

На правах рукописи



ГЛАДКИХ ВИТАЛИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СЕРОАСФАЛЬТОБЕТОН, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКСНОЙ
ДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ СЕРЫ И
НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ ЭМИССИИ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пенза – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Московский государственный строительный университет»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Королев Евгений Валерьевич

Официальные оппоненты **Котлярский Эдуард Владимирович**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Московский автомобильно-
дорожный государственный технический уни-
верситет (МАДИ)», заместитель заведующего
кафедрой «Дорожно-строительные материалы»

Тарасов Роман Викторович
кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный
университет архитектуры и строительства», де-
кан технологического факультета

Ведущая организация ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный
технологический университет име-
ни В.Г. Шухова»

Защита состоится 2 октября 2015 года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д212.184.01, созданного на базе ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», по адресу: 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28, корпус 1, конференц-зал.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке Пензенского государственного университета архитектуры и строительства и на сайте: <http://dissovet.pguas.ru/index.php/contact-us/d-212-184-01/57-gladkikh-vitalij-aleksandrovich>.

Автореферат разослан 1 августа 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сергей Васильевич Бакушев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. По данным Федерального дорожного агентства (Росавтодора)¹ в 2014 г. доля федеральных автодорог, соответствующих нормативному состоянию, равна 52,8 %. Одной из причин образования различных дефектов в дорожном покрытии и сокращения срока его службы является несовершенство методики проектирования состава асфальтобетона. В частности, традиционные методики проектирования обеспечивают получение асфальтобетонов только с заданными физико-механическими свойствами, которые косвенно на качественном уровне позволяют прогнозировать стойкость материала к эксплуатационным воздействиям.

Эффективным инструментом для управления структурообразованием асфальтобетонов является введение различных модификаторов. Перспективным модификатором является сера, эффективность применения которой показана в работах отечественных и зарубежных исследователей. Сероасфальтобетоны² обладают повышенными показателями физико-механических и эксплуатационных свойств. Однако применение серы имеет существенное ограничение, связанное с санитарно-гигиеническими проблемами. Решение указанных вопросов позволит существенно расширить объемы применения сероасфальтобетонов и увеличить качество и срок эксплуатации автомобильных дорог.

Степень разработанности темы.

Основными причинами, ограничивающими широкое практическое применение технологии сероасфальтобетонов, являются поверхностные и часто противоречивые представления о структурообразовании сероасфальтобетона и его свойствах (образование новых соединений при химическом взаимодействии серы с битумом; распределение серы по видам (физическая, физико-химическая, химически связанная) в зависимости от температуры и ее концентрации в битуме; функция физически связанной серы и ее влияние на параметры структуры и свойства серобитумных материалов; влияние модифицированной и/или полимерной серы на свойства серобитумных материалов и эффективность нейтрализации токсичных газов и др.), а также отсутствие эффективных решений по нейтрализации токсичных газов – сероводорода и диоксида серы, выделяющихся при производстве и укладке сероасфальтобетонных смесей. Указанное связано с недостаточной изученностью механизма взаимодействия серы и битума.

¹ Федеральное дорожное агентство (Росавтодор) [Официальный сайт]. URL: <http://rosavtodor.ru/press/reports/14539.html> (дата обращения 12.05.2015).

² Сероасфальтобетон – строительный материал, получаемый в результате формования и уплотнения (в случае необходимости) сероасфальтобетонной смеси, состоящей из крупного и/или мелкого заполнителя, минерального порошка, битума нефтяного дорожного и модификаторов – технической серы и других добавок.

Установление указанного механизма является актуальной научной задачей, решение которой позволит разработать методы управления структурообразованием серобитумных материалов, выявить эффективные методы нейтрализации токсичных газов, а также установить рецептурные и технологические факторы, оказывающие доминирующее влияние на параметры структуры и свойства сероасфальтобетонов.

Часто при реализации технологии сероасфальтобетонов для снижения восприятия токсичных газов применяют различные ароматизаторы, которые, в сущности, только маскируют запах и не обеспечивают снижение концентрации токсичных газов. Также для уменьшения интенсивности выделения токсичных газов рекомендуют применять модифицированную серу, содержание в которой полимерной составляющей, мало взаимодействующей с битумом, не превышает 30 %. Кроме того, для уменьшения скорости химической реакции серы с битумом снижают температуру приготовления сероасфальтобетонной смеси или уменьшают количество вводимой серы (физический способ). По нашему мнению, для эффективной нейтрализации эмиссии токсичных газов необходимо реализовать как физический способ (снижение температуры приготовления сероасфальтобетонной смеси), так и химический способ, заключающийся во введении одновременно с серой нейтрализаторов эмиссии, которые при взаимодействии с токсичными газами должны образовывать нерастворимые или малорастворимые соединения. Указанное является **научной гипотезой** работы.

Целью диссертационной работы является разработка технологии сероасфальтобетонов, обладающих повышенными показателями физико-механических и эксплуатационных свойств, посредством введения серного модификатора на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Изучить взаимодействия серы с битумом и установить доминирующие факторы, влияющие на структурообразование сероасфальтобетонов и эмиссию токсичных газов: сероводорода и диоксида серы.

2. Научно обосновать выбор компонентов, разработать состав и технологию изготовления серного модификатора, обеспечивающего повышение физико-механических и эксплуатационных свойств асфальтобетона, а также выполнение санитарно-гигиенических требований.

3. Исследовать влияние управляющих рецептурных и технологических факторов на эффективность нейтрализации токсичных газов – сероводорода и диоксида серы.

4. Разработать методику проектирования составов сероасфальтобетона, модифицированного комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов.

5. Исследовать процессы структурообразования, физико-механические и эксплуатационные свойства сероасфальтобетона с комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов.

6. Провести технико-экономическое обоснование применения сероасфальтобетонных покрытий, модифицированных комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов.

Научная новизна работы:

1. Разработана модель химических процессов, протекающих в серобитумных материалах, которая показывает, что процесс образования сероводорода и диоксида серы происходит циклично и остановится только при полном расходе серы и/или водорода, источником которого является битум и вода. Регулирование концентрации сероводорода и диоксида серы обеспечивается снижением температуры процесса и удалением воды, которая может вводиться извне или образовываться в результате химических реакций.

2. Установлено, что при температуре не более 145°C при добавлении серного модификатора, содержащего техническую серу, нейтрализаторы эмиссии токсичных газов (CuO и/или MnO_2) и фимиам (изоамилацетат), в расплав битума образования новых соединений не происходит (на ИК-спектрах появления новых максимумов не наблюдается и не установлено существенных различий в расположении и интенсивности основных максимумов). При указанной температуре сера частично растворяется в расплаве битума (по данным термодинамических расчетов растворимости серы в отдельных компонентах битума – не более 10 %), а затем при охлаждении выделяется в отдельную фазу, которая кристаллизуется (по данным рентгенофазового анализа увеличение интенсивности максимумов, характерных для серы, происходит в течение первых 5 суток), в основном, в β -модификации серы. При 10 %-ном содержании серы вследствие более медленного выделения серы из битума установлено образование α -серы. Кинетика кристаллизации серы в серобитумных материалах оказывает влияние на кинетику формирования прочности сероасфальтобетонов: интенсивный рост прочности сероасфальтобетонов (на 20-30 %) наблюдается в течение 10 суток с момента изготовления.

