

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*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**

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
советник РААСН, профессор,  
доктор технических наук  
Е.В. Королев

Москва – 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....	13
ГЛАВА 1. АСФАЛЬТОБЕТОНЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ДОРОЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ.....	13
1.1 Дорожные строительные материалы на основе битума.....	13
1.2 Отечественный и мировой опыт применения технической серы для модификации асфальтобетонов.....	20
1.2.1 Отечественный опыт применения серы для модификации асфальтобетонов.....	22
1.2.2 Зарубежный опыт применения серы в дорожном строительстве.....	30
1.3 Свойства сера и физико-химические процессы её взаимодействия с битумом. Факторы, влияющие на свойства сероасфальтобетонов.....	39
1.4 Методы снижения эмиссии сероводорода и диоксида серы.....	49
Выводы.....	55
ГЛАВА 2. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	57
2.1 Цели и задачи исследования.....	57
2.2 Применяемые материалы и их характеристики.....	58
2.3 Методы исследования и аппаратура.....	69
2.3.1 Методика синтеза комплексной добавки на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов.....	76
2.3.2 Методика оценки содержания токсичных газов в рабочей зоне.....	76

2.3.3 Методика проектирования асфальтобетонов, модифицированных технической серой.....	77
2.3.4 Методика получения сероасфальтобетона с добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичны газов.....	85
2.3 Система показателей качества сероасфальтобетона.....	87
2.4 Статистическая оценка результатов измерений. Оценка погрешности в косвенных измерениях.....	95
Выводы.....	96
ГЛАВА 3. ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСНОГО СЕРНОГО МОДИФИКАТОРА. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРОАСФАЛЬТОБЕТОНОВ С ДОБАВКОЙ КОМПЛЕКСНОГО СЕРНОГО МОДИФИКАТОРА.....	97
3.1 Модель процессов образования сероводорода и диоксида серы в серобитумных смесях.....	97
3.2 Выбор компонентов комплексного серного модификатора.....	107
3.3 Механизм взаимодействия серы и битума.....	117
3.4 Определение температуры приготовления и уплотнения сероасфальтобетонных смесей.....	126
3.5 Проектирование состава сероасфальтобетонов, модифицированных комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов.....	130
3.6 Исследование физико-механических свойств сероасфальтобетонов, модифицированных комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов.....	133
Выводы.....	144

ГЛАВА 4. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЕРОАСФАЛЬТОБЕ- ТОНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ СЕРЫ И НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ ЭМИССИИ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ.....	148
4.1 Эксплуатационные свойства.....	148
4.1.1 Стойкость к колееобразованию, оцениваемая по методу AASHTO TP 63.....	148
4.1.2 Стойкость к колееобразованию и действию воды, оценивае- мые по методу AASHTO T 324 (Гамбургский тест).....	157
4.1.3 Водостойкость (метод AASHTO T 283).....	162
4.1.4 Усталостная долговечность (ОДМ 218.3.018-2011).....	164
4.1.5 Усталостная долговечность (метод Pavement technology).....	166
4.2 Многокритериальная оптимизация.....	167
Выводы.....	175
ГЛАВА 5 ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ СЕРОАС- ФАЛЬТОБЕТОНОВ.....	178
5.1 Технология изготовления серного модификатора и сероасфальто- бетонных смесей.....	178
5.2 Меры безопасности при изготовлении сероасфальтобетона.....	191
5.3 Техничко-экономическая эффективность.....	192
5.4 Промышленное внедрение сероасфальтобетона.....	197
Выводы.....	200
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	201
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	206
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	222

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** По данным Федерального дорожного агентства (Росавтодора)<sup>1</sup> 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 при проектировании 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. Сероасфальтобетоны<sup>2</sup> 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 свой-

---

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

<sup>2</sup> 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.

ства 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.

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-гигиенические 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 расходовании 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 °С при добавлении серного модификатора, содержащего техническую серу, нейтрализаторы эмиссии токсичных газов (CuO и/или MnO) 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  $\beta$ -модификации серы. При 10 %-ном содержании серы вследствие более медленного выделения серы из битума установлено образование  $\alpha$ -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 MnO) 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 всерос-

сийских 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 «Expriority 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 конференция «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, индексирующихся 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.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

### ГЛАВА 1. АСФАЛЬТОБЕТОНЫ ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ДОРОЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

#### 1.1 Дорожные строительные материалы на основе битума

Битумы применяются в дорожном строительстве главным образом для приготовления различных битумоминеральных материалов, например асфальтобетонов [2].

Асфальтобетоном называется искусственный строительный материал, полученный в результате уплотнения специально приготовленной и рационально подобранной смеси заполнителей, минерального порошка, битума и модифицирующих добавок [3, 4].

Главное отличие асфальтобетона от бетонов на минеральных вяжущих, например, от цементобетона, заключается в его пластичности, величина которой зависит от толщины пленки битума и температуры. Битум в асфальтобетоне должен связывать в монолит минеральные материалы и не разрушаться при деформациях, возникающих в процессе эксплуатации дорожного покрытия, в широком интервале температур. Прочность и долговечность пленок битума в значительной степени зависит от деформативных свойств битума, определяющих его поведение под нагрузкой [5].

Битумы относятся к вязкоупругим материалам, которые сочетают как обратимые (упругие), так и необратимые (пластические) деформации. Один и тот же битум в зависимости от температуры может быть в твердом состоянии (при отрицательных температурах) и в жидком состоянии (при 30...100 °С). Физическое состояние битума в покрытии с изменением температуры в течение года, от положительных летом до отрицательных зимой, изменяется от вязко-текучего до упругого и хрупкого [6]. Теория упругости или теория пластичности описывает только частные случаи напряженного состояния асфальтобетона и не может дать истин-

ную картину работы асфальтобетона. Наиболее полно описывает поведение асфальтобетона в напряженно-деформированном состоянии реология [4, 7, 8]. В реологии применяют различные математические методы, позволяющие составлять и решать дифференциальные уравнения, описывающие поведение материала во времени. При этом сложные свойства материалов разделяют на простейшие свойства и изображают в виде физически обоснованных механических моделей (рисунок 1.1). Реологическая модель представляет собой механическую систему, поведение которой под нагрузкой аналогично поведению изучаемого материала.

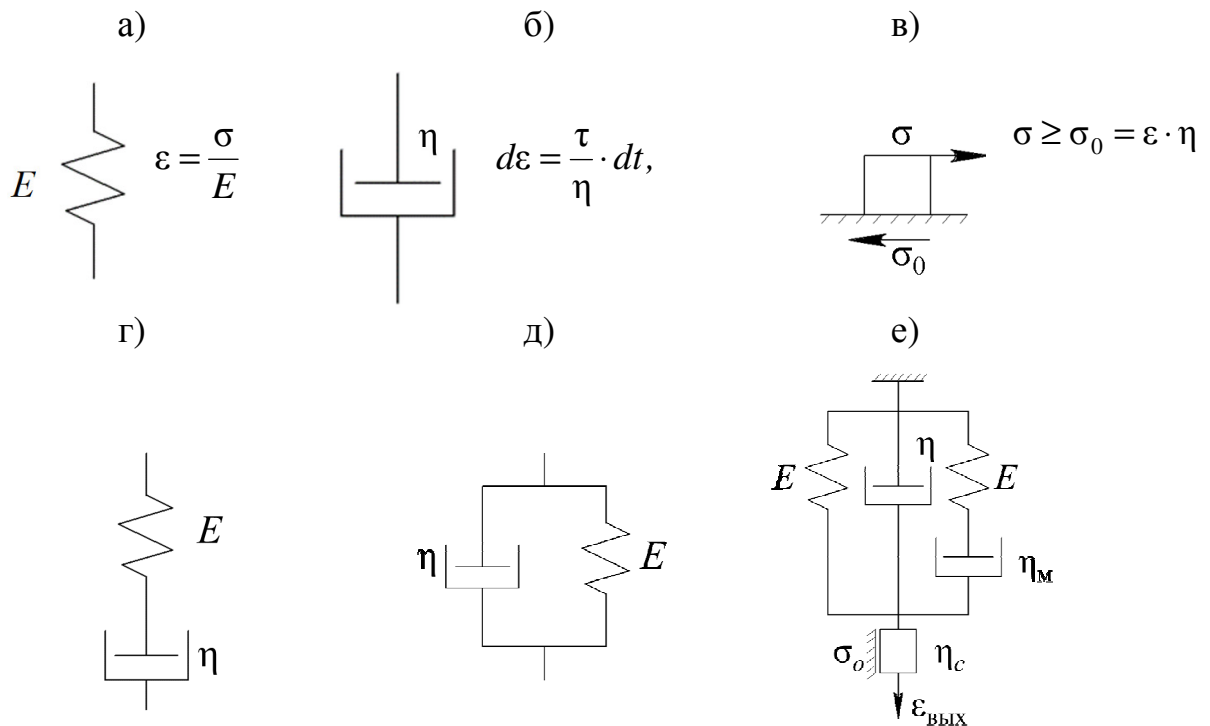


Рисунок 1.1 – Реологические модели:

а – Модель Гука; б – Модель Ньютона; в – модель Сен-Венана;  
г – модель Максвелла; д – модель Кельвина; е – модель Богуславского

При отрицательных температурах свойства битума в покрытии близки к свойствам упругих материалов, деформирование которых характеризуется законом Гука (рисунок 1.1, а):

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}, \quad (1.1)$$

где  $\varepsilon$  – относительная деформация;

$\sigma$  – напряжение при растяжении;

$E$  – модуль упругости.

Из формулы (1.1) следует, что упругая деформация не зависит от времени действия нагрузки.

В случае положительных температур свойства битума в асфальтобетоне характеризуются показателями, близкими к закону деформирования идеальной жидкости, поведение которой описывается уравнением:

$$d\varepsilon = \frac{\tau}{\eta} \cdot dt, \quad (1.2)$$

где  $d\varepsilon$  – относительная деформация за время  $dt$ ;

$\tau$  – касательное напряжение;

$\eta$  – динамическая вязкость.

Модель Сан-Венана (рисунок 1.1, в) может описать пластическое течение, которое начинается если  $\sigma \geq \sigma_0$ .

$$\sigma - \sigma_0 = \eta_c \cdot \varepsilon, \quad (1.3)$$

где  $\sigma_0$  – предел текучести;

$\eta_c$  – коэффициент вязкости разрушенной структуры, при которой возможно пластическое течение.

Для того, что бы описать поведение материала, проявляющего как упругие, так и вязкие свойства, применяются приемы, позволяющие использовать модели простых тел, скомбинированных соответствующим образом. Один из способов предложил Максвелл, полученное им уравнение описывает поведение материала, который обладает упругостью, по существу являясь жидкостью (рисунок 1.1, г).

Известна модель Кельвина, также описывающая поведение вязкоупругого тела (рисунок 1.1, д). Как показали расчеты [8], математические уравнения этих моделей недостаточно полно описывают напряженно-деформированное состояние асфальтобетона [4]. Наиболее близка к механическим свойствам асфальтобетона модель Богуславского (рисунок 1.1, е). В этой модели элементы Максвелла и Кельвина, соединенные параллельно, описывают упруго-вязкие свойства асфальтобетона, а элемент Сен-Венана – пластические свойства.

Дифференциальное уравнение этой модели (без элемента Сен-Венана) имеет вид:

$$\theta\tau E \frac{d^2\varepsilon}{dt^2} + (\eta + \tau E + \theta E) \frac{d\varepsilon}{dt} + E\varepsilon = \frac{\theta d\sigma}{dt} + \sigma,$$

где  $\theta$  – время релаксации, с;  $\tau$  – время запаздывания деформации;

$E$  – модуль упругости, МПа;

$\varepsilon$  – относительная деформация;

$t$  – продолжительность действия нагрузки, с;

$\eta$  – коэффициент вязкости, Н·с/см<sup>2</sup>;

$\sigma$  – напряжение, МПа;

$$\theta = \frac{\eta}{E}; \quad \tau = \gamma E,$$

(здесь  $\tau = \gamma$  – коэффициент вязкой податливости, см<sup>2</sup>·с/Н;  $\eta$  – коэффициент вязкости).

Выбор подходящей модели является важной задачей, при этом необходимо учитывать температурные факторы при расчете покрытий, так как температурные деформации вызывают преждевременные разрушения дорожного покрытия гораздо чаще, чем нагрузки от автомобильного транспорта [4]. В жаркие летние дни, когда температура покрытия поднимается до 60-70 °С, происходит размягче-



ние и снижению прочности асфальтобетона, а при отрицательных температурах твердость и прочность материала повышается. Термопластичностью объясняется и характер деформаций на покрытиях: летом, особенно в южных регионах, возникают и развиваются пластические сдвиги, колея, волны; зимой, особенно в северных районах – трещины [2, 9]. Весной при частых знакопеременных дневных и ночных температурах, вода в порах асфальтобетона несколько раз замерзает и оттаивает, на покрытиях происходят эрозионные разрушения в виде шелушения поверхности покрытия и выбоин на всю толщину слоя [2].

Современные дорожные покрытия должны обеспечивать повышенную сдвигоустойчивость при высоких летних температурах, трещиностойкость при пониженных температурах, характеризоваться высокой коррозионной стойкостью под влиянием противогололедных материалов [9]. При этом существенную роль в оценке долговечности дорожных покрытий отводят их износостойкости, способности материала покрытия противостоять интегральному воздействию со стороны интенсивного движения транспорта при повышенных скоростях, шипованной резины, а также других факторов различной природы [9].

Повышение эксплуатационной надежности асфальтобетонов в последнее время у нас в стране и за рубежом обеспечивают посредством применения различных модифицирующих добавок [9]. Среди подобных модификаторов получили широкое применение полимерные термоэластопласты, резиновая крошка, отходы химических производств и др. [10, 11].

В соответствии с нормативными документами (ГОСТ 9128-2009) асфальтобетон и асфальтобетонные смеси классифицируются по шести классификационным признакам [12] (рисунок 1.2).

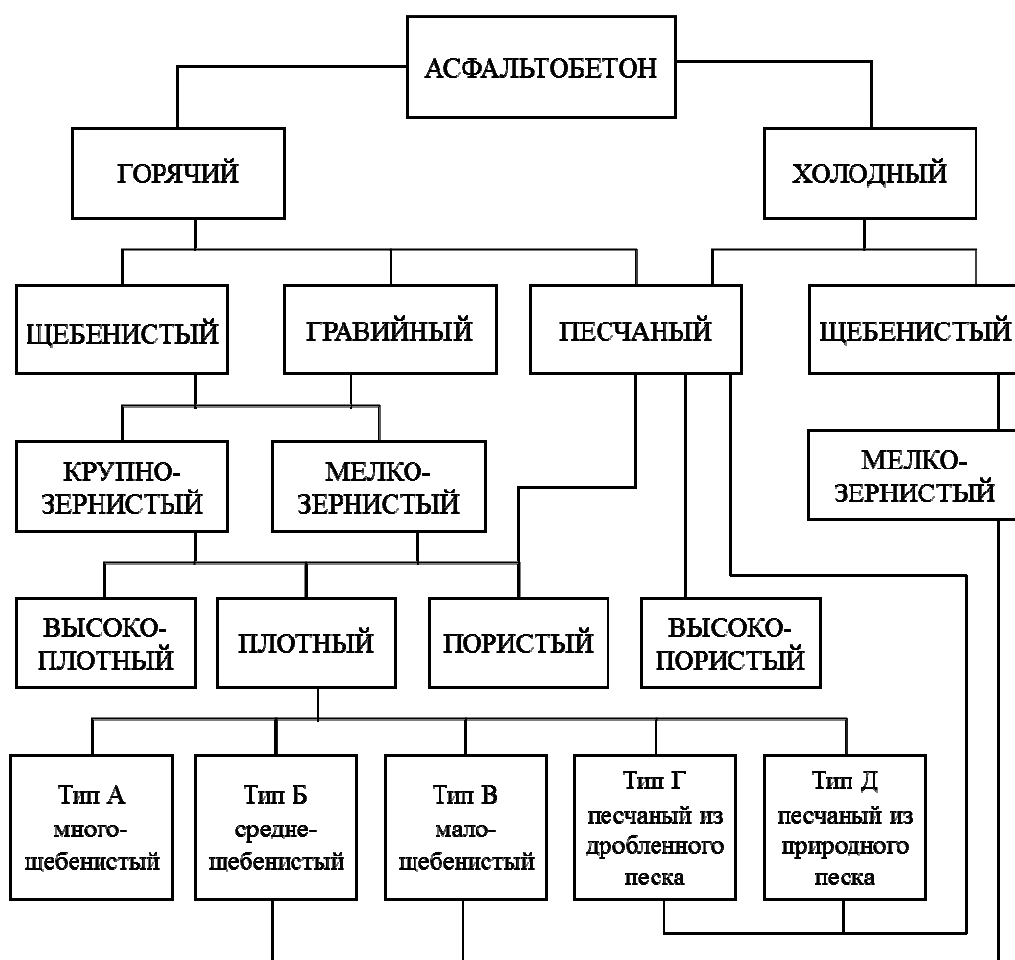


Рисунок 1.2 – Классификация асфальтобетона по ГОСТ 9128-2009

В зависимости от вязкости битума, температуры смеси при укладке в покрытие и условий применения асфальтобетонные смеси подразделяются на виды:

- горячие асфальтобетонные смеси, приготовленные на вязких и полувязких битумах при температуре 90-160 °С;

Холодные, приготавливаемые на жидких битумах при температуре 80-120 °С и укладываемые в покрытие обычно после полного их остывания.

К холодным также могут быть отнесены асфальтобетонные смеси на битумных эмульсиях, приготавливаемые и укладываемые при температуре окружающей среды (но не ниже 0 °С).

В зависимости от каменных материалов асфальтобетон может быть щебенистый, гравийным и песчаным.

По крупности зерен применяемого минерального материала асфальтовый бетон делится на:

- крупнозернистый – с наибольшим размером частиц до 40 мм;
- мелкозернистый – с наибольшим размером частиц до 20 мм;
- песчаный – с наибольшим размером зерен до 5 мм.

По остаточной пористости (средней плотности) асфальтобетоны делятся на высокоплотный с микропористой структурой и остаточной пористостью от 1 до 2,5 %; плотный асфальтобетон, с остаточной пористостью от 2,5 до 5 %; пористый асфальтобетон – с пористостью от 5 до 10 % и высокопористый асфальтобетон с пористостью от 10 до 18 %.

Щебеночные и гравийные асфальтобетонные смеси в зависимости от содержания в них щебня или гравия и песчаные смеси в зависимости от вида песка подразделяются на 5 типов:

- многощебенистый (тип А) с содержанием щебня от 50 до 60 %;
- среднещебенистый (тип Б) с содержанием щебня от 40 до 50 %;
- малощебенистый (тип В) с содержанием щебня от 30 до 40 %;
- песчаный из дробленого песка (тип Г). Дробленого песка в асфальтобетоне типа Г должно быть не менее 70 %;
- песчаный из природного песка (тип Д).

По качеству применяемых материалов асфальтобетоны подразделяются на I, II, III марки.

В последние годы в РФ при устройстве покрытий дорог, работающих в условиях высокой грузонапряженности, находит все более широкое применение щебеночно-мастичный асфальтобетон (ЩМА) [13]. ЩМА представляет самостоятельную разновидность асфальтобетона, обеспечивающую в отличие от других типов смесей одновременно водонепроницаемость, сдвигоустойчивость и шероховатость верхнего слоя покрытия.

Щебеночно-мастичный асфальтобетон был разработан в 1966 году в Германии и, начиная с 1970 года, стал широко применяться в дорожном строительстве, получив название «Splittmastixasphalt» (SMA) [14, 15]. Этот вид асфальтобетона появился как результат борьбы дорожных служб Германии с интенсивным разрушением дорожного полотна и образованием в нем колеи из-за роста интенсивно-

сти движения большегрузных транспортных средств и применения шипованных шин.

Поверхность покрытий, получаемая при применении ЩМА, характеризуется комфортными и безопасными ездовыми качествами, а ее текстура отличается шероховатостью и способностью поглощать шум при движении транспортных средств.

Формирующая остов асфальтобетона жесткая каркасная структура из щебня, обуславливает высокую сопротивляемость слоя пластическим сдвиговым деформациям, а наличие большого количества битумного вяжущего, заполняющего пространство между зернами каменного материала, делает ЩМА достаточно деформативным и долговечным материалом, способным противостоять воздействию растягивающих напряжений.

Процесс приготовления и укладки ЩМА технологичен, экономичен и не требует каких-либо специальных дорогостоящих дополнительных устройств [16, 17]. В зависимости от размеров применяемого щебня щебеночно-мастичные асфальтобетонные смеси и асфальтобетон были классифицированы на следующие виды [18-20]: при размере зерен до 10 мм – ЩМА-10; до 15 мм – ЩМА-15; до 20 мм – ЩМА-20.

## **1.2 Отечественный и мировой опыт применения технической серы для модификации асфальтобетонов**

Сероасфальтобетонная смесь – рационально подобранная смесь из крупного и/или мелкого заполнителя, минерального порошка с комплексным вяжущим, состоящим из битума нефтяного дорожного и технической серы.

Сероасфальтобетон (САБ) – строительный материал, получаемый в результате формования и уплотнения (в случае необходимости) сероасфальтобетонной смеси.

Существует два способа введения серы в асфальтобетонную смесь:

- в виде серобитумного вяжущего (СБВ), полученного предварительным смешением серы и расплава битума;
- непосредственно в асфальтобетонную смесь в процессе перемешивания всех ее компонентов в смесителе.

Использованию серы в качестве модификатора асфальтобетона способствуют следующие причины [21-26]:

- возможность снижения расхода битума без снижения качества материала;
- снижение затрат на устройство и эксплуатацию дорожных покрытий;
- значительное повышение физико-механических и эксплуатационных свойств сероасфальтобетонов. Сероасфальтобетоны имеют высокую прочность при сжатии, а также более высокую теплоустойчивость без значительного увеличения жесткости при низких температурах, что снижает опасность образования в слоях дорожных одежд трещин в холодное (зимнее) время и пластических деформаций в жаркий (летний) период. Кроме этого, сероасфальтобетоны обладают высокой устойчивостью к динамическим нагрузкам, также высокой стойкостью к воздействию бензина, дизельного топлива и других органических растворителей;
- снижение энергозатрат при производстве САБ. Приготовление сероасфальтобетонных смесей происходит при более низких температурах, но при этом достигается высокая эффективность смешения и укладки сероасфальтобетонных смесей.

Вышеуказанные доводы сделаны на основании многолетнего опыта применения серы в дорожном строительстве США, Канады, стран Западной Европы, а также на основании лабораторных испытаний, проведенных в СССР и России.

Кроме того, дополнительным фактором, повышающим приоритет технологии применения серы в транспортном и гражданском строительстве, является решение экологической проблемы некоторых регионов России, а именно – утилизации технической серы.

## **Отечественный опыт применения серы для модификации асфальтобетонов**

Исследования по использованию серы в дорожном строительстве в нашей стране проводили в СоюздорНИИ, ГипродорНИИ, Норильском политехническом институте, СибАДИ, МАДИ, КаздорНИИ, Казанском государственном архитектурно-строительном университете, Пензенском государственном университете архитектуры и строительства и др. [22-41].

Результаты опытно-экспериментальных работ СоюздорНИИ, проведенные в 1982 - 1985 гг., а также анализ зарубежного опыта явились основой для разработки в 1986 г. «Методических рекомендаций по применению асфальтобетонов с добавкой серы и по технологии строительства из них дорожных покрытий» [37].

В указанных «Методических рекомендациях» (далее – Рекомендации) приведены общие сведения о сере, используемой в виде добавки для повышения качества асфальтобетонов, требования к ней, принцип проектирования состава сероасфальтобетонов, технологические способы приготовления модифицированных асфальтобетонных смесей, особенности технологии строительства, техники безопасности при работе с серой.

В Рекомендациях указано, что применение серы в качестве добавки позволяет уменьшить расход битума, повысить производительность применяемых асфальтосмесителей и уплотняющих агрегатов, снизить температуры нагрева битумов и приготовления сероасфальтобетонных смесей, повысить водо- и морозостойкость сероасфальтобетона и, следовательно, долговечность дорожных покрытий.

На основании анализа литературных данных и выполненных исследований авторы Рекомендаций [37] полагали, что сера, введенная в битум, находится в нем в двух агрегатных состояниях – жидком (при температурах более 120 °С) и в твердом (при температуре эксплуатации асфальтобетонного покрытия).

В Рекомендациях [37] описан механизм модификации битума серой, согласно которому соотношение между количеством жидкой и кристаллической серы

зависит от ряда факторов: химического состава и структуры битумов, температуры смеси и продолжительности взаимодействия серы с битумом.

Сера, введенная в битум при температуре 120...140 °С, расплавляется и при механическом перемешивании равномерно распределяется в нем. В процессе перемешивания сера частично растворяется в масляных компонентах битума (необходимо отметить, что точных данных как по кинетике растворения, так и о предельной концентрации растворов серы или сероорганических соединений в различных фракциях битума нет). Растворенная и расплавленная сера оказывает на битум пластифицирующее действие.

