

obliku višeslojnog štita za ovakve reaktore. Stacionarni objekti, gde sam reaktor može imati različite dimenzije, dopuštaju širi izbor materijala. U tome slučaju obično je odlučujući faktor ukupna cena štita. Jevtiniji beton male gustine zahteva veću debljinu štita, čime se ukupne dimenzije reaktora povećavaju. Ovo izaziva povećanje dimenzija zgrade odn. hermetičkog kontejnera (zvona) u koji se reaktor smešta. Za reaktore malih dimenzija, npr. cilindričnog oblika $D = 3$ m, $H = 3$ m, najekonomičniji je beton velike gustine $4 \dots 5$ t/m³. Za veće reaktore, $D = 6$ m i $H = 6$ m (ovih je dimenzija najveći broj postojećih reaktora u svetu), optimalna gustina je $3 \dots 4$ t/m³, tj. u domenu baritnih betona. Za velike grafitne reaktore sa dimenzijama preko 10 m najekonomičniji su normalni betoni.

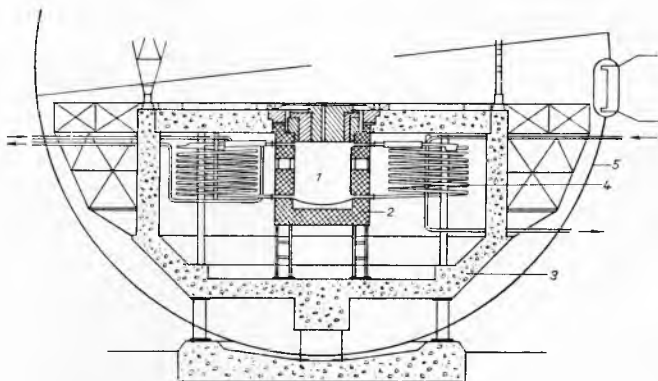
Zaštita kola rashlađivača u sklopu reaktorskog postrojenja bazira na sličnim principima. Rashladni medijum predstavlja izvor gama-zračenja i stoga zahteva posebnu biološku zaštitu. Ukupni intenzitet zračenja rashladnog medija je funkcija fluksa neutrona u reaktoru, hemijskog sastava samoga medija i njegovih nuklearnih osobina. Vreme zadržavanja rashlađivača u reaktoru i njegovo bavljenje van reaktora određuju ukupnu stacionarnu aktivnost kola rashlađivača. Čistoća rashlađivača mora biti tolika da nečistoće ne izazivaju komplikovanje zaštite i da celokupna aktivnost dolazi isključivo od osnovnog sastava medija.

Najmanju aktivnost daju gasni rashlađivači konvencionalnog sastava, kao što su CO₂ i dr., čija je gustina i mogućnost aktiviranja mala. Tečnosti daju pri istim uslovima veću aktivnost, a najveća je aktivnost tečnih metala. Osobine pojedinih rashlađivača mogu se ilustrovati potrebnom debljinom olovne zaštite za cirkulacioni trakt hipotetičnog pogonskog reaktora hlađenog različitim medijumima pri identičnim pogonskim uslovima (tabela 2).

Tabela 2
AKTIVNOST RASHLAĐIVAČA

Rashladni medijum	Potrebna debljina biološkog štita u cm Pb
Voda	15
Kalijum	21
Natrijum	35,5
Litijum-7	21

Biološki štit oko kola rashlađivača projektuje se u zavisnosti od rasporeda elemenata u nuklearnom postrojenju. Moguće je celokupno primarno kolo rashlađivača staviti u posebnu prostoriju i biološki štit projektovati oko čitavog sistema. Pregradni zidovi i parcijalni štitovi postavljaju se radi obezbeđenja pristupa pojedinim tačkama postrojenja u toku rada reaktora. Druga mogućnost je izdvajanje pojedinih elemenata u kolu rashlađivača (razmenjivača, pumpi itd.) u posebne prostorije, koje su građene kao biološki štit. Materijal za zaštitne zidove u stacionarnim postrojenjima je najčešće beton ili drugi neki klasični građevinski materijal. Ako kroz zaštitu prolaze daljinske komande, ventili itd., česta je upotreba železa ili olova, kako bi se pojačala zaštita na tim mestima. Vrata u pogonskim prostorijama izrađuju se isključivo od železa.



Biološki štit reaktora. 1 nuklearni reaktor, 2 reaktorski štit, 3 sekundarni štit (betonski), 4 rashlađivač, 5 zaštitni kontejner

Uklapanje biološkog štita u projekt energetskeg postrojenja. Pogonski zahtevi uslovljavaju oblik zaštite pri nuklearnoenergetskim postrojenjima. Potreba za pasivnom zaštitom u suprotnosti je sa potrebom pristupa osnovnim elementima postrojenja radi pogonske kontrole i popravke. Sa druge strane, ekonomski faktori zahtevaju smanjivanje izdataka na zaštitu kao pasivan element u postrojenju. Ovo zahteva uklapanje i prožimanje celokupnog projekta postrojenja elementima zaštite i usvajanje izvesnih osnovnih koncepcija koje ovu uprošćavaju. Po pravilu se postrojenje koncentriše na što užem prostoru i time stvaraju vrlo kompaktne konstrukcije pogodne za oblaganje biološkim štitom. Pravilo je da se posebno oblaže samo jezgro reaktora, s obzirom na to da je ono najjači izvor zračenja. Često su reaktor i kolo rashlađivača smešteni u istu prostoriju. Reaktorski štit smanjuje dozu zračenja na nivo cirkulacionog medija i potpuno apsorbuje neutrone. Sekundarni štit, koji obuhvata sve aktivne elemente u postrojenju, smanjuje intenzitet zračenja na dopuštenu vrednost (v. sliku). Pristup pogonskim uređajima, tj. ulaz iza sekundarnog štita, dopušten je samo kada reaktor ne radi ili radi sa smanjenom snagom. Raspored instalacija u prostoriji treba da obezbedi maksimum uzajamnog zaklanjanja. Radi toga se reaktor, kao najjači izvor zračenja, nalazi u centru prostorije, a oko njega su postavljene instalacije kola rashlađivača, po principu da aktivniji delovi budu bliže reaktoru, a manje aktivni spoljnim zaštitnim zidovima. Ovim se stvara ušteda u debljini štita i do 10%. Celokupno postrojenje obično je smešteno u zaštitni kontejner, zvono, ili hermetički zatvorenu zgradu, koji u slučaju udesa sprečavaju rasipanje radioaktivnog materijala po okolini.

LIT.: Th. Rockwell, Reactor shielding, New York 1956. — B. T. Price i dr., Radiation shielding, London 1957. — H. Goldstein, The attenuation of gamma rays and neutrons in reactor shields, USAEC 1957.

N. Raišić

BITUMEN, u širem smislu, plinovita, tekuća, polučvrsta ili čvrsta tvar koja se nalazi u prirodi ili nastaje pirogenim raspadom organske supstance, sastoji se pretežno od ugljikovodika i topljiva je u ugljičnom disulfidu. U bitumene u tom smislu idu: zemni plin, nafta, asfaltiti, ozokerit (zemni vosak) i u ugljičnom disulfidu topljivi dio bituminoznih ugljena, prirodnih asfalta i bituminoznih škrljevaca, a također produkti suhe destilacije, oksidacije i krekovanja nafte i ugljena, ukoliko su topljivi u ugljičnom disulfidu. U užem (tehničkom) smislu, bitumen (zvan također *asfaltni bitumen*) je crna, ljepljiva, na običnoj temperaturi čvrsta ili polučvrsta masa koja se sastoji od ugljikovodika i njihovih nemetalnih derivata, topljiva je u ugljičnom disulfidu, a nalazi se u prirodi ili se dobiva preradom nafte. U ovom članku bit će govora o asfaltnom bitumenu u ovom užem smislu.

B. (kao prirodni asfalt) se već prije šest hiljada godina dobivao u zemljama između Nila i Inda. U starini Grci su ga zvali *ασφαλτος* asfaltos (Mrtvo more su po njemu nazivali *ασφαλτικός λίμνη* asfaltitis limne), a Rimljani bitumen. Prvo ime izvode iz babilonskog «a spaltu» — ono što je taloženo, drugo jedni izvode od sanskrtskog «jatu», smola, drugi od latinskog «pix tumens», smola koja buja. B. se u starom vijeku upotrebljavao za balzamiranje leševa, kao građevni materijal i u druge svrhe (v. *Asfalt*). U srednjem vijeku je u Evropi pao u zaborav i opet došao u širu upotrebu tek u XIX st.

