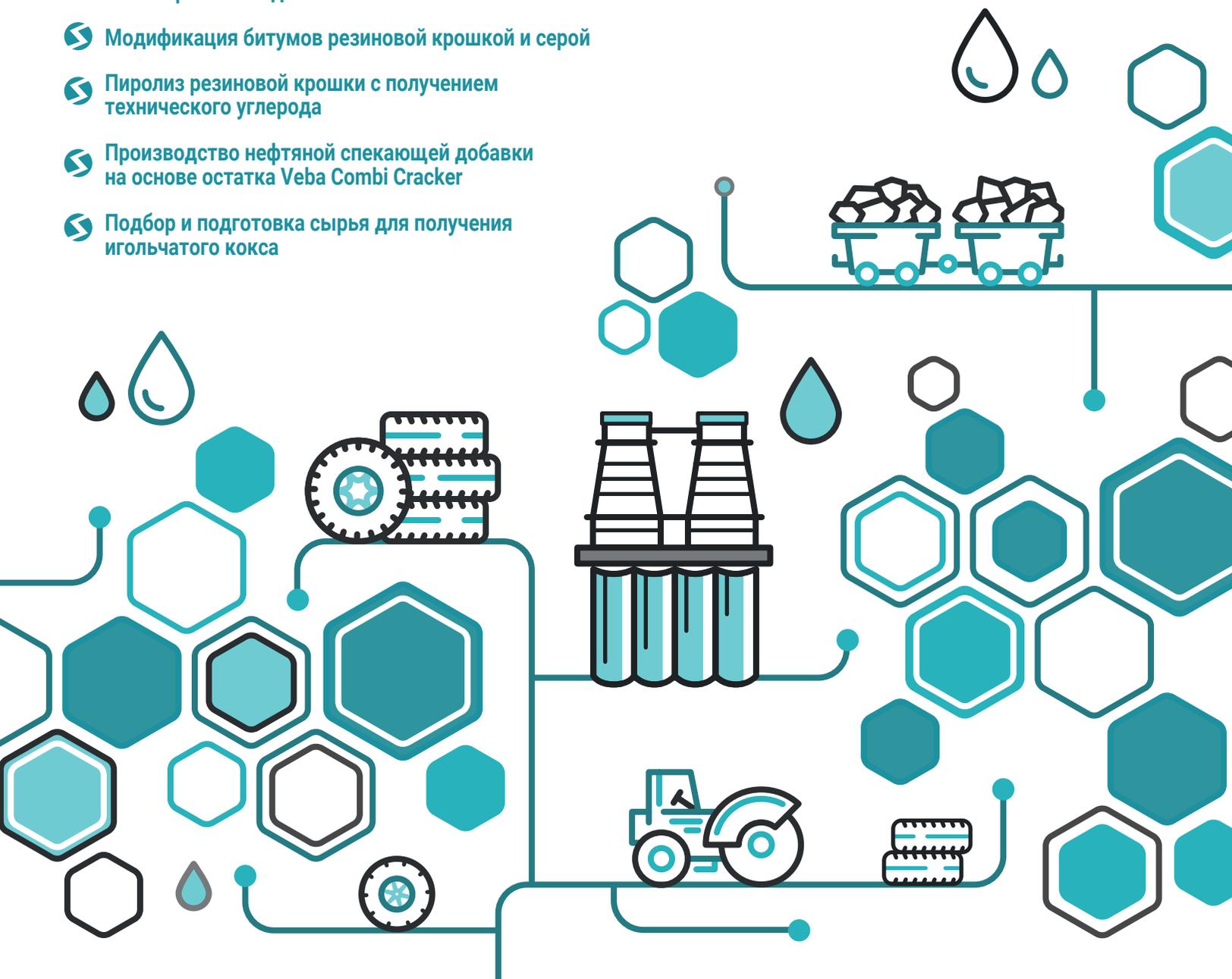


- Получение битумных вяжущих на основе полимерных отходов
- Модификация битумов резиновой крошкой и серой
- Пиролиз резиновой крошки с получением технического углерода
- Производство нефтяной спекающей добавки на основе остатка Veba Combi Cracker
- Подбор и подготовка сырья для получения игольчатого кокса