3. Установлены закономерности влияния основных рецептурных и технологических факторов (содержание серного модификатора, температуры приготовления, вида и количества нейтрализаторов эмиссии) на физико-механические и эксплуатационные свойства сероасфальтобетонов, позволяющие провести многокритериальную оптимизацию и установить рациональные границы варьирования рецептурно-технологических факторов.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- разработана модель химических процессов, протекающих в сероасфальтобетонной смеси, позволяющая установить влияния рецептурных и технологических факторов на эмиссию токсических газов;
- установлена кинетика кристаллизации серы в серобитумных материалах, оказывающая влияние на параметры структуры и свойства сероасфальтобетонов;
- разработаны состав и технология изготовления серного модификатора, содержащего техническую серу, нейтрализаторы эмиссии токсичных газов (CuO и/или MnO₂) и фимиам (изоамилацетат), обеспечивающего выполнение санитарно-гигиенических требований и повышение физико-механических и эксплуатационных свойств сероасфальтобетона;
- разработана методика проектирования составов сероасфальтобетонов, получаемых добавлением серного модификатора;
- предложен способ оценки эмиссии токсичных газов из серобитумных материалов, позволяющий определять концентрации выделяющихся токсичных газов;
- получены зависимости температуры приготовления и уплотнения сероасфальтобетонных смесей от количества серного модификатора и пластификатора (парафина);
- оптимизированы состав и режим приготовления сероасфальтобетона, обладающего повышенными показателями физико-механических и эксплуатационных свойств.

Методология и методы диссертационного исследования. Теоретической и методологической основой диссертационной работы являются разработки отечественных и зарубежных учёных в области строительного материаловедения, теории композиционных материалов, технологии асфальтобетонов, неорганической химии, системного анализа.

Информационную базу составляют монографические работы, материалы научно-технических конференций, статьи в периодических изданиях и научных сборниках по исследуемой проблеме.

При проведении исследований использовались современные физико-химические методы исследования процессов структурообразования (Фурье-ИК-спектроскопия, порошковая рентгеновская дифракция) и стандартизованные методы определения свойств асфальтобетонов; методы системного анализа; методы регрессионного и корреляционного анализа и статистической обработки экспериментальных данных, а также другие нормативные и высокоинформативные методы исследования. Показатели качества для асфальтобетонов определяли методами, установленными в ГОСТ 12801–98. Дополнительно определяли: стойкость к образованию колеи по методам AASHTO TP 63 и AASHTO T 324 (Гамбургский

тест); усталостную долговечность по методам ОДМ 218.3.018-2011 и Pavement Technology; водо-и морозостойкость по методу AASHTO T 283.

Достоверность полученных экспериментальных результатов обеспечивается использованием различных методов исследования с применением современного научно-исследовательского оборудования, проведением экспериментов с достаточной воспроизводимостью; статистической обработкой полученных данных с заданной вероятностью и необходимым количеством повторных испытаний, а также сравнением с аналогичными результатами, полученными другими авторами. При проведении испытаний использовалось поверенное оборудование аккредитованной лаборатории.

Основные положения, выносимые на защиту:

- модель химических процессов, протекающих в серобитумных материалах;
- научное обоснование выбора компонентов, состав и технология изготовления серного модификатора на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов;
- результаты исследований влияния рецептурных и технологических факторов на эффективность нейтрализации токсичных газов – сероводорода и диоксида серы;
- результаты исследования структурообразования серобитумных материалов, полученных совмещением битума и серного модификатора, содержащего техническую серу и нейтрализаторы эмиссии токсичных газов;
- результаты экспериментальных исследований физико-механических и эксплуатационных свойств сероасфальтобетона, полученного введением серного модификатора на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов;
- результаты многокритериальной оптимизации рецептуры сероасфальтобетона, полученного введением серного модификатора на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись и докладывались на следующих международных и всероссийских научно-практических конференциях, семинарах и выставках: V и VI Международная научно-практическая конференция «Научно-техническое творчество молодежи – путь к обществу, основанному на знаниях» (Москва, 2013 и 2014); XVI Международная межвузовская научно-практическая конференция студентов, магистрантов, аспирантов и молодых учёных «Строительство – формирование среды жизнедеятельности» (Москва, 2013); Научно-практическая конференция «Перспективы и проблемы внедрения в гражданское промышленное и дорожное строительство серосодержащих композитов» (Москва, 2013); IV Всероссийский молодежный инновационный форум «МИЦ-2013» (Нижний Новгород,

2013); XVI и XVII Московский международный Салон изобретений и инновационных технологий «Архимед» (Москва, 2013 и 2014); V международный форум по интеллектуальной собственности «Expropriety 2013» (Москва, 2013); Инновационный форум «Investor Demo Day 2013» (Нижний Новгород, 2013); III Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2014); I международная научная конференция «Наука будущего» (Санкт-Петербург, 2014); региональная научно-практическая конференция «Инновационные материалы и технологии в дорожном и аэродромном строительстве» (Воронеж, 2014); XII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2015).

Результаты работы удостоены: диплома XVI Московского международного Салона изобретений и инновационных технологий «Архимед»; премии для поддержки талантливой молодежи «Победитель» по итогам XII Всероссийской выставки и конкурса научно-технического творчества молодежи НТТМ-2012; медали за успехи в научно-техническом творчестве, присужденной по итогам V Международной научно-практической конференции «Научно-техническое творчество молодежи – путь к обществу, основанному на знаниях»; серебряной медали XVII Московского международного Салона изобретений и инновационных технологий «Архимед – 2014»; медали «Лауреат ВВЦ», присужденной по результатам VI международной научно-практической конференции «Научно-техническое творчество молодежи – путь к обществу, основанному на знаниях» в рамках выставки НТТМ-2014; диплома победителя программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК-2013»).

Внедрение результатов. Разработанный сероасфальтобетон, содержащий серный модификатор на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов, прошел производственную апробацию в ГУП «Оренбургремдорстрой» в Оренбургской области при ремонтно-восстановительных работах верхнего слоя покрытия дороги.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 3 статьи в российских рецензируемых журналах и 2 статьи в журналах, индексируемых базой Scopus.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложения. Работа изложена на 222 страницах, содержит 54 рисунка, 53 таблицы. Список литературы содержит 159 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Отечественный и мировой опыт использования серы для модификации асфальтобетонов выявил ряд преимуществ такого подхода: возможность снижения расхода битума; значительное повышение физико-механических и эксплуатационных свойств сероасфальтобетонов: высокая прочность при сжатии, высокая теплоустойчивость без значительного увеличения жесткости при низких температурах, высокая устойчивость к динамическим нагрузкам, высокая стойкость к воздействию бензина, дизельного топлива и других органических растворителей.