Proizvodnja asfaltnog bitumena iz nafte počela je u osamdesetim godinama prošlog stoljeća, kad su se iz nafte počeli dobivati i drugi produkti, a ne samo petrolej koji se doonda smatrao jedinim vrijednim produktom destilacije nafte. Tada se primijetilo da destilacijski ostaci nekih vrsta nafte imaju ista svojstva kao prirodni asfaltni bitumeni, te su se stali upotrebljavati u sve većoj mjeri umjesto njih, dok ih nisu po volumenu primjene i proizvodnje daleko natktilili.

Po porijeklu se bitumen može podijeliti u *prirodni* i *umjetni*. Prirodni se nalazi često onečišćen mineralnom tvari kao prirodni asfalt, a rjeđe i čist. Čisti prirodni bitumen dolazi kao *prirodni asfaltni bitumen*, mekana čvrsta ili polučvrsta lako taljiva tvar, ili kao *asfaltit*, čvrsta, tvrda i teško taljiva ili netaljiva masa.

Jedino veliko nalazište čistog asfaltnog bitumena je jezero Bermudez u Venezueli. Ono zauzima deset puta veću površinu nego Asfaltno jezero na Trinidadu (400 ha) ali je mnogo pliće, u prosjeku svega 1,5 m. Smatra se da se jezero popunjava iz izvora bitumena; na obrubu je bitumen dovoljno tvrd da se po njemu može hodati. Nakon uklanjanja vode i hlapljivih sastojina bitumen sadržava 92...97% topljivog u CS₂.

Asfaltiti obuhvataju taljivi *gilsonit*, s tačkom razmekšavanja 110...170°C, d^{25} 1,03...1,10, koji se nalazi u USA (Utah, Colorado), Siriji i Meksiku, *grahamit*, tačka razmekšavanja 170...310°C, d 1,15...1,20, koji se sam ne tali, nego samo u smjesi s gilsonitom, a nalazi se u USA, Meksiku, Trinidadu, Argentini i Peruu u malim

nalazištima bez tehničkog interesa. Gilsonit se upotrebljava uglavnom za proizvodnju lakova i štamparskih boja.

Umjetni bitumen proizvodi se kao ostatak pri destilaciji nafte (straight-run bitumen), naknadnom destilacijom tog ostatka pod visokim vakuumom (visokovakuumski bitumen), oksidacijom ostatka destilacije nafte (oksidirani ili duhani bitumen) i kao nusprodukt pri deasfaltizaciji bitumena propanom (propan-asfalt).

Danas prevladava mišljenje da su prirodni asfaltni bitumeni nastali uklanjanjem hlapljivih sastojina iz asfaltnih nafta, dakle na način u biti analogan onome kojim se umjetno proizvodi asfaltni bitumen kao ostatak pri destilaciji. Prema tome, govoreći općenito o asfaltnom bitumenu, nije potrebno razlikovati između prirodnog i umjetnog. (V. također *Asfalt* i *Nafta*).

Kemijski sastav bitumena. Bitumen je visokomolekularna supstancija koja se sastoji pretežno od ugljikovodika, pa se nekad i kemija bitumena smatrala proširenjem kemije ugljikovodika nafte. Danas se međutim zna da se u većini molekula bitumena nalazi bar jedan atom kisika, sumpora ili dušika, iako ukupna količina tih heteroatoma, s obzirom na veliku prosječnu molekularnu težinu bitumena, obično ne prelazi 10%.

Bitumen je suviše složen da bi se bez dijeljenja u komponente mogao detaljnije kemijski ispitivati. Uobičajeno je njegovo dijeljenje u tri komponente: asfaltene, smole i ulja. Smole i ulja zajedno nazivaju se malteni.

Asfaltni su dio bitumena netopljiv u nekom lakom, tekućem ugljikovodiku. Ranije su za odjeljivanje asfaltna pretežno upotrebljavane nedovoljno definirane lake frakcije destilacije nafte, kao petrolni eter, normalni benzin, solventna nafta i sl. Kako količina i svojstva asfaltna zavise od kemijskog sastava otapala kojim se talože, u novije vrijeme prevladava potreba kemijski definiranih supstancija, u prvom redu *n*-pentana i *n*-heptana, a pored njih se povremeno upotrebljavaju *n*-heksan, izopentan i dietiler. Uputno je stoga uz asfaltene navesti i otapalo u kojem su odijeljeni, npr. »*n*-pentan-asfaltni«. Količina asfaltna zavisi i od temperature na kojoj se taloženje provodi, a također od omjera bitumena i otapala. Asfaltni su tamnosmeđe do crne čvrste tvari. Na povišenoj temperaturi ne tale se već nabubre i raspadaju se uz razvijanje plinova neugodna mirisa.

Malteni ili petroleni su dio bitumena topljiv u ugljikovodiku kojim su istaloženi asfaltni. Malteni su tamnosmeđa ljepljiva tvar velikog viskoziteta. Kada se otopini maltena u ugljikovodiku doda neki adsorbens kao što je aktivna zemlja, dio maltena se adsorbira i ne može se više isprati ugljikovodikom. Adsorbirani dio naziva se *smolama*, a neadsorbirani *uljima*. Smole su polukruta crvenkastosmeđa do tamnosmeđa ljepljiva tvar; ulja su žute do crvenkastožute boje, naliče na maziva ulja, ali su od njih viskozija i imaju viši indeks refrakcije.

U bitumenima koji su bili izloženi štetnom utjecaju visokih temperatura nalaze se još i *karboidi*, koji su netopljivi u ugljičnom disulfidu (CS_2) i *karbeni* koji su topljivi u CS_2 a netopljivi u tetraklormetanu (CCl_4). U većini trgovačkih bitumena nema karboida ni karbena.

Odjeljivanje ulja od smola obično se provodi u koloni za kromatografiranje. Kao adsorbensi upotrebljavaju se, pored aktivne zemlje, aktivirani aluminijski oksidi i hidroksidi ili silikagel. Ulja se obično ispiru *n*-pentanom, a smole benzenom, smjesom benzena i etanola (1:1), kloroformom (triklormetanom), tetraklormetanom i drugim polarnim otapalima. Budući da se sve smole ne mogu isprati jednim otapalom, razlikuju se benzenske smole, benzensko-alkoholne smole itd. Nazivi koji su prije bili uobičajeni, kao »mekane smole«, »tvrde smole«, »asfaltne smole« i sl. nisu pogodni jer dovoljno ne određuju smolu o kojoj je riječ.

Koloidna i reološka svojstva bitumena zavise od količine asfaltna, smola i ulja u njima, kao i od kemijskog sastava tih komponenata. Međutim, od količine asfaltna u bitumenu važniji je omjer smola i asfaltna i kemijski sastav maltena, osobito njihova aromatičnost. Dva bitumena s istim postotkom asfaltna mogu imati različita reološka svojstva i obratno.

Kad se govori o asfaltnima, smolama i uljima valja uvijek navesti postupak grupne analize kojim su određeni. Zasad nije standardizirana nijedna metoda, pa pod istim nazivom često nalazimo komponente bitumena koje se znatno razlikuju. Te razlike uglavnom su uzrokovane raznolikošću upotrebljivanih adsor-

bensa i otapala i raznolikošću načina odvajanja (npr. asfaltni se mogu odijeliti preko različitih filtera, centrifugiranjem ili ekstrakcijom u Soxhletovu aparatu, omjer smola prema adsorbensu može biti različit, ispiranje se može vršiti u kolonama različitih dimenzija i sl.).

Da se izbjegne eventualni utjecaj adsorbensa na maltene, u novije vrijeme preporučaju se postupci za dijeljenje bitumena u komponente isključivo na temelju njihove različite topljivosti u otapalima. Među tim postupcima najpoznatiji je postupak R. N. Traxlera: dio bitumena netopljiv u butanolu-1 nazvan je *asfaltici*, iz dijela topljivog u butanolu-1 talože se acetonom na $-23,3^\circ C$ ($-10^\circ F$) *zasićeni spojevi*, a *ciklički spojevi* ostaju u otopini. Asfaltici sadržavaju asfaltene i veći dio smola. Nazive drugih dviju komponenata ne treba shvatiti doslovno u njihovu kemijskom značenju, iako u njima zaista dominiraju zasićeni odn. ciklički spojevi.

Ako se na posebnom uzorku odrede asfaltni u *n*-pentanu i njihova vrijednost odbije od asfaltika, dobivaju se smole. Omjer smole + ciklički spojevi prema asfaltni + zasićeni spojevi nazvan je *dispersijski broj*. To je novi važan parametar koji karakterizira koloidna svojstva bitumena.