I Битумные материалы

Не секрет, что обычные битумы имеют достаточно скромный набор параметров (тепло- и морозостойкость, долговечность, эластичность и др.), что ограничивает их применение в асфальтобетонных покрытиях на автомагистралях с высокими транспортными нагрузками и сложными климатическими условиями. Для их улучшения используют модифицирующие добавки, среди которых наиболее широко применяются блок-сополимеры типа Стирол-Бутадиен-Стирол (СБС). Для удешевления битумных вяжущих и придания других свойств могут вовлекаться и другие полимеры, реагенты (ПАВ и др.), отходы производства и вторичные материалы [9889].

Некоторые примеры утилизации отходов полимеров (ПЭ, ПП, ПЭТФ) рассмотрены в статье сотрудников КНИТУ [9710]. Помимо улучшения эксплуатационных свойств вяжущих, плюсом таких продуктов является их невысокая стоимость.

Белорусские ученые в статье [9716] показали, что полиэтилен (ПЭ) из-за низкой совместимости с битумом более эффективно вовлекать в смеси с СБС.

При оптимальном соотношении СБС:ПЭ = 5:1 и 4:2 обеспечивается высокий модифицирующий эффект (таблица), без существенной потери однородности продукта (нижний рисунок), при этом снижается его себестоимость.

Еще один пример - исследование ПНИПУ [9704] по получению полимерно-битумного вяжущего (ПБВ) на основе неокисленного сырья (гудрон, асфальт), СБС и полиолефинового пластимера. СвНИИ НП получен патент на ПБВ [9720], в состав которого входит битум, неокисленный гудрон, блок-сополимер алкадиена и стирола, полифосфорная кислота, сера и пластифицирующие компоненты.

Итальянскими исследователями получено ПБВ с добавкой 5% полимерных отходов и графена [9714]. Благодаря увеличенной на 39% трещиностойкости, применение этого продукта в 1,5 раза повышает срок службы дорожных покрытий, что на горизонте 20 лет сокращает суммарные выбросы CO₂, NO_x, получаемые на этапах производства и укладки асфальтобетона.

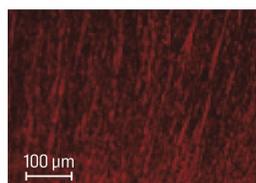
В качестве источника пластика индийскими учеными предложено использовать медицинские отходы клиник после пандемии COVID-19 [9705]. Это один из способов их безопасной утилизации.

Характеристики битумных вяжущих с полимерными добавками СБС и ПЭ

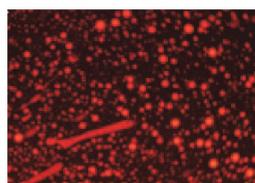
Показатель	Содержание модифицирующих добавок							
	0	6	5	4	3	2	1	0
Содержание СБС, % мас.	0	6	5	4	3	2	1	0
Содержание ПЭ, % мас.	0	0	1	2	3	4	5	6
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	50	45	37	39	43	35	39	38
Температура размягчения по КиШ, °С	51	91	82	80	73	66	63	64
Температура хрупкости, °С	-22,7	-19,9	-20,8	-19,8	-18,9	-18,9	-16,0	-15,0
Интервал пластичности, °С	73,7	110,9	102,9	99,8	91,9	84,9	79	79

Микрофотографии битумных вяжущих с полимерными добавками СБС и ПЭ

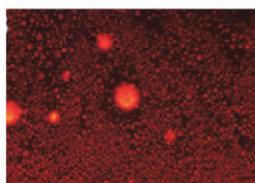
соотношение
СБС : ПЭ = 6:0



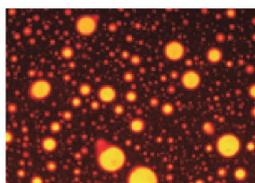
5:1



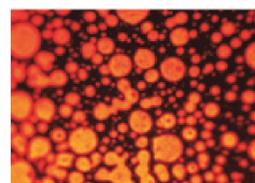
3:3



1:5



0:6



Полимерные добавки: СБС - Стирол-Бутадиен-Стирол, ПЭ - полиэтилен

Побочный продукт нефтегазопереработки - сера позволяет также существенно улучшить качество вяжущих. Исследователями из Узбекистана [9718] было показано, что введение до 30% полимерной серы к битуму повышает его теплостойкость и интервал пластичности (таблица), прочность асфальтобетона, при этом снижается вязкость при температуре укладки (рисунок).

