

Ю. Я. Хлібишин<sup>1</sup>, О. Б. Гринишин<sup>2</sup>, І. Я. Почапська<sup>3</sup>, К. Пстровська<sup>4</sup>

Національний університет “Львівська політехніка”,

<sup>1</sup> кафедра технології органічних продуктів,

<sup>2</sup> кафедра хімічної переробки нафти та газу,

<sup>3</sup> кафедра цивільної безпеки,

<sup>4</sup> Вроцлавський технічний університет, Польща

yurii.y.khlibyshyn@lpnu.ua

## ОДЕРЖАННЯ НАФТОВИХ БІТУМІВ ОКИСНЕННЯМ ГУДРОНУ ІЗ СУМІШІ СХІДНОУКРАЇНСЬКИХ НАФТ

<https://doi.org/10.23939/ctas2023.02.049>

Описано результати дослідження процесу одержання нафтових бітумів з покращеними показниками якості. Для цього використано метод змішування гудрону парафіністих нафт із залишком від перегонки орховицької нафти із подальшим окисненням цієї суміші. Для дослідження використано гудрон, виділений зі східноукраїнських парафіністих нафт. Визначено вплив температури проведення процесу, тривалості окиснення і витрати повітря на експлуатаційні властивості окиснених нафтових бітумів. Зразки одержаних окиснених нафтових бітумів аналізували з визначенням дуктильності (за 25 °С), пенетрації (за 25 °С) та температури розм'якшення за КіК. Встановлено, що одержані бітуми з поліпшеними експлуатаційними властивостями із залишку парафіністих нафт з додаванням у сировину залишку перегонки орховицької нафти можна застосовувати для укладання асфальтового покриття.

**Ключові слова:** бітум; гудрон; окиснення; дуктильність; пенетрація.

### Вступ

На території України, як відомо, до сьогодні виявлено порівняно незначні запаси нафти, тому пошук способів найефективнішого її використання для нашої держави є доволі актуальним завданням. Одержання нафтових бітумів із заданими фізико-механічними властивостями – один з пріоритетних напрямів переробки такої нафти [1–6]. Це можна пояснити тим, що якість бітумів, передусім, залежить від способу їх одержання та від якості використаних для цього гудронів.

Гудрони – це складна суміш органічних речовин з високою молекулярною масою, компоненти якої розділяють на три основні групи: оливи, смоли, асфальтени. Бітуми залежно від призначення характеризуються відповідними показниками якості, які залежать насамперед від кількісного складу названих компонентів і від будови молекул у кожній групі компонентів. З практичного досвіду відомо, що не з кожного гудрону можна одержати бітум потрібного призначення.

У промислових умовах перегонкою нафти отримують гудрони, які фактично не відповідають вимогам жодної марки бітуму.

У гудронів, отриманих під час перегонання нафти, занадто високий вміст вуглеводів олівної групи. Саме тому основним методом одержання товарних бітумів є окиснення гудрону киснем повітря, що дає змогу змінити співвідношення компонентів і покращити показники кінцевого продукту. [7]

Зважаючи на те, що основна кількість гудрону використовується для одержання нафтових бітумів, зміни в його хімічному складі істотно впливають на якісні характеристики останніх.

Отож, хімічний склад вихідної речовини визначає груповий вуглеводневий склад бітумів і відповідно впливає на його експлуатаційні характеристики. Проте одним з визначальних чинників, які впливають на якість отриманих бітумів, є вміст поліциклічної ароматики та асфальтенів. Зі збільшенням вмісту цих компонентів у вихідному гудроні відповідно зростає і кількість поліци-

клічної ароматики та асфальтенів у окисненому бітумі, що своєю чергою призводить до підвищення температури розм'якшення, зниження дуктильності з одночасним погіршенням низькотемпературних властивостей та пластичності [8, 9].

Високий вміст парафінових вуглеводів є однією з головних проблем низької якості вихідної сировини для бітумів вітчизняного виробництва, зокрема, це впливає на технологію виробництва бітуму. Фізико-хімічна природа такого впливу зводиться до того, що нормальні парафіни є достатньо інертними з хімічного погляду.

Під час окиснення сировини до бітуму парафінові вуглеводні не тільки не окиснюються самі, а й гальмують окиснення інших компонентів. Що вищий вміст парафінових вуглеводнів, то істотніше гальмування окиснення. Парафінові вуглеводні переходять із сировини у бітум практично без змін та погіршують його основні властивості, що зумовлено їх кристалічною будовою. Речовини, які мають кристалічну структуру, як відомо, не володіють пружно-в'язкими властивостями.