Iako je za karakterizaciju bitumena i za praćenje promjena tokom proizvodnje, dorade ili starenja bitumena u primjeni korisno njegovo dijeljenje u tri glavne komponente, za detaljno proučavanje kemijskog sastava i te su frakcije suviše široke. Svaka od njih sastoji se od desetaka tisuća individualnih spojeva; molekularna težina ulja kreće se od ~ 400 do 900, molekularna težina smola iznosi nekoliko tisuća, a asfaltna nekoliko desetaka tisuća. Neki autori navode za asfaltene i vrijednosti od 100 000 do 180 000; tako visoke vrijednosti ne odnose se, međutim, na individualne molekule, već na njihove agregate. Asfaltni su u otopini više ili manje asocirani, zavisno od koncentracije, ali i u najrazrjeđenijim otopinama međusobno je povezano bar nekoliko molekula asfaltna. Da bi se doznalo nešto više o kemijskom sastavu bitumena, pojedine su komponente dalje dijeljene tako da su neki bitumeni razdijeljeni u ~ 50 uskih frakcija. Ulja i smole dobivene kromatografijom dalje su rekromatografirane na drugim adsorbensima i drugim otapalima. Pored kromatografije i solventne frakcionacije, za dijeljenje bitumena iskorištena je i tzv. molekularna destilacija (pritisak za vrijeme destilacije održavan je na 4 do 10 μm Hg) i termalna difuzija. I najuže tako dobivene frakcije sastoje se od velikog broja individualnih spojeva, pa je nemoguće odrediti strukturnu formulu pojedinih molekula. Može se, međutim, statistički obraditi struktura prosječne »strukturne jedinice«, kako je to ranije učinjeno za frakcije mazivog ulja. Iz korelacije elementarnog sastava, molekularne težine i fizikalnih karakteristika kao što su gustoća, indeks refrakcije i specifična disperzija moglo se je postupcima Watermana i van Nesa, razrađenim za maziva ulja, postupkom van Krevelena, razrađenim za ugljen, i originalnim postupkom kanadskih istraživača Montgomeryja i Boyda odrediti udio ugljikovih atoma u aromatskim i naftenskim prstenima ili parafinskim lancima, broj prstena po »strukturnoj jedinici« i broj ugljikovih atoma u kondenziranim naftenskim i aromatskim prstenima.

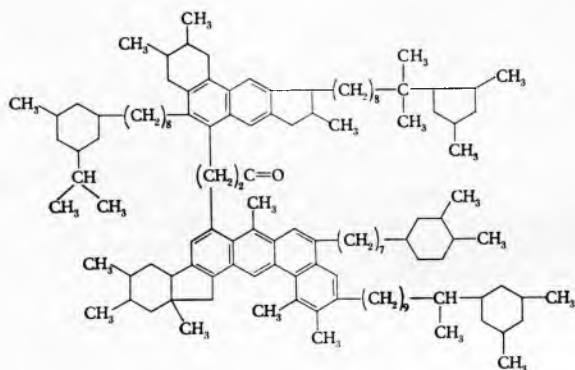
Pored toga je postupcima moderne analitičke kemije kao što su ultravioletna, infracrvena i masena spektroskopija, zatim mjerenjem magnetske nuklearne rezonancije i elektronske paramagnetske rezonancije uspjelo bar u najgrubljim crtama odrediti kemijsku strukturu bitumena. Mišljenja istraživača o kemijskom sastavu bitumena ipak se često razilaze, što je i razumljivo s obzirom na kompleksnost strukture i činjenicu da različiti istraživači rade s bitumenima različitog porijekla i da su ti bitumeni obično frakcionirani različitim postupcima.

Ugljikovodici čine pretežni dio svih frakcija bitumena. Nalazimo u njima aromatske, naftenske (cikloparafinske) i parafinske ugljikovodike. Aromatski i naftenski ugljikovodici obično su povezani u kondenzirane prstenaste sisteme znatno supstituirane parafinskim lancima. Vjerojatno su kondenzirana dva do tri aromatska ili naftenska prstena, na koje su vezani parafinski lanci duljine 4 do 12 metilenskih grupa. Po mišljenju nekih autora, broj kondenziranih prstena iznosi 5 do 6, ali je sigurno da znatno kondenzirani sistemi nisu prisutni u većoj količini. Kondenzirane aromatske i naftenske jezgre mogu biti povezane u veće molekule i kratkim parafinskim mostovima, a dokazano je i postojanje miješanih aromatsko-naf-

tenskih kondenziranih molekula tipa tetralina. Prisutnost izoparafilna nije zamijećena, a olefini se nalaze, i to u manjim količinama, jedino u bitumenima oštećenim krekovanjem (pirolizom).

Kisika u bitumenu i njegovim frakcijama obično ima 1 do 2%, od čega je pretežno dio vezan u smolama i asfaltenima u obliku estera ($-\text{COOR}$), hidroksilnih ($-\text{OH}$), karboksilnih ($-\text{COOH}$) i karbonilnih ($=\text{CO}$) grupa. Prisutnost drugih kisikovih kombinacija, npr. etera, nije zamijećena. Oko 60% kisika vezano je u obliku estera, a ostalih 40% razdijeljeno je podjednako na hidroksilne, karbonilne i karboksilne grupe. Pri proizvodnji tvrdih tipova bitumena oksidacijom esteri igraju važnu ulogu jer se »esterskim mostovima« stvaraju od manjih molekula veće molekule asfaltena. Kiselost bitumena, koja je zavisna od broja karboksilnih grupa, važno je svojstvo za proizvodnju emulzija, a ima po mišljenju nekih autora i znatan utjecaj na ljepljivost bitumena.

Sumpor nalazimo u svakom bitumenu, a njegova količina kreće se od nekoliko desetinki postotka do $\sim 5\%$; u asfaltenima nekih bitumena doseže čak 8-9%. Sumpor je vjerojatno vezan u obliku sulfida, tiofena, disupstituiranih benzotiofena i supstituiranih dibenzotiofena. Količina dušika u bitumenu ne prelazi 1% ni u jednoj frakciji. Dušik je kao i sumpor najvećim dijelom vezan u asfaltenima, manjim dijelom u smolama, a najmanje ga ima u uljima. Do danas se nije sa sigurnošću mogao odrediti oblik spojeva u kojima se nalazi dušik. Zna se jedino da su spojevi dušika stabilni i da nakon pirolize najveći dio dušika ostaje u koksu, pa se pretpostavlja da je sav vezan u prstenastim spojevima. Razlika u vezi dušika i sumpora je izrazita: dio sumpora može biti vezan u obliku sumporovodika ili spojeva niske molekularne težine, koji su ili adsorbirani na veće molekule, ili su zbog svoje kiselosti vezani na bazne centre dušikovih spojeva.



Sl. 1. Hipotetska prosječna struktura frakcije maltena dobivene termalnom difuzijom

Uz pomoć spomenutih modernih analitičkih pomagala Gardner i suradnici postavili su prvi put 1959 hipotetske strukturne formule nekih frakcija maltena dobivenih termalnom difuzijom. Formule ne predstavljaju jedinstvene molekule, već sastav prosječne strukturne jedinice. Jedna od Gardnerovih formula prikazana je na sl. 1.

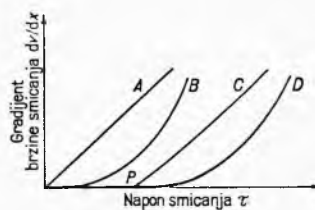
Reološka i koloidna svojstva bitumena. Bitumen na običnoj temperaturi nije ni čvrst ni tekuć. Pod određenim je uvjetima manje ili više elastičan poput čvrstih tvari, a posjeduje i viskozitet, koji je svojstvo tekućina. Pored toga ispoljava i svojstva plastičnosti i tiksotropije, koje su karakteristike tzv. anomalnog tečenja. Nauka o tečenju, koja proučava stanja tvari na prelazu između čvrstih, koje se vladaju po Hookeovu zakonu, i tekućih, koje se vladaju po Newtonovu zakonu, naziva se reologija.