В патенте ИХС РАН [9725] описано получение битумного вяжущего на основе *других типов добавок*: диоксида кремния или органомодифицированного монтмориллонита (5-30%) и бионефти (5-10%) в качестве пластификатора. Разработанное вяжущее отличается повышенной когезионной и адгезионной прочностью, а также высокими вязкоупругими характеристиками.

В битумные вяжущие можно вовлекать такие продукты, как отработанные моторные масла [9712] и лигнин – побочный продукт целлюлозно-бумажной промышленности [9707]. В патенте КубГТУ [9723] показано получение модифицированного битума с добавкой жира-протеинового концентрата. Патент «НПП Иннохим» раскрывает способ когезионного упрочнения битума за счет добавления в смеситель при производстве асфальтобетона не менее 2,5% интеркалированного графита [9721].

ИХС РАН также запатентовали [9722] способ деасфальтизации и обессеривания *тяжелой нефти* кремнийорганической жидкостью (полидиметил-силоксаном), с последующей декантацией осадка и получением битумного вяжущего. Способ отличается высокой степенью удаления смолисто-асфальтовых соединений от нефти, низкими энергетическими затратами, а также возможностью получения светлого продукта с пониженным содержанием серы и товарного битумного вяжущего.

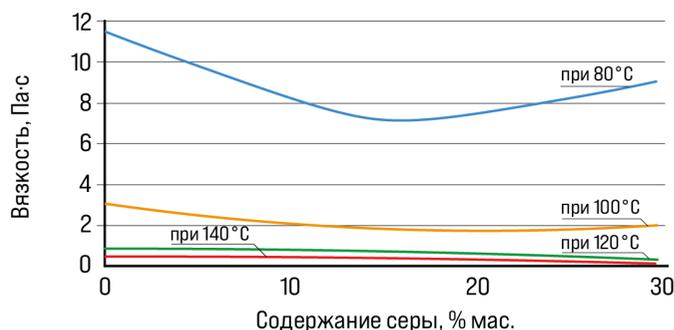
В статье УГНТУ [9717] описана схема переработки прудовых *кислых гудронов* с получением битума. Кислый гудрон подвергается очистке от примесей, нейтрализации полиэтиленполиамином и далее в смеси с тяжелой нефтью поступает в окислительную колонну битумного производства.

Резиновая крошка из отработанных автомобильных покрышек широко применяется как добавка для вяжущих или асфальтобетона. Поскольку она плохо совместима с битумом, актуальным является поиск способов получения стабильных материалов. В статье [9708] описаны известные в РФ марки резиновых модификаторов БИТРЭК, КМА, УНИРЕМ, а также результаты исследования 2-стадийного получения вяжущих на основе резиновой крошки и масла ПН-6Ш.

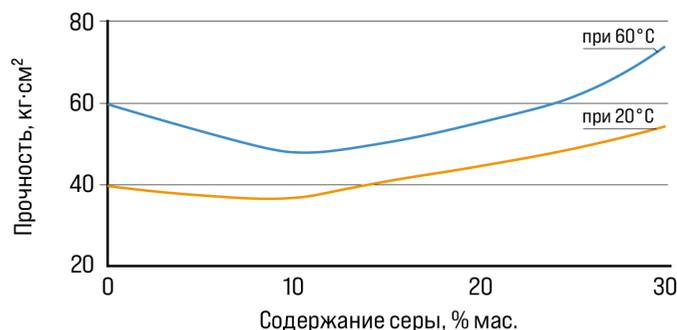
Основные свойства битумного вяжущего с добавкой серы