При температуре ниже 120 °С расплав серы кристаллизуется. После охлаждения сероасфальтобетона до температуры окружающей среды процесс кристаллизации серы продолжается еще длительное время (более месяца). Кристаллическая сера выполняет функцию дисперсного наполнителя в сероасфальтобетоне, повышает его прочность и теплостойкость.

Были разработаны два способа введения серы в асфальтобетонную смесь:

- в виде сернобитумного вяжущего (СБВ), полученного предварительным введением серы в расплавленный битум. В этом случае образуется серобитумная эмульсия со всеми трудностями, свойственными для таких дисперсных систем, а именно: агрегативная и седиментационная неустойчивости;
- непосредственно в асфальтобетонную смесь в процессе перемешивания всех ее компонентов в смесителе.

Проведенные в процессе разработки Рекомендаций [37] исследования показали, что способ введения серы в битум не оказывает существенного влияния на свойства СБВ. Важно обеспечить при ее расплавлении однородное распределение в смеси. В случае недостаточного обеспечения качественного совмещения органического вяжущего и серы не происходит заметного улучшения свойств смеси. В этом случае сера выступает как инертный наполнитель.

Основной причиной, ограничивающей широкое практическое применение модифицирования асфальтобетонов технической серой, являлось отсутствие ре-

шений по нейтрализации токсичных газов – сероводорода и диоксида серы, выделяющихся при производстве и укладки сероасфальтобетонных смесей.

В Норильском политехническом институте проводились исследования по изучению физико-механических свойств СБВ при ускоренном старении и изучению сущности физико-химических превращений в СБВ [42]. Данные инфракрасной спектроскопии свидетельствуют о торможении окислительных процессов компонентов битума в присутствии серы.

Исследованиями И.А. Плотниковой, Е.М. Гурарий и И.В. Степаняна установлено, что с увеличением содержания серы прочность сероасфальтобетона возрастает и при 30 %-ном содержании серы превышает прочность асфальтобетона на битуме БНД 90/130 на 20-30 %. По результатам проведенных исследований авторами работы [28] сделан вывод: количество серы для модифицирования выбирается в зависимости от требований к асфальтобетону и климатических условий эксплуатации.

И.М. Руденская [23] приводит данные о том, что обычный асфальтобетон, приготовленный на известняковом щебне с 5,7 % битума, имеет усталостную долговечность при 25 °С, равную 1 млн. циклов (что эквивалентно 15 годам эксплуатации при среднем движении) при постоянном уровне напряжений 0,07 МПа. Сероасфальтобетоны того же состава, приготовленные с применением серобитумного вяжущего, имеют такую же усталостную долговечность, при более высоком уровне напряжений (0,2 – 0,3 МПа). И.М. Руденская отмечает, что смеси на серобитумном вяжущем имеют улучшенные эксплуатационные характеристики, что позволяет получать более долговечные покрытия, а также укладывать более тонкие слои дорожного покрытия, что приводит к экономии битума и каменных материалов [23].

Согласно данным И.М. Руденской модуль упругости сероасфальтобетонов на серобитумном вяжущем, как и на битуме, понижается с повышением температуры. Однако сероасфальтобетон при низких температурах имеет несколько более высокий модуль упругости, чем обычный асфальтобетон. С повышением температуры снижение значений модуля упругости для сероасфальтобетона не так за-



метно, как для обычного асфальтобетона на битуме. Насыщение водой и замораживание-оттаивание оказывают меньший отрицательный эффект на сероасфальтобетон, чем на обычный асфальтобетон. После выдерживания в воде сероасфальтобетон показывает очень малое водопоглощение и небольшое увеличение модуля упругости (таблица 1.1) [23, 43].

Таблица 1.1 – Модули упругости асфальтобетонов на битуме и СБВ [23, 43]

Показатель	Вязущее	
	Битум	СБВ
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	2340	2370
Модуль упругости, МПа:		
- при 20 °С в сухом состоянии	750	1820
- в водонасыщенном состоянии	480	1680
- после 10 циклов замораживания–оттаивания	250	1430

В работе [23] отмечено, что склонность к нарушению сцепления пленки вяжущего с поверхностью каменного материала под действием воды значительно снижается при введении в битум серы. Результаты определения устойчивости вяжущего к воздействию воды показывают, что сцепление пленки вяжущего с кварцевым песком при выдерживании в воде при 60 °С значительно улучшается при добавлении серы в вяжущее. Кроме этого, сероасфальтобетоны показывают повышенную устойчивость к действию моторных топлив и масел [23, 43]. С увеличением содержания серы в СБВ стойкость сероасфальтобетона к воздействию топлива возрастает, а при содержании в вяжущем 35 % серы по объему достигается максимальная стойкость.

Опыт использования серы и побочных продуктов ее производства и переработки (хвосты флотации серных руд, зола и шлак очистки товарной серы от минеральных примесей) в дорожном строительстве освещен в работах В.З. Гнатейко [42, 44]. Показано, что серосодержащие отходы (ССО) можно использовать:

1) в качестве модификатора свойств вяжущего, применяемого для изготовления асфальтобетонной смеси. Автором [42, 44] разработаны два технологических способа приготовления модифицированных вяжущих и смесей на их основе. При первом способе ССО (хвосты флотации) вводят в минеральную смесь, нагревают до 135...145 °С, а затем обрабатывают органическим вяжущим. По второму способу ССО перемешивают с органическим вяжущим и обрабатывают им нагретые минеральные материалы. При этом наблюдается значительное улучшение физико-механических свойств сероасфальтобетонов. Это позволяет использовать в смесях малопрочные минеральные материалы (золошлаки, известняки) или маловязкие органические вяжущие (гудроны, сырые тяжелые нефти и др.);

2) при получении вяжущих, используемых для устройства дорожных одежд способом смешения на дороге или пропитки. Это направление является сравнительно новым. При введении в маловязкое органическое вяжущее 20...25 % по массе ССО получают вяжущее с широким интервалом пластичности и высокими адгезионными свойствами. Смесей заполнителя, обработанные таким вяжущим, методом смешения на дороге, сохраняют хорошую удобоукладываемость, обладают малым водонасыщением и большой прочностью. При введении ССО в количестве 5...10 % (от массы битума) в вязкие битумы, используемые для устройства дорожных слоев по способу пропитки, обеспечивается высокая степень пропитки, т.к. вязкость полученной композиции при температуре ее применения ниже, чем вязкость исходного битума.

Серу можно использовать для восстановления слоев старого асфальтобетона [35]. Она улучшает технологические свойства сероасфальтобетонных смесей и повышает модуль упругости регенерированного сероасфальтобетона. Серу и битум вводят в старую асфальтобетонную смесь как по отдельности, так и в виде СБВ. Таким образом, сера может заменить ароматические углеводороды, которые обычно применяют в качестве пластификатора при восстановлении свойств битумов в дорожных покрытиях. Кроме того, сера, являясь неорганическим веществом, практически не стареет. Основная задача при использовании серы – соблюдение температурного режима.

Серные вяжущие с общим названием «ККИ» разработаны ЗАО «КК Интерконнект». В КаздорНИИ проведены испытания одного из видов вяжущих ККИ в соответствии с ГОСТ на испытание нефтяных битумов [22]. При экстрагировании вяжущего ККИ было установлено в его составе около 77 % минеральных частиц, представленных тонкими и очень тонкими песками. По информации ЗАО «КК Интерконнект», в состав вяжущего также входят битуминозные породы (киры), обуславливающие содержание органического вяжущего и минеральных частиц. На вяжущем ККИ были приготовлены органоминеральные смеси и лабораторные образцы. Свойства органоминерального материала сравнивали с требованиями ГОСТ 9128-97 к горячему мелкозернистому асфальтобетону типа Б марки I. Материал имел следующие свойства: предел прочности при сжатии при температуре 20 °С выше требований ГОСТ 9128-97 в 2,5 раза, предел прочности при сжатии при температуре 50 °С – в 4,6 раза.

В Казанском государственном архитектурно-строительном университете исследовалась возможность использования полисульфидов в качестве модифицирующего компонента – добавки в битум, обладающей эластичностью, низкой температурой хрупкости, высокой температурой размягчения [45]. Исследования в этом направлении проводились с целью получения эффективного битумополисульфидного вяжущего (БПВ) для асфальтобетонов. Органические полисульфиды получали путем термической сополимеризации серы с непредельными мономерами. В качестве последних использовались промышленные отходы, содержащие непредельные органические соединения, то есть на отходах производства моющих средств, представляющих собой смеси высших жирных кислот, главным образом непредельных (олеиновой, линолевой и линоленовой), потенциально эффективных для получения полисульфидов как модификаторов дорожно-строительных материалов. Было установлено, что по прочностным характеристикам сероасфальтобетон на БПВ превосходит асфальтобетон на битуме без добавки серы. Разработанная технология получила опытно-промышленную проверку.

В российском патенте [46] описывается способ получения сероасфальтобетона, включающий взаимодействие серы с дициклопентадиеном, с последующим

смешением модифицированной серы с битумом и минеральной частью. Особенностью этого способа является то, что взаимодействие серы с дициклопентадиеном, содержание которого 1,5 - 2,5 %, осуществляется путем интенсивного перемешивания погружным серным насосом в течение 45 - 60 минут при температуре 140 – 145 °С. Затем предварительно получают серобитумное вяжущее путем перемешивания в реакторе модифицированной серы и битума в течение 25 - 35 минут при соотношении от 1:1 до 1:1,5. Соотношение модифицированной серы и битума обосновано получаемыми оптимальными показателями, в частности, температурой размягчения и пенитрацией серобитумной смеси. Серобитумное вяжущее вводят в смеситель с разогретыми минеральными компонентами в количестве, при котором его объемная концентрация соответствует объемной концентрации обыкновенного битума для данной марки асфальтобетона.

Предварительное получение серобитумного вяжущего при перемешивании серы и битума в реакторе в течение 25 - 35 минут обеспечивает осуществление химических реакций между серой и компонентами битума, что повышает пластичность материала, снижает пенитрацию и увеличивает дуктильность, обеспечивая в целом высокое качество получаемого сероасфальтобетона [46].

В МАДИ (совместно с ООО НПП «ПромСпецМаш» и ООО «Газпром-ВИИГАЗ») разработана технология модификации серы, получившая название «Сульфотекс АБ». Комплексная модификация серы по этой технологии предполагает дополнительное проведение механохимической активации с добавлением наноприсадок, что обеспечивает повышение технических свойств серосодержащих композиционных материалов за счет протекания регулируемого структурообразования [47].

Согласно данным Ю.Э. Васильева [47] технология «Сульфотекс АБ» обеспечивает получение серосодержащих композиционных материалов (сероасфальтобетонов), в которых до 30 % битума заменено модифицированной серой и обладающих характеристиками, свойственными асфальтобетонам на основе полимербитумных или резино-битумных вяжущих. Причем данный эффект достигает

ся без увеличения стоимости материала. Также Ю.Э. Васильев отмечает, что сероасфальтобетонные смеси обеспечивают:

- повышение износостойкости дорожных покрытий, в том числе под воздействием шипованных шин;
- повышение коррозионной стойкости дорожных покрытий под действием противогололедных реагентов, используемых в процессе зимнего обслуживания дорожных объектов.

Кроме того, при производстве сероасфальтобетонных смесей нет необходимости применять ПАВ, повышающие адгезию, так как добавка модифицированной серы обеспечивает необходимое сцепление битумного вяжущего с поверхностью каменного материала. При укладке литых сероасфальтобетонных смесей, приготовленных по этой технологии, не наблюдается сегрегации, свойственной для традиционных литых асфальтобетонов [48]. Это обеспечивает высокие сцепные свойства покрытия из литого асфальтобетона без каких-либо дополнительных мероприятий по присыпке щебнем, что часто применяется при использовании традиционной асфальтобетонной смеси. Так, промышленные испытания покрытий из литых сероасфальтобетонных смесей подтвердили возможность обеспечения коэффициента сцепления на таких покрытиях 0,45-0,55 без каких-либо дополнительных мероприятий [48]. По данным Васильева Ю.Э. [48] для производства литых сероасфальтобетонных смесей не требуются битумы повышенной вязкости, а температура приготовления и укладки смеси существенно ниже, чем в случае традиционных литых асфальтобетонов.

Таким образом, отечественный опыт использования серы для модификации асфальтобетонов выявил ряд преимуществ такого подхода: применение сероасфальтобетонов позволяет снизить расход битума без снижения качества асфальтобетона, тем самым уменьшаются затраты на устройство покрытий; значительно повышаются физико-механические и эксплуатационные свойства материалов, а покрытия, построенные с применением серобитумных вяжущих, имеют лучшие усталостные характеристики, высокую теплоустойчивость, более устойчивы к воздействию воды, моторных и топливных масел, циклов замораживания – оттаи-

вания; при приготовлении и укладке сероасфальтобетонных смесей возможно использовать обычное технологическое оборудование, смесители, укладчики, катки.

### **1.2.2 Зарубежный опыт применения серы в дорожном строительстве**

Наиболее широко сероасфальтобетоны используются в США. Здесь серобитумное вяжущее применяют как при новом строительстве, так и при реконструкции и ремонте дорожных покрытий.

В основном развиваются два направления использования серы в строительстве автомобильных дорог. Первое предусматривает введение серы в битум в относительно небольших количествах (до 20 %) с целью получения серобитумного вяжущего с улучшенными, чем у битума, свойствами для приготовления асфальтобетонных смесей.

Второе направление – введение значительно большего количества серы (более 20 %), причем избыточная ее часть, не вступившая во взаимодействие с битумом, является дисперсной фазой, что позволяет использовать рядовые пески и низкосортный щебень (известняковый) для получения высококачественных дорожных покрытий. Такие составы получили название «Термопав» [23].

Первые опытные участки автомобильных дорог с покрытием на основе серобитумного вяжущего построены в США и Канаде в 1964 году. Широкому производственному внедрению сероасфальтобетонных смесей предшествовали значительное количество научно-исследовательских работ, проведенных рядом канадских фирм и лабораториями горнодобывающей промышленности США. В 1970-80-е годы в США было построено более 100 тестовых дорог. Наряду с изучением влияния количества серы на свойства различных битумов, отрабатывались технологические режимы приготовления сероасфальтобетонных смесей. При этом уделялось внимание приготовлению серобитумного вяжущего и смесей на его основе с максимальным использованием серийного оборудования для дорожного строительства.

В США разработана специальная установка для непрерывного смешения битума с серой. Основные составляющие этой установки: два насоса, непрерывно подающие жидкий битум с температурой 121...177 °С и жидкую серу с температурой 121...150 °С, а также смесительное устройство, позволяющее равномерно распределять в битуме серу с образованием частиц размером 1...50 мкм. В установке смонтированы контрольно-измерительные приборы, обеспечивающие точную дозировку битума и серы, а также температуру СБВ в пределах 121...150 °С. Содержание серы в вяжущем может достигать 50...80 %, содержание вяжущего в асфальтобетонной смеси рекомендуется в пределах 5...12 %. Также изучен способ приготовления сероасфальтобетонных смесей, при котором порошкообразная или комовая сера вводится непосредственно в разогретый смеситель с минеральными компонентами. После расплавления серы и обволакивания ею минерального материала вводится битум.

В северных штатах США, где средняя зимняя температура воздуха достигает минус 30 °С, с целью уменьшения трещинообразования на асфальтобетонных покрытиях используют битум с глубиной проникания иглы 25-35 мм при температуре 25 °С. В него вводят до 20...30 % серы, что способствует повышению термостабильности вяжущего, а значит, и сдвигу устойчивости сероасфальтобетона в летний эксплуатационный период. Полученные смеси обладают повышенной удобоукладываемостью и уплотняемостью.

Использование природных некондиционных песков в качестве минерального компонента серобитумо-минеральных смесей является одним из центральных направлений работ дорожников США и Канады. Такие смеси в основном предназначены для ремонта асфальтобетонных дорожных и аэродромных покрытий любого класса [49]. Получаемые таким способом смеси отличаются технологичностью, имеют высокую уплотняемость и экономичность.

**Технология Shell Teorave** [50, 51]. Приготовление серобитумных вяжущих сопровождалось рядом проблем, а именно: необходимостью обеспечения хранения расплавленной серы на асфальтобетонных заводах; обеспечением однородности СБВ из-за возможности осаждения серы (седиментационная неустойчивость

серобитумных эмульсий), так как плотность расплава серы практически в два раза выше плотности расплава битума. Кроме того, производство и укладка сероасфальтобетонных смесей сопровождалось выделением сероводорода и диоксида серы.

Для решения указанных проблем в конце 1990-х годов в США разработаны серные гранулы, состоящие из технической серы и нейтрализаторов эмиссии сероводорода. Серные гранулы получили товарное название «Shell Thiopave» (рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 – Гранулы «Shell Thiopave» [50]

Гранулы добавлялись непосредственно в асфальтобетонную смесь. При этом расход битума снижен на количество вводимых серных гранул.

Лабораторные и полевые исследования показали, что асфальтобетоны с добавкой гранул «Shell Thiopave», обладают повышенной устойчивостью к деформациям и стойкостью к колеброванию.

Установлено, что сероасфальтобетон имеет высокую сдвигоустойчивость и жесткость в условиях воздействия высоких эксплуатационных температур, о чем свидетельствуют результаты исследований механических свойств сероасфальтобетонов. При одних и тех же значениях эксплуатационной температуры, величина модуля упругости сероасфальтобетона выше, чем у традиционного асфальтобетона (рисунок 1.4) [50, 51].



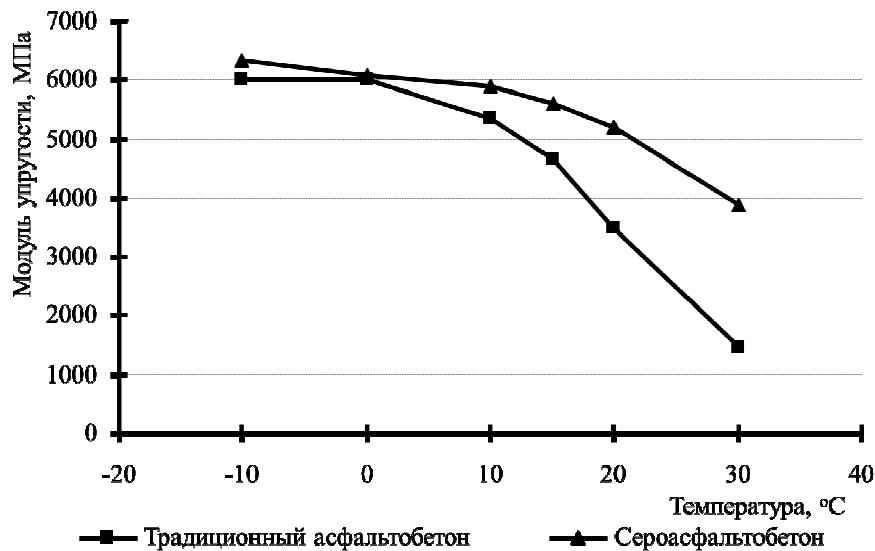


Рисунок 1.4 – Зависимость модуля упругости асфальтобетонов от эксплуатационной температуры [50]

Замещение части битума серой не оказывает негативного влияния на низкотемпературные свойства сероасфальтобетона, что подтверждается исследованиями [50, 51]. В указанных работах согласно стандарту AASHTO TP10-93 изучалось низкотемпературное трещинообразование на образцах асфальтобетона. Тест состоял в следующем: цилиндрический образец с приложенным к нему растягивающим усилием, охлаждается с постоянной скоростью на 10 °C в час, данные документируются до тех пор, пока образец не будет поврежден, температура, при которой наступает разрушение, принимается за температуру трещинообразования. Результаты испытаний свидетельствуют, что температура трещинообразования сероасфальтобетонных образцов идентична температуре трещинообразования традиционных асфальтобетонных образцов. Температура трещинообразования, определявшаяся согласно указанной выше методике, снижается по мере того как битум становится мягче, т.е. битумы с высокой температурой размягчения, обладают лучшей сопротивляемостью к трещинообразованию. Это ожидаемый результат, так как более мягкие сорта битума являются более гибкими при снижении температуры и поэтому лучше подходят для борьбы с низкотемпературным растрескиванием в холодном климате.

Кроме того, в работах [50, 51] проводилось определение динамического модуля упругости для традиционных составов и сероасфальтобетонов. Исследование проводилось в соответствии с AASHTO TP62 с использованием ИРС тестера характеристик асфальтобетонной смеси. Полученные при испытании данные свидетельствуют (рисунок 1.5), что сероасфальтобетон обладает более высоким модулем упругости при высоких эксплуатационных температурах, чем обычный асфальтобетон; при низких температурах сероасфальтобетон имеет модуль упругости, аналогичный обычному асфальтобетону. Поэтому замещение битума серой практически не оказывает влияния на низкотемпературные свойства асфальтобетонов.

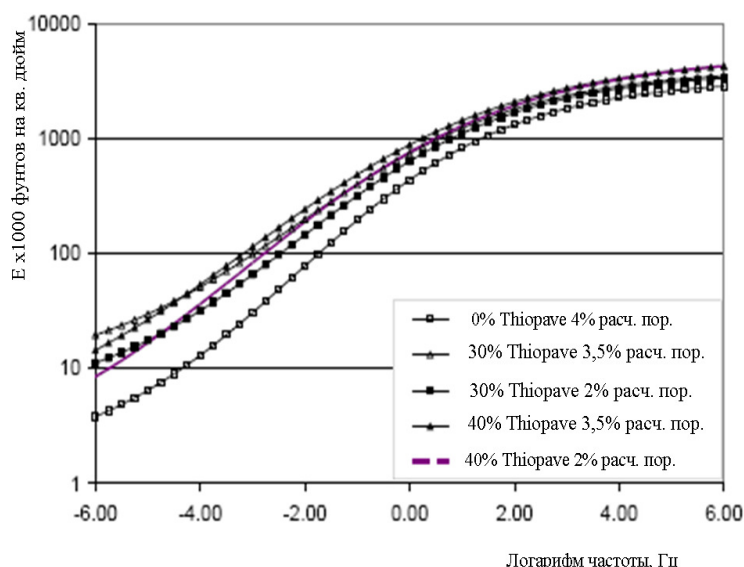


Рисунок 1.5 – Обобщающая кривая динамического модуля [51]

Определение устойчивости к колееобразованию сероасфальтобетонов с добавкой «Shell Thiopave» [51] проводилось согласно AASHTO TP 63 с использованием Анализатора асфальтового покрытия по методу АРА. Результаты теста (рисунок 1.6) свидетельствуют о повышении стойкости к колееобразованию сероасфальтобетонов с 30 и 40 % содержанием серных гранул «Shell Thiopave».

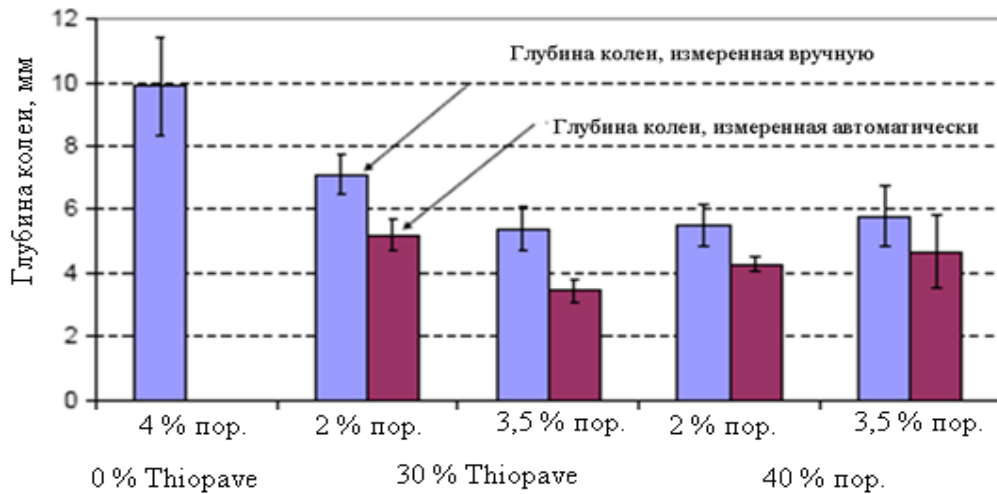


Рисунок 1.6 – Зависимость глубины колеи от содержания Shell Thiopave [51]

Результаты тестирования на чувствительность асфальтобетонов к одновременному воздействию влаги и колесной нагрузки приведены на рисунке 1.7. Тест проводился с использованием Гамбургского аппарата в соответствии с AASHTO T 324 [51].