Широкое применение сероасфальтобетонов сдерживается в основном из-за выделения сероводорода и диоксида серы, образующихся в результате взаимодействия серы с битумом и выделяющихся как в процессе приготовления материала, так и при изготовлении дорожного покрытия.

Основными факторами, позволяющими регулировать химический процесс образования H_2S и SO_2 , являются: температура взаимодействия серы с битумом; содержание серы, а дополнительными факторами – структурно-реологический тип битума; агрегатное состояние серы при введении в битум; интенсивность и продолжительность перемешивания.

Разработана модель взаимодействия битума с серой (рисунок 1), анализ которой показывает, что процесс образования сернистых газов происходит циклично, и остановится только при полном расходе серы и/или водорода, источником которого является битум и вода.

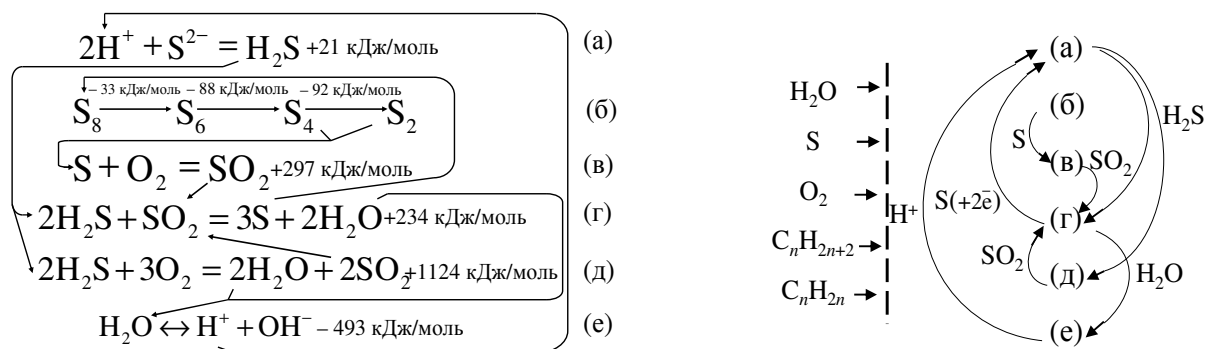


Рисунок 1 – Модель процессов, происходящих в серобитумных материалах

Установлена наименее энергоемкая траектория образования токсичных газов, которая включает химические реакции: 1) образование сероводорода в результате дегидрирования битума при высоких температурах (реакция «а»); 2) окисление сероводорода кислородом воздуха с образованием воды и диоксида серы (реакция «г»); 3) диссоциация молекул воды (реакция «е»).

Из представленной модели следует, что для снижения эмиссии H_2S и SO_2 необходимо регулировать температуру приготовления (закон Вант-Гоффа), влажность компонентов и интенсивность дегидратации соединений битума. Кроме то-

го, ограничение по температуре приготовления сероасфальтобетонов позволяет снизить сублимацию и диссоциацию серы. Анализ справочных данных по сублимации серы позволяет установить температуру изготовления сероасфальтобетонов не более 145 ± 2 °С.

Все способы снижения эмиссии H_2S и SO_2 можно классифицировать на физические (регулирование температуры, дегазация серы) и химические (регулирование влажности компонентов, введение соединений, взаимодействующих с сернистыми газами с образованием мало- или нерастворимых соединений). Из разработанной модели следует, что только совокупность физических и химических методов снижения эмиссии токсичных газов позволяет решить экологическую проблему использования сероасфальтобетонов.

Для экспериментальной проверки теоретических выводов разработана лабораторная методика оценки эмиссии токсичных газов из серобитумных материалов, позволяющая определять объемы выделяющихся продуктов из нормированной массы серобитумных материалов. Показано, что повышение температуры сероасфальтобетонной смеси приводит к увеличению эмиссии сероводорода и диоксида серы. Из химических способов рациональным является применение соединений, способных к химическому взаимодействию с сероводородом и диоксидом серы с образованием мало- или нерастворимых соединений (таблица 1).

Таблица 1 – Концентрации токсичных газов при температуре смеси 145 °С

Нейтрализатор	Продолжительность выдержки смеси, мин							
	15	30	45	60	15	30	45	60
	SO_2 , мг/м ³				H_2S , мг/м ³			
Контрольный	<u>19,6</u> **	<u>26,0</u>	<u>25,6</u>	<u>22,6</u>	<u>6,6</u>	<u>15,0</u>	<u>16</u>	<u>18,4</u>
	-	-	-	-	-	-	-	-
CuO (10 %*)	<u>2,8</u>	<u>8,0</u>	<u>9,8</u>	<u>8,6</u>	<u>1,0</u>	<u>3,0</u>	<u>3,3</u>	<u>3,0</u>
	7,0	3,3	2,6	2,6	6,6	5,0	4,8	6,1
Zn (10 %)	<u>18,1</u>	<u>18,0</u>	<u>21</u>	<u>19,6</u>	<u>8,6</u>	<u>7,0</u>	<u>12,2</u>	<u>15,7</u>
	1,1	1,4	1,2	1,2	0,8	2,1	1,3	1,2
Технический углерод (10 %)	<u>11,4</u>	<u>15,0</u>	<u>13,1</u>	<u>12,0</u>	<u>6,5</u>	<u>9,5</u>	<u>10,6</u>	<u>9,3</u>
	1,7	1,7	2,0	1,9	1,0	1,6	1,5	2,0
MnO ₂ (10 %)	<u>2,0</u>	<u>6,0</u>	<u>11</u>	<u>11,5</u>	<u>0,6</u>	<u>2,1</u>	<u>7,2</u>	<u>8,7</u>
	9,8	4,3	2,3	2,0	11,0	7,1	2,2	2,1
FeCl ₃ ·6H ₂ O (10 %)	<u>40,0</u>	<u>16,0</u>	<u>18,5</u>	<u>20,6</u>	<u>13,8</u>	<u>5,5</u>	<u>7,5</u>	<u>10,3</u>
	0,5	1,6	1,4	1,1	0,5	2,7	2,1	1,8
ZnO (10 %)	<u>20,7</u>	<u>22,0</u>	<u>21,5</u>	<u>30,1</u>	<u>7,3</u>	<u>12,0</u>	<u>22,5</u>	<u>24,1</u>
	0,9	1,2	1,2	0,8	0,9	1,3	0,7	0,8
CaCO ₃ (без сушки 10 %)	<u>23</u>	<u>18</u>	<u>14,8</u>	<u>12</u>	<u>5,6</u>	<u>10,5</u>	<u>8,3</u>	<u>7,2</u>
	0,8	1,4	1,7	1,9	1,2	1,4	1,9	2,6
CaCO ₃ (высушенный 10 %)	<u>8,5</u>	<u>15,7</u>	<u>17,9</u>	<u>15</u>	<u>2,4</u>	<u>6,3</u>	<u>8,8</u>	<u>9,5</u>
	2,3	1,7	1,4	1,5	2,8	2,4	1,8	1,9

Примечания: -* – содержание нейтрализатора в % от массы серы; ** – в числителе указано значение концентрации токсичного газа, определенное в указанный момент времени; в знаменателе – кратность снижения эмиссии токсичного газа.