Kod pravih, *njutonskih*, tekućina napon smicanja τ proporcionalan je gradijentu brzine smicanja dv/dx :

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} \text{ (Newtonov zakon).}$$

Konstanta proporcionalnosti η naziva se dinamički viskozitet; on je nezavisan od veličine τ . U dijagramu τ , (dv/dx) reološko je ponašanje njutonske tekućine prema tome prikazano pravcem (sl. 2). Dinamički viskozitet η je kotangens priklonog kuta tog pravca. Kod tvari poput bitumena odnos napona smicanja i gra-

dijenta brzine smicanja mnogo je složeniji; on u dijagramu τ , (dv/dx) nije predstavljen pravcem, nego krivuljom. Što je veća zakrivljenost te krivulje, to je veće odstupanje od ponašanja prave (njutonske) tekućine. Umjesto o viskozitetu govori se u takvom slučaju o strukturnom viskozitetu, pseudoviskozitetu ili kvaziviskozitetu; on je zavisna od veličine τ i u svakoj tački krivulje određen je omjerom: $\tau/(dv/dx)$, tj. kotangensom priklonog kuta pravca koji spaja ishodište s tom tačkom. Tvari za koje se krivulja τ , (dv/dx) počinje penjati u ishodištu, tj. koje počinju teći i pri najmanjem naponu smicanja, zovu se *općenjutonske* tekućine ili *pseudoplastične* tvari. Tvari za koje se krivulja ne penje odmah od



Sl. 2. Neke tipične reološke krivulje. A njutonska tekućina, B općenjutonska tekućina, C binghamaska tvar, D općebinghamska tvar, P tačka popuštanja

ishodišta zovu se *plastičnima*; kad su napregnute naponima manjim od određenog napona koji se zove tačka popuštanja, one se vladaju poput čvrste tvari i ne teku. Pod naponima većim od tačke popuštanja tečenje može opet biti predstavljeno ili pravcem (*binghamske* tvari) ili krivuljom (*općebinghamske* tvari). Svojstvo njutonskih, pseudoplastičnih i plastičnih tvari koje se mjeri bilo dinamičkim bilo strukturnim viskozitetom naziva se zajedničkim imenom *konzistencija*. (V. Reologija.)

Na običnoj temperaturi bitumen je gotovo čvrsta, vrlo konzistentna tvar. Postepeno zagrijan, on se ispočetka vladava kao općebinghamska tvar, tj. on ima tačku popuštanja i napregnut višim naponima smicanja ispoljava strukturni viskozitet. Porastom temperature tačka popuštanja postepeno opada. Na određenoj temperaturi, koja je za svaki bitumen druga, nestaje tačka popuštanja, krivulja polazi iz ishodišta, ali i dalje postoji strukturni viskozitet. Ta temperatura predstavlja gornju granicu područja plasticiteta, od nje navise pri daljem grijanju bitumen prolazi najprije kroz temperaturno područje u kojem se vladava kao općenjutonska ili pseudoplastična tvar, a onda se sve više ponašanjem približava normalnoj tekućini: na dovoljno visokoj temperaturi njegovo se tečenje može opisati Newtonovom jednadžbom.

Ohladen do određenog temperaturnog područja, bitumen također pri daljem hlađenju postepeno gubi plastičnost i na temperaturi koja predstavlja donju granicu područja plasticiteta postane tipična čvrsta tvar koja se pokorava Hookeovu zakonu.

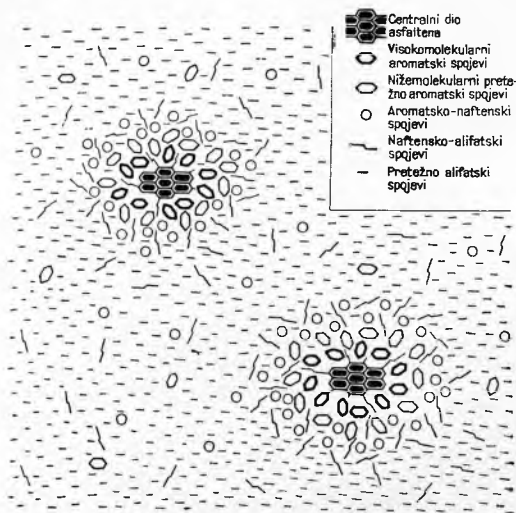
Pojave anomalnog tečenja mogu se pratiti rotacijskim viskozimetrima. Ako se u dijagram nanese logaritam mjereno napona smicanja u zavisnosti od logaritma brzine smicanja, dobiva se za sve bitumene pravac. Što ponašanje bitumena više odstupa od ponašanja normalne tekućine to je nagib tog pravca strmiji. Recipročna vrijednost koeficijenta smjera tog pravca naziva se *stupanj kompleksnog tečenja* i označava se slovom *c*. Stupanj kompleksnog tečenja kreće se za različite bitumene od 1,00 do 0,30.

Reološka svojstva bitumena posljedica su njegove koloidne strukture, koja je zavisna od kemijskog sastava, a ovaj je, opet, određen porijeklom sirovine od koje je bitumen proizveden i načina na koji je proizveden.

Koloidni sistem sastoji se od *micela* dispergiranih u viskoznom uljnom mediju. Molekule asfaltena imaju tendenciju da se među sobom asociiraju i sposobnost da adsorbiraju aromatske ugljikovodike manje molekularne težine. Asfalteni tako postaju centri micela koje nastaju adsorpcijom maltena na njihovu površinu. Od maltena prve se adsorbiraju smole, ali nema naglo prijelaza između adsorbiranih slojeva tvari. Asfalteni imaju najveću aromatičnost i najveću molekularnu težinu, na njih se adsorbiraju najteže i najaromatičnije komponente smola, a ove opet adsorbiraju komponente sve lakše i manje aromatične, i tako postoji postepeni prijelaz do ulja.

Kada u sistemu ima dovoljno konstituenta za formiranje područja izvan micela, asfalteni su potpuno peptizirani pa se mogu slobodno kretati koliko im dopušta viskozitet intermicelarne faze (sl. 3). Takav sistem pokazuje gotovo čisto viskozno tečenje (*sol-bitumen*). Ako, pak, nema dovoljno »asfaltnih smola« koje djeluju kao zaštitni koloidi, dio sila koje uzrokuju formiranje micela neće se kompenzirati adsorpcijom smola, doći će do djelovanja jednih

micela na druge i do ravnoteže privlačnih i odbojnih sila u minimumu potencijalne energije. Tako formirana gelfna struktura može se opisati kao nepravilno »pakovanje« micela, među kojima je prostor ispunjen intermicelarnom tekućinom (sl. 5). Takav sistem ispoljava sve karakteristike kompleksnog tečenja, kao što su elastičnost i tiksotropija (*gel-bitumen*). Između solnih i gelnih



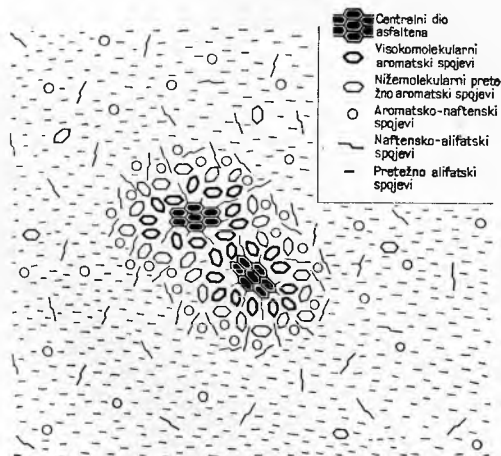
Sl. 3. Shematski prikaz peptiziranih micela asfaltena

bitumena nema oštre granice; micela mnogih bitumena su više ili manje flokulirane (*sol-gel-bitumeni*, sl. 4).

Koloidna svojstva bitumena nisu određena samo težinskim odnosom smola (odn. maltena) prema asfaltenu. Ona zavise u prvom redu od sadržaja aromata u maltenu i njihove molekularne težine, a u manjoj mjeri od svojstava asfaltena. Kad malteni sadržavaju mnogo aromata, bitumen će biti sol-tipa, jer se u dobrom aromatskom otapalu micela ne mogu među sobom spajati. Ako je aromatičnost smola ili maltena manja, micela su dovoljno velike i bitumen je gel-tipa.

Koloidno stanje bitumena determinirano disperznom moći maltena zavisno je i od temperature. Što je temperatura viša to je bitumen bliži sol-stanju i stupanj kompleksnog tečenja *c* bliži jedinici. Stupanj kompleksnog tečenja *c* pokazuje u kojem se koloidnom stanju nalazi bitumen. Kad *c* iznosi 1 do ~ 0,80, bitumen je sol-tipa, *c* ≈ 0,80-0,60, znači da je bitumen sol-gel tipa, a kad je *c* manji od ~ 0,60, bitumen je gel-tipa.

U znanstvenim istraživanjima reološka svojstva bitumena određuju se rotacijskim viskozimetrima, a u posljednje vrijeme sve se više primjenjuju viskozimetri s kliznim pločicama (sli-



Sl. 4. Shematski prikaz flokuliranih micela asfaltena

ding-plate viscosimeter) kojima se mogu vršiti mjerenja na uzorcima manjim od 1 ml. Ti su viskozimetri osobito pogodni za mjerenje promjena nastalih starenjem bitumena. U praksi, međutim, uvele

su se za određivanje reoloških svojstava bitumena jednostavnije konvencionalne metode. Konzistencija bitumena karakterizira se penetracijom, gornja granica područja plasticiteta tačkom razmekšavanja, a donja granica tačkom loma bitumena.