Наименование показателя	Содержание серы в вяжущем, %					
	0	10	20	30	35	40
Плотность, кг/м ³	1000	1050	1141	1182	1205	1258
Температура размягчения по КиШ, °С	48	52	60	67	70	74
Температура хрупкости, °С	-17	-19	-24	-18	-15	-13
Интервал пластичности, °С	65	71	84	85	85	87
Пенетрация, 0,1 мм - при 25 °С	81	85	72	61	50	46
Растяжимость, см - при 25 °С - при 0 °С	100 4,5	100 7,0	62 3,5	56 1,5	40 1	24 0

Влияние серы на вязкость вяжущего при разных температурах



Влияние серы на прочность асфальтобетона



Резиновую крошку можно подвергать окислению вместе с гудроном, что позволяет упростить получение модифицированных вяжущих и повысить их устойчивость. Опытный участок дороги в Казахстане позволил подтвердить полученные улучшенные эксплуатационные свойства [9719].

В статье китайских ученых [9713] показан пример использования в качестве модификатора «жидкой резины», которая получается при олефиновом метатезисе резиновой крошки. Установлено, что оптимальные реологические параметры вяжущих достигаются при добавлении 7% «жидкой резины» и 30% природного битума (гильсонита).

Технический углерод

Другим способом утилизации автомобильных покрышек является высокотемпературный пиролиз с получением технического углерода (ТУ). В статье китайских ученых [9744] рассмотрено влияние условий процесса на выход и качество продуктов, а также механизм основных реакций (рисунок). Максимальный выход ТУ (27%) достигается при температуре 1300 °С и времени реакции 2-4 сек. С увеличением температуры повышается упорядоченность структуры и графитизация ТУ.

Патент испанских ученых [9746] описывает

способ термоллиза отработанных шин при температуре более 450°С в течение 2-4 часов с получением сажи и жидкого топлива с содержанием ароматических соединений более 90%.

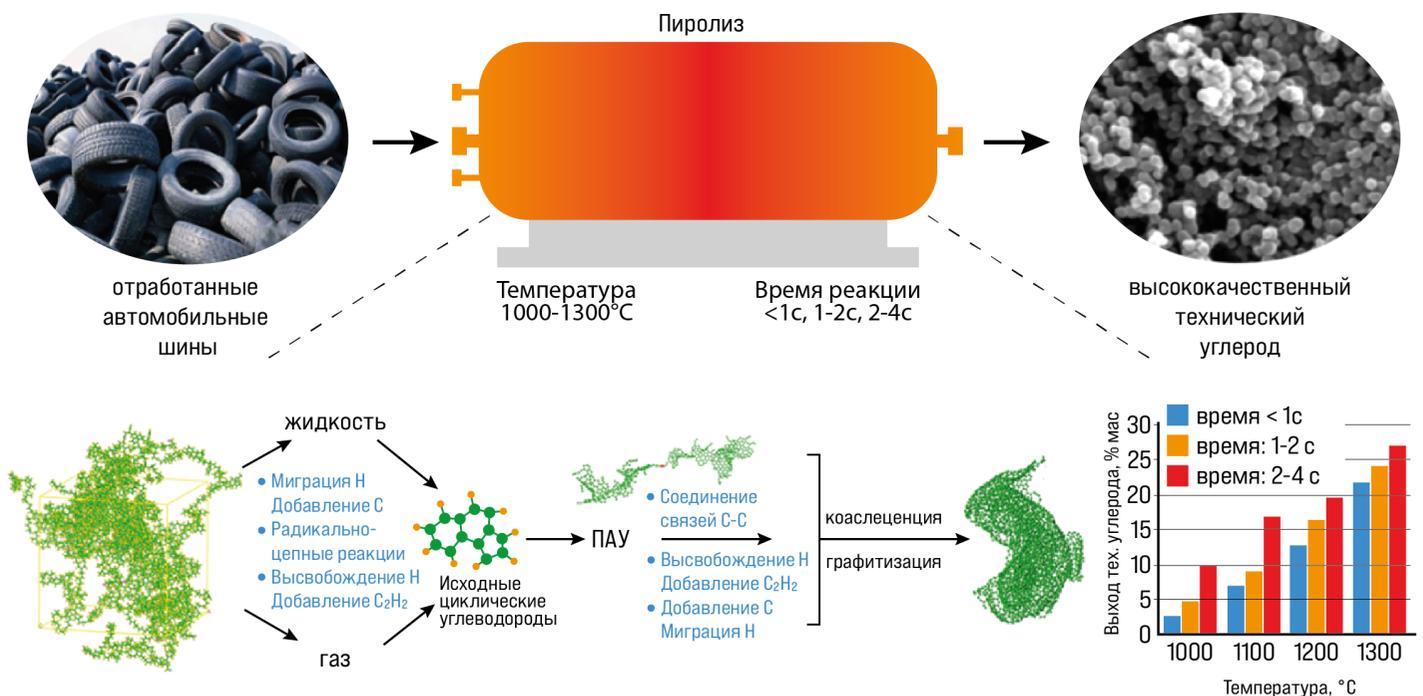
ТУ также можно получить плазменной обработкой углеводородов при производстве водорода. В статье корейских ученых [9743] исследован процесс плазменного получения ТУ из бензола с целью его использования в качестве проводящего материала в литиевых батареях.