Показано, что кратность снижения эмиссии токсичных газов снижается со временем выдержки сероасфальтобетонной смеси. Однако для эффективных нейтрализаторов кратность снижения эмиссии сохраняется на уровне 3-6 раз. Выявлено также, что на кратность эмиссии токсичных газов во времени выдержки сероасфальтобетонной смеси влияние оказывает вид нейтрализатора: оксиды металлов *d*-элементов активно нейтрализуют токсичные газы в начальный период, а углерод и карбонат кальция – в более поздний период.

Установлено, что на интенсивность выделения токсичных газов оказывает влияние содержание воды в компонентах нейтрализатора. Кроме того, показано, что применение модифицированной серы, то есть частично содержащей сероорганические соединения, не оказывает существенного влияния на величину эмиссии токсичных газов.

Наиболее рациональной товарной формой серного модификатора являются гранулы; их использование позволяет добиться равномерного распределения серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов в объеме сероасфальтобетонной смеси, ускорить нейтрализацию сероводорода и диоксида серы, упростить транспортировку и дозирование при производстве сероасфальтобетонной смеси. Разработаны составы серного модификатора, содержащего техническую серу, нейтрализаторы эмиссии (оксид меди и/или оксид марганца) и фимиам (изоамилацетат). Эмиссия токсичных газов из сероасфальтобетонных смесей, приготовленных с применением разработанного серного модификатора, не превышает требований по предельно допустимой концентрации.

Исследовано структурообразование серобитумных композиций³, полученных при температуре не более 145 °С. Установлено, что образования новых соединений не происходит: на ИК-спектрах появление новых максимумов не наблюдается и нет существенных различий в расположении основных максимумов (рисунок 2).

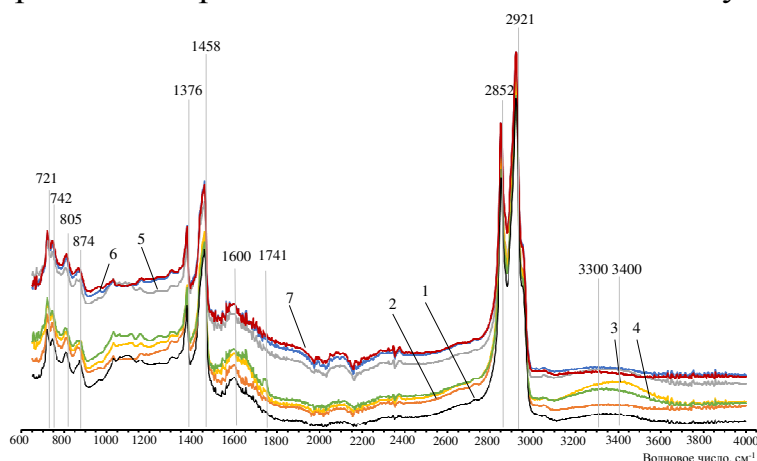


Рисунок 2 – ИК-спектры: 1 – битум БНД 60/90; 2 – СБВ с 10 %-ным содержанием серы – 1-й день; 3 и 4 – тоже, 4 и 9-й день, соответственно;

5 – СБВ с 30 %-ным содержанием серы – 1-й день; 6 и 7 – тоже, 4 и 9-й день, соответственно

³ В технической литературе серобитумные композиции также получили название «серобитумные вяжущие» (СБВ).

Исследования фазового состава серобитумных композиций методом рентгенофазового анализа также показали, что при температуре менее 145 °С не образуется новых соединений (что согласуется с данными ИК-спектроскопии). Сера при указанной температуре частично растворяется в битуме (по данным термодинами-

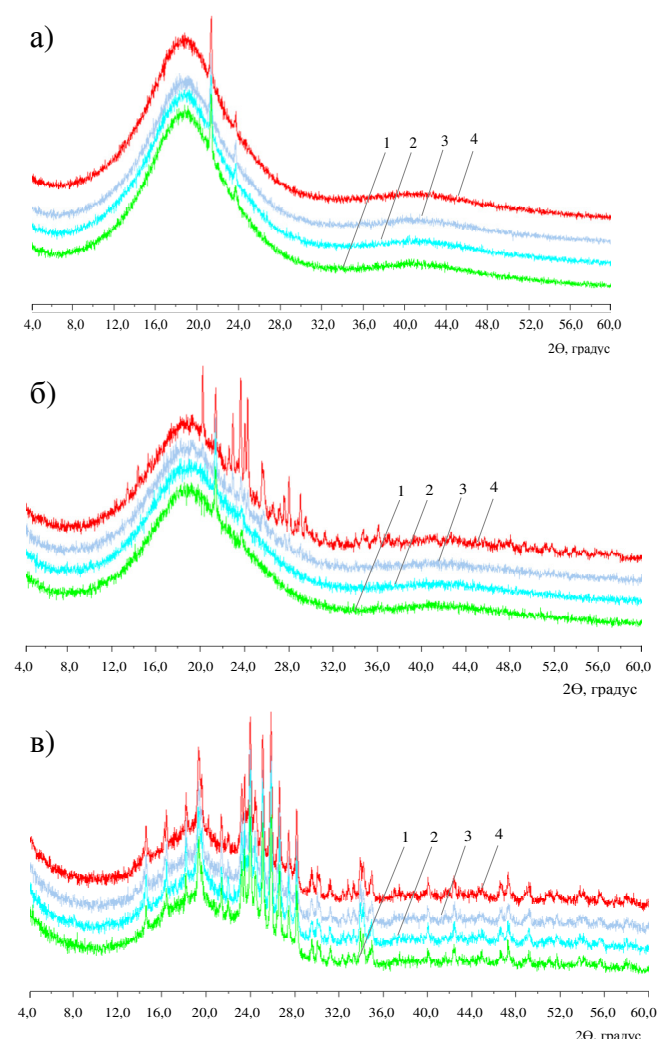


Рисунок 3 – Рентгенограммы:

а) битума БНД 60/90; б) СБВ с 10 %-ным содержанием серы; в) тоже, с 30 %-ным содержанием серы; 1 – первый день; 2 – второй день; 3 – пятый день; 4 – четырнадцатый день

ческих расчетов растворимость серы в отдельных соединениях битума составляет не более 10 %), а затем при охлаждении выделяется в отдельную фазу, которая кристаллизуется, в основном, в β-модификации серы (по данным рентгенофазового анализа, рисунок 3).