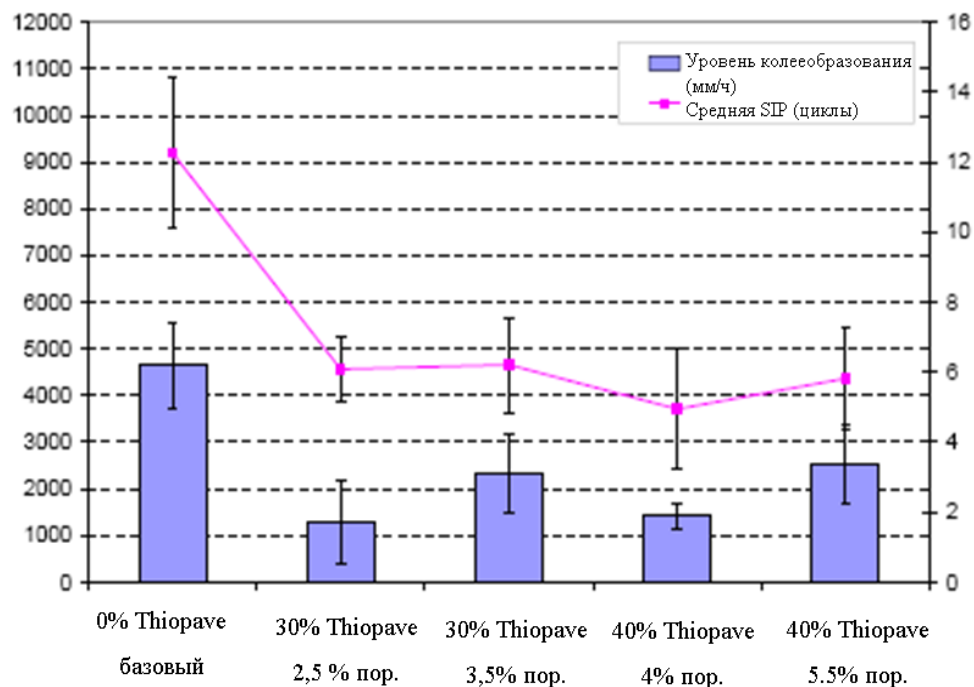


Рисунок 1.7 – Результаты гамбургского теста на устойчивость к образованию колеи [51]

Результаты тестирования показывают, что базовый состав асфальтобетона имеет более высокий уровень колеобразования, чем смеси, содержащие материал

«Shell Thiopave». Смеси с большей остаточной пористостью имели более высокий уровень колееобразования. Это было предсказуемо, учитывая меньшее расчетное содержание вяжущего в этих смесях. Полученные данные по колееобразованию по гамбургскому методу хорошо согласуются с результатами тестирования колеи по АРА.

Таким образом, результаты исследований, проведенных в США и Канаде, показали, что сероасфальтобетон подходит для строительства дорожных покрытий, особенно для покрытий с высокими транспортными нагрузками.

Во Франции применялась технология предварительного перемешивания расплавленной серы с разогретым битумом и последующей обработкой полученным вяжущим минеральных компонентов. Проведены исследования возможности использования серобитумного вяжущего в смесях с гравием, шлаком, отходами производств. Опытное строительство показало, что качество смесей, приготовленных на таких материалах с использованием серы, соответствует качеству смесей, приготовленных на битумах, кондиционном щебне и минеральном порошке.

Особое место в комплексе сероасфальтобетонов занимают литые сероасфальтобетонные смеси, приготовленные на основе природного песка [52]. Значительное увеличение удобоукладываемости, снижение температуры приготовления и укладки (соответственно с 220...250 до 140...150 °С и с 160...180 до 125...135 °С) с одновременным повышением сдвигоустойчивости и трещиностойкости дает возможность широко использовать эти смеси при строительстве автомобильных дорог. При этом возможно экономить до 50 % битума. Возможность укладки таких смесей в дорожное покрытие без уплотнения позволяет эффективно использовать ту часть серы, которая не прореагировала с битумом. В литых смесях она образует механические связи, оказывающие значительное влияние на прочность слоя, которые в обычных смесях, то есть уплотняемых в диапазоне температур 80...100 °С, разрушаются, что ухудшает качество слоев покрытия дорог [53].

В Польше изучено влияние количества добавки серы, температуры приготовления и продолжительности структурообразования на свойства битума раз-

личных марок и структурно-реологических типов [54]. Для приготовления СБВ использовали коллоидную (эмульсионную) мельницу или статический смеситель, представляющий собой часть трубопровода с размещенными внутри него червячными сегментами из листовой стали. Оба способа приготовления вяжущего дают возможность равномерно диспергировать серу до частиц с размером 5...20 мкм в битуме и получать вяжущее, обладающее высокими показателями качества. Результаты проведенных исследований [23, 28, 30, 55-59] показывают, что минеральные смеси на СБВ характеризуются лучшими прочностными свойствами, чем минеральные смеси на битумном вяжущем.

Исследованиями К. Аламы и Д. Завадски установлено, что сероасфальтобетоны имеют повышенную устойчивость по Маршаллу. Причем с повышением температуры уплотнения сероасфальтобетонных смесей возрастает устойчивость по Маршаллу и уменьшается деформативность, что указывает на большую устойчивость сероасфальтобетона к образованию колеи в летнее время [60].

Подробные исследования влияния добавки серы на свойства польского битума марки D 50/70 и сероасфальтобетонов представлены в работах М. Иваньски и Н.Б. Урьева [49, 55]. Серобитумные вяжущие получали при температуре 135 °С в коллоидной мельнице. Изучение физико-механических и реологических свойств битума и СБВ показало, что добавка серы в количестве 5...15 % эквивалентна введению пластификатора. При увеличении количества серы в СБВ она выступает в качестве структурирующей добавки, но пластифицирующее действие серы на битум сохраняется до 30...50 % ее содержания в СБВ и зависит от определяемого показателя. При хранении эффект пластифицирующего действия серы на свойства битума снижается вследствие кристаллизации серы. Но этот процесс обратим после расплавления СБВ. Увеличение содержания серы в СБВ до 30 % приводит к значительному повышению прочности сцепления вяжущего с минеральными материалами. Дальнейшее увеличение количества серы в СБВ, по мнению авторов, ухудшает адгезионные свойства вяжущего [55].

Возможность использования в сероасфальтобетонных смесях некондиционных каменных материалов привела к соответствующим исследованиям в тех

странах, где сера является привозным и дорогостоящим материалом. В ряде европейских стран (Дания, Голландия) уделялось внимание технологии приготовления органо-минеральных смесей, с обработкой пористых, малопрочных каменных материалов расплавом серы, что способствовало их упрочнению и повышению физико-механических свойств смеси в целом. Благодаря улучшению свойств асфальтобетонных смесей при помощи серы были исследованы возможности использования серобитумных вяжущих и для других видов дорожно-строительных материалов. Так, в Великобритании такое вяжущее применяют для обработки щебня при устройстве слоев основания дороги из щебня по методу заклинки; в Японии – для пропитки щебеночных слоев непосредственно на дороге.

Результаты исследований асфальтобетонов, модифицированных серой, в Венгрии, показали, что в случае недостаточного совмещения органического вяжущего и серы не происходит заметного улучшения свойств смеси. В данном случае сера выступает лишь как инертный (пассивный) наполнитель.

В Саудовской Аравии проведены исследования [61] с целью определения возможности применения дюнных песков в асфальтобетонных смесях. Установлено, что введение 15 % серы в смесь дюнного песка с высоковязким битумом позволяет не только снизить оптимальное содержание битума с 6,4 до 5,0 %, но и существенно улучшить физико-механические свойства битумопесчаных дорожных материалов.

Компания «MicroPowder» (Южная Корея) производит сероасфальтобетон с применением добавки, содержащей серу, модифицированную органическими соединениями. Особенности приготовления сероасфальтобетона с серным продуктом указанной компании определяют приготовление смеси при температурах менее 140 °С, а также частичная полимеризация серы способствуют снижению эмиссии токсичных газов. Однако предварительная термическая обработка серы, ее полимеризация и сополимеризация с органическим соединением сопряжено с высокими энергозатратами и технологическими сложностями.

Таким образом, наряду с преимуществами: высокая прочность и усталостная долговечность, стойкость к колееобразованию, воздействию воды и циклам замо-

раживания – оттаивания, которыми обладают смеси с добавкой серы, они имеют и недостатки, препятствующие их широкому использованию. Основными из них являются: токсичность, то есть выделение сероводорода и диоксида серы, что требует ограничения температурного режима при приготовлении и укладке смесей, а также более строгого контроля за ним; интенсивная коррозия технологического оборудования; необходимость частичного изменения традиционной технологии подготовки вяжущего и приготовления смесей; более длительный контроль качества таких смесей и вяжущих, так как процессы структурообразования протекают в них значительно дольше, чем в традиционных асфальтобетонных смесях.

### **1.3 Свойства серы и физико-химические процессы её взаимодействия с битумом. Факторы, влияющие на свойства сероасфальтобетонов**

Сера – химический элемент VI группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева с атомной массой 32,06. Сера, как вещество, состоит из замкнутых коронаобразных молекул, содержащих 8 атомов серы. Плотность серы в твердом состоянии (при  $T=20$  °С) 2070 кг/м<sup>3</sup>. Температура плавления серы 110...119 °С, а кипения – 444,8 °С. Сера плохо проводит электрический ток, нерастворима в воде и большинстве неорганических кислот, хорошо растворяется в сероуглероде, безводном аммиаке, анилине и некоторых других органических растворителях. Сера обладает незначительной теплопроводностью в твердом и жидком состоянии, поэтому для ее расплавления и подогрева требуются значительные энергетические затраты в пределах 190 кДж на 1 кг твердой серы. Основные свойства серы приведены в таблице 1.2 [62-66].

Таблица 1.2 – Свойства серы [62-66]

Показатель	Температура, °С		
	20	122	150
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2070	1960-1990	1600-1810
Прочность при сжатии, МПа	12 – 22	-	-
Твердость по шкале Мооса	1 – 2,5	-	-
Вязкость, Па·с	-	0,011 – 0,012	0,0065 – 0,0070
Поверхностное натяжение, Н/м	-	-	0,055
Теплоемкость, кДж/кг	0,7	1,47	1,84

Большое число различных аллотропных модификаций (таблица 1.3) серы объясняется высокой способностью атомов серы соединяться друг с другом с образованием кольцевых или цепных молекул. Именно аллотропным составом, в значительной степени определяются физические и химические свойства серы [67, 68].

Наиболее стабильными аллотропами твердой серы являются 3 модификации, которые получили названия: ромбическая сера, моноклинная сера и полимерная сера. При обычной температуре устойчива ромбическая сера ( $\alpha$ -сера), кристаллы которой имеют форму октаэдров. Ромбическая сера плавится при температуре 112,8 °С (при быстром нагревании). При температурах выше 95,6 °С устойчива моноклинная сера ( $\beta$ -сера), имеющая форму длинных иглообразных призм. Температура плавления моноклинной серы 119,3 °С. Переход одной из этих форм в другую происходит, со временем, а не мгновенно, в зависимости от температуры. Этим объясняется различие в температурах плавления ромбической и моноклинной серы.



Таблица 1.3 – Характеристика аллотропов серы [62, 68]

Наименование аллотропа	Кристаллическое описание					$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
	Постоянные решетки			$N_{\text{ат}}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$			
1	2	3	4	5	6	7
Циклогексасера $S_6$	10,18	–	4,28	18	2209	50...60
Циклогептасера $S_7$	21,77	20,97	6,09	112	2090	39
Циклооктасера $S_8$	10,46	12,86	24,48	128	2069	112,8
	10,77	10,84	10,92	48	1940	119,3
	8,44	13,02	9,35	32	2190	20
Циклононасера $S_9$	–	–	–	–	–	–
Циклодекасера $S_{10}$	–	–	–	–	–	–
Циклоундекасера $S_{11}$	–	–	–	–	–	–
Циклододекасера $S_{12}$	4,73	9,10	14,75	24	2036	–
Циклооктадекасера $S_{12}$	21,15	11,44	7,58	72	2090	128
	10,75	7,25	12,25	36	–	–
Циклоикозасера $S_{20}$	18,58	13,18	8,60	80	2016	124
Полимерная сера $S_\infty$	13,8	8,1	9,25	160	2010	75...105
	8,24	–	9,15	–	–	–
	9,02	8,33	4,58	–	–	–
	4,58	–	16,32	–	–	–
	14,12	–	14,14	–	–	–
Примечание – $N_{\text{ат}}$ – число атомов в элементарной ячейке; $\rho$ – средняя плотность; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления.						

В жидкой сере содержится три аллотропические модификации ( $S_\lambda$ ,  $S_\mu$  и  $S_\pi$ ), количественное содержание которых зависит от температуры расплава [62, 66, 68]. Обычно различие между модификациями  $S_\mu$  и  $S_\pi$  не принимается во внимание, и они обозначаются  $S_\mu$ . При вливании сильно нагретой серы в холод-

ную воду получается коричнево-желтая вязкоэластичная масса, получившая название пластической или полимерной серы.

Пластическая сера содержит  $S_\lambda$ , растворимую в сероуглероде, и  $S_\mu$ , которая в сероуглероде нерастворима. Содержание нерастворимой формы  $S_\mu$  в расплавленной сере в зависимости от температуры представлено на рисунке 1.8.

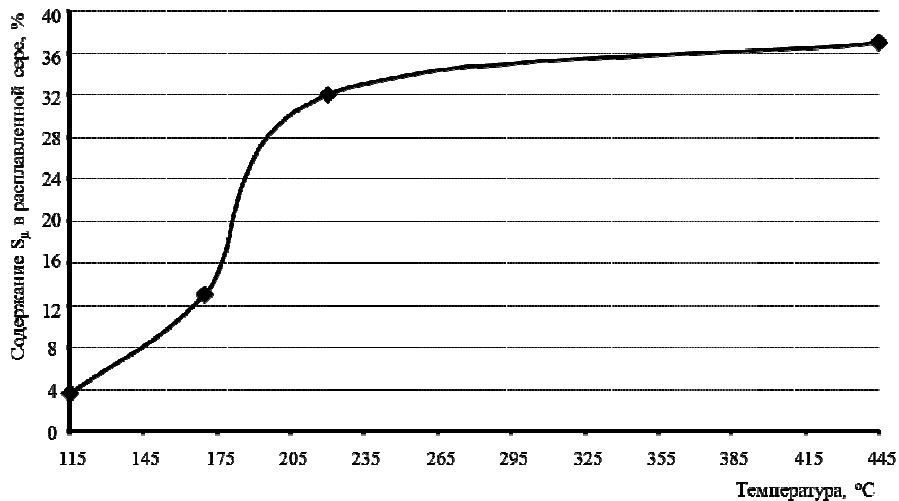


Рисунок 1.8 – Содержание  $S_\mu$  в расплавленной сере в зависимости от температуры [62, 66, 68]

При обычных температурах сера модификации  $S_\mu$  превращается в серу  $S_\lambda$  (причем при отсутствии катализаторов – крайне медленно), а сера  $S_\lambda$  переходит в ромбическую серу. Скорость перехода полимерной серы в другие аллотропные формы составляет около 7 % в месяц. Процесс превращения можно задержать путем добавления небольшого количества йода или других веществ, увеличивая тем самым устойчивость пластической серы.

При резком охлаждении насыщенного раствора серы в бензоле или спирте образуется перламутроподобная модификация  $S_\gamma$ , метастабильная при всех температурах.

Модификации серы  $S_\alpha$ ,  $S_\beta$ ,  $S_\lambda$  и  $S_\gamma$  состоят из восьмичленных циклов  $S_8$ , изолированных и неплоских. Атомы в молекуле  $S_8$  связаны ковалентно. Средняя энергия связи S–S составляет около 263 кДж/моль, энергия диссоциации – около 138 кДж/моль. Сера  $S_\mu$  модификации состоит из нерегулярно расположенных зиг-

загообразных цепей. Она называется макромолекулярной серой. В жидкой сере наряду с молекулами  $S_8$  образуются также частицы, в которых количество атомов серы варьируется от 4 до 20. Плотность различных модификаций серы при 20 °С составляет:  $S_\alpha$  – 2070 кг/м<sup>3</sup>,  $S_\beta$  – 1960 кг/м<sup>3</sup>,  $S_\mu$  – 1920 кг/м<sup>3</sup>. Характер изменения плотности серы при повышении температуры представлен на рисунке 1.9.

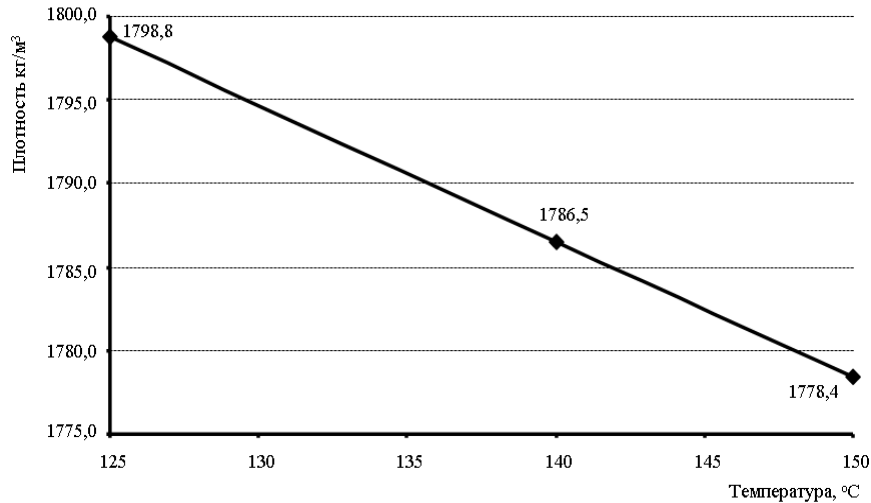


Рисунок 1.9 – Изменение плотности серы с изменением температуры [62, 66, 68]

При переходе серы из жидкого состояния в твердое происходит заметное уменьшение ее объема (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Максимальная пористость образцов серных отливок

Наименование свойства	Процесс		
	$P \rightarrow \alpha$	$P \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \alpha$
Пористость, %	14,08	9,26	5,31

Примечание:  $P \rightarrow \alpha$  – процесс перехода серы при кристаллизации из расплава ( $\rho_p = 1778,4$  кг/м<sup>3</sup>) в  $S_\alpha$ ;  $P \rightarrow \beta$  – то же, в  $S_\beta$ ;  $\beta \rightarrow \alpha$  – то же, из  $S_\beta$  в  $S_\alpha$ .

При температуре 159,4 °С почти все свойства жидкой серы претерпевают изменения. Плотность, поляризуемость, сжимаемость, электропроводность, поверхностное натяжение и многие другие свойства изменяются при переходе через эту температуру. Наиболее значительное изменение претерпевает вязкость. При

117 °С вязкость чистой серы составляет 0,011 Па·с. С увеличением температуры вязкость жидкой серы вначале уменьшается, достигая минимума при 155 °С – 0,0065 Па·с. Начиная с 158 °С, жидкая сера буреет, вязкость ее увеличивается и при 187 °С достигает максимального значения – 93,3 Па·с. В этом состоянии жидкая сера практически полностью теряет текучесть. При дальнейшем повышении температуры вязкость серы снижается, и при 400 °С она становится равной 0,16 Па·с. Такое anomальное изменение вязкости связано с изменением молекулярного строения серы. При обычной температуре сера состоит из восьмиатомных кольцевых молекул  $S_8$ , которые при температуре 155...160 °С начинают разрываться, что ведет к снижению вязкости. Затем кольцевые атомы возникающих открытых структур соединяются друг с другом, образуя длинные цепи из нескольких тысяч атомов  $S_\infty$ . Это сопровождается резким повышением вязкости. Дальнейшее нагревание ведет к разрыву цепей, вследствие чего вязкость уменьшается. Изменение молекулярной массы серы приводит также к изменению цвета расплава. При плавлении сера сначала представляет собой легкоподвижный расплав желтого цвета, при дальнейшем нагревании она превращается в вязкую темно-коричневую массу, а при 300 °С вновь становится жидкой, оставаясь по цвету темно-коричневой.

Коэффициент линейного термического расширения ромбической серы в интервале температур 0...97 °С составляет  $(4,6...20,6) \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Твердость элементарной серы по шкале Мооса – 1,5...2,5, предел прочности при сжатии – 12...22 МПа. Она обладает малой электро- и теплопроводностью.

Серa является типичным неметаллом, ее атомы имеют шесть валентных электронов. Степени окисления серы равны –2, 0, +2, +4, +6. Известны соединения серы со всеми элементами, кроме s- и p-элементов восьмой группы периодической системы.

При низкой температуре сера сравнительно инертна. При высоких температурах она непосредственно взаимодействует со многими элементами, кроме йода, азота, золота, платины, иридия и инертных газов.

При 280 °С она горит в кислороде, а при 360 °С – на воздухе с образованием  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ .

Сера реагирует со многими органическими соединениями. В реакции с насыщенными углеводородами протекает их дегидрирование. Реакция серы с олефинами имеет большое практическое значение, так как ее используют для вулканизации каучука.

В воде сера практически нерастворима, очень плохо растворяется в спирте и эфире. Хорошо растворяется сера в сероуглероде и скипидаре. Чистая сера не ядовита.

Физико-механические свойства битума зависят от его группового химического состава и структуры. Введение модифицирующих добавок, в том числе серы, способствует изменению соотношения основных групп углеводородов и структурно-механических свойств битума [24, 53].

Процессы взаимодействия серы с органическими соединениями до настоящего времени изучены недостаточно, в частности, неизвестно влияние вида углеводорода на реакционную способность серы [23, 62, 68, 69]. Исследование происходящих процессов затрудняется сложностью фазового состава серы. Однако известно, что сера активно вступает в химические реакции с ненасыщенными компонентами смол и алкенов в результате чего образуются сероорганические соединения различного состава.

Процесс взаимодействия серы с органическими вяжущими при высоких температурах предположительно может протекать по ионному и радикальному механизмам [53]. В результате реакций осернения наблюдается уменьшение содержания смол и увеличение количества высокомолекулярных соединений, ведущих к увеличению содержания дисперсной фазы в вяжущем.

На свойства серобитумных вяжущих влияют следующие основные факторы и параметры технологии: температура взаимодействия серы с битумом; содержание серы в серобитумном вяжущем; структурно-реологический тип битума; агрегатное состояние серы при введении в битум; интенсивность и продолжительность перемешивания СБВ. Сера обладает весьма высокой химической активно-

стью по отношению к углеводородам битума; решающее влияние на взаимодействие серы с битумом оказывает температура [70].

При температуре ниже 140 °С результатом взаимодействия серы с углеводородами битума является образование полисульфидных соединений. Наиболее активные связи возникают с нафталинами. Наблюдается эффект пластификации, содержание асфальтенов при этом не изменяется. Механизм пластификации объясняется растворимостью серы и переходом ее в аморфное состояние в среде углеводородов, а также разрушением структурного коагуляционного каркаса асфальтенов битума за счет адсорбции и взаимодействия серы с активными группами структурообразующих компонентов [24]. Вклад химического взаимодействия серы с углеводородами при температуре 120-140 °С незначителен и практически не оказывает влияния на свойства серобитумного вяжущего.

При температуре выше 140 °С протекают реакции дегидрирования битумных связей, что при взаимодействии с серой приводит к выделению сероводорода. Дегидрированные цепи поддаются циклизации, приводящей к повышению содержания асфальтенов. [53]. Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что при температуре 180-200 °С, кроме реакции дегидратации, протекают процессы полимеризации с вулканизацией, а также поликонденсации.

Согласно работам [24, 54, 55, 71, 72] сера присутствует в СБВ в трех видах: химически связанной; растворенной в битуме (физико-химически связанной); свободной кристаллической тонкодисперсной (физически связанной), выполняющей функцию дисперсной фазы. Каждый вид серы обладает различными свойствами в серобитумном вяжущем.

*Химически связанная сера.* В химические реакции с битумом вступает незначительное (5...7 %, иногда 10 %) количество серы [53]. Это количество серы является наиболее активным модификатором вяжущего. Но при температурах 120...140 °С химическое взаимодействие серы с углеводородами незначительно и практически не сказывается на свойствах вяжущего [73]. Если смесь серы и органического вяжущего выдерживается определенный промежуток времени при температуре 180-200 °С, то наблюдается повышение вязкости и теплоустойчиво-

сти, растет количество смол и асфальтенов в битуме [41]. Рост вязкости и теплоустойчивости объясняется окисляющим эффектом серы, которая вступая в реакцию дегидрирования с углеводородами, замещает атомы водорода и способствует росту их молекулярной массы. За счет взаимодействия линейных молекул серы, возникающих при повышенной температуре, с непредельными углеводородами, которые постоянно образуются в процессе реакций дегидрирования, происходит сшивание макромолекул и образование сетчатых структур, что ведет к резкому возрастанию вязкости и теплоустойчивости вяжущего [70]. Следовательно, изменение свойств органического вяжущего в результате его взаимодействия с серой при повышенных температурах вызвано химическими процессами, в результате которых увеличивается количество структурообразующих комплексов типа асфальтенов и других высокомолекулярных соединений.

*Сера, растворенная в битуме (физико-химически связанная сера).* Количество такой серы зависит от вязкости, происхождения битума и температуры приготовления СБВ. В дорожных битумах может растворяться до 20...30 % серы [53]. Предельное количество растворенной серы растет с увеличением содержания ароматических углеводородов, содержащихся в мальтеновой части битума [55, 74]. Увеличение растяжимости при 0 °С при общей пластификации вяжущего происходит за счет большего упорядочения структуры дисперсионной среды битума и повышения ее эластичности.