Penetracija (dubina prodiranja) je dubina, izražena u desetinkama milimetra, do koje standardizirana igla, pod određenim opterećenjem i za određeno vrijeme, prodire u bitumen. Uobičajeni su uvjeti: temperatura 25,0 ± 0,1°C, vrijeme 5 sek i opterećenje 100 p.

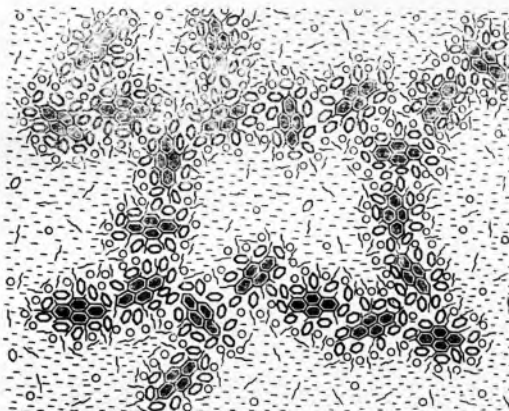
Saal i Koens našli su da između penetracije (*Pen*) i viskozi-teta (*η*) u poazima postoji odnos

$$\eta = \frac{1,58 \cdot 10^{10}}{Pen^{2,16}}$$

Taj odnos važi samo približno za penetracije veće od 55 i za bitumene koji ponašanjem mnogo ne odstupaju od njutonske tekućine.

Tačka razmekšavanja (T_{PK}) bitumena određuje se metodom prstena i kuglice (PK). Određuje se temperatura na kojoj se bitumen, smješten unutar prstena određenih dimenzija u vodenoj kupelji koja se jednolično zagrijava, toliko razmekša da ga čelična kuglica težine 3,5 p deformira tako da dodirne pločicu smještenu 25,4 mm ispod prstena.

Pri uvođenju tačke razmekšavanja kao mjere za gornju granicu područja plasticiteta pretpostavljalo se da ona predstavlja temperaturu na kojoj svi bitumeni postizavaju određeni i za sve jednaki viskozitet. Međutim, pod uvjetima određivanja tačke razmekšavanja metodom prstena i kuglice naprezanje nije konstantno, pa deformacija bitumena pod tim uvjetima ne može biti dobra mjera viskoziteta. Ona u stvari mjeri kombinaciju svojstava: konzistencije,



Sl. 5. Shematski prikaz strukture oksidiranog bitumena

gustoće, toplinske vodljivosti i toplinskog kapaciteta, a sva ta svojstva variraju s temperaturom i stupnjem kompleksnog tečenja materijala. Viskozitet različitih bitumena na temperaturi tačke razmekšavanja varira od ~ 8 000 do ~ 30 000 P.

Penetracija bitumena mijenja se s temperaturom. Logaritam penetracije linearna je funkcija temperature; što je strmiji nagib pravca koji prikazuje tu funkciju to je bitumen, prema tome, osjetljiviji na temperaturne promjene. Da ne bi trebalo određivati penetracije na različitim temperaturama, Pfeifer i Doornal uveli su pojam *indeksa penetracije*, koji se osniva na pretpostavci da penetracija svih bitumena na tački razmekšavanja iznosi 800.

Indeks penetracije (*PI* ili *IP*) definiran je jednačzbon

$$A = \frac{d \log pen}{dT} = \frac{\log 800 - \log pen}{T_{PK} - T_{pen}} = \frac{20 - PI}{10 + PI} \cdot \frac{1}{50}$$

gdje »pen« znači penetraciju na temperaturi T_{pen} .

Indeks penetracije može se odrediti i iz grafikona sl. 9.

Budući da penetracija svakog bitumena na temperaturi tačke razmekšavanja ne iznosi 800, indeks penetracije je samo približna mjera temperaturne osjetljivosti bitumena i njegova koloidnog tipa. Ranije spomenuti stupanj kompleksnog tečenja bolja je mjera koloidne strukture bitumena.

Indeks penetracije odabran je tako da iznosi 0 za meksički bitumen penetracije 200 na 25°C; za ostale bitumene kreće se od

–2,6 do \sim +8. Bitumen s indeksom penetracije $<$ –2 pokazuje čisto viskozno tečenje (takvi su bitumeni dobiveni ekstrakcijom pa sadržavaju mnogo smola). Bitumeni s indeksom penetracije od –2 do +2 pokazuju malu elastičnost i malu tiksotropiju. To su sol-bitumeni i među njih spada većina cestograđevnih bitumena (straight-run-bitumeni). Prema jugoslavenskim standardima (JUS U. M3. 010) indeks penetracije za cestograđevne bitumene mora ležati između –1,0 i +0,7. Bitumeni s indeksom penetracije $>$ +2 ispoljavaju u većoj mjeri elastičnost i tiksotropiju; to su gel-bitumeni dobiveni duhanjem zraka.

Donja granica plasticiteta bitumena približno je određena tačkom loma. Tačka loma određuje se metodom po Fraassu i predstavlja temperaturu na kojoj pukne tanki sloj bitumena na čeličnoj pločici koja se periodički savija i ispravlja uz jednolično hlađenje. Za cestograđevne bitumene tačka loma po Fraassu mora biti niža od –20°C za najmekši tip i niža od +3°C za najtvrdi tip predviđen standardom. Tačka loma je najvažnije svojstvo bitumena za cestogradnju jer od nje zavisi da li će bitumen izdržati saobraćaj na niskim temperaturama. Da se izgradi dobar kolovoz, treba da se, zavisno od klimatskih uvjeta, odabere bitumen takvih reoloških svojstava da na najvišim temperaturama primjene ne bude toliko plastičan da se trajno deformira, a na najnižim temperaturama da je dovoljno elastičan da izdrži vibracije uzrokovane prometom. Svojstva asfaltnog kolovoza zavise u velikoj mjeri i od sastava asfaltna mješavine i postotka bitumena u njoj (v. *Asfalt*).

Druga fizikalna svojstva asfaltnog bitumena. Za mnoge primjene bitumena važno je svojstvo *ljepljivost*, odn. jakost prijanjanja uz podlogu. Precizno mjerenje ljepljivosti, koje obuhvaća svojstva adhezije i kohezije, predstavlja vrlo složen problem koji do danas nije potpuno riješen. Te osobine zavise od kemijskog sastava, viskoziteta i koloidnog stanja bitumena, ali također od fizijskog i fizikalnog karaktera podloge, od površinske napetosti i drugih utjecaja na kontaktnoj površini. Nijedna od objavljenih metoda mjerenja ljepljivosti ne zadovoljava za praktične potrebe. (O adheziji na kamen v. *Asfalt*.) Od same kohezije bitumena zavisi njegov *duktilitet* (rastegljivost), koji se mjeri prema Dowu dužinom konca do koje se pod određenim i standardiziranim uvjetima može izvući bitumen a da se ne prekine.

Termička svojstva važna su pri projektiranju uređaja za grijanje i topljenje bitumena. Specifična toplina bitumena iznosi 0,38–0,43 kcal/kg °K na 0°C, 0,46–0,47 na 100°C; povišenje za 1°C povećava specifičnu toplinu za 0,00032–0,00078 kcal/kg °K, prema prirodni bitumena. Toplinska vodljivost bitumena iznosi na 0°C 0,12–0,15, na 40°C 0,11–0,14 kcal/m h°C.

Za mnogobrojne primjene bitumena u elektrotehnici važna je njegova dielektrična jakost. Mjerena naponom koji nakon jedne minute ne uzrokuje probijanje kroz bitumen između dviju ploča udaljenih 1 mm među sobom, ali uzrokuje probijanje ako se povisi za daljih 5 kV, ona iznosi 10–60 kV/mm na 20°C, 10–20 kV/mm na 50°C. *Električna vodljivost* je ispod 50°C 10^{-13} Ω^{-1} cm⁻¹, a s temperaturom brzo raste.

Kemijska svojstva bitumena. Na običnoj temperaturi je asfaltni bitumen otporan prema uzduhu, vodi i kemikalijama. Temperatura preko 300°C i bez kontakta s drugim supstancijama djeluje na kemijski sastav asfaltnog bitumena stvarajući asfaltene, karbene, pa i karboide, ako to djelovanje traje kroz duže vrijeme. *Kisik* iz uzduha u mraku na običnoj temperaturi nema djelovanja, odnosno djelovanje je vrlo sporo; nešto se ubrzava svjetlom, i to samo na samoj površini, jer se intenzitet svjetla već u dubini od 50 mikrona smanji na 1%. Pri toj oksidaciji stvaraju se u malim količinama peroksidi, aldehidi i ketonske kiseline. Iznad 100°C kisik iz uzduha brzo oksidira bitumen. Brzina reakcije zavisna je uglavnom od visine temperature i količine kisika, također od vrste asfaltnog bitumena: bitumeni koji sadržavaju ostatke krekovanja osjetljiviji su prema oksidaciji. Vjerojatno je da se pri oksidaciji dehidrogeniraju visokomolekularni aromati i nezasićeni ostaci aromata zatim spajaju u veće molekule. Manji dio kisika ostaje vezan u bitumenu, a najveći dio odlazi u obliku vode i ugljičnog dioksida.