При 10 %-ном содержании серы отмечается формирование α-серы. Это указывает на более медленное выделение серы из битума, что обеспечивает формирование серы в устойчивой при обычной температуре α-модификации.

В работе получены зависимости температуры приготовления и уплотнения сероасфальтобетонных смесей от содержания серного модификатора (рисунок 4). Показано, что добавка серы в битум приводит к значительному снижению вязкости. Наиболее резкое снижение вязкости наблюдается при введении серы в количестве 10 %, что может быть следствием ее растворения в расплаве битума, а минимальная вязкость достигается при содержании серы от 20 до 40 % (рисунок 4, а). Установлено, что оптимальное значение вязкости ($\eta_{\text{опт}} = 0,2 \text{ Па}\cdot\text{с}$), при которой достигается наибольшая эффективность совмещения минеральной части с серобитумным вяжущим, содержащим 20-40 % серного модификатора, достигается при температуре 140 °С.

С целью снижения температуры укладки и уплотнения сероасфальтобетонных смесей предложено применение в качестве пластификатора парафина и проведено исследование его влияния на вязкость серобитумного вяжущего. Так, для

серобитумного вяжущего, содержащего 30 % серы, введение 5 % парафина позволяет снизить температуру приготовления на 10 °С (рисунок 4, б).

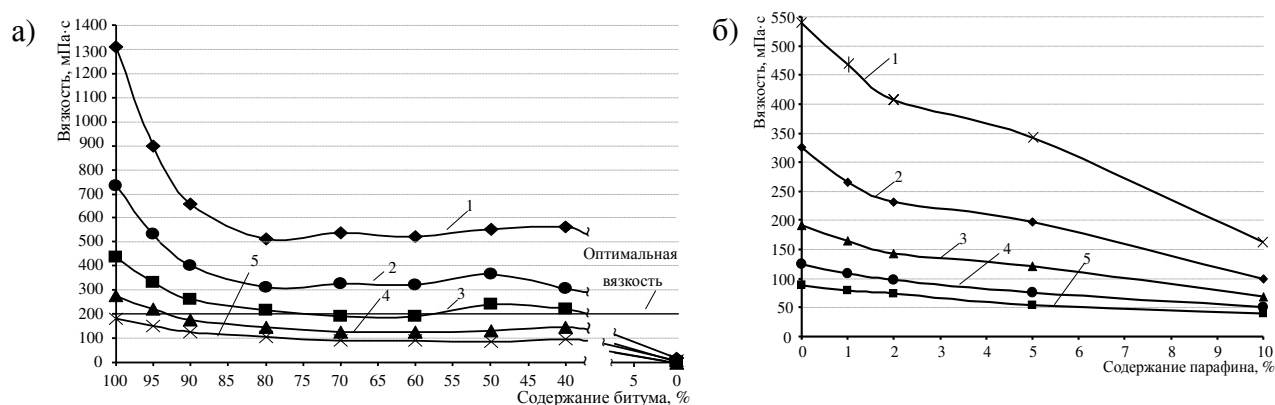


Рисунок 4 – Зависимость вязкости серобитумных композиций:

а) от содержания серы и температуры; б) от содержания парафина и температуры (содержание серы – 30 %); 1 – 120 °С; 2 – 130 °С; 3 – 140 °С; 4 – 150 °С; 5 – 160 °С

В работе подобраны составы сероасфальтобетона с 20; 30; 40 и 50 %-ным содержанием серного модификатора (таблица 2) и определены его физико-механические свойства (таблица 3). Расчет содержания вяжущего в сероасфальтобетонной смеси проводился согласно разработанной методике, в основу которой положено равенство объемов нефтяного битума базового состава асфальтобетона и вяжущей композиции, содержащей битум и серный модификатор. Зерновой состав минеральной части сероасфальтобетона оставался таким же, как и у базового состава, в качестве которого использовался асфальтобетон вида ШЦМА-20. Сероасфальтобетонные смеси готовили при температуре 145 °С, что на 10 °С ниже, чем при изготовлении базового состава.

Таблица 2 – Составы сероасфальтобетонов

Компоненты смеси		Содержание серного модификатора в СБВ, %				
		0	20	30	40	50
Щебень габбро-диабазовый фракции 5-20 мм, %		77	77	77	77	77
Отсев гранита фракции 0,315-5 мм, %		11	11	11	11	11
Минеральный порошок МП-1, %		12	12	12	12	12
Viator-66, (сверх 100% минеральной части), %		0,35	-	-	-	-
Битум (сверх 100 % минеральной части), %		5,5	4,87	4,49	4,05	3,53
Серный модификатор	Техническая сера (сверх 100 % мин.части), %	-	1,25	2,01	2,89	3,92
	Нейтрализатор – оксид меди (сверх 100 % мин.части), %	-	0,12	0,20	0,29	0,39

Таблица 3 – Физико-механические свойства сероасфальтобетона

Наименование показателей	Требования ГОСТ 31015-2002	Сероасфальтобетон, с содержанием серного модификатора, %				
		0	20	30	40	50
Пористость минеральной части, %	15-19*	16,0	16,0	16,2	16,3	16,3
Предел прочности при сжатии: - при 20 °С, МПа - при 50 °С, МПа	не менее 2,2 не менее 0,65	3,3 1,46	3,4 1,60	4,2 2,09	5,3 2,40	7,3 4,40
Средняя плотность, кг/м ³	-	2620	2640	2650	2650	2660
Остаточная пористость, %	от 1,5 до 4,5	2,3	2,3	2,5	2,6	2,7
Водонасыщение, % по объему	от 1 до 4	2,3	1,9	1,5	1,4	1,8
Предел прочности на растяжение при расколе при 0°С, МПа	не менее 2,5 не более 6	3,2	3,9	3,8	3,7	2,4
Сдвигоустойчивость: - коэффициент внутреннего трения - сцепление при сдвиге при температуре 50 °С, МПа	не менее 0,93 не менее 0,18	0,97 0,26	0,97 0,28	0,94 0,39	0,93 0,46	0,91 0,87
Водостойкость при длительном водонасыщении	не менее 0,85	0,90	0,90	0,95	0,87	0,74
Примечание: – * – требования ГОСТ 31015-2002 для II дорожно-климатической зоны.						