В окремих видів бітумів за вмісту парафіну понад 3 % мас. виникає кристалічний каркас, і це спричиняє повну втрату пластичності бітуму. Крім цього наявність парафінів погіршує пластичність, адгезію і міцність за рахунок утворення тоненької плівки на поверхні бітуму.

**Метою дослідження** було вивчення основних закономірностей технології одержання нафтових бітумів на основі парафінистого гудрону, виділеного із східноукраїнських парафінистих нафт, методом окиснення. Першим етапом/критерієм цього було дослідження впливу технологічних параметрів процесу окиснення гудрону на основні показники якості бітуму. Другим – вивчення можливості отримання нафтових бітумів з покращеними експлуатаційними характеристиками додаванням до вихідної сировини залишку від переганяння орховицької нафти.

#### **Матеріали та методи досліджень**

Сировиною для одержання окиснених нафтових бітумів був гудрон, виділений зі східноукраїнських парафінистих нафт, відібраний на ПАТ “УКРТАНАФТА” (м. Кременчук), з такими показниками:

- вихід гудрону на нафту – 18,5 % мас.;

- температура розм'якшення за “кільцем та кулею” – 32 °С;

- дуктильність за 25 °С – 355 см;

- пенетрація за 25 °С – 290×0,1 мм;

- вміст парафінів – 4,15 % мас.

Як компонент, що вводиться в сировину для покращення експлуатаційних показників цільового продукту, використано залишок перегонки орховицької нафти з такими показниками:

- вихід гудрону на нафту – 69,0 % мас.;

- температура розм'якшення за “кільцем та кулею” – 37 °С;

- дуктильність за 25 °С – >100 см;

- пенетрація за 25 °С – 106 0,1 мм;

- температура спалаху у відкритому тиглі – 258 °С;

- масова частка води – сліди;

- густина за 20 °С – 998 кг/м<sup>3</sup>;

- вміст сірки – 6,3 % мас.;

- вміст парафінів – 0,5 % мас.

Окиснені бітуми одержували на лабораторній установці, яка складається із реакторного блока, системи подавання повітря та вузла охолодження і вловлювання летких продуктів окиснення. Витрату повітря на окиснення вимірювали ротаметром. Відповідно до використаної методики в реактор подавали спочатку розігріту сировину масою 100 г, потім вмикали нагрівання і після досягнення в реакторі необхідної температури подавали повітря. Зразки одержаних окиснених нафтових бітумів аналізували із визначенням дуктильності за 25 °С (за [10]), пенетрації за 25 °С (за [11]) та температури розм'якшення за КіК (за [12]). Для оцінювання адгезійних властивостей окиснених бітумів визначали показник “зчеплення зі склом” (за [13]). Індекс пенетрації розраховували за значеннями температури розм'якшення і пенетрації за 25 °С відповідно до методики, викладеної в [14]. Залежно від температури розм'якшення та індексу пенетрації знаходили температуру крихкості [15].

#### **Результати досліджень та їх обговорення**

Дослідження впливу тривалості окиснення на властивості нафтових бітумів вивчали впродовж 3–12 год. Процес окиснення бітумів реалізовували за температури 250 °С та об'ємної витрати повітря – 2,5 хв<sup>-1</sup> на лабораторній установці, описаній вище. Результати досліджень впливу

тривалості окиснення на властивості нафтових бітумів наведено в табл. 1.

У результаті досліджень встановлено, що зі збільшенням тривалості окиснення від 3 до 12 год температура розм'якшення одержаного бітуму зростає від 37 °С до 58 °С, водночас пенетрація бітумів зменшується від 255×0,1 мм до 41×0,1 мм. Варто зазначити, що дуктильність бітуму максимально зростає за тривалості окиснення до 6 годин та становить 72 см. Проте із подальшим збільшенням тривалості окиснення до 12 год дуктильність зменшується до 61 см. Це пояснюється тим, що першим етапом окиснення є перетворення оливних компонентів сировини на смоли, які характеризуються підвищеною дуктильністю. За подальшого збільшення тривалості окиснення відбувається перетворення смол на асфальтени і дуктильність істотно зменшується.