С понижением температуры СБВ количество растворенной серы уменьшается. Большая часть расплавленной в битуме серы кристаллизуется с течением времени, выделяется в виде твердой фазы и ведет себя подобно дисперсному наполнителю. При высоких содержаниях серы в СБВ возможно также возникновение кристаллизационной структуры в битуме за счет срастания выделяющихся в виде кристаллов частиц серы [29, 75].

*Сера, диспергированная в битуме (физически связанная сера).* При добавлении серы в битум в количестве более 20...30 % она не может раствориться в нем и выступает в расплаве в виде мельчайших частиц, диаметр которых зависит от вида вяжущего и технологии смешения и варьируется в широком диапазоне значе-

ний от 0,1 до 150 мкм [53, 76]. Такая сера выполняет в битуме роль структурообразующего наполнителя. Величина включений серы, нерастворенной в битуме, оказывает существенное влияние на свойства СБВ, особенно на его вязкость и когезию. Размер образующихся частиц серы зависит от условий совмещения компонентов (температуры, времени, интенсивности перемешивания) и скорости охлаждения СБВ. Медленное охлаждение приводит к формированию мелких кристаллов серы за счет ее кристаллизации из расплава [23]. Со временем моноклинная сера превращается в ромбическую серу, а это сопровождается ростом ее прочности [23]. Поэтому процессы формирования структуры СБВ во времени оказывают влияние на создание качественных и долговечных серобитумных материалов. При содержании серы в СБВ до 20 % его вязкость ниже вязкости битума, но выше вязкости расплава серы. Увеличение содержания серы в СБВ приводит к постепенному повышению вязкости, но и при 30 %-ном содержании серы вязкость СБВ ниже вязкости битума. Вязкость СБВ, повышается с понижением температуры [55].

Таким образом, сера образует самостоятельную фазу в вяжущем как в расплавленном состоянии, так и после охлаждения и кристаллизации. Частицы серы после охлаждения представляют собой распределенные в дисперсной среде (битуме) кристаллические образования (дисперсную фазу). Однако сера и серосодержащие материалы – особый наполнитель [24].

Во-первых, это наполнитель более активный по сравнению с доломитовым и известняковым порошком с точки зрения структурирующей способности, что объясняется более мелким диспергированием серы (1-100 мкм), а также ее высокой поверхностной активностью.

Во-вторых, главной особенностью серы, как наполнителя, является коагулирующий эффект. Кроме того, на эффект роста плотности бетонов с добавкой серы влияет и технологический фактор, связанный с существенным повышением подвижности и удобоукладываемости смеси за счет низкой вязкости расплавленной серы [77]. Хорошее диспергирование серы способствует снижению вязкости СБВ при температуре выше температуры ее кристаллизации. При этой темпера-



туре сера сохраняется как переохлажденная жидкость. Именно это свойство является определяющим условием применения СБВ для приготовления асфальтобетонных смесей [55]. Расплавленная сера при температуре 119 °С имеет более низкую вязкость, чем битум. Так, в диапазоне температур 120...150 °С вязкость серы составляет 0,08...0,1 Па·с. Вязкость битума (с глубиной проникания иглы, равной 15...20 мм) при температуре 110 °С составляет 0,35 Па·с, а при температуре 150 °С – 0,16 Па·с [23]. Таким образом, при технологических температурах приготовления асфальтобетона сера – высокоподвижный расплав, повышающий эффективность смешения и укладки асфальтобетонных смесей.

В-третьих, особенностью серы как наполнителя является то, что она действует в качестве армирующего материала, обладающего вяжущими свойствами. Кристаллические агрегаты серы способны образовывать пространственный каркас, состоящий из соединенных между собой более мелких агрегатов и придающий свойства твердообразных структур. Данные кристаллические образования, взаимодействуя через высокоструктурированные прослойки битума, приводят к резкому повышению жесткости межзернового пространства по сравнению с обычным битумом и созданию композитной структуры бетона [78].

Серобитумные вяжущие имеют более широкий рабочий интервал температур по сравнению с исходным битумом, причем при содержании серы до 15 % это достигается за счет снижения температуры хрупкости, а при содержании серы от 15 до 30 % – преимущественно за счет роста температуры размягчения.

#### **1.4 Методы снижения эмиссии сероводорода и диоксида серы**

Основной причиной, ограничивающей широкое практическое применение технологии сероасфальтобетона, является отсутствие эффективных решений по нейтрализации токсичных газов – сероводорода и диоксида серы, выделяющихся при производстве и укладке этих смесей. Эти газы вызывают головную боль, тошноту, имеют неприятный запах, раздражают слизистую оболочку глаз, носа,

горла, легких. Предельно допустимая концентрация указанных газов – 10 мг/м<sup>3</sup> воздуха рабочей зоны [79].

В настоящее время существует несколько путей снижения эмиссии токсичных газов – сероводорода и диоксида серы, по механизму действия которые можно разделить на физические и физико-химические способы (таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Пути решения проблемы выделения токсичных газов [23, 47, 53, 80-83]

Технологическое решение		Эффект	
		положительный	отрицательный
Физические способы	Уменьшение количества серы	<ul style="list-style-type: none"> <li>- снижение эмиссии токсичных газов</li> <li>- улучшение технологических свойств</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- экономически не выгодно</li> <li>- качественные свойства асфальтобетона не улучшаются</li> </ul>
Физико-химические способы	Снижение температуры приготовления и укладки сероасфальтобетонной смеси	<ul style="list-style-type: none"> <li>- снижение эмиссии токсичных газов</li> <li>- снижение энергозатрат</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- эмиссия токсичных газов остается на высоком уровне</li> </ul>
Физико-химические способы	Использование серы, модифицированной различными органическими соединениями, в том числе кремнийорганическими (силиконы)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- снижение эмиссии токсичных газов</li> <li>- маскировка запаха сероводорода и серы</li> <li>- улучшение эксплуатационных и технологических свойств асфальтобетона</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- повышение стоимости сероасфальтобетона</li> <li>- эмиссия токсичных газов остается на высоком уровне</li> </ul>
	Введение нейтрализаторов эмиссии в серобитумное вяжущие или в сероасфальтобетон	<ul style="list-style-type: none"> <li>- эффективная нейтрализация токсичных газов</li> <li>- улучшение эксплуатационных и технологических свойств асфальтобетона</li> <li>- простота технологии</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- повышение стоимости сероасфальтобетона</li> </ul>

Очевидно, что физические способы (снижение температуры смеси) имеют закономерные технологические и экономические ограничения.

Модифицирование серы посредством введения органических соединений, содержащих кратные связи, позволяет увеличить молекулярную массу сероорганического вещества, снизить кинетику испарения серы и интенсивность образования токсичных газов.

В настоящее время применяются следующие органические модификаторы, позволяющие получить химически связанную серу [53]:

- STX-модификатор (Канада) для строительства дорог, ответственных сооружений;

- модификатор на основе дициклопентадиена (США). Этот модификатор применяют достаточно широко около 20 лет (примерно 3 % мирового производства серобетона);

- российский аналог STX-модификатора – модификатор ТЕ-1, ТЕ-2 и ТЕ-3. Модификатор ТЕ-2 допускает изготовление серобетона при 180 °С без выделения сернистых газов [22].

Для получения указанных модификаторов используют промышленно-выпускаемые мономеры, однако они сравнительно дороги и поэтому не могут быть применены в крупнотоннажной дорожно-строительной отрасли. Некоторые модификаторы являются высокотоксичными, например дициклопентадиен относится к веществам высокоопасным (2-ой класс опасности), ПДК 1 мг/м<sup>3</sup> [79]. Кроме того, большинство известных способов получения химически связанной серы требуют сложного аппаратного оформления.

В работах [46, 84-87] для поглощения сероводорода, выделяющегося при получении СБВ, рекомендуется использовать силиконы, негашеную и гашеную известь, гидроксид натрия, активированный уголь, амины, ионообменные смолы, ненасыщенные жирные кислоты, нефтеполимерные смолы.

Использование некоторых химических добавок не только снижает выброс сернистых газов, но и улучшает физико-механические свойства битума, в частности, адгезию и температуру размягчения. Введение силиконов в количестве

сотых долей процента от массы битума облегчает приготовление асфальтобетонных смесей и их укладку.

Известен опыт использования нефтеполимерной смолы (НПС) и адгезионной присадки БАП-ДС-3 для снижения выделения сероводорода [53]. Нефтеполимерная смола представляет собой твердое хрупкое вещество темного цвета в виде чешуйчатых пластинок аморфной структуры. НПС не имеет запаха и относится к 4 классу опасности. Стирольно-дициклопентадиен-инденовая нефтеполимерная смола состоит из смеси ненасыщенных полимеров, хорошо растворяющихся в ароматических углеводородах. Высокое содержание непредельных углеводородов характеризует высокую реакционную способность НПС. Рекомендуемая дозировка НПС для снижения выброса сернистых газов составляет 1 – 2 % от массы битума при рыночной стоимости 36 000 – 42 000 руб./т.

Адгезионная присадка БАП-ДС-3 относится к универсальным ПАВ, обеспечивающим сцепление битумов с различными по природе минеральными материалами, ее стоимость 50 000 руб./т. Для снижения выброса сернистых газов вводится БАП-ДС-3 в количестве 0,1 % от массы битума. Эффективность снижения эмиссии сероводорода нефтеполимерной смолой и адгезионной присадкой БАП-ДС-3 из серобитумного вяжущего с 30 % содержанием серы, представлены на рисунке 1.10 [53].

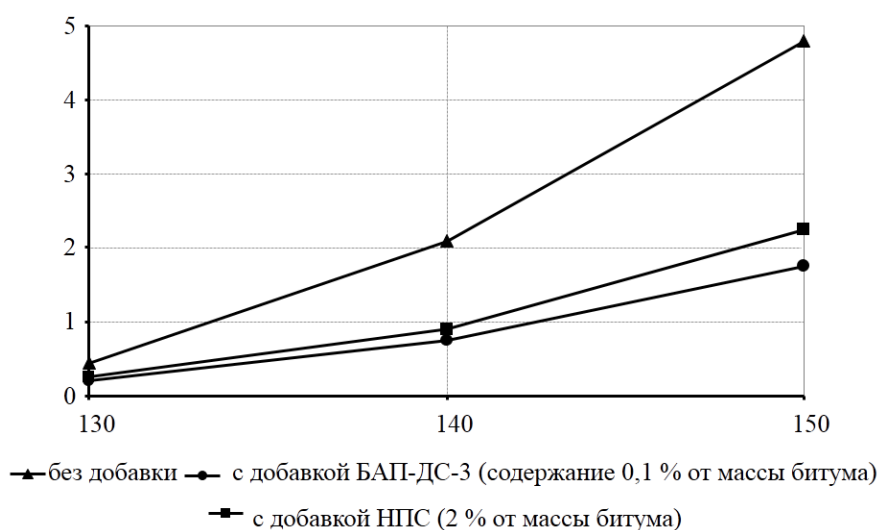


Рисунок 1.10 – Зависимость концентрации сероводорода от температуры приготовления серобитумного вяжущего [53]

Как видно из представленного рисунка, величина снижения эмиссии сероводорода при применении указанных добавок снижается всего в 2 раза.

Введение химических нейтрализаторов эмиссии также имеет ограничения, вызванные не только химической активностью нейтрализатора, но и его распределением в объеме битума. При этом важно четко классифицировать соединения, вступающие во взаимодействие с токсическими газами и образующие нерастворимые соединения – *нейтрализаторы*, и летучие органические вещества, имеющие определенный аромат и химически невзаимодействующие с токсичными газами – *маскировщики*  $H_2S$  и  $SO_2$ .

Известен способ приготовления сероасфальтобетонных смесей [80], заключающийся во введении в битум или непосредственно в асфальтобетонную смесь, нагретых до температуры не более  $150\text{ }^{\circ}C$ , серных гранул, содержащих нейтрализаторы  $H_2S$ . В качестве нейтрализаторов могут использоваться катализаторы окислительно-восстановительных процессов (амины, йод, оксиды и соли меди, железа, кобальта). По мнению исследователей [80], наиболее эффективными нейтрализаторами эмиссии сероводорода являются обезвоженные или водосодержащие хлориды железа. Недостатком указанного способа является избирательность нейтрализации образующихся токсичных газов (снижается эмиссия только сероводорода). Хлориды железа вызывают коррозию оборудования и снижают качество сероасфальтобетонных покрытий. Кроме того, в температурном интервале приготовления (до  $150\text{ }^{\circ}C$ ) и укладки сероасфальтобетона происходит эмиссия паров серы.

Необходимо отметить способ снижения эмиссии сероводорода [81], заключающийся во введении в битум, нагретый до температуры не более  $150\text{ }^{\circ}C$ , органического компонента (тетраалкилтиурамдисульфид, цинкдиалкилдитиокарбамат, дифенилгуанидин) и катализатора окислительно-восстановительных процессов (йод, оксиды и соли меди, железа, кобальта) с последующим добавлением серы. Указанный органический компонент и катализаторы окислительно-восстановительных процессов вводят в смесь в количествах, не превышающих  $0,5\%$  от массы смеси битума с серой. Указанный способ позволяет снизить

эмиссию только сероводорода, однако практика приготовления и укладки сероасфальтобетонов показывает, что совместно с эмиссией сероводорода протекает эмиссия диоксида серы. Кроме того, в качестве компонентов используются потенциально опасные для здоровья человека органические компоненты, а применение водорастворимых хлоридов железа вызывает коррозию оборудования и снижает качество асфальтобетонных покрытий.

Состав вяжущего для приготовления сероасфальтобетонной смеси, описанный в патенте [82], позволяет частично устранить экологические и коррозионные проблемы. Это достигается использованием в составе серобитумного вяжущего гидроокиси трехвалентного железа, являющегося адсорбентом сернистых газов (на самом деле протекает процесс хемосорбции), который снижает выделение последних в процессе приготовления и укладки сероасфальтобетона и одновременно снижает коррозионную агрессивность к технологическому оборудованию, повышает прочностные характеристики и улучшает экологическую обстановку.

Недостатками указанного состава являются невысокая адсорбция сернистых газов гидроокисью трехвалентного железа и образование при взаимодействии с сернистыми газами воды, что недопустимо для технологии серобитумных материалов.

Вышесказанное показывает, что существующие физические и химические методы недостаточно эффективны. Химический способ (введение веществ, способных взаимодействовать с токсичными газами) имеет ограниченный как временной ресурс, так и финансовый (введение химически активных компонентов значительно повышает стоимость сероасфальтобетона).

## Выводы

1. Показано, что асфальтобетоны, модифицированные технической серой или модификаторами, содержащими серу в свободном состоянии, имеют повышенные показатели физико-механических и эксплуатационных свойств.
2. Рассмотрены современные представления о процессах структурообразования асфальтобетонов, модифицированных технической серой. Показано, что на свойства серобитумных вяжущих влияют следующие основные факторы и параметры технологии: температура взаимодействия серы с битумом; содержание серы в серобитумном вяжущем; структурно-реологический тип битума; агрегатное состояние серы при введении в битум; интенсивность и продолжительность перемешивания.
3. Показано, что в настоящее время отсутствует единое представление о механизме взаимодействия серы и битума, а имеющиеся сведения поверхностны и часто противоречивы. На наш взгляд, установление механизма взаимодействия серы с битумом является актуальной научной задачей, решение которой позволит сформировать полное представление о процессах структурообразования сероасфальтобетона, а также установить рецептурно-технологические факторы и механизмы управления ими с целью получения сероасфальтобетонов с требуемыми параметрами качества.
4. Проведенный анализ научно-технической литературы, посвященной технологии получения сероасфальтобетона, показал отсутствие в настоящее время: методики проектирования составов сероасфальтобетонов, содержащих нейтрализаторы эмиссии токсичных газов; лабораторного метода оценки эмиссии токсичных газов из серобитумных материалов; зависимостей температуры приготовления и уплотнения сероасфальтобетонных смесей от количества вводимой серы.
5. Рассмотрены способы снижения эмиссии токсичных газов, выделяющихся при производстве, транспортировке и укладке асфальтобетонов, модифицированных серой или модификаторами, содержащими серу в свободном со-

стоянии. Показано, что современные методы снижения эмиссии токсичных газов из сероасфальтобетонных смесей недостаточно эффективны, что актуализирует исследования в этом направлении. Показано, что только совокупность физических и химических методов позволяет решить экологическую проблему использования сероасфальтобетонов; только физический (уменьшение количества серы; снижение температуры приготовления и укладки сероасфальтобетонной смеси) или химический способ (модифицирование серы различными органическими соединениями, в том числе кремнийорганическими; введение нейтрализаторов) не позволяют получать сероасфальтобетон, отвечающий санитарно-гигиеническим требованиям безопасности, в силу технологических и экономических ограничений.



## ГЛАВА 2. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Цели и задачи исследования

На основе анализа научно-технической литературы, уровня развития технологии дорожно-строительных материалов можно сформулировать цель и задачи диссертационной 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-гигиенические 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.

## 2.2. Применяемые материалы и их характеристики

В качестве базового состава выбран асфальтобетон вида ЦМА-20, спроектированный и соответствующий требованиям ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия». Состав разрабатывали применительно ко II дорожно-климатической зоне. Состав указанного асфальтобетона приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Состав базового состава асфальтобетона

Компоненты смеси	Содержание компонентов, мас. %, в асфальтобетонной смеси
Щебень габбро-диабазовый фракции 5 – 20 мм	77,0
Отсев гранита фракции 0,315 – 5 мм	11,0
Минеральный порошок МП-1	12,0
Viator-66, (сверх 100% минеральной части)	0,35
Битум БНД 60/90 (сверх 100 % минеральной части)	5,5

Для получения асфальтобетона ЦМА-20 и сероасфальтобетонов, модифицированных комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов, использовали: органическое вяжущее, крупный и мелкий заполнитель, минеральный порошок, техническую серу и нейтрализаторы эмиссии токсичных газов. В качестве нейтрализаторов эмиссии токсичных газов применяли:

- оксид марганца (IV);
- оксид меди (II);

- оксид цинка (II);
- порошок цинка ПЦ-1;
- хлорид железа(III), 6 – водный;
- технический углерод;
- карбонат кальция (мел марки ММ1).

*ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЯЖУЩЕЕ ВЕЩЕСТВО* – битум нефтяной дорожный БНД 60/90 производства ООО «Московский нефтеперерабатывающий завод», соответствующий требованиям ГОСТ 22245-90 «Битумы нефтяные дорожные. Технические условия». Физико-химические показатели свойств битума, определенные лабораторными исследованиями представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Физико-механические показатели битума БНД 60/90

Показатель	Требования ГОСТ 22245-90	Фактическое значение
Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм	61 – 90	69
Глубина проникания иглы при 0 °С, 0,1 мм	Не менее 20	34
Растяжимость при 20 °С, см	Не менее 55	82,7
Растяжимость при 0 °С, см	Не менее 3,5	3,7
Температура размягчения, °С	Не ниже 47	53
Температура хрупкости, °С	Не выше –15	–20
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С	Не более 5	5
Индекс пенетрации	От –1,0 до + 1,0	–0,6
Температура вспышки, °С	Не ниже 230	254

### *КРУПНЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ*

В качестве крупного заполнителя использовали щебень породы габбро-диабаз Карельского месторождения Новый поселок с размером фракций от 5 до

20 мм, соответствующий требованиям ГОСТ 8267-93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ». Свойства и гранулометрический состав крупного заполнителя приведены в таблицах 2.3 и 2.4.

Таблица 2.3 – Свойства крупного заполнителя

Показатель	Требования ГОСТ 8267-93	Фактическое значение
Марка по дробимости	Не менее 1200	1400
Марка по истираемости	И1	И1
Марка по морозостойкости	Не ниже F50	F100
Содержание зерен пластинчатой (лещадной) и игловатой формы, % по массе, не более	19	16
Содержание пылевидных и глиняных частиц (размером менее 0,05 мм), % по массе, не более	1	0,45

Таблица 2.4 – Гранулометрический состав щебня

Показатель	Сито с размером ячеек, мм				
	20	15	10	5	2,5
Количество частиц мельче данного размера, %	96,5	55,9	19,8	3,2	2,1

### *МЕЛКИЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ*

В качестве мелкого заполнителя использовался отсев камнедробления гранита, соответствующий ГОСТ 8736-93 «Песок для строительных работ». Гранулометрический состав мелкого заполнителя приведен в таблице 2.5, а свойства – в таблице 2.6.

Таблица 2.5 – Гранулометрический состав отсева камнедробления гранита

Показатель	Сито с размером ячеек, мм			
	5,0	2,5	1,25	0,63
Количество частиц мельче данного размера, %	92,9	68,3	54,5	35,8

Таблица 2.6 – Свойства мелкого заполнителя

Показатель	Требования ГОСТ 8736-93	Фактическое значение
Марка по прочности	Не менее 1000	1000
Содержание пылевидных и глиняных частиц методом набухания, % по массе, не более	Не более 0,5	0,2
Содержание зерен крупностью свыше 5 мм, % по массе	–	0
Содержание зерен крупностью менее 0,16 мм, % по массе	–	17,99
Плотность истинная, кг/м <sup>3</sup>	–	3050

### *МИНЕРАЛЬНЫЙ ПОРОШОК*

В качестве структурирующего компонента битума применяли неактивированный минеральный порошок из доломитовой породы МП-1, соответствующий требованиям ГОСТ 52129-2003 «Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей. Технические условия». Химический состав и свойства минерального порошка приведены в таблицах 2.7 и 2.8 соответственно.

Таблица 2.7 – Химический состав МП-1

Наименование материала	Содержание, % по массе					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	CaCO <sub>3</sub> +MgCO <sub>3</sub>
МП-1	7,7	0,34	1,12	29,1	20,3	90,9

Таблица 2.8 – Показатели свойств минерального порошка МП-1

Наименование показателя	Требования ГОСТ 52129-2003	Фактическое значение
Зерновой состав, % по массе:		
мельче 1,25 мм	Не менее 100	100
- 0,315 мм	Не менее 90	99,96
- 0,071 мм	От 70 до 80	75,5
Пористость, %	Не более 35	19
Влажность, % по массе	Не более 1	0,4
Набухание образца из смеси порошка с битумом, %	Не более 2,5	1,9
Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /кг	Не нормируется	416
Плотность истинная, кг/м <sup>3</sup>	Не нормируется	2820
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Не нормируется	2300

### *СТАБИЛИЗИРУЮЩАЯ ДОБАВКА*

В качестве стабилизирующей добавки, предотвращающей сегрегацию и стекание битумного вяжущего при высоких технологических температурах использовали целлюлозные волокна «Viatop-66», соответствующие требованиям ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия». Стабилизирующие волокна применялись только для приготовления асфальтобетонных смесей контрольного состава.

*СЕРНЫЙ МОДИФИКАТОР* состоит из технической серы, нейтрализаторов, позволяющих снизить эмиссию сероводорода и диоксида серы до значений, не превышающих ПДК и фимиама.

### *ТЕХНИЧЕСКАЯ СЕРА*

Применялась гранулированная кристаллическая сера, соответствующая требованиям ГОСТ 127.1-93 «Сера техническая. Технические условия», ее свойства приведены в таблице 2.9. Частицы серы имеют форму выпуклого полудиска диаметром  $d = 4,5...4,7$  мм, высотой  $h = 1,5...1,7$  мм.

Таблица 2.9 – Основные свойства технической серы

Наименование показателя	Требование ГОСТ 127.1-93	Фактическое значение
Внешний вид	гранулы желтого цвета	гранулы желтого цвета
Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	не нормируется	2070
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	не нормируется	1050
Массовая доля серы, %, не менее	99,987	99,99
Массовая доля золы, %, не более	0,02	0,0014
Массовая доля органических веществ, %, не более	0,01	0,0053
Массовая доля кислот в пересчете на серную кислоту, %, не более	0,0015	0,00029
Массовая доля воды, %, не более	0,2	отсутствует
Механические загрязнения (бумага, дерево, песок и др.)	не допускается	отсутствуют

### *НЕЙТРАЛИЗАТОРЫ*

В качестве нейтрализаторов использовались оксиды металлов (CuO, MnO<sub>2</sub>, ZnO), цинк, карбонат кальция (мел марки ММ1), позволяющие химически связать выделяющиеся диоксид серы и сероводород в нерастворимые или малорастворимые соединения. Оксид марганца (IV) соответствовал требованиям ГОСТ 4470-79 «Реактивы. Марганца окись. Технические условия», оксид меди – ГОСТ 16539-79 «Реактивы. Меди (II) оксид. Технические условия», оксид цинка – ГОСТ 10262-73 «Реактивы. Цинка окись. Технические условия», порошок цинковый – ГОСТ 12601-76 «Порошок цинковый. Технические условия», мел марки ММ1 – ГОСТ 17498-72 «Мел. Виды, марки и основные технические требования», их свойства приведены в таблицах 2.10...2.14, соответственно.