Патент компании Linyuan advanced materials technology [9747] раскрывает метод быстрого анализа содержания полициклической ароматики в ТУ путем экстракции органическим растворителем с последующим проведением УФ-спектрометрии.

Нефтяной кокс

В статье ученых Горного университета [9729] проведен обзор различных видов сырья для получения *игольчатого кокса*, востребованного при изготовлении электродов в металлургии и литий-ионных батареях. Отмечено, что сера, асфальтены, олефины, гетероатомные, хинолиннерастворимые соединения это нежелательные компоненты. Для подготовки сырья применяют процессы очистки, предварительный нагрев, гидроочистку, экстракцию.

Схема получения высококачественного технического углерода из отработанных автомобильных покрышек



Для получения игольчатого кокса широко применяются добавки к сырью: органические (полистирол, поливинилхлорид, полиакриловая и олеиновая кислоты, полиэтилентерефталат, ферроцен), неорганические (оксид никеля, кобальта, хлориды железа, алюминия, титана и др.). Также эффективно проводить смешение компонентов, например: каменноугольная смола + смола пиролиза, или биомасса, канифоль, декантойл тяжелого газойля крекинга + вакуумный остаток.

Горным университетом была запатентована установка получения игольчатого кокса [9736], а также способ его получения из деасфальтированной тяжелой смолы пиролиза газобензинового сырья с добавкой до 20% полистирола [9740].

Газпром нефть также получен патент на установку производства игольчатого кокса [9738] и способ его производства из 3-компонентного сырья: высоко- (декантойл, смолы пиролиза и т.д.), средне- (масляные экстракты, дизельные фракции кат. крекинга) и низкоароматизированных компонентов (остатки перегонки нефти, гачи и др.) [9737].

В патенте Газпромнефть-ОНПЗ [9739] игольчатый кокс получают на основе декантойля, который подвергают термополиконденсации с последующим коксованием вместе с рециркулирующим тяжелым газойлем коксования.

Получение игольчатого кокса путем со-карбонизации в разных соотношениях высоко-, средне- и низкотемпературного каменноугольного пека рассмотрено в статье Северо-Западного университета Шанхая [9733].

Для удаления серы из кокса применяют разные способы: окислительную десульфуризацию, термическое, микробиологическое и гидро-обессеривание, добавки и т.д., что описано в статье Полоцкого университета [9732]. В другой статье [9741] показано сравнение свойств прокаленного кокса, полученного из дистиллятного и остаточного сырья, а в [9742] показаны физико-химические свойства кокса. ИНХС РАН запатентовали способ [9734] получения кокса с пониженным содержанием серы за счет предварительного окисления сернистых соединений в сырье.