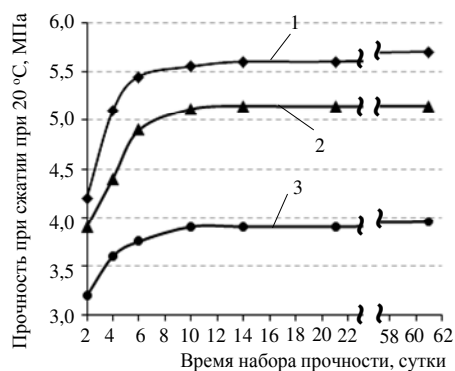


Рисунок 5 – Кинетика набора прочности сероасфальтобетонов:

- 1 – сероасфальтобетон с 40 %-ным содержанием серного модификатора;
- 2 – то же, 30 %; 3 – то же, 20 %

Выявлена кинетика структурообразования сероасфальтобетона (рисунок 5), коррелирующаяся с кинетикой формирования фазового состава серобитумных композиций (рисунок 3). Наиболее активно рост прочности сероасфальтобетона происходит в первые 10 суток. Так, прочность сероасфальтобетонов с 20-40 %-ным содержанием серного модификатора после 10 суток возрастает на 22-32 % по сравнению с прочностью, определенной на вторые сутки.

С целью прогнозирования стойкости сероасфальтобетона к эксплуатационным воздействиям актуализирована система показателей качества, учитывающая недостаточность стандартных методов испытаний для оценки качества (в частности, долговечности) асфальтобетонного покрытия, а именно: предложены допол-

нительные показатели качества и рассмотрены методы их определения. Перечень этих свойств сформирован на основании сведений об условиях эксплуатации, минимальных сроках службы в соответствии с требованиями нормативных документов и зарубежного опыта оценки качества асфальтобетонов.

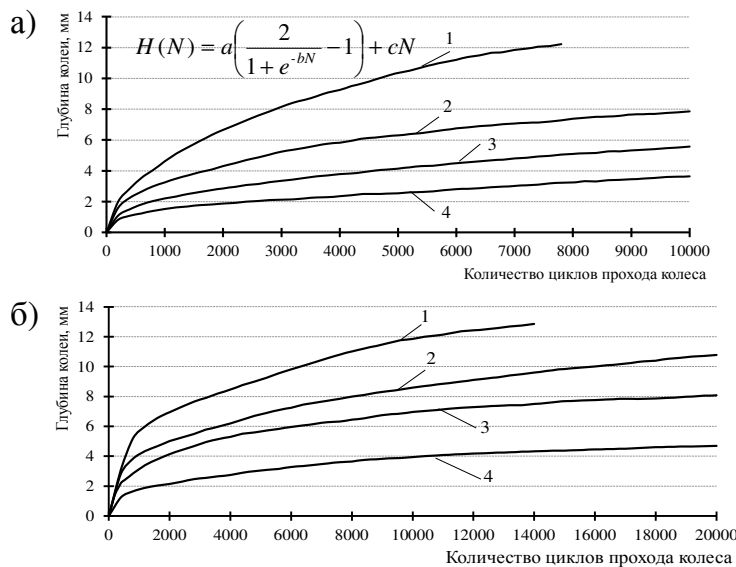


Рисунок 6 – Зависимость глубины колеи от количества проходов колеса и содержания серного модификатора, определенная по методам: а) AASHTO TP 63 (метод АРА); б) AASHTO T 324 (Гамбургский тест); 1 – контрольный состав; 2 – 20 % серного модификатора; 3 – то же, 30 %; 4 – то же, 40 %

Исследование усталостной долговечности сероасфальтобетона, проведенное согласно методу ОДМ 218.3.018-2011, показало, что показатель усталости сероасфальтобетона с 30 и 40 %-ным содержанием серного модификатора в 4,1 и 6,0 раз выше, чем у контрольного состава (рисунок 7, а), а согласно методу Pavement technology при том же содержании серного модификатора – в 3,0 и 5,0 раз, соответственно (рисунок 7, б).

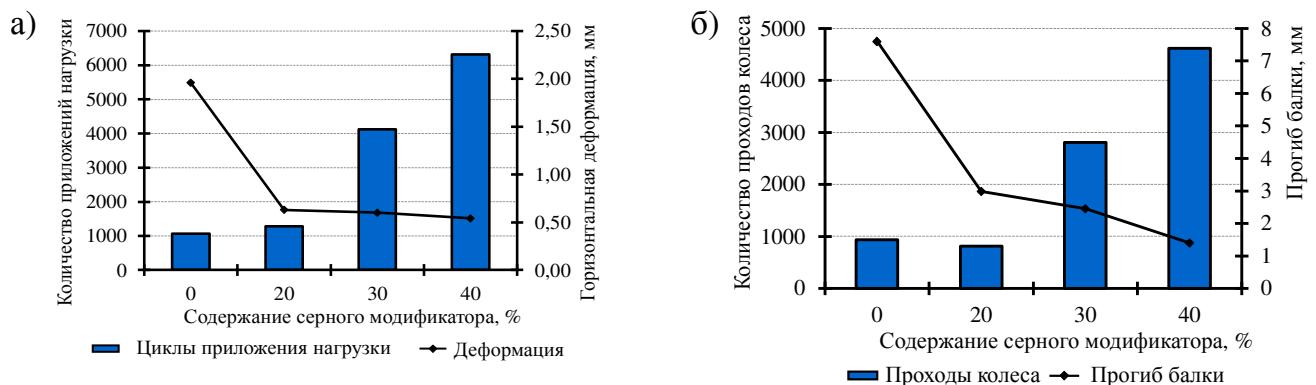


Рисунок 7 – Усталостная долговечность сероасфальтобетона, определённая по методам: а) ОДМ 218.3.018-2011; б) Pavement technology

В работе проводилось исследование стойкости сероасфальтобетонов к образованию колеи с помощью методов, имитирующих реальные условия работы покрытия при постепенном накоплении пластических деформаций от циклического воздействия нагрузки (рисунок 6). Стойкость к колееобразованию сероасфальтобетона, определенная по методу AASHTO TP 63, значительно выше, чем у традиционных асфальтобетонов, в зависимости от содержания серного модификатора – в 1,7...3,7 раза (рисунок 6, а), а по методу AASHTO T 324 – в 1,3...3,0 раза (рисунок 6, б).