Также использовались вещества, блокирующие дегидрирование битума – FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, соответствующий ГОСТ 4147-74 «Реактивы. Железо (III) хлорид 6-

водный. Технические условия», и технический углерод, соответствующий ГОСТ 7885-86 «Углерод технический для производства резины. Технические условия», их свойства приведены в таблицах 2.15 и 2.16, соответственно.

Таблица 2.10 – Физико-химические показатели свойств окиси марганца (IV)

Наименование показателя	Требование ГОСТ 4470-79	Фактическое значение
Массовая доля окиси марганца (IV), % не менее	85	90
Массовая доля веществ, нерастворимых в соляной кислоте, %, не более	0,05	0,03
Массовая доля азота (N) из нитратов, нитри- тов и аммиака. % не более	0,3	0,2
Массовая доля общей серы (SO <sub>4</sub> ), %, не более	0,1	0,05
Массовая доля фосфатов (CO <sub>2</sub> ), %, не более	2	1
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,01	0,01
Массовая доля кальция (Ca), %, не более	0,35	0,15
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,05	0,025
Массовая доля натрия и калия (Na+K), %, не более	0,20	0,15
Массовая доля свинца (Pb), %, не более	0,001	0,002



Таблица 2.11 – Физико-химические показатели свойств оксида меди (II)

Наименование показателя	Требование ГОСТ 16539-79	Фактическое значение
Массовая доля оксида меди (II) (CuO), %	99	99,5
Массовая доля веществ, нерастворимых в соляной кислоте, %, не более	0,02	0,02
Массовая доля азота (N), %, не более	0,002	0,002
Массовая доля серы (S) в пересчете на сульфаты (SO <sub>4</sub> ), %, не более	0,01	0,01
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,003	0,002
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,02	0,02
Массовая доля органических примесей (C), %, не более	0,002	0,001
Массовая доля натрия, калия и кальция, %, не более	0,1	0,1

Таблица 2.12 – Химический состав оксида цинка

Наименование показателя	Требование ГОСТ 10262-73	Фактическое значение
1	2	3
Массовая доля окиси цинка (ZnO), %, не менее	99,0	99,5
Массовая доля веществ, нерастворимых в соляной кислоте, %, не более	0,010	0,010
Массовая доля нитратов (NO <sub>3</sub> ), %, не более	0,001	0,001
Массовая доля сульфатов (SO <sub>4</sub> ), %, не более	0,010	0,010
Массовая доля фосфатов (PO <sub>4</sub> ), %, не более	Не нормируется	Не нормируется
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,004	0,004

Окончание таблицы 2.12

1	2	3
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,0010	0,0010
Массовая доля калия (K), %, не более	0,005	0,005
Массовая доля кальция (Ca), %, не более	0,010	0,010
Массовая доля натрия (Na), %, не более	Не нормируется	Не нормируется
Массовая доля марганца (Mn), %, не более	0,0005	0,0005
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00020	0,00020
Массовая доля меди (Cu), %, не более	0,0010	0,0010
Массовая доля свинца (Pb), %, не более	0,010	0,010
Массовая доля кадмия (Cd), %, не более	Не нормируется	Не нормируется
Массовая доля веществ, восстанавливающих $\text{KMnO}_4$ (O), %, не более	0,01	0,01

Таблица 2.13 – Химический состав порошкового цинка ПЦ-1

Наименование показателя	Требование ГОСТ 12601-76	Фактическое значение
Массовая доля цинка металлического, %, не менее	96	97
Массовая доля железа, %, не более	0,0005	0,0004
Массовая доля свинца, %, не более	0,001	0,001
Массовая доля кадмия, %, не более	0,0015	0,0015
Массовая доля меди, %, не более	0,0004	0,0004
Массовая доля олова, %, не более	0,001	0,001
Массовая доля мышьяка %, не более	0,0005	0,0004
Массовая доля сурьма, %, не более	0,001	0,001

Таблица 2.14 – Физико-химические показатели свойств карбоната кальция (мел марки ММ1)

Наименование показателя	Требование ГОСТ 17498-72	Фактическое значение
Содержание $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ в пересчете на $\text{CaCO}_3$ , %, не менее	98,0	99,0

Таблица 2.15 – Физико-химические показатели свойств  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Наименование показателя	Требование ГОСТ 4147-74	Фактическое значение
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,05	0,05
Массовая доля нитратов ( $\text{NO}_3$ ), не более	0,03	0,03
Массовая доля сульфатов ( $\text{SO}_4$ ), %, не более	0,03	0,03
Массовая доля фосфатов ( $\text{PO}_4$ ), %, не более	0,01	0,01
Массовая доля железа (II) ( $\text{Fe}^{2+}$ ), %, не более	0,005	0,004
Массовая доля меди (Cu), %, не более	0,01	0,01
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,0005	0,004
Массовая доля цинка (Zn), %, не более	0,01	0,01
Массовая доля свинца (Pb), %, не более	0,005	0,004
Массовая доля калия (K), %, не более	0,05	0,05
Массовая доля натрия (Na), %, не более	0,1	0,1
Массовая доля кальция (Ca), %, не более	0,1	0,1

Таблица 2.16 – Физико-химические показатели свойств технического углерода

Наименование показателя	Требование ГОСТ 7885-86	Фактическое значение
Удельная внешняя поверхность, м <sup>2</sup> /г	98±4	101
Йодное число, г/кг	105±6	107
Удельная адсорбционная поверхность, м <sup>2</sup> /г	109±5	111
Абсорбция дибутилфалата, см <sup>3</sup> /100 г	101±4	104
рН полной суспензии	6-8	7
Массовая доля потерь при 105 °С, %, не более	0,9	0,9
Зольность, %, не более	0,45	0,45
Массовая доля остатка, %, не более, после просева через сито с сеткой:		
- 0,045	0,08	0,08
- 0,5	0,0010	0,0010
- 0,14	0,02	0,02
Массовая доля общей серы, %, не более	1,1	1,1
Сопротивление гранул истиранию, %	87-95	91
Массовая доля пыли в гранулированном углеводороде, %, не более	6	6
Насыпная плотность гранулированного углерода, кг/м <sup>3</sup> , не менее	340	340
Светопропускание толуольного экстракта, %, не менее	90	90
Сопротивление гранул технического углерода разрушению на аппарате ГИТ-1, %	75-89	84
Массовая прочность гранул технического углерода, кг	5-25	18
Массовая доля пыли в гранулированном углеводороде на аппарате ГИТ-1, %, не более	6	5

### 2.3 Методы исследования и аппаратура

Исследование процессов структурообразования и свойств сероасфальтобетонов, модифицированных комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов, проводили с использованием современных физико-химических и стандартизованных методов.

Приготовление щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей ЩМА-20, в том числе и с применением комплексной добавки на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов, осуществляли путем механического перемешивания минеральной части с гранулометрическим составом, подобранным в соответствии с требованиями ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия», битума БНД 60/90 и серного модификатора.

*Линейные размеры* образцов битумоминеральных материалов определяли с помощью штангенциркуля с точностью 0,05 мм.

*Массу* образцов определяли на электронных весах A&D DX-300 (с точностью 0,01 г).

Качество приготовленных асфальтобетонных смесей оценивали по соответствию основных показателей свойств требованиям ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетоны щебеночно-мастичные. Технические условия». Испытания образцов проводили в соответствии с методами исследования, предусмотренными ГОСТ 12801-98 «Материалы на основе органических вяжущих для дорожного строительства. Методы исследования». Определяли среднюю плотность, водонасыщение, остаточную пористость, пределы прочности при сжатии при температурах 20 и 50 °С, предел прочности на растяжение при расколе, коэффициент водостойкости после длительного водонасыщения и сдвигоустойчивость.

*Определение предела прочности при сжатии* осуществляли путем измерения нагрузки, необходимой для разрушения образца при заданных температурных

условиях. Прочность при сжатии определяли при температурах образцов 20 и 50 °С с использованием прессы UNIFRAME [88].

*Определение водонасыщения* заключалось в определении количества воды, поглощенной образцом при заданном режиме насыщения. Водонасыщение  $W$ , %, рассчитывалось по формуле:

$$W = \frac{g_3 - g}{g_2 - g_1} \cdot 100,$$

где  $g$  – масса образца, взвешенного на воздухе, г;  $g_1$  – масса образца, взвешенного в воде, г;  $g_2$  – масса образца, выдержанного в течении 30 минут в воде и взвешенного на воздухе, г;  $g_3$  – масса насыщенного водой образца, взвешенного на воздухе, г.

Водонасыщение проводилось в вакуумной установке ВУ 976.

*Определение водостойкости* заключалось в оценке степени снижения прочности при сжатии образцов после выдержки их в воде в условиях вакуума. Коэффициент водостойкости  $K_v$  рассчитывали по формуле:

$$K_v = \frac{R_{сж}^B}{R_{сж}^{20}},$$

где  $R_{сж}^B$  – предел прочности при сжатии при температуре  $20 \pm 2$  °С водонасыщенных в вакууме образцов, МПа;  $R_{сж}^{20}$  – предел прочности при сжатии при температуре  $20 \pm 2$  °С образцов до водонасыщения, МПа.

*Водостойкость при длительном водонасыщении* оценивали по изменению прочности при сжатии образцов после хранения их в воде в течение 15 сут. По результатам испытаний определяли коэффициент водостойкости  $K_{вд}$  после длительного водонасыщения по формуле:

$$K_{\text{вд}} = \frac{R_{\text{сж}}^{\text{вд}}}{R_{\text{сж}}^{20}},$$

где  $R_{\text{сж}}^{\text{вд}}$  – предел прочности при сжатии при температуре  $20 \pm 2$  °С образцов после насыщения водой в течение 15 суток, МПа;  $R_{\text{сж}}^{20}$  – предел прочности при сжатии при температуре  $20 \pm 2$  °С образцов до насыщения водой, МПа.

*Определение предела прочности на растяжение при расколе* заключалось в установлении нагрузки, необходимой для раскалывания образца по образующей. Метод косвенно характеризует трещиностойкость дорожного покрытия. Определение проводили при температуре 0 °С.

Предел прочности на растяжение при расколе  $R_p$ , МПа, вычисляли по формуле:

$$R_p = \frac{P}{hd} 10^{-2},$$

где  $P$  – разрушающая нагрузка, Н;  $h$  – высота образца, см;  $d$  – диаметр образца, см.

Для оценки *сдвигоустойчивости* щебеночно-мастичного асфальтобетона были определены максимальные нагрузки и соответствующие предельные деформации стандартных цилиндрических образцов при двух напряженно-деформированных состояниях: при одноосном сжатии и при сжатии по схеме Маршалла с использованием специальным обжимных устройств.

Для каждого образца, испытанного на одноосное сжатие и на сжатие по схеме Маршалла, вычисляли работу  $A_m$ , Дж, затраченную на разрушение, по формуле:

$$A_m = \frac{Pl}{2},$$

где  $P$  – разрушающая нагрузка, кН;  $l$  – предельная деформация, мм.

Коэффициент внутреннего трения асфальтобетона  $\text{tg}(\varphi)$  вычисляли по формуле:

$$\text{tg}(\varphi) = \frac{3(A_m - A_c)}{3A_m - 2A_c},$$

где  $A_m$ ,  $A_c$  – средняя работа деформирования образцов асфальтобетона при испытании, соответственно, по схеме Маршалла и при одноосном сжатии, Дж.

Показатель сцепления при сдвиге  $C$ , МПа, вычисляли по формуле:

$$C = \frac{1}{6}(3 - 2\text{tg}(\varphi))R_c,$$

где  $R_c$  – предел прочности при одноосном сжатии, МПа.

Затем полученные результаты испытаний сопоставляли с нормативными требованиями. Однако для всесторонней характеристики исследуемых материалов испытаний, проводимых только в соответствии с ГОСТ, недостаточно, поэтому проводили ряд дополнительных специальных испытаний.

Проводились исследования стойкости к колееобразованию, так как эта характеристика позволяет прогнозировать долговечность дорожных асфальтобетонных покрытий.

Определение *стойкости к колееобразованию* дорожного асфальтобетона производили с помощью анализатора асфальтовых покрытий АРА, Pavement Technology Inc. [89] в соответствии с методами ААSНТО ТР 63 (метод АРА) и ААSНТО Т 324 (Гамбургский тест).

Метод АРА заключается в определении глубины колеи от воздействия, совершающего движение по пневматическому шлангу металлического колеса (рисунок 2.1). В шланге поддерживается определенное давление. Таким образом моделируются реальные условия работы материала в покрытии.



Для тестов с помощью вибропресса изготавливались цилиндрические образцы высотой 75 мм и диаметром 150 мм из контрольной смеси вида ЩМА-20 и асфальтобетона, модифицированного серным модификатором.



Рисунок 2.1 – Схема нагрузки на образец при тесте по методу АРА

Продолжительность теста ограничивается 8000 циклами прохода колеса с приложенной колесной нагрузкой 0,69 МПа. Давление в пневматических шлангах поддерживается  $700 \pm 35$  кПа. Глубина колеи автоматически регистрируется на протяжении всего теста. Температура образцов и в камере испытаний  $+50$  °С.

Гамбургский тест заключается в определении глубины колеи от воздействия металлического колеса, прокатывание осуществляется непосредственно по двум спаренным цилиндрическим асфальтобетонным образцам высотой 65 мм и диаметром 150 мм (рисунок 2.2), погруженных в водяную баню. В гамбургском тесте устанавливается колесная нагрузка 0,73 МПа. Глубина колеи автоматически регистрируется на протяжении всего теста.

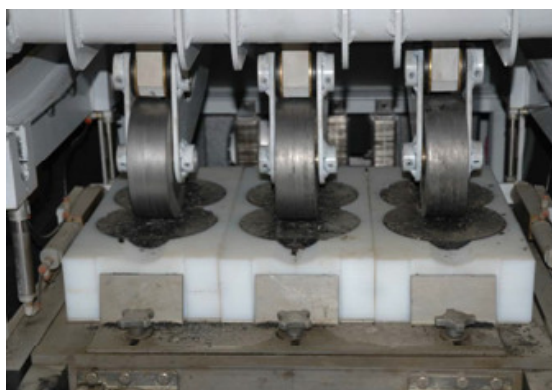


Рисунок 2.2 – Схема нагрузки на образец при Гамбургском тесте

Особенностью гамбургского теста является то, что определяется общий эффект колееобразования и разрушения от воды или движения стального колеса вдоль поверхности плиты из асфальтобетона, которая погружена в горячую воду. Температура воды при испытании  $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , количество проходов колеса – 20000 циклов.

Для установления *технологических температур* (приготовления и уплотнения) сероасфальтобетонных смесей, определяли вязкость серобитумного вяжущего по методу коаксиальных цилиндров с помощью ротационного вискозиметра MCR 101 Anton Paar (Австрия) [90]. Принцип работы прибора представлен на рисунке 2.3.

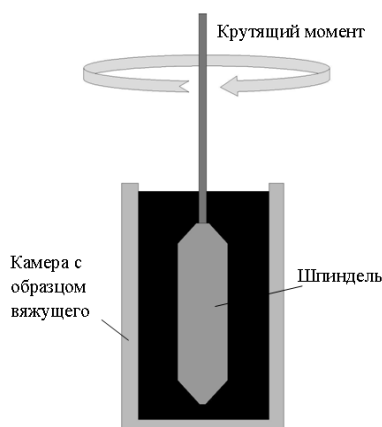


Рисунок 2.3 – Принцип работы ротационного вискозиметра

Вязкость определяется путем измерения крутящего момента, необходимого для поддержания постоянной частоты вращения цилиндрического шпинделя, когда он погружается в серобитумное вяжущее при постоянной температуре. Величина замеренного момента зависит от вязкости образца вяжущего материала, величину которой определяет вискозиметр. Определение вязкости серобитумного вяжущего проводили при различных температурах от  $120$  до  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  и скорости вращения шпинделя  $20$  об./мин.

Замеры *массовой концентрации токсичных газов* сероводорода и диоксида серы проводили с помощью газоанализатора АНКАД 7664 Микро-06 (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Газоанализатор АНКАД 7664 Микро-06

Данный прибор оснащен побудителем расхода (насосом), обеспечивающим принудительный отбор проб, а также способен вести одновременный контроль содержания сероводорода и диоксида серы в воздухе рабочей зоны с выводом показаний на цифровой дисплей. Принцип действия газоанализатора – электрохимический, позволяющий определять концентрацию газа в смеси по значению электрической проводимости электролита, поглотившего этот газ.

Для исследования *структуры серобитумного вяжущего* и установления *механизма взаимодействия серы с битумом* использовались: ИК-Фурье спектрометр Cary 630 [91] и рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA.

Фурье-ИК-спектроскопия – метод оптической спектроскопии, позволяющий получать спектр в результате обратного Фурье-преобразования интерферограммы исследуемого излучения, зависящей от оптической разности хода двух лучей и представляющей собой Фурье-образ спектра. Метод основан на микроскопическом взаимодействии инфракрасного света с химическим веществом посредством процесса поглощения и в результате дает набор диапазонов, называемый спектром (данный спектр уникален для химического вещества и служит «молекулярным отпечатком»). ИК спектры соединений регистрировали в среднем диапазоне  $4000\text{-}600\text{ см}^{-1}$  и спектральным разрешением –  $4\text{ см}^{-1}$ .

Рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA – прибор, предназначенный для проведения качественного и количественного фазового анализа поликристаллических проб методом порошковой рентгеновской дифракции. Порошковая рентгеновская дифракция – метод исследования структурных характеристик материала

при помощи дифракции рентгеновских лучей на поликристаллическом образце исследуемого материала. Результатом исследования является зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния. Исследование проводилось на образцах тонких пленок серобитумного вяжущего.

### **2.3.1 Методика синтеза комплексной добавки на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов**

Для приготовления комплексной добавки на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов использовали следующую методику:

1) Отдозированное количество нейтрализаторов эмиссии токсичных газов (оксидов металла(ов) и/или Zn, и/или  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и/или углеродосодержащего компонента(ов) и/или мела) вводят в расплав серы с температурой 120-125 °С. Смесь тщательно перемешивают до получения однородной массы.

2) Далее смесь разливают слоем 2-4 мм на металлическую поверхность, охлаждают и перерабатывают в частицы пластинчатой формы, путем измельчения охлажденного расплава.

### **2.3.2 Методика оценки содержания токсичных газов в рабочей зоне**

Согласно проведенному анализу литературы по методикам оценки содержания токсичных газов в рабочей зоне единая система определения содержания  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  отсутствует. В лабораторных испытаниях не учитывается объемный фактор и поэтому показатели концентрации указанных газов находятся в пределах допустимых. Исходя из указанного, важно использовать методику определения эмиссии токсичных газов, позволяющую определять объемы выделяющихся токсичных газов из нормированной массы серобитумной композиции. В диссертационной работе применялась следующая методика. Навеску модификатора совмещают с битумом. Предварительные исследования показали, что достаточно использовать битум в количестве 50 г. В работе использовали битум марки БНД 60/90. По-

лученную смесь постоянно перемешивают в течение всего эксперимента. Для проведения сравнительного анализа важно использовать емкость для смесей одних геометрических размеров. Это необходимо для обеспечения постоянной площади испарения токсичных газов (рекомендуется  $S = 50 \text{ см}^2$ ). В исследовании замеры концентрации токсичных газов проводили в объеме 250 мл с помощью газоанализатора АНКАД 7664 Микро-06 (рисунок 2.4). Продолжительность измерения эмиссии токсичных газов – 60 мин. (через каждые 2 мин.) с момента совмещения компонентов. Выбор указанной продолжительности обусловлен периодом, необходимым для переработки сероасфальтобетонной смеси: производство, транспортировка и укладка. Определение эмиссии токсичных газов проводят при температуре смесей 140 и 150 °С. Разогрев и поддержание заданного температурного интервала проводили с применением магнитной мешалки с подогревом ИКА С-MAG HS7.

### **2.3.3 Методика проектирования асфальтобетонов, модифицированных технической серой**

Для производства асфальтобетона в качестве наполнителей и заполнителей используют различные горные породы, измельченные до определенной крупности или дисперсности (щебень, гравий, песок и минеральный порошок). Природа и качество минеральных материалов во многом определяют весь комплекс физико-механических, деформативных и эксплуатационных свойств материалов на основе органических вяжущих. Важное место в технологии асфальтобетона отводится выбору структурирующего компонента битума – минерального порошка (наполнителя). Структура асфальтового вещества образуемого при совмещении битума и наполнителя, во многом определяет прочность, водостойкость и теплоустойчивость асфальтобетона. Качество минерального порошка характеризуется минералогическим составом, тонкостью помола и влажностью [92]. В дорожном строительстве применяется широкий ассортимент материалов, используемых в качестве наполнителей. Прежде всего, это порошки из карбонатных горных пород или

основных доменных шлаков. Кроме стандартных известняковых порошков в составе асфальтобетонных смесей могут использоваться наполнители кислой природы. Однако их применение несколько ограничено низкими прочностными свойствами и невысокой долговечностью асфальтобетонов, что связано со слабым адсорбционным взаимодействием пленки битумного вяжущего с минеральной поверхностью наполнителя [92].

Формирование прочных адсорбционно-сольватных слоев, связанных с минеральной поверхностью битума, обуславливается, прежде всего, хорошим его смачиванием частиц наполнителя. Ранее проведенные исследования [93] показывают, что в результате замены части битума серой улучшается смачиваемость поверхности минерального компонента органическим вяжущим, что предопределяет возможность образования прочных хемосорбционных связей на границе раздела фаз.

В основу проектирования составов сероасфальтобетонов заложен принцип сохранения постоянства объема вяжущего, т.е. независимо от количества вводимой серы объем серобитумного вяжущего должен быть равен объему нефтяного битума в асфальтобетоне без добавки серы. Только с соблюдением этого условия обеспечивается оптимальная поровая структура асфальтобетона.

Зерновой состав минеральной части асфальтобетонной смеси и оптимальное количество вяжущего (нефтяного битума) проектируют в соответствии с ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия».

Условие равенства объемов битума и серобитумного вяжущего имеет вид:

$$\frac{B_0}{\rho_B} = \frac{СБВ}{\rho_{СБВ}}, \quad (2.1)$$

где  $B_0$  – оптимальное количество битума в смеси, установленное при проектировании состава, кг;  $\rho_B$  – плотность битума кг/м<sup>3</sup>; СБВ – содержание серобитумного вяжущего, кг ;  $\rho_{СБВ}$  – плотность битума с добавкой серы, кг/м<sup>3</sup>.

Оптимальное содержание серобитумного вяжущего в сероасфальтобетонной смеси можно представить следующим образом:

$$\text{СБВ} = B_0 \frac{\rho_{\text{СБВ}}}{\rho_B}. \quad (2.2)$$

Плотность серобитумного вяжущего  $\rho_{\text{СБВ}}$  рассчитывается с применением уравнения абсолютных объемов:

$$\frac{B}{\rho_B} + \frac{S}{\rho_S} = 1, \quad (2.3)$$

где  $B$  и  $S$  – соответственно, расходы битума и серы, кг/м<sup>3</sup>.

При этом на 1 м<sup>3</sup> верно:

$$S + B = \rho_{\text{СБВ}}. \quad (2.4)$$

Отсюда

$$\rho_{\text{СБВ}} = \frac{1}{\frac{1}{\rho_B} - a \left( \frac{1}{\rho_B} - \frac{1}{\rho_S} \right)}, \quad (2.5)$$

где  $a$  – содержание серы в СБВ ( $a < 1$ ).

Подставляя (2.5) в уравнение (2.2), получим:

$$\text{СБВ} = \frac{B_0}{1 - a \left( 1 - \frac{\rho_B}{\rho_S} \right)}. \quad (2.6)$$

Количество битума в СБВ по массе равно:

$$B_1 = \frac{(1-a)B_0}{1-a\left(1-\frac{\rho_B}{\rho_S}\right)}, \quad (2.7)$$

а количество серы –

$$S_1 = \frac{aS_0}{1-a\left(1-\frac{\rho_B}{\rho_S}\right)}. \quad (2.8)$$

В случае применения серного модификатора, состоящего из технической серы и  $n$ -го количества нейтрализаторов, уравнение абсолютных объемов запишем следующим образом:

$$\frac{B}{\rho_B} + \frac{S}{\rho_S} + \sum_{i=1}^k \frac{H_i}{\rho_i} = 1, \quad (2.9)$$

где  $H_i$  – расход  $i$ -го компонента нейтрализатора, кг/м<sup>3</sup>.

При этом примем

$$H_i = c_i S, \quad (2.10)$$

где  $c_i$  – доля  $i$ -го компонента нейтрализатора в серном модификаторе;  $\rho_i$  – истинная плотность  $i$ -го нейтрализатора, кг/м<sup>3</sup>.