В статье [9730] ученые УГНТУ рассматривают варианты переработки неконвертированного остатка гидрокрекинга гудрона Veba Combi Cracker (VCC). Среди указанных направлений (рисунок) в качестве наиболее целесообразного выбрано получение *нефтяной спекающей добавки* (НСД), востребованной для производства доменного кокса для частичной замены спекающих марок угля. Продукт VCC предложено подвергать перегонке с выделением остатка, выкипающего выше 480°C.

Возможные направления использования остатка процесса Veba Combi Cracker

Направление использования остатка VCC	Фактор, влияющий на выбор данного направления	Характеристика конечного результата	Целесообразность выбора данного направления переработки
Сырье для получения битума	На заводе уже существует битумная установка	Перегрузка мощностей	Нет
	Высокое содержание механических примесей	Закоксовывание маточника	
Сырье для получения кокса (УЗК)	Высокое содержание механических примесей	Быстрое закоксовывание реакционных змеевиков	Нет
Сырье для получения нефтяной спекающей добавки (НСД)	Осаждение асфальтенов на поверхности добавки VCC	Асфальтены являются главным спекающим компонентом в НСД	Да

Полный перечень материалов мониторинга

 в электронной версии
 ссылки кликабельны

Источник	# файла в библиотеке FD
Статьи	
Применение смеси полимеров для получения неокисленных дорожных полимерно-битумных вяжущих К.А. Чашин, А.С. Ширкунов и др., Химия. Экология. Урбанистика 2022	[9704]
Экспериментальные исследования применение отходов связанных с COVID-19 в асфальтобетоне T. Dadwal, V. Kumar и др., Materials Today: Proceedings 2023	[9705]
Использование лигнина для устойчивых асфальтовых покрытий: литературный обзор E. Gaudenzi, F. Cardone и др., Construction and Building Materials 2023	[9707]
Утилизация резиновой крошки путем производства модифицированного битума С.А. Иванов, С.Н. Шабаев и др., Инженерный вестник Дона 2022	[9708]
Битумные вяжущие, модифицированные отходами нефтехимии А.С. Крыгина, Е.А. Емельянычева и др., Булатовские чтения 2022	[9710]
Оценка свойств дорожных вяжущих при низких температурах методом ABCD Е.В. Лебедев, Б.А. Зуров и др., Вестник ГГНТУ, Технические науки 2022	[9711]
Синергетический эффект отработанного моторного масла и органического монтмориллонита на свойства битума Z Lu, R. Qui и др., Construction and Building Materials 2023	[9712]
Экспериментальное исследование реологических свойств битума и асфальтобетона с использованием отходов J. Luo, Q. Li и др., Construction and Building Materials 2023	[9713]
Смягчение изменений климата путем изучения решений для асфальтовых покрытий с пластимерными компаундами F. Russo и др., Resources, Conservation & Recycling 2023	[9714]
Модификация битума регенерированным битиловым компаундом Е.С. Широкова, Р.Л. Веснин и др., Вестник технологического университета 2022	[9715]
Влияние добавок полиэтилена на структуру и свойства СБС-модифицированных битумов Ю.А. Степанович, А.О. Шрубок, Труды БГТУ 2022	[9716]
Получение компонента дорожного покрытия на основе вторичного сырья нефтехимического производства А.А. Суслова, Национальная ассоциация ученых 2022	[9717]
Исследование свойств сернистого битума, полученного на основе модифицированной полимерной серы Б.Ш. Харсандов, А.А. Кучаров и др., Universum: технические науки 2022	[9718]
Улучшение физико-механических характеристик битумов и асфальтобетонных смесей модифицированием резиновой крошкой А.Б. Жамболова и др., Вестник ВКТУ 2022	[9719]
Современный обзор применения природного битума в дорожных покрытиях: выявление проблем и путь вперед K. Anuram, D. Akinmade и др., Journal of Cleaner Production 2023	[9727]
Способы модификации сырья для получения игольчатого кокса введением добавок различного происхождения (обзор) Р.Р. Габдулхаков, В.А. Рудко и др., Fuel 2022	[9729]
Исследование возможностей получения нефтяной спекающей добавки из неконвертированного остатка гидрокрекинга процесса Veba combi cracker А.Ф. Кагарманова, Т.О. Масленникова и др., Вестник молодого ученого УГНТУ 2022	[9730]
Повышение механической прочности углеродных блоков при самоспекании за счет удаления легких соединений из сырого нефтяного кокса J. Tan, P. Liu, Fuel 2023	[9731]
Способы обессеривания нефтяного кокса (обзор) Д.С. Юхно, А.А. Ермак, Е.В. Сябарева. Вестник Полоцкого государственного университета 2022	[9732]

