

О. И. Старостина, канд. хим. наук, РУП «БелдорНИИ»;
В. Г. Соловьев, мл. науч. сотрудник РУП «БелдорНИИ»;
Т. А. Чистова, ст. науч. сотрудник РУП «БелдорНИИ»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА БИТУМА МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

The accelerated method of definition of a group chemical compound thin layer Chromatography is offered. The componental structure of bitumens let out by the oil refining enterprises of Republic for road branch is determined and analysed.

Под термином «битум» понимают жидкие, полутвердые или твердые соединения углерода и водорода, содержащие небольшое количество кислород-, серо-, азотсодержащих веществ и металлов, а также значительное количество асфальтено-смолистых веществ, хорошо растворимых в сероводороде, хлороформе и других органических растворителях [1]. Битумы могут быть природного происхождения или получены при переработке нефти, торфа, углей и сланцев.

Углеводороды и их производные, входящие в состав битумов, весьма разнообразны по строению и составу. Основные группы углеводородов следующие: парафиновые (насыщенные ациклические), нафтеновые (насыщенные циклические), ароматические, гетероциклические и гибридного строения, т. е. углеводороды, состоящие одновременно из ароматических и гетероциклических колец и боковых парафиновых цепей. При обработке битумов углеводородами парафинового ряда часть битума не растворяется и образуется осадок, который называют асфальтенами. Часть битумов, растворимых в *n*-парафиновом углеводороде, называют мальтенами или мальтеновой фракцией, представляющей собой сумму масел и смол.

Масла, в свою очередь, можно разделить на группы: парафино-нафтеновые, моно-, би- и полициклические ароматические углеводороды. Парафино-нафтеновые углеводороды наиболее жесткие, наименее эластичные и работоспособные из всех компонентов масел. Масла снижают твердость и температуру размягчения битумов, увеличивают их текучесть и испаряемость. Элементарный состав масел: углерода 85–88%, водорода 10–14%, серы до 4,5%, а также незначительное количество кислорода и азота. Молекулярный вес масел 240–800 (обычно 360–500). Плотность масел меньше 10^3 кг/м³.

Смолы при обычной температуре – это твердые вещества красновато-бурого цвета. Их плотность 990–1080 кг/м³. Смолы являются носителями твердости, пластичности и растяжимости битумов. Они относятся к высокомолекулярным органическим соединениям с циклической и гетероциклической структурой высокой степени конденсации, соединенным между собой алифатическими цепями. В их состав входят кроме углерода (79–87%) и водорода

да (8,5–9,5%) кислород (1–10%), сера (1–10%), азот (до 2%) и много других элементов, включая металлы. Молекулярный вес смол 300–2500.

Асфальтены рассматриваются как продукт уплотнения смол. В свободном виде они представляют собой твердые хрупкие неплавящиеся вещества черного или бурого цвета. В отличие от других компонентов битумов они нерастворимы в насыщенных углеводородах нормального строения, а также в смешанных полярных растворителях. Но легко растворимы в жидкостях с высоким поверхностным натяжением – бензоле и его гомологах, сероуглероде, хлороформе и четыреххлористом углероде. Плотность асфальтенов более 10^3 кг/м³.

Содержание и химический состав компонентов битума влияет на его физико-химические свойства.

Наиболее полную информацию о групповом составе битумов можно получить, используя хроматографические методы исследования [2], в частности метод тонкослойной хроматографии (метод SARA), который предполагает разделение битума на четыре группы:

- насыщенные углеводороды (saturates) – соединения, растворимые в гептане, значение R_f равно или выше 0,6;
- ароматические углеводороды (aromatics) – соединения, растворимые в смеси толуола и гептана, R_f ниже 0,6;
- смолы (resins polar) – соединения, растворимые в смеси дихлорметан и метанола;
- асфальтены (asphaltenes) – соединения, нерастворимые в вышеуказанных растворителях.

Наряду с многообразием выпускаемой аппаратуры для определения группового состава битумов нами использована аналитическая система Iatrosan МК-6s (рис. 1).

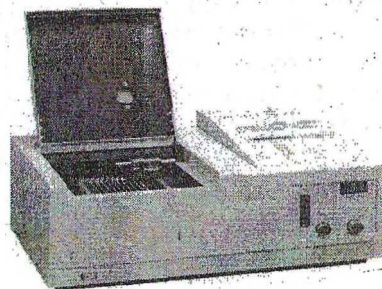


Рис. 1. Iatrosan МК-6s

Нами адаптирован метод определения группового химического состава к окисленным битумам. Определены условия приготовления и хранения аналитических проб.