Расход битума в СБВ, кг/м<sup>3</sup>, содержащем нейтрализаторы эмиссии токсичных газов, равен:



$$B_1 = (1 - a(1 + \sum c_i))\rho_{\text{СБВ}}. \quad (2.11)$$

С учетом (2.10) и (2.11) уравнение абсолютных объемов будет иметь вид:

$$\frac{\left(1 - a\left(1 + \sum_{i=1}^k c_i\right)\right)\rho_{\text{СБВ}}}{\rho_{\text{Б}}} + \frac{a\rho_{\text{СБВ}}}{\rho_{\text{S}}} + a\rho_{\text{СБВ}} \sum_{i=1}^k \frac{c_i}{\rho_i} = 1. \quad (2.12)$$

Из уравнения (2.12) выразим  $\rho_{\text{СБВ}}$ :

$$\rho_{\text{СБВ}} = \left( \frac{\left(1 - a\left(1 + \sum_{i=1}^k c_i\right)\right)}{\rho_{\text{Б}}} + \frac{a}{\rho_{\text{S}}} + a \sum_{i=1}^k \frac{c_i}{\rho_i} \right)^{-1} \quad (2.13)$$

Оптимальное содержание серобитумного вяжущего, содержащего нейтрализаторы эмиссии, в сероасфальтобетонной смеси равно:

$$\text{СБВ} = \frac{B_0 \cdot \rho_{\text{СБВ}}}{\rho_{\text{Б}}}, \quad (2.14)$$

тогда содержание серы в серобитумном вяжущем содержащим нейтрализаторы равно:

$$S_1 = \frac{a \cdot B_0 \cdot \rho_{\text{СБВ}}}{\rho_{\text{Б}}}. \quad (2.15)$$

Отсюда содержание серы в серобитумном вяжущем, содержащем нейтрализаторы, с учетом (2.13), (2.14) и (2.15) равно:

$$S_1 = \frac{aB_0}{\left(1 - a\left(1 + \sum_{i=1}^k c_i\right)\right) + a\frac{\rho_B}{\rho_S} + a\sum_{i=1}^k c_i \frac{\rho_B}{\rho_i}}. \quad (2.16)$$

Расход  $i$ -го компонента нейтрализатора:

$$H_i = \frac{aB_0 c_i}{\left(1 - a\left(1 + \sum_{i=1}^k c_i\right)\right) + a\frac{\rho_B}{\rho_S} + a\sum_{i=1}^k c_i \frac{\rho_B}{\rho_i}}, \quad (2.17)$$

а расход битума –

$$B_1 = \frac{\left(1 - a\left(1 + \sum_{i=1}^k c_i\right)\right)B_0}{\left(1 - a\left(1 + \sum_{i=1}^k c_i\right)\right) + a\frac{\rho_B}{\rho_S} + a\sum_{i=1}^k c_i \frac{\rho_B}{\rho_i}}. \quad (2.18)$$

Пример №1. Рассчитать состав серобитумного вяжущего, приготовленного с применением технической серы.

Исходные данные:

Содержание серы в СБВ – 30 %. Плотность технической серы – 2070 кг/м<sup>3</sup>, плотность битума – 1000 кг/м<sup>3</sup>. Расход битума – 52,5 кг/т.

Расчет:

1) Плотность серобитумного вяжущего (формула (2.5)) равна:

$$\rho_{\text{СБВ}} = \frac{1}{\frac{1}{\rho_B} - a\left(\frac{1}{\rho_B} - \frac{1}{\rho_S}\right)} = \frac{1}{\frac{1}{1000} - 0,3 \cdot \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{2070}\right)} = 1183,5 \text{ кг/м}^3;$$

2) Расход битума (формула (2.7)):

$$B_1 = \frac{(1-a)B_0}{1-a\left(1-\frac{\rho_B}{\rho_S}\right)} = \frac{(1-0,3) \cdot 52,5}{1-0,3 \cdot \left(1-\frac{1000}{2070}\right)} = 43,5 \text{ кг/т};$$

3) Расход серы (формула (2.8)):

$$S_1 = \frac{aB_0}{1-a\left(1-\frac{\rho_B}{\rho_S}\right)} = \frac{0,3 \cdot 52,5}{1-0,3 \cdot \left(1-\frac{1000}{2070}\right)} = 18,64 \text{ кг/т}.$$

Состав серобитумного вяжущего на основе технической серы приведен в таблице 2.17.

Таблица 2.17 – Состав серобитумного вяжущего на основе технической серы

Наименование компонента	Расход, кг/т	Содержание, %
Нефтяной битум	43,5	70,0
Техническая сера	18,64	30,0
Итого:	62,14	100
Средняя плотность СБВ – 1183,5 кг/м <sup>3</sup> .		

Пример №2. Рассчитать состав серобитумного вяжущего, содержащего техническую серу и нейтрализатор эмиссии – оксид меди.

Исходные данные:

Плотность битума  $\rho_B = 1000 \text{ кг/м}^3$ , плотность серы  $\rho_S = 2070 \text{ кг/м}^3$ , содержание серы в СБВ – 30 %, расход битума – 52,5 кг/т. Плотность нейтрализатора – 6310 кг/м<sup>3</sup>, расход нейтрализатора – 0,5 % от массы серы.

Расчет:

1) Расход битума в СБВ, содержащем нейтрализатор эмиссии (формула (2.18)):

$$\begin{aligned}
 B_1 &= \frac{\left(1 - a \left(1 + \sum_{i=1}^k c_i\right)\right) B_0}{\left(1 - a \left(1 + \sum_{i=1}^k c_i\right)\right) + a \frac{\rho_B}{\rho_S} + a \sum_{i=1}^k c_i \frac{\rho_B}{\rho_i}} = \\
 &= \frac{(1 - 0,3 \cdot (1 + 0,05)) \cdot 52,5}{(1 - 0,3 \cdot (1 + 0,05)) + 0,3 \cdot \frac{1000}{2070} + 0,3 \cdot 0,05 \cdot \frac{1000}{6310}} = 43,21 \text{ кг/т};
 \end{aligned}$$

2) Расход серы, содержащей нейтрализатор эмиссии (формула (2.16)):

$$\begin{aligned}
 S_1 &= \frac{a B_0}{\left(1 - a \left(1 + \sum_{i=1}^k c_i\right)\right) + a \frac{\rho_B}{\rho_S} + a \sum_{i=1}^k c_i \frac{\rho_B}{\rho_i}} = \\
 &= \frac{0,3 \cdot 52,5}{(1 - 0,3 \cdot (1 + 0,05)) + 0,3 \cdot \frac{1000}{2070} + 0,3 \cdot 0,05 \cdot \frac{1000}{6310}} = 18,92 \text{ кг/т};
 \end{aligned}$$

3) Расход нейтрализатора (формула (2.17))

$$\begin{aligned}
 H_i &= \frac{a B_0 c_i}{\left(1 - a \left(1 + \sum_{i=1}^k c_i\right)\right) + a \frac{\rho_B}{\rho_S} + a \sum_{i=1}^k c_i \frac{\rho_B}{\rho_i}} = \\
 &= \frac{0,3 \cdot 52,5 \cdot 0,05}{(1 - 0,3 \cdot (1 + 0,05)) + 0,3 \cdot \frac{1000}{2070} + 0,3 \cdot 0,05 \cdot \frac{1000}{6310}} = 0,95 \text{ кг/т};
 \end{aligned}$$

3) Плотность СБВ, содержащего нейтрализатор эмиссии:

$$\rho_{\text{СБВ}} = \left( \frac{\left(1 - a \left(1 + \sum_{i=1}^k c_i\right)\right)}{\rho_B} + \frac{a}{\rho_S} + a \sum_{i=1}^k \frac{c_i}{\rho_i} \right)^{-1} =$$

$$= \frac{1}{\left( \frac{(1 - 0,3 \cdot (1 + 0,05))}{1000} + \frac{0,3}{2070} + 0,3 \cdot \frac{0,05}{6310} \right)} = 1201,5 \text{ кг/м}^3.$$

Состав серобитумного вяжущего на основе технической серы, содержащий нейтрализатор эмиссии токсичных газов, приведен в таблице 2.18.

Таблица 2.18 – Состав серобитумного вяжущего на основе технической серы, содержащий нейтрализатор эмиссии токсичных газов

Наименование компонента	Расход, кг/т	Содержание, %
Нефтяной битум	43,21	68,5
Техническая сера	18,92	30,0
Оксид меди	0,95	1,5
Итого:	62,64	100
Средняя плотность СБВ – 1201,5 кг/м <sup>3</sup> .		

### 2.3.4 Методика получения сероасфальтобетона с добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичны газов

Приготовление контрольных смесей асфальтобетона (ЩМА-20) и сероасфальтобетонов, модифицированных комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов, осуществляли с применением асфальтобетоносмесительной установки Vitumix [94] (рисунок 2.5, а).



Рисунок 2.5 – Оборудование, используемое для изготовления асфальтобетонных образцов:

а – смеситель ВITUMIX; б – гидравлический пресс ИП-1А-500 АБ ПК

Особенностью данного смесителя является имитирование работы смесителя асфальтобетонного завода, при этом происходит минимальная деструкция минеральных компонентов. Благодаря встроенной системе терморегулирования асфальтобетонная смесь имеет равномерную температуру по всему объему.

Изготовление образцов для испытаний по методам ГОСТ 12801 – 98 «Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний» проводили на гидравлическом прессе ИП-1А-500 АБ ПК (рисунок 2.5, б). Изготовление образцов проводили в стандартных формах с диаметром 71,4 мм.

Технология производства асфальтобетонных смесей с добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов мало отличается от производства традиционного асфальтобетона ЦМА-20. Важным требованием является строгое поддержание температурного режима приготовления – не более 145 °С, в противном случае увеличивается выделение токсичных газов – сероводорода и диоксида серы.

Технологический процесс приготовления асфальтобетонной смеси с добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов состоит из следующих операций:

- подготовка минеральных материалов (подача и предварительное дозирование, сушка и нагрев до температуры 140...145 °С);
- дозирование и подача холодного минерального порошка в смеситель;
- перемешивание минеральных материалов;
- подготовка битума (разогрев, выпаривание содержащейся в нем влаги и нагрев до рабочей температуры 140...145 °С, дозирование перед подачей в смеситель);
- перемешивание минеральных материалов с битумом;
- подача в смеситель с асфальтобетонной смесью отдозированного количества комплексной добавки на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов (при производстве сероасфальтобетонных смесей отсутствует необходимость в применении стабилизирующих добавок);

- перемешивание асфальтобетонной смеси и серного модификатора.

Погрешность дозирования компонентов при приготовлении:

- для щебня и отсева дробления –  $\pm 2 \%$ ;
- минерального порошка и битума –  $\pm 1,5 \%$ ;
- добавки на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов –  $\pm 1,5 \%$ .

Продолжительность перемешивания смеси определяли, исходя из технологических параметров смеси до достижения равномерного распределения всех компонентов и полного обволакивания зерен минерального материала битумом.

### **2.3 Система показателей качества сероасфальтобетона**

Качество продукции (строительного материала) – это совокупность свойств продукции, обуславливающих ее пригодность для удовлетворения определенных потребностей в соответствии с назначением. Качество характеризуется характеристиками строительно-технических свойств: прочности, долговечности, экономичности и формируется на всех этапах производства материала и определяется многими факторами, основные из которых: свойства сырья, особенности технологического процесса и оборудования, квалификация работников, уровень организации производства [66].

В процессе эксплуатации асфальтобетонные покрытия в разных дорожно-климатических зонах должны надежно работать под действием погодноклиматических и транспортных факторов. Прочность и долговечность асфальтобетонных покрытий определяется стабильностью физико-механических и химических свойств асфальтобетона и степенью их соответствия эксплуатационному режиму работы материала в составе конструкции [95]. В осенне-зимний период асфальтобетон верхних слоев подвергается химическому воздействию противогололедных материалов. Также асфальтобетон подвержен структурным изменениям под действием солнечной радиации, кислорода воздуха (термо-окислительная деструкция), испарения легких фракций битума, химического и механического воз-

действия от транспортных средств. Свойства асфальтобетона в значительной мере зависят от структуры вяжущего асфальтобетона. Чем тоньше пленка вяжущего, состоящего из битумного вяжущего и минерального порошка (асфальтовяжущее), на поверхности зерен щебня и песка, тем меньше отражается на свойствах асфальтобетона изменение состояния микроструктуры асфальтовяжущего. Изменение температуры оказывает существенное влияние на механические свойства асфальтобетона. Изменение качественных показателей исходных компонентов асфальтобетона и его состава отражается на изменении его структуры, что позволяет направленно изменять величину угла внутреннего трения и сцепления, что приводит к изменению пластичности, плотности и прочности [3].

Показатели качества для асфальтобетонов, определяются методами, установленными в ГОСТ 12801–98 «Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний». Большинство методов основано на однократном нагружении образца до его разрушения, что не соответствует режимам работы асфальтобетона в покрытии автомобильной дороги. Среди методов испытания отсутствуют методы, позволяющие проводить испытания асфальтобетона в условиях, моделирующих движение автомобильного транспорта, то есть многократное воздействие нагрузками, по величине значительно меньшими, чем разрушающие. Поэтому, учитывая недостаточность стандартных методов испытаний для оценки качества (в частности, долговечности) асфальтобетонного покрытия, предлагаются дополнительные показатели качества и методы их определения. Перечень этих свойств сформирован на основании сведений об условиях эксплуатации, минимальных сроках службы в соответствии с требованиями потребителя и зарубежного опыта оценки качества асфальтобетонов. Показатели качества асфальтобетонных смесей и сероасфальтобетонов, модифицированных технической серой и нейтрализаторами эмиссии токсичных газов, приведены на рисунках 2.6 и 2.7 соответственно.



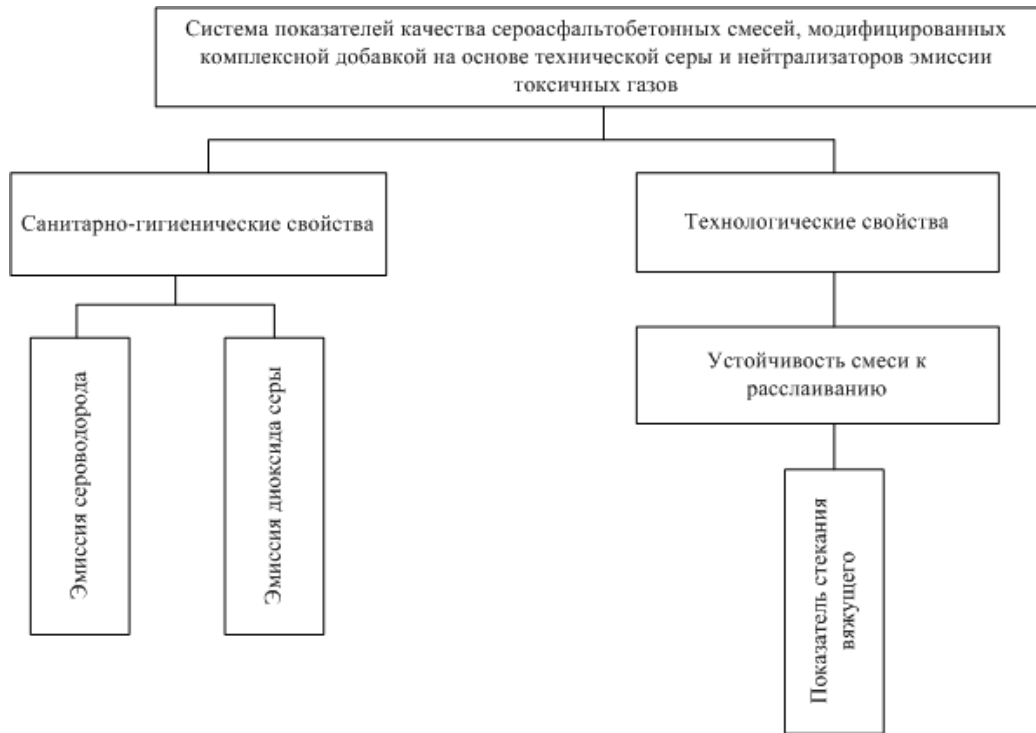


Рисунок 2.6 – Показатели качества сероасфальтобетонных смесей, модифицированных технической серой и нейтрализаторами эмиссии ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ

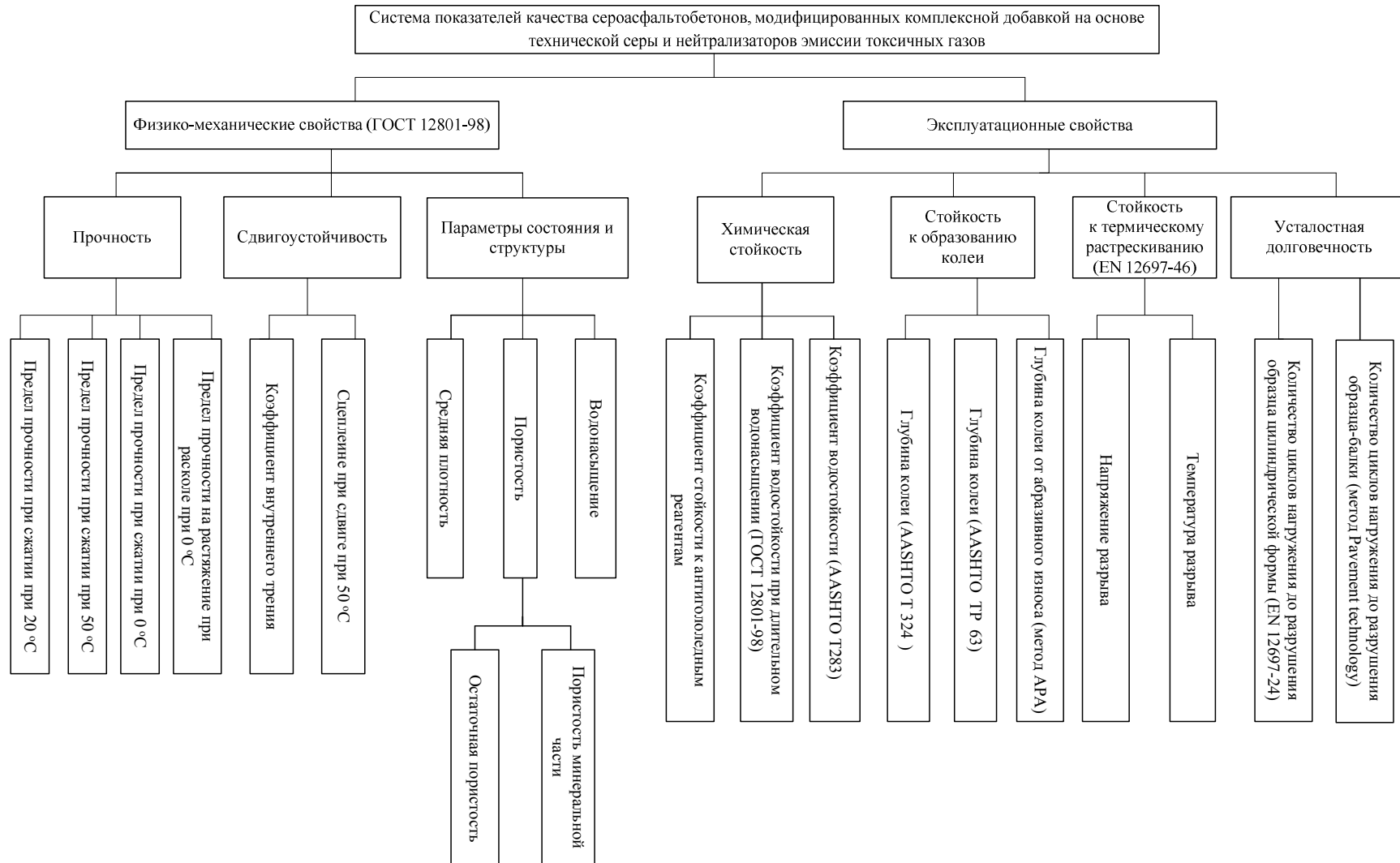


Рисунок 2.7 – Показатели качества сероасфальтобетонов, модифицированных технической серой и нейтрализаторами ЭМИССИИ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ

**Стойкость к колееобразованию.** В систему показателей качества асфальтобетона включены показатели стойкости к образованию колеи. В настоящее время существует множество экспериментальных методов, позволяющих оценивать устойчивость асфальтобетона к образованию колеи в лабораторных условиях. Известные способы оценки устойчивости асфальтобетона к образованию колеи: испытания на сжатие, срез, кручение, испытание в стабилометре Хвима, продавливание в обойме по методу Хаббарда – Филда носят дискуссионный характер и не всегда позволяют обеспечить стойкость к колееобразованию асфальтобетонного покрытия, спроектированного с их применением [95-108]. Кроме того, указанные способы являются достаточно условными и не вполне отражают реальные условия работы асфальтобетона в покрытии по таким важным критериям, как режим нагружения и напряженно-деформационное состояние.

В данной работе использовались методы непосредственного испытания асфальтобетона на колееность с помощью колес, имитируя реальные условия работы покрытия при постепенном накоплении остаточных деформаций от циклического воздействия нагрузки. В процессе развития этих методов в странах Европы и Северной Америки были проведены многочисленные испытания [109-117], подтверждающие корреляцию между поведением асфальтобетона в лабораторных испытаниях и его работой в покрытии. В странах ЕС эти методы входят в процедуру проектирования асфальтобетона [118].

Используемые методы позволяют проводить оценку в зависимости от вида колеи и причины ее образования. Стойкость к образованию колеи от необратимых деформаций асфальтобетонных покрытий, образующихся из-за развития в нем остаточных пластических деформаций при многократном приложении циклических нагрузок оценивается по методу АРА (AASHTO TP 63), а также Гамбургский тест (AASHTO T 324). Стойкость к образованию колеи истирания, возникающей из-за истирающего воздействия на асфальтобетон шипованных шин, оценивается с помощью анализатора дорожного покрытия (АРА) по глубине колеи от воздействия прокатывающего шипованного колеса.

**Усталостная долговечность.** В процессе эксплуатации асфальтобетонных дорожных покрытий происходит постепенное снижение их прочностных и других физико-механических характеристик, обусловленное процессами необратимых разрушений структуры материала [27, 120].

Анализ исследований Б.С. Радовского, А.В. Руденского, Г.С. Бахрах [119, 122...130] и других показал, что разрушение асфальтобетона при многократном циклическом нагружении обусловлено процессами усталости, то есть образованием и накоплением микродефектов с последующим образованием макродефектов. В соответствии с существующей нормативной базой подбор составов асфальтобетонных смесей базируется на лабораторных испытаниях, не соответствующих реальным режимам нагружения асфальтобетона в процессе эксплуатации. Поэтому в современных условиях высокоскоростного интенсивного движения транспортных средств для объективной оценки усталостной долговечности материалов дорожного покрытия необходимо переходить на новые методы их испытания, соответствующие по условиям нагружения, реальному воздействию транспортного потока.

В Европейских странах широкое распространение получили методы оценки усталостной долговечности асфальтобетона, регламентированные стандартом EN 12697-24, а в США – стандартами AASHTO TP8 и AASHTO T321. Для оценки усталостной долговечности сероасфальтобетонов в данной работе применялся метод, описанный в методических рекомендациях [131]. Метод характеризует поведение асфальтобетона в условиях приложения повторяющихся нагрузок с использованием схемы на не прямое растяжение. Испытуемые образцы подвергаются воздействию повторяющейся синусоидальной нагрузки, вызывающей растяжение, перпендикулярное оси приложения нагрузки (рисунок 2.8).

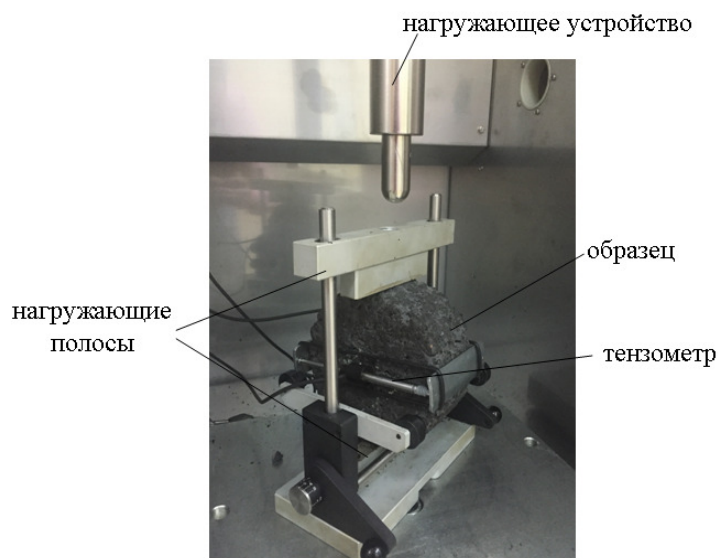


Рисунок 2.8 – Схема испытаний образцов сероасфальтобетона на усталостную долговечность

Разрушением образца считается момент появления вертикальной трещины. Наступление предела усталости определяется как общее количество приложений нагрузки до разрушения образца, при этом с помощью тензометра определяется результирующая горизонтальная деформация. Исследование усталостной долговечности сероасфальтобетона проводилось с использованием сервогидравлической системы динамических испытаний Dynarave 130 [132]. Для испытаний применялись цилиндрические образцы сероасфальтобетона и контрольного состава диаметром – 150 мм и высотой – 70 мм. Образцы термостатировались и испытывались при температуре  $20 \pm 1$  °С. Дополнительно в работе параметры усталости сероасфальтобетона оценивали с применением анализатора асфальтового покрытия (метод Pavement Technology). Суть испытания заключалась в определении количества циклов проезда металлического колеса по образцу-балке, после которого балка разрушается или скорость нарастания деформаций превышает 1,0 мм за 10 рабочих проходов. Для одного одновременного испытания используются три балочных образца с размерами 300×125×75 мм. Испытания проводятся при температуре 20 °С и давлении колеса на образец 1,72 МПа. Перед испытанием образцы асфальтобетона выдерживаются в климатической камере в течении 120 часов при температуре

85±3 °С. Образцы-балки устанавливаются в форму для закрепления образца таким образом, чтобы центральная часть балки могла перемещаться в вертикальном направлении при приложении нагрузки (рисунок 2.9 а, б). Во время теста прибором фиксируется прогиб балки.