Полный перечень материалов мониторинга

в электронной версии
ссылки кликабельны

Источник	# файла в библиотеке FD
Статьи	
Влияние со-карбонизации средне-, низко- и высокотемпературного очищенного пека на структуру и свойства игольчатого кокса X. Xu, L. Cui и др., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2023	[9733]
Изучение свойств прокаленного нефтяного кокса, полученного из дистиллятного и остаточного сырья Д.С. Юхно, А.А. Ермак, Вестник Полоцкого государственного университета 2022	[9741]
Исследование физико-механических свойств нефтяного кокса Е.В. Сафронова, А.В. Спиридонов, Вестник Полоцкого государственного университета 2022	[9742]
Сажа, полученная плазмой в растворе бензола, применяется в качестве проводящего агента в литиевых вторичных батареях G.B. Choi, Y. Kim и др., Carbon 2023	[9743]
Механизм производства высококачественной сажи путем высокотемпературного пиролиза изношенных шин H. Jiang, J. Shao и др., Journal of Hazardous Materials 2023	[9744]
Особенности производства битумных материалов для Республики Казахстан И.В. Пискунов, О. Бальдильдинов, Н.Ю. Башкирцева и др., Нефтегазовая вертикаль 2022	[9889]
Патенты	
Полимерно-битумное вяжущее с повышенной устойчивостью к сдвиговым деформациям и способ его получения СвНИИ НП RU 2765646 C1	[9720]
Способ когезионного упрочнения битума НПП Иннохим RU 2781584 C2	[9721]
Способ деасфальтизации и обессеривания тяжелой нефти с получением битумного вяжущего ИНХС РАН RU 2783102 C1	[9722]
Модифицированный нефтяной дорожный битум КубГТУ RU 2784872 C1	[9723]
Окислительная колонна и способ производства нефтяных битумов ИМПА Инжиниринг RU 2785511 C2	[9724]
Способ получения битумного вяжущего с улучшенными вязкоупругими и адгезионными свойствами ИНХС РАН RU 2785849 C1	[9725]
Полимерно-битумное вяжущее и способ его производства ФГАОУ ВО КФУ RU 2786 861 C1	[9726]
Способ получения кокса с пониженным содержанием серы ИНХС РАН, МГУ RU 2768163 C1	[9734]
Состав шихты для получения металлургического кокса НМЛК RU 2769188 C1	[9735]
Установка получения игольчатого кокса Санкт-Петербургский горный университет RU 2784238 C1	[9736]
Способ производства нефтяного игольчатого кокса замедленным коксованием и установка для реализации такого способа ПАО Газпром нефть RU 2785501 C1	[9737]
Установка производства нефтяного игольчатого кокса Газпром нефть RU 2786225 C1	[9738]
Способ получения нефтяного игольчатого кокса Газпромнефть-ОНПЗ RU 2786 846 C1	[9739]
Способ получения игольчатого кокса Санкт-Петербургский горный университет RU 2787447 C1	[9740]
Способ термоллиза и система для получения восстановленной сажи и топлива из отработанных шин Р. Херрера, Л. Хавьер (ES) RU 2791389 C1	[9746]
Метод быстрого определения содержания полициклических ароматических соединений в техническом углероде Linyuan Advanced technology US 2022/0326146 A1	[9747]