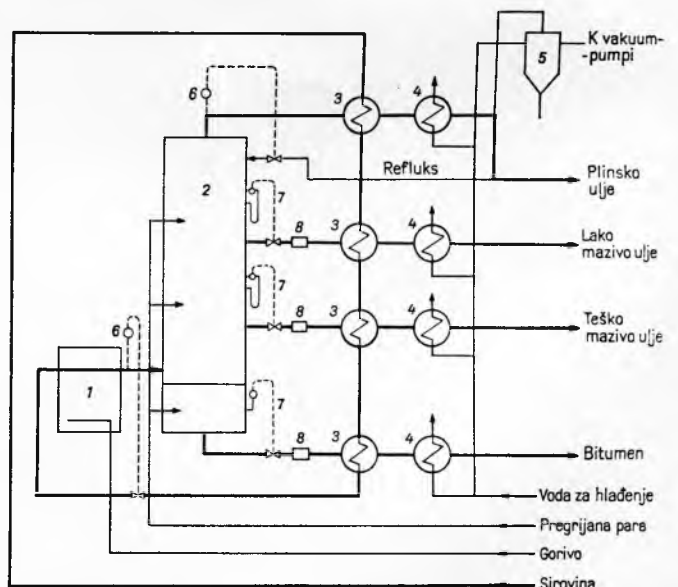
Kako asfaltni bitumen upotrebljavan za razne svrhe kao zaštita ili vezno sredstvo treba da traje dugi niz godina, potrebno je često brzo utvrditi njegovu postojanost prema djelovanju ki-

sika. Za to postoje metode ispitivanja koje se razlikuju prema svrsi za koju će se bitumen upotrebljavati.

Sumpor na 180–200°C djeluje na bitumen slično kao kisik, tj. dehidrogenira ugljikovodike. Ako se pri tom upotrijebi sumpora 5–10% od težine bitumena, oko 30% te količine se veže na bitumen. Sumpor se spaja s vodikom naftena i aromata stvarajući sumporovodik. *Klor* i neki spojevi klora imaju analogno djelovanje na 200–250°C, stvarajući solnu kiselinu i asfaltene. *Sumporna kiselina* koncentrirana sulfonira aromate stvarajući kiselu smolu, dok alifate i naftene ne napada ni na povišenoj temperaturi. Razrijeđena kiselina (50%) ne djeluje uopće, tako da bitumen može godinama stajati u kontaktu s njom bez vidljivih promjena. *Solna kiselina* ne djeluje ni razrijeđena ni koncentrirana, ali klorovodik u plinovitom stanju reagira s bitumenom stvarajući asfaltene. *Dušična kiselina* oksidira i nitrira asfaltni bitumen, a razrijeđena, pa i vrlo razrijeđena, već na sobnoj temperaturi mijenja boju i glatkoću površine, stvarajući mjehuriće i udubine. Prema tome se bitumen ne može nikako iskoristiti kao zaštitni namaz protiv dušične kiseline. *Alkalijske* razrijeđene napadaju neke vrste asfaltnog bitumena stvarajući emulzije, ako je bitumen kiselog karaktera. Koncentrirane alkalijske, kao natrijska lužina (20%tna) ili natrijev karbonat (10%tni), na običnoj temperaturi ne djeluju ni nakon više godina na bitumen. Na povišenim temperaturama (60°C) opaža se stvaranje emulzije i pri djelovanju koncentriranih alkalijske.

Bitumen je osjetljiv prema ugljikovodicima po sastavu sličnima onim od kojih se i sam sastoji. To su u prvom redu ugljikovodici koji potječu iz iste sirovine, dakle: benzin, petrolej i ulja iz nafte, a zatim destilati raznih katrana. U njima je bitumen lako topljiv, pa ova okolnost sprečava njegovu upotrebu u specijalnim slučajevima. S druge strane, ona se iskorišćuje za izradu različitih otopina, kao razrijeđenih bitumena, asfaltnih lakova i dr.

Proizvodnja asfaltnog bitumena. Za proizvodnju bitumena povoljnije su nafte koje daju bitumen s većim iskorištenjem. Ranije je prevladavalo mišljenje da se bitumen može dobiti samo iz tzv. asfaltnih i parafinsko-asfaltnih nafti; modernim načinom prerade gotovo od svake sirovine može se dobiti bitumen upotrebljiv za neku svrhu. Iz nafta u kojima ima asfaltena u dovoljnoj količini, oni zajedno s maltenima kao bituminozni ostatak zaostaju pri frakcioniranoj destilaciji, a precipitiraju se pri selektivnoj ekstrakciji otapalima. U naftama koje ne sadržavaju dovoljno asfaltena njihova se količina u ostacima destilacije oksidacijom povećava na račun aromatskih maltena. Na isti se način proizvode oksidirani bitumeni za specijalne svrhe i iz teških frakcija nafte koja sadržava od samog početka mnogo asfaltena. Manje količine asfaltnih bitumena proizvode se iz naftnih frakcija koje su bile podvrgnute prethodnom krekovanju. Takvi bitumeni podložni su starenju.



Sl. 6. Proizvodnja bitumena destilacijom. 1 cijevna peć, 2 kolona, 3 izmjenjivač toplote, 4 hladilo, 5 barometarski kondenzator, 6 regulacija količine refluksa i sirovine, 7 regulacija razine tekućine, 8 pumpa

Proizvodnja bitumena destilacijom. Asfaltna nafta se industrijski destilira u bar dva stupnja: pod atmosferskim se pritiskom otpare, frakcioniraju i kondenziraju laganije sastojine (benzin, petrolej i plinsko ulje), a ostatak se dalje zagrije te se iz njega uz pomoć pregrijane vodene pare i pod vakuumom otpare, frakcioniraju i kondenziraju teže hlapljive frakcije (plinsko ulje, lagana i teška maziva ulja); bitumen predstavlja ostatak destilacije. Za kvalitet asfaltnog bitumena važno je osim visine temperature i vrijeme kroz koje je destilirana sirovina pod djelovanjem razmjerno visoke temperature. Danas se pri destilaciji nafte sirovina i ostatak primarne destilacije zagrijevaju u cijevnim pećima (*tube still*), u kojima se za razmjerno kratko vrijeme, bez velike opasnosti krekovanja i polimerizacije, zagriju do -400°C . Tako zagrijana tekućina vodi se u destilacionu kolonu u kojoj vlada niži pritisak, tamo se ona djelomično ispari; para se oslobodi kapljica tekućine i onda frakcionira u pojedine proizvode, a tekućina, nakon što je u nekoliko donjih tavana kolone oslobođena zaostalih hlapljivih sastojina, predstavlja ostatak (sl. 6). Zavisno od toga do kojeg se stupnja provodi destilacija, ostatak (bitumen) je mekši ili tvrdi; za dobivanje vrlo tvrdih bitumena (*visoko vakuumskih*) destilacija se provodi u daljnjoj koloni pod vrlo visokim vakuumom.

Proizvodnja asfaltnog bitumena oksidacijom. Kao sirovina za duhani ili oksidirani bitumen služi ostatak primarne destilacije ili mekani asfaltni bitumen dobiven vakuumdestilacijom. Reakcija oksidacije je egzotermna, te treba početnu temperaturu sirovine i količinu uzduha kojim se provodi oksidacija držati pod kontrolom, kako temperatura reakcije ne bi narasla toliko da trpi kvalitet produkta ili čak nastane koksovanje. Industrijski se to provodi u rafinerijama nafte na postrojenju za kontinuirani način proizvodnje (sl. 7). Sirovina predgrijava gotovim produktom zagrije se u cijevnoj peći na potrebnu temperaturu ($\sim 250^{\circ}\text{C}$) i pušta na dno oksidacione kolone, kroz koju protiče odozdo gore. U isto vrijeme se na dnu kolone duše u sirovinu komprimirani uzduh. Na putu prema vrhu, gdje postrance izlazi asfaltni bitumen, obavlja se oksidacija, koja se kontrolira mjerenjem temperature na raznim visinama kolone, a regulira brzinom protoka sirovine i količine duhanog uzduha. Sa vrha kolone odvodi se neiskorišteni dio uzduha i reakcijom stvoreni plin i spaljuje u pećima.

