\%$  по отношению к их начальной массе. Периодическим отбором проб гравиметрическим (весовым) методом определяется остаточная масса непрореагировавших отходов ПЭТ и выбирается оптимальное время проведения частичного гидролиза.

На рис. 1. представлена зависимость остаточной массы непрореагировавших отходов ПЭТ от времени проведения процесса.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 1 свидетельствуют о том, что, из вышеприведенных соображений, оптимальное время проведения процесса соответствует  $1,5 \div 2$  часам. При меньшей продолжительности процесса – низок выход целевого продукта, большая продолжительность – не выгодна, т.к. слабо отражается на выходе.

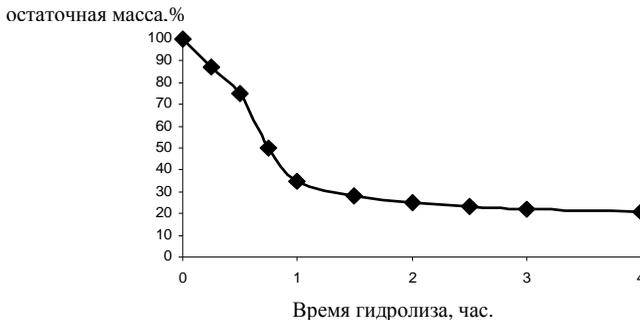


Рис. 1 – Зависимость остаточной массы ПЭТ от времени проведения процесса

В результате частичного гидролиза ПЭТ образуются натриевые соли олигоэтиленгликольтерефталата, терефталат натрия и этиленгликоль. Целевыми продуктами для получения адгезионных добавок битума являются первые два, этиленгликоль – побочный продукт.

Далее, по завершении этой стадии процесса, реакционная смесь разделяется фильтрованием. Твердый остаток возвращается на стадию частичного гидролиза, а фильтрат обрабатывается 20%-ным (по содержанию катиона) раствором хлорида кальция или сернокислого магния.

Структура образовавшихся в результате частичного гидролиза отходов ПЭТ натриевых солей олигоэтиленгликольтерефталата (Na-ОЭГТФ) и терефталевой кислоты (Na – ТФ) приведена на рис. 2.

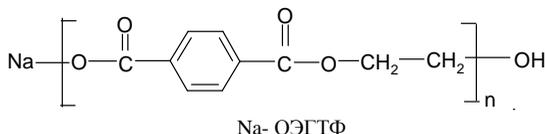
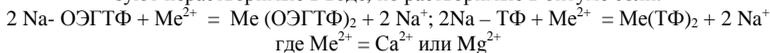


Рис. 2 – Структура продуктов частичного гидролиза ПЭТ (здесь n – число элементарных звеньев в олигомере). Взаимодействуя с солями кальция или магния, эти продукты образуют нерастворимые в воде, но растворимые в битуме соли.



Образовавшиеся осадки  $\text{Me}(\text{ОЭГТФ})_2$  и  $\text{Me}(\text{ТФ})_2$  отделяются фильтрованием, промываются проточной водой до нейтральной реакции воды ( $\text{pH} \approx 7\div 7,5$ ), высушиваются при температуре  $105^\circ\text{C}$  до постоянной массы и используются в качестве добавок в битум.

Указанные вещества, являясь дифильными по своей природе, могут в асфальтобетонных смесях выступать в качестве «буферного слоя» на границе раздела «битум – каменный материал». Причем полярная часть молекулы модификатора будет ориентирована к минеральной составляющей асфальтобетонной смеси, а органическая часть – к битумному связующему.

Адгезионные добавки вводились в битум марки БНД 60/90 [3] в количестве до 2,0% от массы битума. При растворении добавки температура битума поддерживалась в пределах  $150\text{-}170^\circ\text{C}$ , растворение добавки длится 5-10 мин до полного растворения, что легко наблюдается визуально. Определялась зависимость температуры размягчения [4], твердость [5] (пенетрация) и сцепление битума с минеральным наполнителем от количества вводимой добавки. Последний параметр определялся по количеству битума (масс.% от исходного) на минеральном наполнителе (базальт) после 1,5-часового кипячения в воде. Результаты экспериментов представлены в табл. 1 и 2.

Сравнением экспериментальных результатов табл. 1 и 2 с ранее полученными [1,2] установлено, что кальциевые добавки в сравнении с алюминиевыми и железными производными продуктов частичного гидролиза отходов ПЭТ более эффективны. Магниева добавка по своей эффективности аналогична алюминиевой и железной.

Обобщением полученных результатов исследований (повышение температуры размягчения, увеличение твердости, значительное увеличение адгезионных сил сцепления битума с минеральным наполнителем) свидетельствуют:

- о перспективности использования разработанных добавок в качестве модификаторов битума;
- о большей эффективности кальциевых производных продуктов частичного гидролиза ПЭТ в сравнении с остальными исследованными.

Таблица 1 – Свойства битума БНД 60/90, модифицированного кальциевыми производными продуктов частичного гидролиза ПЭТ

Свойство	Содержание добавки, % от массы битума				
	0	0,5	1,0	1,5	2,0
Глубина проникновения иглы 0,1мм	90	82	78	55	48
Температура размягчения (кольцо-шар), °С	58	78	94	98	98
Остаток битума на базальте после 1,5-часового кипячения в воде,%	46	55	64	78	78

Таблица 2 – Свойства битума БНД 60/90, модифицированного магниевыми производными продуктов частичного гидролиза ПЭТ

Свойство	Содержание добавки, % от массы битума				
	0	0,5	1,0	1,5	2,0
Глубина проникновения иглы, 0,1мм	90	85	82	60	60
Температура размягчения (кольцо-шар), °С	58	75	80	86	86
Остаток битума на базальте после 1,5-часового кипячения в воде,%	46	53	55	73	75

1. Овсепян А.Р. Получение адгезионных присадок асфальтобетонных смесей из отходов полиэтиленгликольтерефталата // Известия ЕГУАС. – 2013. – № 2. – С. 98-102.
2. Чилингарян Н.В., Овсепян А.Р. Свойства нефтяного битума, модифицированного добавками, полученными на основе продуктов частичного гидролиза отходов полиэтиленгликольтерефталатной (ПЭТ) тары // Актуальные проблемы архитектуры и строительства: 5-я Международная конференция; матер. конф. – С. 59-62.
3. Битумы нефтяные дорожные вязкие: ГОСТ 22245-90.
4. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару: ГОСТ 1156-73.
5. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы: ГОСТ 11501-78.

Получено 28.11.2013