Разработана методика проведения испытания исследуемых образцов битумов. Пробу битума разогревают до температуры 80–130°C и готовят раствор с концентрацией 10 мг на 1 мл растворителя. Приготовленную пробу помещают в темное место и испытывают в течение дня.

Небольшую аликвоту наносят на тонкий капилляр, покрытый слоем адсорбента, при помощи микрошприца с использованием полуавтоматического прибора для нанесения проб. Приготовленные образцы тщательно высушивают и затем проводят разделение на исследуемые компоненты (асфальтены, смолы, ароматические и насыщенные углеводороды). Проявление производят в три стадии, помещая капилляры в растворитель и выдерживая определенное время до распространения фронта растворителя на необходимое расстояние: 100 мм для насыщенных углеводородов, 50 мм – ароматических углеводородов, 20 мм – смол.

Затем производят сканирование полученных разделенных образцов на приборе Iatroscan с использованием пламенно-ионизационного детектора. Полученная хроматограмма и компонентный состав битума (в процентах) представлены на рис. 2. Ошибка повторяемости составляет от $\pm 0,5\%$ для асфальтенов и насыщенных углеводородов до $\pm 1,5\%$ для ароматики и смол.

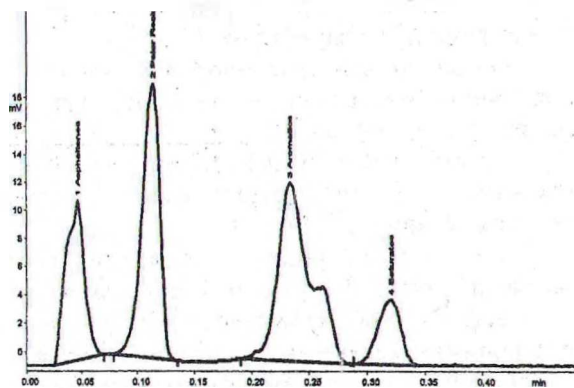


Рис. 2. Хроматограмма битума

Исследован групповой химический состав проб битумов белорусских нефтеперерабатывающих заводов. В таблице представлены усредненные результаты испытаний компонентного состава по 10 пробам.

Свойства битумов, представляющих собой дисперсные системы, зависят от химического состава дисперсионной среды, ее природы,

свойств и размера частиц дисперсной фазы. В связи с этим А. С. Колбановской выявлены два типа структуры битума [3]. Первый тип – это коагуляционная сетка асфальтенов, находящихся в слабо структурированной смолами дисперсионной среде, состоящей из парафинонафтеновых и ароматических углеводородов. Второй тип – это стабилизированная разбавленная суспензия асфальтенов в сильно структурированной смолами дисперсионной среде.

Таблица
Групповой химический состав битумов

НПЗ	Групповой химический состав битумов, %				
	на-сыщ.	ароматика	мас-ла	смо-лы	ас-фаль-тены
Нафтан	4,6	44,3	48,9	31,3	19,8
Веска	7,8	39,1	46,9	34,8	18,3
Мозырь	8,0	42,0	50,0	31,1	18,9

Битумы первого типа содержат более 25% (по массе) асфальтенов и менее 24% смол. Битумы второго типа содержат до 18% асфальтенов и более 36% смол. Битумы, занимающие по групповому химическому составу промежуточное положение (среднее содержание асфальтенов – 21–23%, смол – 30–34%), так называемые битумы третьего типа, характеризуются структурой, включающей элементы обеих вышеназванных структур и обладают свойствами, необходимыми для применения в качестве вяжущего в дорожно-строительных материалах. Эти битумы хотя и не имеют высоких показателей отдельных реологических свойств битумов первого и второго типов, но не характеризуются и их ярко выраженными недостатками.

Из приведенных в таблице данных видно, что по групповому химическому составу все исследованные битумы в основном относятся к третьему структурному типу золь-гель и могут быть использованы в дорожной отрасли.

Литература

1. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1973.
2. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. – М.: Мир, 1981.
3. Колбановская А. С., Михайлов В. В. Дорожные битумы – М.: Транспорт, 1973.