В работе предложен обобщенный критерий качества сероасфальтобетона, на основе которого проведена многокритериальная оптимизация рецептуры и технологического режима изготовления. Показано, что сероасфальтобетон с 40 %-ным содержанием серного модификатора обладает максимальным показателем качества, его свойства приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Свойства разработанного сероасфальтобетона

Наименование показателей	Контрольный состав (ЩМА-20)	Разработанный состав (40 % СМ)
Предел прочности при сжатии: - при 20 °С, МПа - при 50 °С, МПа	3,3±0,2 1,46±0,2	5,3±0,2 2,4±0,2
Средняя плотность асфальтобетона, кг/м ³	2620±20	2650±20
Остаточная пористость, %	2,3±0,1	2,9±0,1
Водонасыщение, % по объему	2,3±0,2	1,40±0,2
Предел прочности на растяжение при расколе при 0 °С, МПа	3,2±0,2	3,7±0,2
Сдвигоустойчивость: - коэффициент внутреннего трения - сцепление при сдвиге при температуре 50 °С, МПа	0,97±0,005 0,26±0,01	0,93±0,005 0,46±0,01
Водостойкость при длительном водонасыщении	0,90	0,87
Водостойкость (метод AASHTO T 283)	0,98	0,96
Глубина колеи после 7800 проходов (AASHTO TP 63), мм	12,2±1,0	3,2±1,0
Глубина колеи после 14000 проходов (AASHTO T 324), мм	12,9±1,0	4,3±1,0
Предел усталости (ОДМ 218.3.018-2011), циклы приложений нагрузки до разрушения	1066±150	6315±250
Усталостная долговечность (метод Pavement technology), циклы приложений нагрузки до разрушения	933±100	4620±200

Проведенный анализ технико-экономической эффективности показал, что применение сероасфальтобетонов с добавкой серного модификатора не приводит к удорожанию строительства дорожных покрытий. Высокие показатели эксплуатационных и физико-механических свойств сероасфальтобетона позволят увеличить межремонтные сроки дорожных покрытий. Разработаны принципиальные технологические схемы приготовления серного модификатора и сероасфальтобетонной смеси с его добавкой. Показано, что изготовление сероасфальтобетона может быть организовано на существующих асфальтобетонных заводах. Для

этого не требуется существенного переоборудования АБЗ, но для серного модификатора необходима установка бункера-накопителя, дозатора и питателя в смеситель асфальтобетонной смеси.

Выполненная производственная апробация сероасфальтобетонов с добавкой серного модификатора подтверждает возможность адаптации разработанной технологии на промышленном оборудовании в условиях действующих асфальтобетонных заводов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана технология получения эффективных сероасфальтобетонов, модифицированных комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов. Оптимизирован состав сероасфальтобетона, содержащий 40 % серного модификатора и обладающий следующими эксплуатационными свойствами: остаточная пористость – 2,9 %; предел прочности при сжатии при 20 и 50 °С – 5,3 и 2,4 МПа, соответственно; коэффициент внутреннего трения – 0,93; сцепление при сдвиге при температуре 50 °С – 0,46 МПа; предел прочности на растяжение при расколе при температуре 0 °С – 3,7 МПа; водонасыщение – 1,4 %; коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении по ГОСТ 12801-98 – 0,87; коэффициент водостойкости по AASHTO T 283 – 0,96 (контрольный состав – 0,98); глубина колеи после 7800 циклов прохода колеса по методу AASHTO TP-63 – 3,2 мм (контрольный состав – 12,2 мм); глубина колеи после 14000 проходов по методу AASHTO T 324 – 4,3 мм (контрольный состав – 12,9 мм); предел усталости по методу ОДМ 218.3.018-2011 – 6315 циклов (контрольный состав – 1066 циклов); усталостная долговечность по методу Pavement technology – 4620 циклов (контрольный состав – 933 цикла).

2. Разработана методика проектирования составов сероасфальтобетонов, модифицированных технической серой или комплексными добавками, содержащими серу и нейтрализаторы эмиссии токсичных газов, фимиам и др. Предложен способ оценки эмиссии токсичных газов из серобитумных композиций, позволяющий определять концентрации выделяющихся токсичных газов. Актуализирована система показателей качества сероасфальтобетонных смесей и сероасфальтобетонов, учитывающая недостаточность отечественных стандартных методов испытаний для оценки качества (в частности, эксплуатационных свойств) асфальтобетонного покрытия, а именно: предложены дополнительные показатели качества и методы их определения. Перечень этих свойств сформирован на основании сведений об условиях эксплуатации, сроках службы в соответствии с требованиями потребителя и зарубежного опыта оценки качества асфальтобетонов.

3. Разработана модель химических процессов, протекающих в сероасфальтобетонной смеси. Установлена наименее энергоемкая траектория образования токсичных газов, которая включает химические реакции: 1) реакция образования сероводорода; 2) окисление сероводорода кислородом воздуха с образованием воды и диоксида серы; 3) диссоциация молекул воды. Анализ модели показывает, что процесс образования сернистых газов происходит циклично, и остановится только при полном расходе серы и/или водорода, источником которого является битум и вода.

4. Разработаны составы серного модификатора, содержащего техническую серу, нейтрализаторы эмиссии (оксид меди и/или оксид марганца) и фимиам (изоамилацетат). Эмиссия токсичных газов из сероасфальтобетонных смесей, приготовленных с применением разработанного серного модификатора, не превышает требований по предельно допустимой концентрации. Установлены зависимости кратности снижения эмиссии токсичных газов из сероасфальтобетонных смесей, нагретых до 145 °С и содержащих нейтрализаторы в оптимальных количествах, от продолжительности выдержки (в пределах 60 минут). Показано, что кратность снижения эмиссии токсичных газов снижается со временем выдержки сероасфальтобетонной смеси. Однако для эффективных нейтрализаторов кратность снижения эмиссии сохраняется на уровне 3-6 раз. Выявлено также, что на кратность эмиссии токсичных газов во времени выдержки сероасфальтобетонной смеси влияние оказывает вид нейтрализатора: оксиды металлов *d*-элементов активно нейтрализуют токсичные газы в начальный период, а углерод и карбонат кальция – в более поздний период.

5. Исследовано структурообразование серобитумных композиций, полученных с добавлением серного модификатора при температуре не более 145 °С. Установлено, что образования новых соединений не происходит: на ИК-спектрах появления новых максимумов не наблюдается и нет существенных различий в расположении основных максимумов. Сера при указанной температуре частично растворяется в битуме (по данным термодинамических расчетов растворимости серы в отдельных соединениях битума предположительно не более 10 %), а затем при охлаждении выделяется в отдельную фазу, которая кристаллизуется, в основном, в β -модификации серы (по данным рентгенофазового анализа). При 10 %-ном содержании серы отмечается формирование α -серы. Это указывает на более медленное выделение серы из битума, что обеспечивает формирование серы в устойчивой при обычной температуре α -модификации серы.

6. Установлены зависимости температуры приготовления и уплотнения сероасфальтобетонных смесей от содержания серного модификатора. Показано, что добавка серы в битум приводит к значительному снижению вязкости (особенно резко вязкость снижается при 10 %-ном содержании серного модификатора, что

хорошо совпадает с данными по растворимости серы). Снижение вязкости серобитумного вяжущего наблюдается при увеличении содержания серы до 20 %, а минимальная вязкость достигается при содержании серы от 20 до 40 %. Установлено, что оптимальное значение вязкости ($\eta_{\text{опт}} = 0,2 \text{ Па}\cdot\text{с}$) при которой достигается наибольшая эффективность совмещения минеральной части с серобитумным вяжущим, содержащим 20 – 40 % серного модификатора, достигается при температуре 140°C. Положительное влияние серы на вязкость серобитумного вяжущего особенно заметно при меньших температурах, то есть близких к 120°C. Применение в качестве пластификатора парафина позволяет понизить технологические температуры, так для серобитумного вяжущего содержащего 30 % серного модификатора, введение 5 % парафина позволяет снизить температуру приготовления на 10°C.