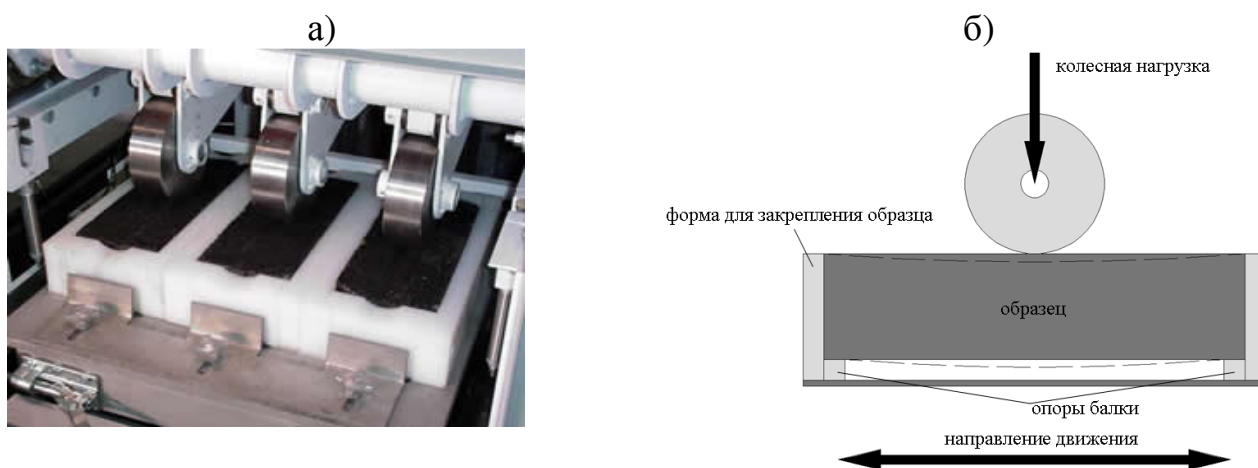


Рисунок 2.9 – Испытание на усталость с использованием анализатора асфальтового покрытия: а – общий вид установки; б – схема приложения нагрузки

**Тест на водо- и морозостойкость (AASHTO T 283).** Важным показателем качества асфальтобетона являются водо- и морозостойкость асфальтобетона. Водо-морозостойкость характеризуется величиной снижения прочности в результате агрессивного действия воды, климатических факторов (температуры, циклов замораживания и оттаивания), механических колебаний и других искусственных воздействий на образцы асфальтобетона. По ГОСТ 12801-98 «Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний» водостойкость асфальтобетона оценивается как отношение прочности при сжатии образцов после воздействия на них воды в условиях вакуума, в том числе после дополнительного воздействия воды в течение 15 суток к первоначальной прочности параллельных образцов. Интересным является тот факт, что испытание на водостойкость асфальтобетона методом сжатия и растяжения показывает, что предел прочности на растяжение при расколе более чувствителен к длительному воздействию воды (примерно на

6 %), то есть к ухудшению адгезии битума к поверхности минеральных зерен [132]. Тогда как коэффициент водостойкости по прочности при сжатии в большей степени реагирует на набухание образцов и скорость деформирования. Учитывая вышесказанное, водостойкость в данной работе определяли по методу AASHTO T283. В соответствии с AASHTO T283 водостойкость асфальтобетона оценивают степенью снижения прочности на растяжение при расколе в результате стандартного воздействия на образцы воды, вакуума и температуры [133-135]. Кроме того, данный тест позволяет косвенно оценить прочность сцепления на границе раздела фаз «битум – наполнитель». Методика испытания осуществляется следующим образом: образцы подвергаются замораживанию в водонасыщенном состоянии и выдержке при температуре  $18 \pm 3$  °C в течении 16 часов, а затем оттаиванию в водяной бане при температуре  $60 \pm 1$  °C в течении 24 часов. После этого образцы термостатируются в воде в течении 2 часов при температуре  $25 \pm 0,5$  °C и испытываются на прочность.

#### **2.4 Статистическая оценка результатов измерений. Оценка погрешности в косвенных измерениях**

Оценку погрешности  $\delta_i$  в измерениях проводили с использованием стандартного отклонения  $\sigma_x$ , значение которого рассчитывали по формуле:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}},$$

где  $\bar{x}$  – среднее значение в  $m$  параллельных измерениях;  $x_i$  – значение параметра в  $i$ -ом опыте;  $N$  – общее количество проведенных экспериментов.

Анализ экспериментальных данных и отбрасывание данных, имеющих значения, существенно отличающиеся от среднего, проводился с помощью критерия Шовене по методике, изложенной в работе [136].

## Выводы

- 1) Сформулированы основные положения проектирования составов серобитумного вяжущего и сероасфальтобетонов, модифицированных технической серой. Разработана методика проектирования составов сероасфальтобетона, модифицированного комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов.
- 2) Предложен лабораторный метод оценки эмиссии токсичных газов из серобитумных материалов, позволяющий определять объемы выделяющихся продуктов из нормированной массы серобитумных материалов.
- 3) 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.



### **ГЛАВА 3. ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСНОГО СЕРНОГО МОДИФИКАТОРА. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРОАСФАЛЬТОБЕТОНОВ С ДОБАВКОЙ КОМПЛЕКСНОГО СЕРНОГО МОДИФИКАТОРА**

#### **3.1. Модель процессов образования сероводорода и диоксида серы в серобитумных смесях**

В настоящее время снижение эмиссии сероводорода и диоксида серы проводится в промышленных масштабах путем распыления различных сорбентов в воздухе рабочей зоны. В тоже время отсутствуют эффективные способы сорбции указанных газов в объеме серобитумной смеси, что связано с недостаточной изученностью процессов взаимодействия серы с компонентами битума, в частности, влиянием вида углеводорода на реакционную способность серы, а также с реализацией различных механизмов взаимодействия [23, 62, 68, 69]. Исследование происходящих процессов затрудняется сложностью структурных преобразований самой серы. Однако известно, что сера активно вступает в химические реакции с ненасыщенными компонентами смол и алкенов, в результате которого образуются сероорганические соединения различного состава [53].

Для установления влияния рецептурных и технологических факторов на эмиссию токсических газов необходим анализ процессов, протекающих в битумных смесях, содержащих серу. На рисунке 3.1 представлена разработанная модель возможных процессов, протекающих в сероасфальтобетонной смеси.

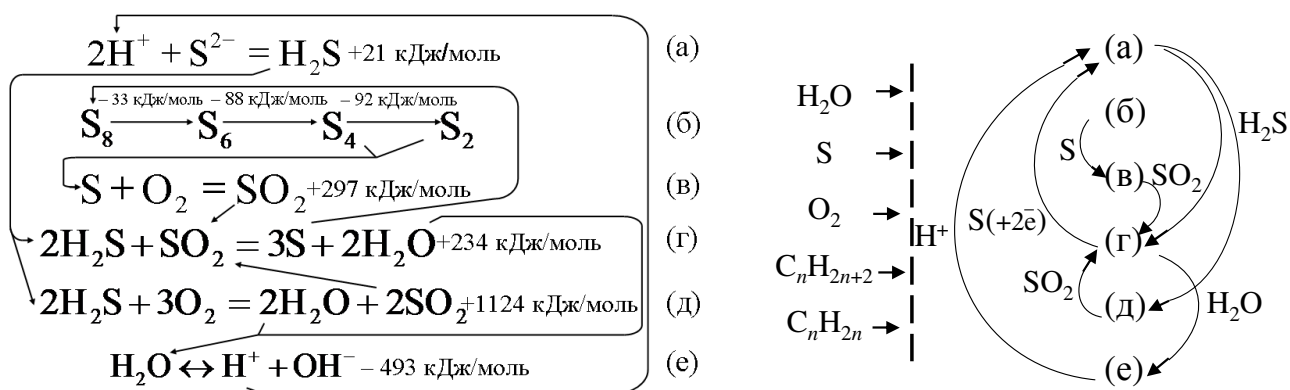


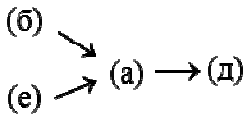
Рисунок 3.1 – Модель процессов, происходящих в серобитумных материалах

Дегидрирование битума при высоких температурах способствует образованию сероводорода (рисунок 3.1, а). В то же время, при высоких температурах, восьмичленное кольцо серы  $\text{S}_8$  разрывается на бирадикалы, увеличивается содержание низших неустойчивых молекул серы –  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_4$ , характеризующихся высокой реакционной способностью (рисунок 3.1, б) [69, 137]. Неустойчивые молекулы серы активно окисляются кислородом с образованием диоксида серы (рисунок 3.1, в). Дальнейшее взаимодействие между сероводородом и диоксидом серы происходит с образованием элементарной серы и воды (рисунок 3.1, г). Окисление сероводорода приводит к образованию диоксида серы и воды (рисунок 3.1, д). Ионы водорода, образовавшиеся в результате диссоциации воды (рисунок 3.1, е), взаимодействуют с ионами серы с образованием сероводорода (рисунок 3.1, а). Таким образом, процесс образования сернистых газов происходит циклично, и остановится только при полном расходе серы и/или водорода, источником которого является битум и вода.

Анализ энергетического баланса по различным траекториям протекания процесса образования  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  показывает (таблица 3.1), что наименьшим уровнем затрат энергии для осуществления процесса их образования имеет траектория:

реакция (а) → реакция (д) → реакция (е).

Таблица 3.1 – Энергетический анализ циклов, реакций в серобитумных материалах

Реакция	Энергетические затраты реакции, кДж/моль	Цикл	Энергетические затраты цикла, кДж/моль
(а)	+ 21	(а) → (д) → (е)	+ 652
(б)	– 213	(б) → (в) (е) → (а)	– 388
(в)	+ 297	(б) → (в) → (г) → (е) → (а)	– 154
(г)	+ 234		
(д)	+ 1124		+ 439
(е)	– 493		

В химическую реакцию образования токсичных газов  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  вступает только атомарная сера  $\text{S}^*$ . Из молекулярной серы  $\text{S}_8$  может образоваться химически активная  $8\text{S}^*$  при условии ее перехода до мономера (реакция «б», рисунок 3.1). Увеличение молекулярной массы очевидно будет способствовать уменьшению активности серы. Именно такой подход используется рядом исследователей [47]. Указанное следует из следующего расчета. Пусть количество молекул серы с молекулярной массой  $\text{S}_n$  равно:

$$N_{S_n} = \left( \frac{S_8}{S_n} \right) N_A,$$

где  $S_8$  – молярная масса серы  $\text{S}_8$ ;

$S_n$  – молярная масса серы  $\text{S}_n$  (при этом  $n \in I[1; \infty]$ );

$N_A$  – число Авогадро.

Увеличение  $n$  приводит к существенному снижению содержания «активной» серы (рисунок 3.2). Так, при формировании молекул серы с количеством атомов, равном 100, содержание «активной» серы равно 8 %, а при количестве атомов се-

ры 1000 – 0,8 %. Уменьшение  $n$  ( $n < 8$ ) увеличивает содержание «активной» серы: при  $n = 1$  ее концентрация равна  $N_{S_n}/N_A = 8$ .

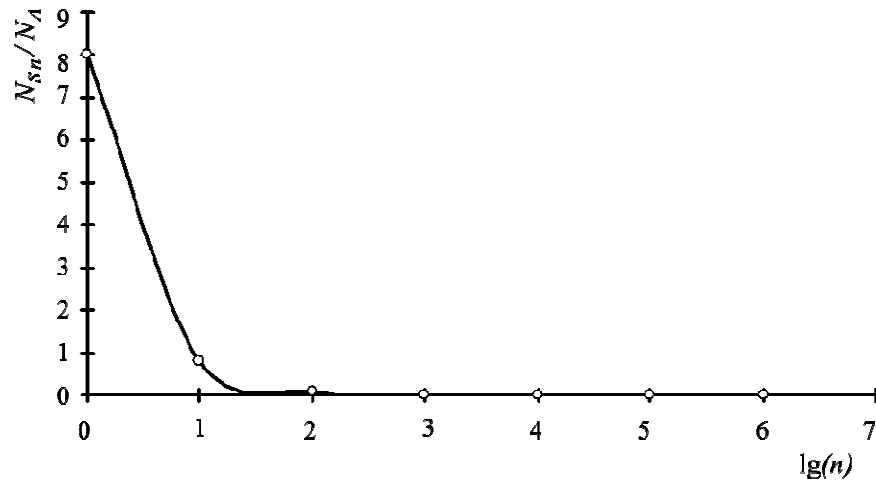


Рисунок 3.2 – Зависимость содержания «активной серы» от количества атомов серы

Однако, полимерная сера является неустойчивым аллотропом. Для получения стабильной полимерной серы, существующей при стандартных условиях, используются различные подходы к модифицированию, в том числе введение определенных органических соединений – дициклопентадиена, гексахлорпаракилола, п-алкилфенола, 2, 6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, триоксибензола, м-дигидрооксибензола и др. [138-140]. Механизм действия таких модификаторов заключается в связывании стабильных структурных элементов, содержащих 6; 7; 8; 10; 12; 18; 20; 30 атомов серы, между собой за счет раскрытия двойных связей в молекулах органической добавки-стабилизатора. Основываясь на представленном механизме, возможно рассчитать расход добавки-стабилизатора для получения устойчивой полимерной серы [66]:

$$P_{\text{доб}} = \frac{\varphi_c \cdot M_d}{m_{\text{ат}} \cdot N_A \cdot l_{\text{пол.С}} \cdot k},$$

где  $M_d$  – молярная масса добавки;

$\varphi_c$  – доля полимерной серы, %;

$m_{\text{ат}}$  – атомная масса серы;

$N_A$  – число Авагадро;

$l_{\text{пол.}S}$  – длина стабильного сегмента макромолекулы серы ( $l_{\text{пол.}S} \leq 30$ );

$k$  – коэффициент, учитывающий вид добавки (для добавок предельного ряда и ароматических соединений  $k = 1$ , для добавок непредельного ряда  $k = 2$ ,  $n$  – число кратных связей).

Таким образом, необходимое количество вещества добавки-стабилизатора должно быть максимум в 30 раз меньше количества используемой серы. В качестве модификаторов используются дициклопентадиен в количестве 2...5 % от массы серы [138], гексахлорпаракилол в количестве 1...2 % от массы серы [139], п-алкилфенол, 2,6-ди-трет-бутил, 4-метилфенол, триоксибензол, м-дигидрооксибензол в количестве 0,01...0,5 % от массы серы [140]. Расчеты минимального количества указанных добавок показывают (таблица 3.2), что рекомендуемые расходы существенно ниже необходимого количества (за исключением дициклопентадиена). Поэтому содержание в остальных составах полимерной составляющей незначительно.

Таблица 3.2 – Минимальное и рекомендуемое количество добавки для стабилизации полимерной серы

Добавка-стабилизатор	Минимальное расчетное количество добавки, % от массы серы	Рекомендуемое количество добавки, согласно рекомендациям производителей полимерной серы, %	Количество полимерной серы после модифицирования добавками (в количестве указанном производителем), %
1	2	3	4
Дициклопентадиен	3,43	2...5	н. д.
Гексахлорпаракилол	5,43	1...2	18,4...36,8
п-метилфенол	1,87	0,01...0,5	0,5...26,7

Окончание таблицы 3.2

1	2	3	4
2, 6-ди-трет-бутил-4-метилфенол	3,81	0,01...0,5	0,3...13,2
Триоксибензол	2,18	0,01...0,5	0,5...22,9
м-дигидрооксибензол	1,91	0,01...0,5	0,5...26,2
Примечание – н. д. – нет данных			

Согласно данным [141] количество полимерной серы в товарных формах составляет 15-30 %. При изготовлении серобитумных вяжущих в химическое взаимодействие с образованием токсичных газов вступает только некоторое количество вводимой серы, поэтому введение стабилизирующих добавок в низких количествах не оказывает значимого влияния на количество выделяющихся токсичных газов. Поэтому введение такой «полимерной серы» (часто используемое торговое название серного продукта модифицирования серы) нецелесообразно. Увеличение расхода добавок-стабилизаторов существенно увеличивает стоимость материала, кроме того, применяемые для стабилизации добавки являются токсичными и легколетучими веществами, что существенно ужесточает требования безопасности на рабочих местах по производству полимерной серы и ее переработке.

Рассмотрим возможность применения «полимерной серы» для приготовления сероасфальтобетонных смесей. Основным условием ее применения является обеспечение ПДК сероводорода и диоксида серы в воздухе рабочей зоны, при производстве и укладке сероасфальтобетонных смесей (ПДК не более 10,0 мг/м<sup>3</sup> [79]). Рассмотрим эмиссию токсичных газов на участке укладки сероасфальтобетонной смеси (рисунок 3.3).

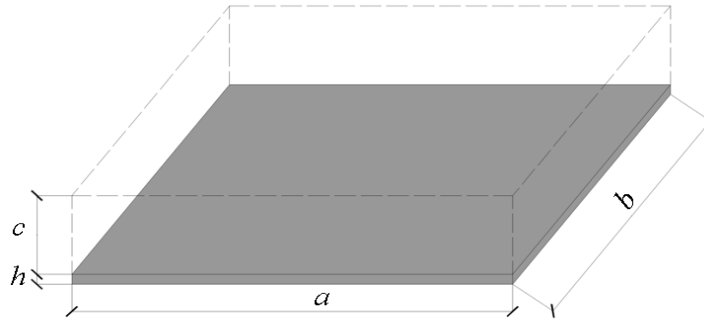


Рисунок 3.3 – Схема участка дорожного полотна

В зависимости от площади укладываемого покрытия масса газов, выделяющихся из сероасфальтобетонного покрытия, будет изменяться согласно:

$$m = abcK,$$

где  $a$  и  $b$  – длина и ширина участка укладываемого участка, м;

$c$  – высота рабочей зоны, м;

$K$  – концентрация токсичного газа, мг/м<sup>3</sup>.

В качестве концентрации токсичных газов примем максимально допустимое значение, то есть ПДК = 10 мг/м<sup>3</sup>. Учитывая, что рассматриваемые газы имеют молярную массу больше, чем воздух, высота рабочей зоны принята равной 1,5...2 м.

Результаты расчета минимального количества серы, необходимого для образования расчетной массы токсичных газов, в зависимости от площади участка, представлена в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Масса серы для получения расчетной массы токсичных газов, г

Размеры участка		Высота рабочей зоны, м	Вид газа	
1	2		4	5
$a$ , м	$b$ , м	$c$ , м	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>
5,0	6,0	1,5	0,42	0,23
		2,0	0,56	0,30

Окончание таблицы 3.3

1	2	3	4	5
10,0	6,0	1,5	0,85	0,45
		2,0	1,13	0,60
15,0		1,5	1,27	0,68
		2,0	1,69	0,90

Из таблицы 3.3 следует, что для заполнения рабочей зоны токсичными газами с концентрацией  $10 \text{ мг/м}^3$  необходимо небольшое количество серы. Для оценки возможности образования сероводорода и диоксида серы из сероасфальтобетонной смеси, модифицированной серой с различным содержанием полимерной серы, укладываемой слоем толщиной  $h$ , на участке площадью  $a \times b$  необходимо рассчитать содержание кристаллической серы в этой смеси (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Содержание кристаллической серы в сероасфальтобетонной смеси, г

Размеры			Содержание кристаллической серы в модифицированной сере, %			
$a, \text{ м}$	$b, \text{ м}$	$h, \text{ м}$	1	10	20	30
5	6	0,01	117	1170	2340	3510
		0,03	351	3510	7020	10530
		0,06	702	7020	14040	21060
10		0,01	234	2340	4068	7020
		0,03	702	7020	14040	21060
		0,06	1404	14040	28080	42120
15		0,01	315	3510	7020	10530
		0,03	1053	10530	21060	31590
		0,06	2106	21060	42120	63180

Примечание – содержание серобитумного вяжущего в сероасфальтобетонной смеси равно 5 % от общей массы смеси; содержание серы в серобитумном вяжущем – 30 % от общей массы.



Сопоставление данных таблиц 3.3 и 3.4 показывает, что фактическая масса кристаллической серы, находящейся в сероасфальтобетонной смеси и способной вступить в химическую реакцию с образованием токсичных газов, значительно превышает минимальное содержание кристаллической серы, достаточное для образования токсичных газов концентрацией 10 мг/м<sup>3</sup> (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Кратность превышения содержания серы в асфальтобетонной смеси, необходимого для превышения эмиссии токсичных газов

Размеры		Содержание кристаллической серы в модифицированной сере, %			
1	2	3	4	5	6
<i>a</i> , м	<i>h</i> , м	1	10	20	30
H <sub>2</sub> S					
<i>c</i> = 1,5 м					
5	0,01	278,6	2785,7	5571,4	8357,1
	0,03	835,7	8357,1	16714,3	25071,4
	0,06	1671,4	8357,1	33428,6	50142,9
10	0,01	278,6	2785,7	5571,4	8357,1
	0,03	835,7	8357,1	16714,3	25071,4
	0,06	1671,4	8357,1	33428,6	50142,9
15	0,01	278,6	2785,7	5571,4	8357,1
	0,03	835,7	8357,1	16714,3	25071,4
	0,06	1671,4	8357,1	33428,6	50142,9
<i>c</i> = 2,0 м					
5	0,01	208,9	2089,3	4178,6	6267,9
	0,03	626,8	6267,9	12535,7	18803,6
	0,06	1253,6	12535,7	25071,4	37607,1
10	0,01	208,9	2089,3	4178,6	6267,9
	0,03	626,8	6267,9	12535,7	18803,6
	0,06	1253,6	12535,7	25071,4	37607,1

Окончание таблицы 3.5

1	2	3	4	5	6
15	0,01	208,9	2089,3	4178,6	6267,9
	0,03	626,8	6267,9	12535,7	18803,6
	0,06	1253,6	12535,7	25071,4	37607,1
SO <sub>2</sub>					
<i>c</i> = 1,5 м					
5	0,01	508,7	5087,0	10173,9	15260,9
	0,03	1526,1	15260,9	30521,7	45782,6
	0,06	3052,2	30521,7	61043,5	91565,2
10	0,01	508,7	5087,0	10173,9	15260,9
	0,03	1526,1	15260,9	30521,7	45782,6
	0,06	3052,2	30521,7	61043,5	91565,2
15	0,01	508,7	5087,0	10173,9	15260,9
	0,03	1526,1	15260,9	30521,7	45782,6
	0,06	3052,2	30521,7	61043,5	91565,2
<i>c</i> = 2,0 м					
5	0,01	390,0	3900,0	7800,0	11700,0
	0,03	1170,0	11700,0	23400,0	35100,0
	0,06	2340,0	23400,0	46800,0	70200,0
10	0,01	390,0	3900,0	7800,0	11700,0
	0,03	1170,0	11700,0	23400,0	35100,0
	0,06	2340,0	23400,0	46800,0	70200,0
15	0,01	390,0	3900,0	7800,0	11700,0
	0,03	1170,0	11700,0	23400,0	35100,0
	0,06	2340,0	23400,0	46800,0	70200,0

Анализ таблицы 3.5 показывает, что содержание кристаллической серы превышает допустимый уровень в 208,9...70200,0 раза. При этом содержание полимерной серы (70...99 %) существенно превышает фактическое (15...30 %). Таким

образом, производство сероасфальтобетонных смесей, модифицированных сополимерной серой, возможно только при условии ее полной полимеризации, использование частично полимерной серы (даже на 90 %) не позволяет обеспечить требования санитарно-гигиенических норм без использования методов химического связывания (нейтрализации)  $H_2S$  и  $SO_2$ , а также физического контроля температуры смеси.

### 3.2 Выбор компонентов комплексного серного модификатора

Представленная в разделе 3.1 модель процесса образования  $H_2S$  и  $SO_2$  базируется на химических реакциях, интенсивность которых в соответствии с законом Вант-Гоффа кратно зависит от температуры. Кроме того, все компоненты процесса не изменяют агрегатного состояния, что дополнительно подчеркивает вклад температуры в процесс (изобарно-изотермический потенциал  $\Delta G$  – энергия Гиббса):

$$\Delta G = \Delta H - \Delta ST,$$

где  $\Delta H$  – изменение энтальпии реакции;  $\Delta S$  – изменение энтропии реакции.