Sl. 7. Proizvodnja bitumena oksidacijom. 1 cijevna peć, 2 kolona za oksidaciju, 3 tank-tampon, 4 izmjenjivač topline, 5 kompresor, 6 cirkulaciona pumpa, 7 regulacija razine, 8 kondenzator, 9 posuda napunjena šljunkom, 10 sigurnosni ventil, 11 regulacija količine uzduha, 12 pumpa

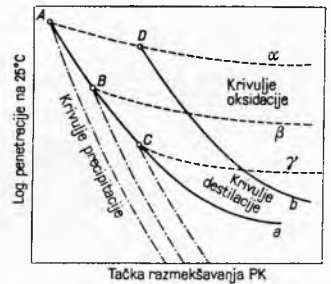
Duhanje bitumena često se provodi i diskontinuirano u vertikalnim kotlovima. Takav rad pogodniji je u slučajevima kada se na istom postrojenju proizvode različiti tipovi bitumena. Oksidacija se nekada provodi u nazočnosti katalizatora. S fosfornim pentoksidom (P_2O_5) mogu se dobiti bitumeni specijalnih svojstava (vrlo visokog indeksa penetracije i niske tačke loma), a reakcija se može znatno ubrzati metalnim kloridima, među kojima najbolje rezultate daje $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Glavna karakteristika asfaltnog bitumena dobivenog oksidacijom jest njegov visoki PI, tj. da uz visoku tačku razmekšavanja može imati visoku penetraciju na 25°C i biti, prema tome, na običnoj temperaturi u izvjesnoj mjeri plastičan i elastičan.

Bitumeni sa specijalnim osobinama mogu se proizvesti također djelovanjem sumpora ili klora na vrući ostatak od destilacije. **Proizvodnja bitumena precipitacijom.** Precipitacija je postupak za dalje koncentriranje bitumena u ostatku od destilacije, odn. za dobivanje daljih količina mazivih ulja iz tog ostatka, time što se

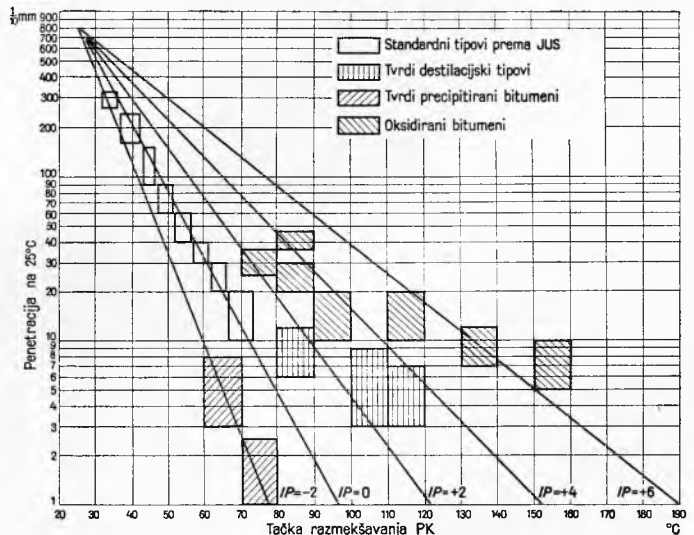
pogodnim otapalom (redovito propanom ili butanom) ta ulja otapaju, a netopljivi u njima bitumen precipitira. Ostatak se pomiješa s tekućim propanom otprilike u omjeru 1:6 i zagrije; budući da bitumen ima negativni temperaturni koeficijent topljivosti u propanu, on se taloži iz smjese. Iz obje se faze odvaja i rekuperira propan, pa se tako dobiva, s jedne strane, deasfaltirano ulje, a s druge precipitirani bitumen (propan-asfalt).

Kako se taloženje (npr. propanom) provodi na razmjerno niskoj temperaturi, nastaje pri njemu manje asfaltna nego pri destilaciji, a kako propan ne otapa aromate a otapa parafine, ostaje više aromata u maltenskom dijelu precipitata; to sve čini da precipitirani bitumen ima niži indeks penetracije i manji sadržaj parafina nego bitumen proizveden vakuumdestilacijom. Miješanjem temperature i količine otapala u odnosu na količinu ostatka (uz dani pritisak) može se mijenjati količina a time i tvrdoća dobivenog bitumena. Glavna prednost precipitacije i jest što se tim postupkom može sirovina rastvoriti u više frakcija i ove onda kombinirati u proizvode željenih osobina. Kombinacija tvrdog, propanom dobivenog bitumena s drugim frakcijama bitumena (u nekim slučajevima može se primijeniti i duhanje) pruža daljnje mogućnosti proizvodnje »sintetskih bitumena«. Valja naglasiti da bitumen dobiven precipitacijom po važnosti i obimu proizvodnje daleko zaostaje za bitumenom dobivenim destilacijom i oksidacijom.

Vrste asfaltnih bitumena. Razlika između bitumena dobivenih različitim postupcima proizvodnje prikazana je u sl. 8. Nanesu li se u dijagramu PK, log penetracije na 25°C ta svojstva za produkte dobivene sukcesivno destilacijom, precipitacijom ili duhanjem uzduha iz određene sirovine, dobivaju se krivulje označene sa »krivulja destilacije«, »krivulja precipitacije« i »krivulja oksidacije«. Kako se vidi iz toga dijagrama, produkti precipitacije imaju manje indekse penetracije i veću tvrdoću nego produkti destilacije i pogotovo oksidacije. Iz dijagrama se također vidi kako se iz pogodne sirovine (dobivene event. i miješanjem ostatka raznih nafta) pogodnim izborom postupka i kombiniranjem postupaka proizvodnje (npr. najprije destilacijom do tačke B a onda oksidacijom po krivulji β) može proizvesti bitumen svakog traženog reološkog karaktera i tvrdoće. (Razlika između krivulje oksidacije i krivulje destilacije nije, međutim, za sve sirovine tako velika kao u dijagramu; ostaci od samog početka bogati aromatima imaju pri oksidaciji krivulju koja se tek malo razlikuje od krivulje destilacije. Razlika između krivulje destilacije i krivulje oksidacije postaje manja i u



Sl. 8. Reološka svojstva bitumena dobivenih različitim postupcima proizvodnje



Sl. 9. Komercijalni bitumeni u dijagramu reoloških svojstava

slučaju da pri oksidaciji nastaje u znatnoj mjeri i isparavanje, tj. kad je temperatura reakcije visoka.)

Na sl. 9 unijeti su komercijalni tipovi bitumena u dijagram: tačka razmekšavanja, penetracija na 25°, u kojemu su ucrtni i pravci jednakog PI. Na pravcu PI = 0 nanizani su »normalni« mekani bitumeni dobiveni destilacijom, koji su predmet jugoslavenskog standarda JUS U. M3.010 pod imenom »bitumeni za kolovozne zastore«. Svaki pravokutnik u dijagramu označava jedan od standardnih tipova takvog bitumena, koji se prema navedenom standardu označavaju slovima »Bit« s brojkama koje znače srednju tačku omekšavanja i srednju penetraciju na 25°, npr. »Bit 70/15« za najtvrdi od tih bitumena. Prema standardu za kolovozne zastore mogu se od tih bitumena upotrijebiti oni kojima je PI veći od -1,0, a oni kojima je PI veći od +0,7 dopušteni su uslovno, tj. s time da se isporučuju odvojeno i posebno označe. Uz pravac PI = -2 su dvije vrste tvrdih i vrlo tvrdih lako taljivih bitumena, dobivenih uglavnom precipitacijom, koji se upotrebljavaju u dosta ograničenoj mjeri za specijalne industrijske svrhe. Desno ispod normalnih bitumena nalaze se tvrdi visokovakuumski bitumeni, koji se upotrebljavaju za mnoge od industrijskih svrha koje će biti niže navedene, a iznad njih je u dijagramu širok niz mekših i tvrdih duhanih bitumena, koji se, osim u industriji, mnogo upotrebljavaju za krovne namaze i sl. zaštitne slojeve, zbog svog elasticiteta na niskim temperaturama.

Prirodni asfaltni bitumeni smjestili bi se u tom dijagramu (uz neke iznimke) među tvrde komercijalne bitumene s visokom tačkom razmekšavanja.