7. Установлены зависимости влияния содержания серного модификатора на физико-механические и эксплуатационные свойства сероасфальтобетонов. Показано, что сероасфальтобетоны, модифицированные серным модификатором, имеют повышенные показатели эксплуатационных свойств. Предложены модели, описывающие колееобразование и кинетику набора прочности сероасфальтобетона. Стойкость к колееобразованию сероасфальтобетона, определенная по методу AASHTO TP 63, значительно выше, чем у традиционных асфальтобетонов (в зависимости от содержания серного модификатора – в 1,7...3,7 раза), а по методу AASHTO T 324 – в 1,3...3,0 раза. Исследования усталостной долговечности сероасфальтобетона, проведенные согласно методу ОДМ 218.3.018-2011, показали, что показатель усталостной долговечности сероасфальтобетона с 30 и 40 %-ным содержанием серного модификатора в 4,1 и 6,0 раз выше, чем у контрольного состава, а согласно методу Pavement technology при том же содержании серного модификатора – в 3,0 и 5,0 раз, соответственно. Обобщенные результаты лабораторных исследований сдвигоустойчивости с использованием различных методов (ГОСТ 12801-98, AASHTO TP 63, AASHTO T 324) показали, что способность асфальтобетона сопротивляться необратимому пластическому деформированию при многократном приложении колесной нагрузки не может быть достоверно определена методом ГОСТ 12801-98.

8. Разработан обобщенный критерий качества сероасфальтобетона, на основе которого проведена многокритериальная оптимизация рецептуры и технологического режима изготовления. Показано, что сероасфальтобетон с 40 %-ным содержанием серного модификатора обладает максимальными показателями качества. Проведенный анализ технико-экономической эффективности показал, что применение сероасфальтобетонов с добавкой серного модификатора не приводит к удорожанию строительства дорожных покрытий. Высокие показатели эксплуатаци-

онных и физико-механических свойств сероасфальтобетона позволят увеличить межремонтные сроки.

9. Разработаны принципиальные технологические схемы приготовления серного модификатора и сероасфальтобетонных смесей с указанным модификатором. Показано, что изготовление сероасфальтобетона может быть организовано на существующих асфальтобетонных заводах. Выполненная производственная апробация сероасфальтобетонов с серным модификатором подтверждает высокое их качество, а также возможность адаптации разработанной технологии на промышленном оборудовании в условиях действующих асфальтобетонных заводов.

Полученные теоретические и экспериментальные результаты позволяют сформулировать дальнейшие направления развития диссертационной работы:

- установление влияния физико-механических свойств серы (молярной массы, модуля упругости, дисперсности) на эмиссию токсичных газов и эксплуатационные свойства сероасфальтобетонов, пригодных для эксплуатации в различных климатических условиях регионов Российской Федерации;

- установление механизмов процесса локализации включений серы в структуре сероасфальтобетонов на их эксплуатационные свойства;

- совершенствование технологии приготовления сероасфальтобетонов путем разработки технологического оборудования, обеспечивающего исключение ручного труда и неавтоматизированный контроль технологического процесса.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в российских рецензируемых журналах

1. Гладких, В.А. Оценка химической активности наполнителей для серных вяжущих / В.А. Гладких, А.И. Альбакасов, Е.В. Королев // Вестник гражданских инженеров. – 2012. – №6. (35). – С. 96–101;

2. Гладких, В.А. Техничко-экономическая эффективность применения сероасфальтобетонов / В.А. Гладких, Е.В. Королев // Вестник МГСУ. – 2013. – № 4. – С. 76–83;

3. Гладких, В.А. Снижение эмиссии сероводорода и диоксида серы из серобитумных материалов / В.А. Гладких, Е.В. Королев // Интернет-вестник ВолгГАСУ. Сер.: Политематическая. 2014. Вып. 2(33). Ст. 3. Режим доступа: <http://www.vestnik.vgasu.ru/>

Статьи в журналах, индексируемых Scopus

4. Gladkikh, V.A. Suppressing the Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide Emission from Sulfur-Bituminous Concrete / V.A. Gladkikh, E.V. Korolev // Advanced Materials Research. 2014. High Technology: Research and Applications. – P.387–393;

5. Gladkikh, V.A. Modeling of the Sulfur-Bituminous Concrete Mix Compaction / V.A. Gladkikh, E.V. Korolev, V.A. Smirnov // *Advanced Materials Research*. 2014. High Technology: Research and Applications. – P.525–529;

Публикации в других изданиях

6. Гладких, В.А. Асфальтобетон с повышенными эксплуатационными свойствами / В.А. Гладких, Е.В. Королев // *Сборник докладов V международной научно-практической конференции «Научно-техническое творчество молодежи – путь к обществу, основанному на знаниях»*. – Москва. – 2013. – С. 42–45;

7. Gladkikh, V.A. Sulfur-extended High-performance Green Paving Materials / V.A. Gladkikh, E.V. Korolev, O.I Poddaeva, V.A. Smirnov // *Advanced Materials Research*. 2015. Civil, Materials and Computing Engineering. P.58–61;

8. Гладких, В.А. Физико-механические свойства асфальтобетона с применением серного модификатора / В.А. Гладких, Е.В. Королев // *Сборник тезисов XVI Международной межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых учёных «Строительство – формирование среды жизнедеятельности»*. – Москва. – 2013. – С. 475–477.

9. Гладких, В.А. Достижения и перспективы технологий серных строительных материалов / В.А. Гладких // *Сборник трудов научно-практической конференции «Перспективы и проблемы внедрения в гражданское, промышленное и дорожное строительство серосодержащих композитов»*. – Москва. – 2014. – С.71–78.

10. Гладких, В.А. Способы нейтрализации токсичных газов, выделяющихся из серобитумных материалов / В.А. Гладких // *Сборник трудов Семнадцатой международной межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Строительство – формирование среды жизнедеятельности»*. – Москва. – 2014. – С. 921–925.

11. Гладких, В.А. Асфальтобетоны, модифицированные комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов / В.А. Гладких, Е.В. Королев, Д.Л. Хусид // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. – 2015. – 3 (194). – С.30–33.

12. Гладких, В.А. Энергоэффективный сероасфальтобетон. Физико-механические и эксплуатационные свойства / В.А. Гладких, Д.Л. Хусид // *Сборник научных трудов XII международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»*. – Томск. – 2015. – С.1236–1238.

Гладких Виталий Александрович

Сероасфальтобетон, модифицированный комплексной добавкой
на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов

Автореферат диссертации
на соискание учёной степени кандидата технических наук