Збільшення тривалості окиснення спричиняє зростання індексу пенетрації. Цей показник зростає від –1,3 (за тривалості окиснення 3 год) до –0,2 (за тривалості окиснення 12 год). Інтенсифікація процесу окиснення підтверджується підвищенням температури крихкості бітуму в часі. Проте інтервал пластичності зі зростанням тривалості окиснення незначно зменшується, а показник “зчеплення зі склом” у разі збільшення тривалості окиснення підвищується, а отже, покращуються адгезійні властивості бітумів.

Наступним етапом дослідження було встановлення впливу температури процесу на характеристики (показники) одержаних бітумів. Окиснення тривало впродовж 3 год в інтервалі температур 210–270 °С, витрата повітря становила 2,5 хв<sup>-1</sup>. Результати досліджень наведено в табл. 2.

Таблиця 1

**Вплив тривалості окиснення на властивості нафтових бітумів, одержаних на основі парафінистого гудрону**

Показник	Тривалість окиснення, год			
	3	6	9	12
Температура розм'якшення за “кільцем та кулею”, °С	37	42	52	53
Дуктильність за 25 °С, см	41	72	68	61
Пенетрація за 25 °С,×0,1 мм	255	132	55	41
Зчеплення зі склом, %	19	26	33	37
Індекс пенетрації	–0,225	–0,913	–0,486	–0,920
Інтервал пластичності, °С	81	79	71	68
Температура крихкості, °С	–44	–37	–19	–18

Таблиця 2

**Вплив температури окиснення на властивості нафтових бітумів, одержаних на основі парафінистого гудрону**

Показник	Температура, °С				
	210	230	250	260	270
Температура розм'якшення за “кільцем та кулею”, °С	36	36	37	37	38
Дуктильність за 25 °С, см	36	39	41	47	45
Пенетрація за 25 °С,×0,1 мм	275	270	255	221	192
Індекс пенетрації	–0,347	–0,458	–0,225	–0,985	–1,134
Інтервал пластичності, °С	76	77	79	80	81
Температура крихкості, °С	–41	–42	–44	–44	–44
Зчеплення зі склом, %	15,4	16,5	19	20	21

Дослідженнями встановлено (табл. 2), що з підвищенням температури процесу окиснення температура розм'якшення отриманих бітумів зростає незначно – від 36 °С (за температури окиснення 210 °С) до 38 °С (за температури окиснення 270 °С). Водночас такий показник, як дуктильність, зростає із підвищенням температури процесу окиснення від 210 °С до 260 °С – від 36 см до 47 см. Подальше підвищення температури процесу призводить до зменшення дуктильності до 45 см. Така залежність зміни дуктильності від температури окиснення пояснюється тим, що за 260 °С утворюється максимальна кількість смол, які й зумовлюють найвищу дуктильність. Відповідно із подальшим зростанням температури вміст смол знижується, натомість зростає кількість асфальтенів, а тому й дуктильність знижується.

Пенетрація бітуму очікувано зменшується від 275×0,1 мм (за температури 210 °С) до 192×0,1 мм (за 270 °С). Варто зазначити, що найінтенсивніше зниження пенетрації відбувається від температури 250 °С. Оскільки за 250 °С пенетрація становить 255×0,1 мм, а за 270 °С зменшується лише до 192×0,1 мм, оптимальною для процесу окиснення гудрону є температура 250 °С. Подальше підвищення температури незначно інтенсифікує окиснення. Встановлено, що показник “зчеплення зі склом” із підвищенням температури процесу зростає незначно, а індекс пенетрації бітумів у разі підвищення температури процесу окиснення зменшується, як і температура крихкості.

Наступним кроком досліджень було вивчення впливу витрати повітря, яка змінюється в межах 2,2–2,9 хв<sup>-1</sup>. Процес окиснення здійснювали впродовж 3 год за температури 250 °С. Результати досліджень наведено в табл. 3.

Результати експериментів (табл. 3) засвідчують, що зі збільшенням витрати повітря температура розм'якшення бітуму за “кільцем і кулею” та дуктильність зростають, а пенетрація – зменшується. Показник “зчеплення зі склом” бітуму зі збільшенням витрати повітря, що подається на окиснення, підвищується, що зумовлює покращення адгезії до твердих поверхонь. Водночас збільшення витрати повітря призводить до зростання температури крихкості бітуму, проте інтервал пластичності знижується незначно.