Preradevine bitumena. Asfaltni bitumeni različitih osobina mogu se miješati među sobom ili sa aromatskim i nearomatskim mineralnim uljima (fluksirati), da se dobiju proizvodi potrebnih osobina za specijalne svrhe. Potrebe građevinarstva, a naročito gradnja cestā (za koju se troši daleko najveća količina bitumena) zahtijeva snižavanje viskoziteta bitumena u času primjene, a da ga za to treba zagrijati tek neznatno, ili nikako. Tome zahtjevu odgovaraju dvije preradevine bitumena: *razrijeđeni bitumeni* i *bitumenske emulzije*. Razrijeđeni bitumeni (*cut-back*) su mekani bitumeni kojima je dodano toliko ulja iz nafte ili katrana (t. k. između 140 i 360°C) da su već na temperaturama između 50 i 70°C sasvim tekući. Bitumenske emulzije izrađuju se tako da se u specijalnim miješalicama vrlo energičnog djelovanja bitumen u nazočnosti emulgatora dispergira u sitnim kapljicama (veličine 2...4 μm) u vodi. Najčešće upotrebljavani emulgatori su alkalijski sapuni masnih kiselina, kazein, životinjski i biljni albumini i globulini, tutkalo — prema viskozitetu i potrebnoj stabilnosti emulzije. Emulzije za ceste samo su malo viskoznije od vode. Nakon miješanja s kamenim agregatom i ugradnje u cestu, iz razrijeđenih bitumena se dodata ulja s vremenom najvećim dijelom ispare, a iz emulzija otječe voda s emulgatorom: u oba slučaja ostaje na agregatu kompaktni sloj bitumena. Bitumenskom emulzijom može se na taj način dobro obaviti i kameni agregat koji nije sasvim suh, što se vrućim bitumenom ne može postići. Otopine tvrdih bitumena u pogodnim otapalima predstavljaju asfaltna (bitumenska) loje i lakovi.

Primjena asfaltnog bitumena. Najviše se bitumena troši u građevinarstvu, naročito za izradu modernih kolovoza. Ukupna potrošnja asfaltnog bitumena u USA iznosila je 1960 oko 20 Mt, od koje količine je 70...80% bilo utrošeno u cestogradnji. Proizvodnja bitumena u SFRJ iznosila je 1963 oko 120 kt, a potrošnja je bila nešto viša i u stalnom je porastu. U SFRJ oko 90% bitumena troši se u cestogradnji, kao vezivo u raznim asfaltnim sistemima (v. *Asfalt*). Vrlo važnu ulogu ima bitumen pri izoliranju građevnih objekata od vlage: kao zaštita temelja od podzemne vode ili kao zaštita krovova, terasa i sl. od atmosferilija. U vodogradnji zaštićuju se i učvršćuju utvrde obala bitumenskim masama. Za svrhe izolacije od vode u niskogradnji i visokogradnji bitumen služi bilo izravno kao izolacioni premaz u vrućem stanju bilo kao sredstvo za impregniranje odnosno prevlačenje izolacionih traka. Pri tom kao nosilac bitumena služi sirovi krovni karton, juteno ili konopljeno tkanje, a u novije doba sve više tkanje od azbesta ili staklenih niti, pa i aluminijska folija. Mješavina bitumena s lakohlapljivim uljima ili bitumenske emulzije u obliku pasta služe za primjenu bitumena kao izolacionog namaza u hladnom stanju.

Bitumenski lakovi i bitumenom impregnirane tekstilne trake služe kao zaštita od vlage i korozije podzemnih željeznih cijevnih vodova i rezervoara, čeličnih konstrukcija i sl. Cijevi se bitumenom zaštićuju i iznutra. Od bitumena se prave asfaltna ploče za podove i na nj se polažu parketi.

U elektrotehnici bitumen se upotrebljava u proizvodnji i pri polaganju kabela, kao masa za zalijevanje suhih električkih baterija, kondenzatora i akumulatora, u proizvodnji posuda za akumulatore, u proizvodnji izolacionih vrpca i asfaltnih izolacionih lakova za namotaje motora i transformatora, presmasa za kućišta električkih sklopki i za različite druge manje primjene. U proizvodnji gume bitumen (*mineral rubber*) služi kao punilo i omekšivač, sastojina je i tvrde gume (ebonita). Vezivo je pri proizvodnji briketa od kamenog uglja. Služi za impregnaciju drveta, za proizvodnju linoleumu sličnih pokrovnih materijala (*stragula, balatum*), asfaltnih lakova, ljepila i kitova, toplinskih izolacija, brtvila i štapina, sredstava protiv štetočinja, štamparskih boja, papira za pakovanje otpornih prema vlazi, voskova za mazanje pogonskog remenja i voskova za skije, maziva za vruće valjke i za pogonska užeta, sredstava za vezanje jezgri pri lijevanju metala i za još druge primjene.

Ispitivanje asfaltnih bitumena. Metode ispitivanja svojstava mjerodavnih za praktičnu upotrebljivost bitumena izrađene su najtemeljite za asfaltni bitumen namijenjen izradi kolovoznih zastora. Gore spomenuti standard JUS U. M3.010 propisuje način uzimanja uzoraka i opisuje standardizirani način određivanja tačke razmekšavanja, dubine prodiranja (penetracije), rastegljivosti (duktiliteta), sadržaja parafina, količine pepela, netopljivosti u tetraklormetanu (karbena) i relativne gustoće. U USA se sadržaj čvrstog parafina ne smatra mjerilom za kvalitet asfaltnog bitumena; u Evropi su mišljenja podijeljena. Budući da čvrsti parafin ne djeluje kao vezivo, sigurno je da velike količine moraju djelovati štetno na kvalitet, ali je nemoguće reći gdje je granica pri kojoj to štetno djelovanje počinje. Prema standardu, sadržaj parafina — određen postupkom koji se osniva na netopljivosti parafina u eter-alkoholu — ne smije preći 2,5%. Sastojci netopljivi u tetraklormetanu (kao mjera oštećenja bitumena pirolitskim procesima) i količina pepela smiju iznositi najviše po 0,5%, a relativna gustoća mora biti najmanje 1,0 (za najmekši bitumen Bit 35/300 najmanje 0,99). Propisana maksimalna tačka loma po Fraassu raste od -20 za najmekši do +3°C za najtvrdi bitumen, a rastegljivost po Dowu (na 15°C za najmekši bitumen, na 25°C za ostale) treba da iznosi najmanje 100 cm za sve tipove bitumena do uključivo Bit 55/50, a 40, 20 i 5 za tri najtvrdija standardna tipa bitumena.

Sva se ispitivanja prema standardu vrše s uzorkom u dostavnom stanju i ponavljaju s uzorkom koji je bio rastaljen i držan kroz pet sati na temperaturi od 163°C, da bi se saznalo u kojoj se mjeri mijenjaju svojstva bitumena duljim grijanjem. Npr., prema standardu ne smije tačka razmekšavanja nakon takvog grijanja porasti za više nego 6...10°C, a penetracija opasti za više nego 40...60 mm/10 (prema vrsti bitumena).

Bitumen za industrijske svrhe obuhvaćen je standardom JUS B. H4.050.

LIT.: J. Ph. Pfeiffer, The properties of asphaltic bitumen, New York-Amsterdam-London-Bruxelles 1950. — Г. Д. Крейвер, Асфальты, битумы и пеки, Москва 1952. — M. Duriez i J. Arrambide, Liants hydrocarbonés, Paris 1954. — E. J. Barth, Asphalt science and technology, New York 1962. — R. N. Traxler, Asphalt: its composition, properties and uses, New York 1961. — H. Abraham, Asphalts and allied substances, vol. I—VI, New York 1960-1963.

M. Gabrić V. Kranjčec A. Šolc

BIZMUT, vrlo krt metal crvenkastosrebrnaste sivobebe boje, osrednjeg sjaja, osrednje tvrdoće i niske tačke topljenja.

Prilično je raširen u prirodi, ali se skoro redovno nalazi u malim koncentracijama ili kao pratilac izvesnih drugih metala, sa kojima je u početku dugo bio i zamenjivan. Tako su ga nazivali: nečistim kalajem, nečistim srebrom, ženskim antimonom, jednom vrstom olova itd. Po svome izgledu i krtosti on je naj-sličniji antimonu, ali se od njega razlikuje svojim slabo crvenkastim tonom boje.

Bizmut je, čini se, prvi put dobio i ispitivan krajem XV v. Prvi put ga pominju Paracelsus i Agricola, koji ga naziva »plumbum cinereum« i »bismutum«. Ovo poslednje je latinizovano nemačko ime Wismut, koje je metal verovatno dobio po njegovim prvim nalazištima »Wiesen« u reviru Schneeberga. U početku je dobiovan prostim otapanjem (likvacijom) odnosno zagrevanjem onih ruda u kojima se nalazio kao samorodan, bilo na kosom ognjištu ili u nagnutoj cevi od