Однак нафтові бітуми, виготовлені таким традиційним методом окиснення, не відповідають вимогам чинних норм і завдання поліпшення їх характеристик доволі актуальне. Один зі способів вирішення цієї проблеми – одержання бітумів окисненням компаундованої сировини, тобто способом цілеспрямованого впливу на експлуатаційні показники їх якості. Тому, щоб вирішити проблему одержання нафтових бітумів з покращеними показниками якості (властивостями), використано метод змішування гудрону парафіністих нафт із залишком від перегонки орховицької нафти з подальшим окисненням цієї суміші. Залишок орховицької нафти (50 % мас.) вводили в сировину для одержання бітуму, що знизить загальний вміст парафіну до менш ніж 3 %. Це дасть змогу знизити небажаний вплив парафінів на якість одержаних бітумів.

Таблиця 3

**Вплив витрати повітря на властивості нафтових бітумів, одержаних на основі парафіністого гудрону**

Показник	Витрата повітря, хв <sup>-1</sup>		
	2,2	2,5	2,9
Температура розм'якшення за “кільцем та кулею”, °С	34	37	39
Дуктильність за 25 °С, см	36	41	42
Пенетрація за 25 °С, ×0,1 мм	274	255	234
Індекс пенетрації	-1,632	-0,225	0,32
Температура крихкості, °С	-48	-44	-38
Інтервал пластичності, °С	81	79	72
Зчеплення зі склом, %	17	19	23,6

## Вплив тривалості окиснення на властивості окиснених нафтових бітумів, одержаних із суміші парафінистого гудрону і залишку від перегонки орховицької нафти

Показник	Тривалість окиснення, год		
	3	6	9
Температура розм'якшення за "кільцем та кулею", °C	37	41	48
Дуктильність за 25 °C, см	87	83	75
Пенетрація за 25 °C, ×0,1 мм	165	151	134
Індекс пенетрації	-2,221	-0,805	1,165
Температура крихкості, °C	-45	-39	--34
Інтервал пластичності, °C	79	78	72
Зчеплення зі склом, %	14,5	23,2	31,8

Окиснення відбувалося за температури 250 °C та об'ємної швидкості подавання повітря 2,5 хв<sup>-1</sup>.

За вказаних параметрів процесу визначали вплив зміни тривалості окиснення (3, 6 і 9 год) на властивості одержаних нафтових бітумів. Для отриманого в результаті дослідження бітуму визначали показники якості, подані у табл. 4. Отже, встановлено, що температура розм'якшення одержаного нафтового бітуму збільшується від 37 °C до 51 °C, а пенетрація зменшується від 165×0,1 мм до 134×0,1 мм залежно від тривалості процесу.

Порівнюючи результати, наведені в табл. 1 і табл. 4, бачимо, що, додавши в парафінистий гудрон залишок від перегонки орховицької нафти, одержуємо бітум з покращеними показниками якості, а саме збільшується розтяжність від 87 до 75 (за 25 °C), а пенетрація бітуму зменшується від 165×0,1 мм 25 C до 134×0,1 мм (за 25 °C).

### Висновки

Досліджено можливість отримання методом окиснення нафтових бітумів на основі парафінистого гудрону, виділеного зі східноукраїнських парафінистих нафт.

Вивчено вплив технологічних чинників (температури, тривалості окиснення і витрати повітря) на експлуатаційні властивості окиснених нафтових бітумів.

Зразки одержаних окиснених нафтових бітумів аналізували з визначенням дуктильності (за 25 °C), пенетрації (за 25 °C) та температури розм'якшення за КіК. На основі результатів ана-

лізу встановлено принципову можливість одержання бітумів з покращеними експлуатаційними властивостями із залишку парафінистих нафт з додаванням у сировину залишку перегонки орховицької нафти. Підсумовуючи, ми підтвердили, що із парафінистого гудрону, змінюючи умови окиснення, можна одержувати нафтові бітуми з різними, наперед заданими властивостями.

### References

1. Al-Ameri M. S.; Grynshyn O. B.; Khlibyshyn Yu. Ya. (2013). Modification of Residual Bitumen from Orhovyt'ska Oil by Butonal Polymeric Latexes. *Chemistry & Chemical Technology*, 7(3), 323–326. <https://doi.org/10.23939/chcht07.03.323>
2. Movilla Q. D., Vega-Zamanillo A., Calzada-Pérez M., Castro-Fresno D. (2013). Experimental study of bituminous mastic behaviour using different fillers based on the UCL method. *Journal of Civil Engineering and Management*, 19, 149–157. <https://doi.org/10.3846/13923730.2012.734848>
3. Grynshyn O. B., Khlibyshyn Yu. Ya., Nagursky A. O., Nagursky O. A. (2015). Methods of Obtaining Bitumen from Heavy Oil Processing Residues. *Techn. Audit i Rezervy Proizvod*, 5(4), 45–48. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2015.51054>
4. Hryhorov A. B., Mardupenko O. O., Sinkevych I. V. *Tekhnolohiya polimervmisnykh bitumnykh materialiv* <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/56749>
5. Remišová E., Liu G., Komačka J., Wu S., Xiao Y., Holý M. (2019). Rheological Properties of Bitumens from the Perspective their Chemical Composition. *Civil and Environmental Engineering*, 15(2), 174–182. <https://doi.org/10.2478/cee-2019-0021>
6. Nagursky A. O., Khlibyshyn Yu. Ya., Grynshyn O. B., Kochubei V. V. (2020). Rubber crumb

modified bitumen produced from crude oil residuals of Ukrainian deposits. *Chemistry & Chemical Technology*, 14 (3), 420–425. <https://doi.org/10.23939/chcht14.03.420>

7. Khlibyshyn Yu. Ya., Pochapska I. Ya., Hrynyshyn O. B., Gnativ Z. Ya. (2018). The study of the fabrication of bitumen from acid tars and oil residues. *Питання хімії та хімічної технології*, 5 (120), 161–167.

8. Khlibyshyn Yu. Ya., Fryder I. V., Hrynyshyn O. B., Pochapska I. Ya. (2016). Novyy metod vidobrazhennya vlastyivostey naftovykh bitumiv zalezno vid yikh hrupovoho skladu. *Naftohazova haluz' Ukrainy*, 6, 30–32.

9. Topil'nyts'kyu P. I., Romanchuk V. V., Yarmola T. V., Zinchenko D. V. (2020). Fizyko-khimichni vlastyivosti vazhkykh naft Yabluniv'skoho rodovyshcha z vysokym vmistom sirky. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 3 (1), 75–82.

10. DSTU 8825:2019. Bitum ta bitumni v'yazhuchi. Metod vyznachennya roztyazhnosti.

11. DSTU EN 1426:2018. Bitum ta bitumni v'yazhuchi. Vyznachennya hlybiny pronyknosti holky (penetratsiyi) (EN 1426:2015, IDT).

12. DSTU EN 1427:2018. Bitum ta bitumni v'yazhuchi. Vyznachennya temperatury rozm'yakshenosti za metodom kil'tsya i kuli (EN 1427:2015, IDT).

13. DSTU 9169:2021. Bitum ta bitumni v'yazhuchi. Vyznachennya zcheplyuvanosti z mineral'nym materialom.

14. DSTU 8859:2019. Bitum ta bitumni v'yazhuchi. Metod vyznachennya ekvipenetratsiynoyi temperatury ta indeksu penetratsiyi.

15. DSTU EN 12593:2018. Bitum ta bitumni v'yazhuchi. Vyznachennya temperatury krykhnosti za metodom Fraasa (EN 12593:2015, IDT).

**Yu. Ya. Khlibyshyn<sup>1</sup>, O. B. Hrynyshyn<sup>2</sup>, I. Ya. Pochapska<sup>3</sup>, K. Pstrowska<sup>4</sup>**

Lviv Polytechnic National University,

<sup>1</sup>Department of Organic Products Technology,

<sup>2</sup>Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing,

<sup>3</sup>Department of Civil Safety

<sup>4</sup>Wroclaw University of Science and Technology, Poland

#### **PRODUCTION OF PETROLEUM BITUMEN BY OXIDATION OF TAR FROM A MIXTURE OF EASTERN UKRAINIAN OILS**

The study results of the process obtaining of petroleum bitumen with improved quality indicators are described. The method of mixing the tar of paraffinic oils with the residue and the distillation of Orkhiv oil with subsequent oxidation of this mixture was used. To conduct the research, tar extracted from Western Ukrainian paraffinic oils was used. The influence of temperature, oxidation duration and air consumption on the operational properties of oxidized petroleum bitumens were determined. Samples of the obtained oxidized petroleum bitumen were analyzed with the determination of ductility (at 25 °C), penetration (at 25 °C) and softening point (ring-and-ball method). We established that the bitumen with improved operational properties obtained from the residue of paraffinic oils with the addition of residue from the distillation of Orkhiv oil to the raw materials can be used for laying asphalt pavement.

**Key words:** bitumen; tar; oxidation; ductility; penetration.