Отсюда следует, что очевидным фактором для снижения эмиссии токсичных газов является уменьшение температуры приготовления и укладки сероасфальтобетона. При использовании недегазированной технической серы, источником сероводорода является газ, заключенный в поровом пространстве ее гранул и высвобождающийся при плавлении. Поэтому обязательным дополнительным условием при производстве сероасфальтобетона является предварительная дегазация используемой серы.

Указанные решения являются необходимыми, но недостаточными. На наш взгляд, наиболее технологичным решением, позволяющим эффективно снижать эмиссию сероводорода и диоксида серы до безопасных значений, является применение комплексного серного модификатора, состоящего из технической серы (це-

левой компонент), веществ, нейтрализующих  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  (нейтрализаторы), а также летучих органические соединения, имеющих аромат (фимиамы). Данное решение включает преимущества физических и физико-химических способов нейтрализации сероводорода и диоксида серы (см. главу 1).

В качестве нейтрализаторов могут использоваться соединения, блокирующие реакции дегидрирования. Использование в качестве нейтрализаторов амфотерных металлов или их смеси позволяет химически связать выделяющиеся диоксид серы и сероводород в нерастворимые или малорастворимые соединения (сульфиды и/или сульфаты).

В качестве фимиама целесообразно использовать органические вещества, которые при нагревании (выше  $80 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) дают аромат и химически не взаимодействуют с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ . К таким веществам, например, относится изоамилацетат  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{-OOCCH}_3$  – бесцветная жидкость с резким фруктовым запахом, напоминающим запах груш. Причиной выбора данного вещества послужила близость его температура кипения к технологическим температурам производства сероасфальтобетонной смеси, а также его безвредность при использовании в малых концентрациях.

В настоящее время существует два технологических приема совмещения серного модификатора с битумом: 1) приготовление серобитумного вяжущего (дисперсной системы, в которой дисперсионной средой является битум, а дисперсной фазой – сера); 2) введение серного модификатора в асфальтобетонную смесь.

Первый способ имеет производственные преимущества, заключающиеся в получении битумного вяжущего с регламентированными характеристиками. Он требует установки дополнительно технологического оборудования для приготовления серобитумного вяжущего, его хранения и подачи в смеситель с минеральными компонентами. Технологический процесс приготовления смесей по этому способу включает:

- приготовление серобитумного вяжущего при температуре  $140 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  эмульгированием расплавленного серного модификатора в битуме в коллоидной

мельнице либо смешением серного модификатора с битумом в мешалке пропеллерного или шнекового типа. Продолжительность перемешивания зависит от агрегатного состояния серы и типа смесительного аппарата;

- подачу серобитумного вяжущего в смеситель через дозатор. Продолжительность перемешивания асфальтобетонных смесей на серобитумном вяжущем зависит от крупности заполнителей. Температура смеси при выпуске из смесителя должна быть  $140 \pm 2$  °С.

Недостатками этого способа являются высокие энергозатраты, связанные с необходимостью интенсивного перемешивания битума с расплавом серы до достижения требуемых параметров дисперсной системы, а также экологические проблемы. Кроме того, серобитумные вяжущие, являясь дисперсной системой, наследуют агрегативную и седиментационную неустойчивость. Поэтому хранение их должно осуществляться при постоянном перемешивании. Это повышает энергозатраты, а следовательно, стоимость сероасфальтобетона.

Преимуществами второго способа являются получение модификатора, введение которого в смесь не требует значительного изменения технологического оборудования, удобство в осуществлении технологического процесса изготовления сероасфальтобетона, а также возможность удобного введения дополнительных компонентов, регулирующих структурообразование асфальтобетонов.

Этот способ требует установки только бункера-накопителя и дополнительного оборудования для подачи и дозирования серного модификатора в смеситель. Технологический процесс приготовления сероасфальтобетонных смесей по второму способу включает:

- дозирование минеральных материалов и битума, перемешивание всех компонентов;
- введение серного модификатора в смеситель и окончательное перемешивание смеси.

Промышленный опыт показывает, что эффективным и реализуемым (такими компаниями как «Shell») является второй способ.

В указанных вариантах 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.

Входящие в состав модификатора летучие органические соединения, имеют аромат, но не дегидрируют при высоких температурах, тем самым повышая органолептические показатели качества.

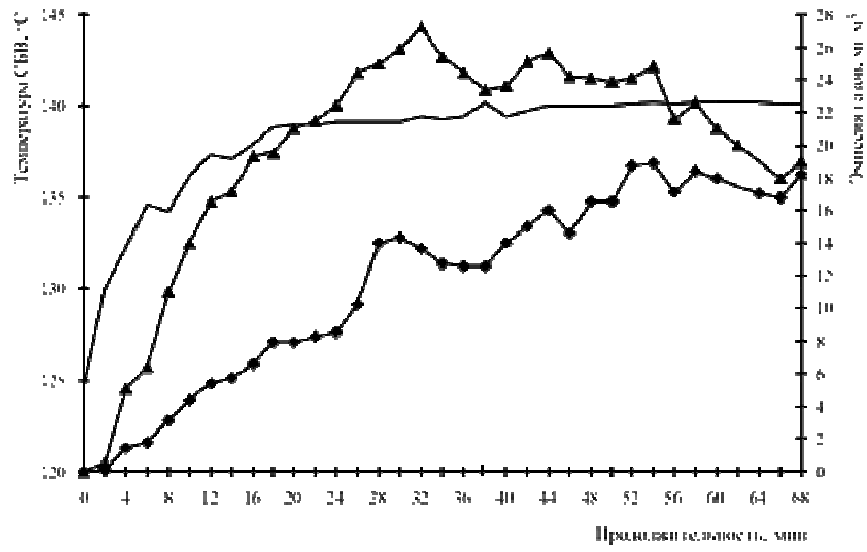
Нейтрализаторы, содержащиеся в серном модификаторе, выбирали с учетом известных механизмов их действия:

- препятствующие дегидрированию битума (группа «А»);
- связывающие сероводород и диоксид серы в нерастворимые соединения в объеме серобитумного материала (группа «В»).

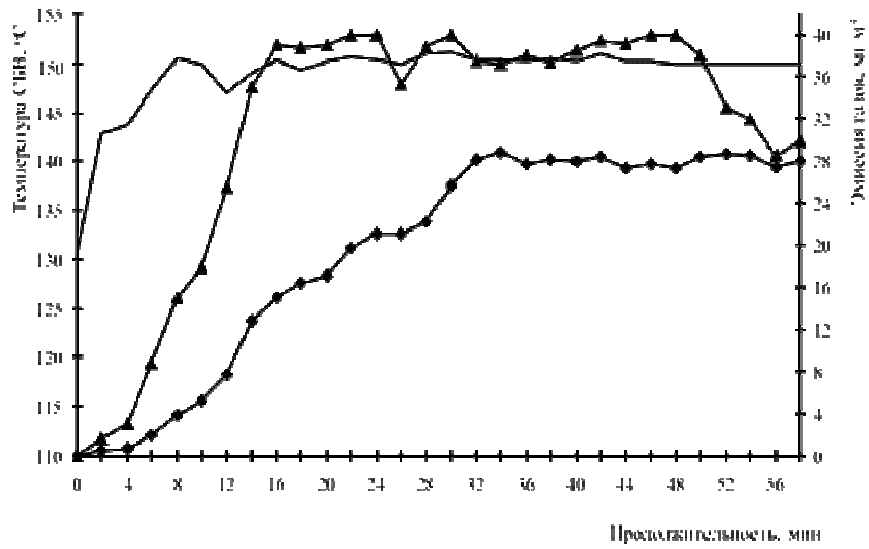
Также учитывалась доступность компонентов на рынке России и их стоимость. Из группы «А» использовались нейтрализаторы –  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , технический углерод; из группы «В» – оксиды амфотерных металлов: оксид марганца, оксид цинка, оксид меди, а также цинк, карбонат кальция (мел) [80, 81, 142].

Анализ экспериментальных данных (рисунок 3.4), полученных с применением методики, моделирующей реальные условия переработки сероасфальтобетонной смеси (раздел 2.3.2), показывает, что с увеличением температуры с 140 до 150 °С количество выделившихся сернистых газов возрастает. Это вызвано ускорением дегидрирования органических компонентов битума и интенсификацией процесса по энергоэффективной траектории: (а)→(д) →(е) (раздел 3.1). Так, через 30 минут после совмещения компонентов концентрация выделяющегося сероводорода при температуре смеси 150 °С (рисунок 3.4, а) в два раза выше, чем при температуре смеси 140 °С (рисунок 3.4, б). Кинетика эмиссии  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  имеет, как правило, асимптотический характер.

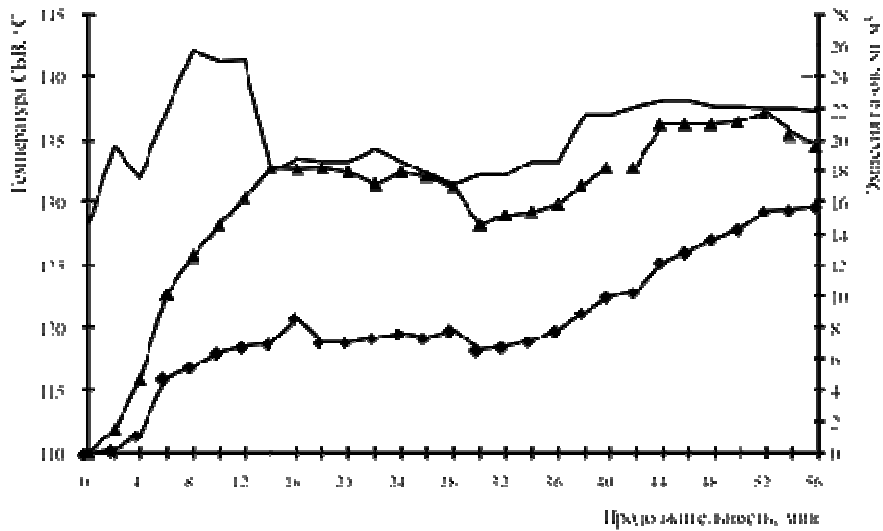
а)



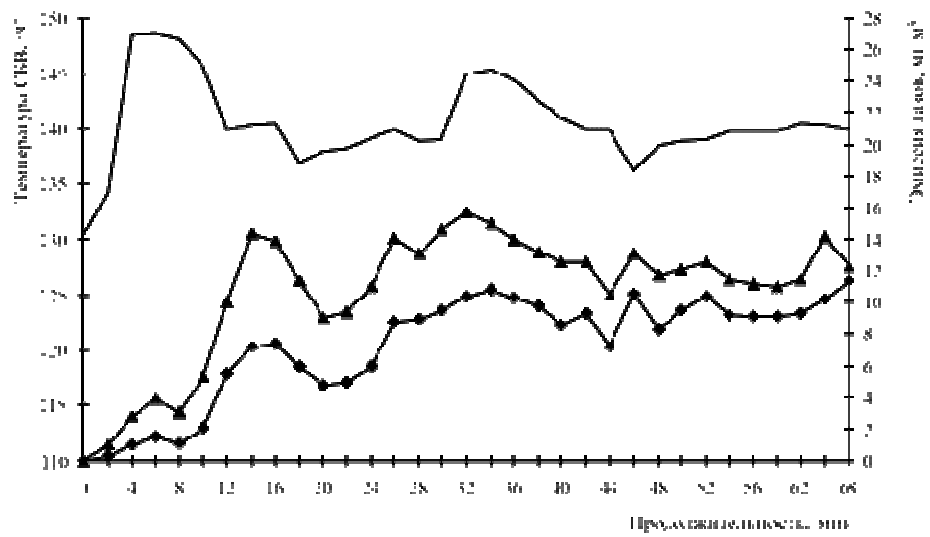
б)



в)



г)



д)

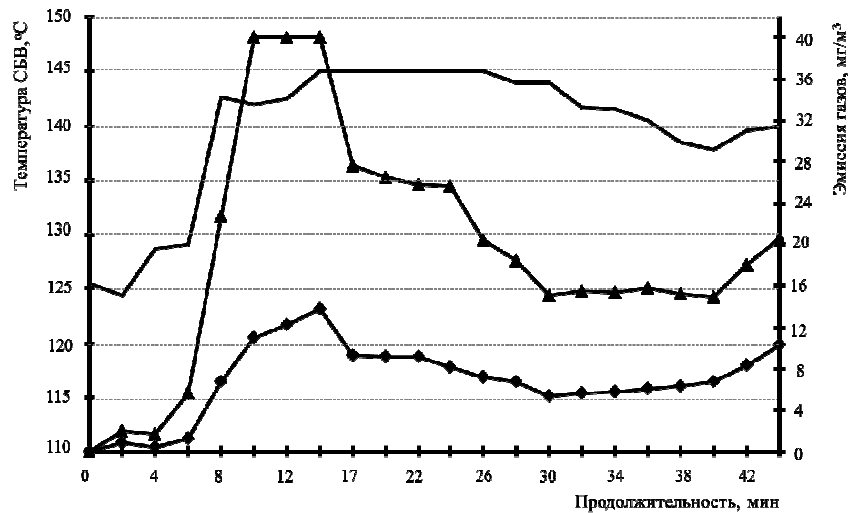


Рисунок 3.4 – Зависимость эмиссии сероводорода и диоксида серы от температуры смеси, продолжительности выдержки и вида нейтрализатора:  
 а), б) – техническая сера; в) – серный модификатор, содержащие 10 % Zn от массы серы; г) – то же, 10 % технического углерода;  
 д) – то же, 10 %  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  
 — Температура      ▲ Эмиссия диоксида серы      ◆ Эмиссия сероводорода

Численные значения концентраций  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  приведены в таблице 3.6, кратность снижения эмиссии токсичных газов представлены на рисунке 3.5.



Таблица 3.6 – Концентрации диоксида серы и сероводорода при температуре смеси 145 °С

Нейтрализатор	Продолжительность выдержки смеси, мин							
	15	30	45	60	15	30	45	60
	SO <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>				H <sub>2</sub> S, мг/м <sup>3</sup>			
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>
	-	-	-	-	-	-	-	-
MnO <sub>2</sub> (5 %*)	<u>12,5</u>	<u>13,0</u>	<u>11,8</u>	<u>11,0</u>	<u>4,5</u>	<u>6,0</u>	<u>5,7</u>	<u>5,2</u>
	1,6	2,0	5,7	2,1	1,5	2,5	2,8	3,5
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 <sub>2</sub> (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 <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> 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 <sub>3</sub> (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 <sub>3</sub> (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.

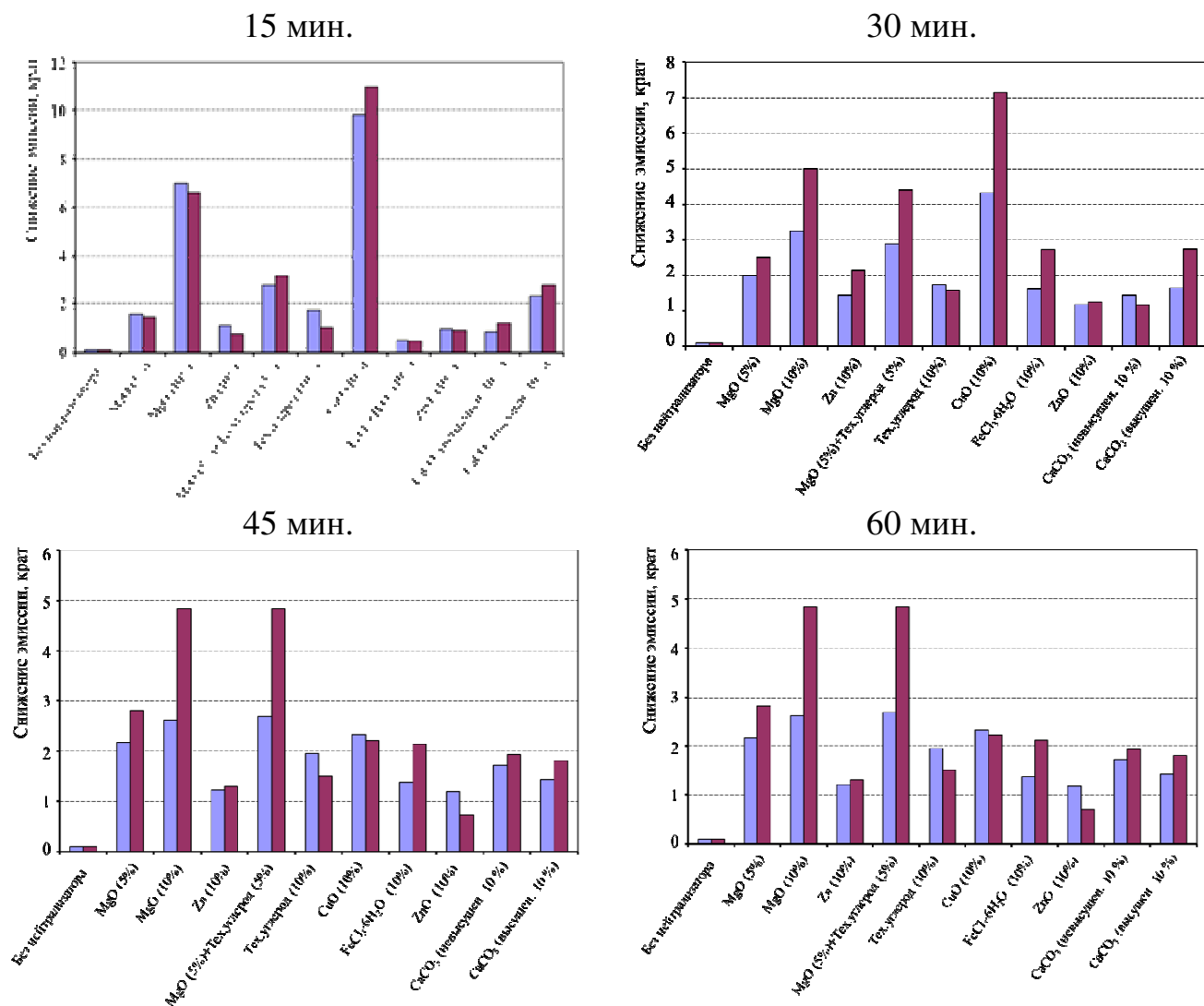


Рисунок 3.5 – Снижения эмиссии токсичных газов в зависимости от вида нейтрализатора и продолжительности выдержки смеси:

■ диоксид серы ■ сероводород

Анализ результатов таблицы 3.6 показывает, что наиболее эффективно эмиссия токсичных газов снижается при введении CuO в количестве 10 % от массы серы. При его использовании концентрация диоксида серы и сероводорода снижается в 7,0 и 6,6 раза, соответственно, через 15 мин. взаимодействия. После 60 минут взаимодействия эффективность снижения эмиссии H<sub>2</sub>S практически не изменяется, а SO<sub>2</sub> снижается до 2,6 раз. Снижение концентрации CuO в 2 раза (до 5 % от массы серы) приводит к снижению эффективности нейтрализатора. Наиболее эффективным нейтрализатором в начальный период взаимодействия компонентов (15 мин.) является MnO<sub>2</sub>: при его содержании 10 % от массы серы эмиссия серо-

водорода и диоксида серы снижается в 9,8 и 11,0 раз, соответственно. Однако, продолжительность нейтрализации указанным веществом невелика: после 60 минут перемешивания, снижение концентрации по сероводороду составляет 2,1 раза, а по диоксиду серы – 2,0 раза.

Использование технического углерода незначительно снижает эмиссию токсичных газов. Так, после 15 мин. взаимодействия концентрация диоксида серы снижается в 1,7 раз, концентрация сероводорода находится на том же уровне, что и у технической серы ( $6,6 \text{ мг/м}^3$ ). Однако, с течением времени эффективность снижения эмиссии техническим углеродом возрастает: после 60 мин. кратность снижения концентрации диоксида серы и сероводорода составляет 1,9 и 2,0 раза, соответственно.

Применение в качестве нейтрализатора металлического цинка неэффективно для нейтрализации сероводорода и диоксида серы, его применение приводит к увеличению выделения токсичных газов из серобитумной смеси. Указанный эффект объясняется катализирующим действием цинка на реакцию дегидрирования.

Установлено, что с увеличением температуры серобитумной смеси наблюдается повышение эмиссии  $\text{SO}_2$ . Это объясняется увеличением давления паров серы при повышении температуры (рисунки 3.6 и 3.7) [143]. При этом наибольший рост давления насыщенных паров серы наблюдается при повышении температуры выше  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ . Испарившаяся сера, активно окисляется кислородом воздуха, что приводит к росту концентраций диоксида серы (рисунок 3.6). Кроме того, повышение температуры смеси приводит к увеличению степени дегидрирования битума и, следовательно, образованию сероводорода.

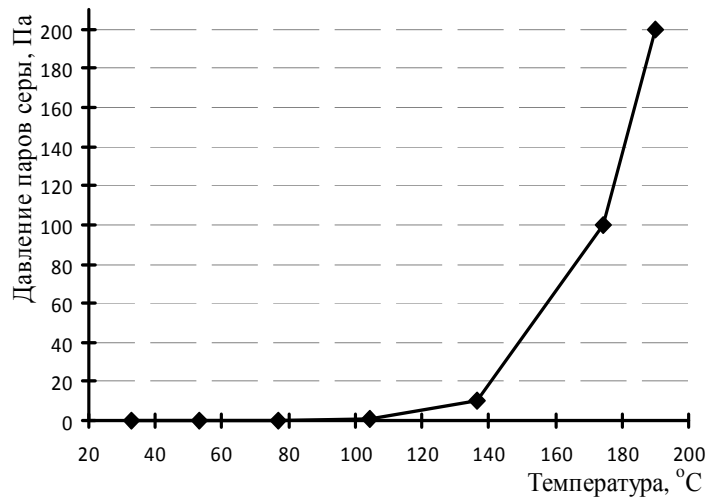


Рисунок 3.6 – Зависимость давления насыщенных паров серы от температуры [143]

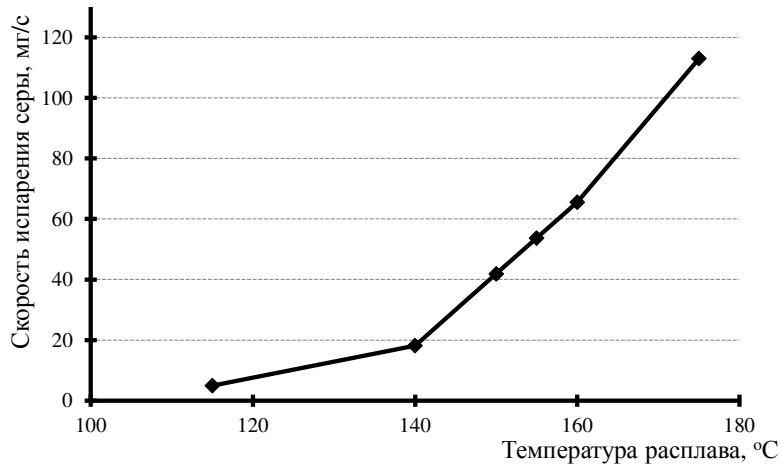


Рисунок 3.7 – Зависимость скорости испарения серы от температуры расплава [143]

На интенсивность выделения токсичных газов оказывает влияние содержание воды в битуме или в компонентах нейтрализатора (указанное следует из модели, представленной в разделе 3.1). Так, использование  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в начальный период времени приводит к повышению эмиссии токсичных газов, а после испарения воды, эффективность снижения эмиссии токсичных газов возрастает (рисунок 3.4, д). Указанный эффект наблюдается также при использовании в качестве нейтрализатора  $\text{CaCO}_3$ , использование которого в начальный период времени приводит к повышению эмиссии токсичных газов, а после испарения воды, эф-

эффективность снижения эмиссии токсичных газов возрастает (таблица 3.6). В случае применения предварительного высушенного  $\text{CaCO}_3$ , концентрация по диоксиду серы снижается в 2,7 раза, а по сероводороду в 2,5 раза по сравнению с концентрациями указанных газов при использовании  $\text{CaCO}_3$ , содержащего воду.

Таким образом, результаты исследований показывают, что эффективными нейтрализаторами являются оксиды амфотерных металлов и *d*-элементов (оксид марганца и оксид меди). Повышение эмиссии токсичных газов происходит при увеличении температуры расплава серобитумного материала и при содержании воды в компонентах асфальтобетонной смеси. Поэтому температура разогрева серобитумных смесей не должна превышать 140...145 °С, компоненты для изготовления сероасфальтобетонов – обезвожены, а сера пройти дегазацию. Выполнение указанных требований обеспечивает производство асфальтобетонных смесей с добавкой серного модификатора, отвечающих санитарно-гигиеническим требованиям по безопасности.

### 3.3 Механизм взаимодействия серы и битума

Для установления механизма взаимодействия серы и битума проведены исследования серобитумного вяжущего содержащего 10 и 30 % серы с использованием методов ИК-Фурье-спектроскопии. ИК-спектры битума БНД 60/90 и серобитумных вяжущих регистрировали в первый, четвёртый и девятый день после приготовления (рисунок 3.8).

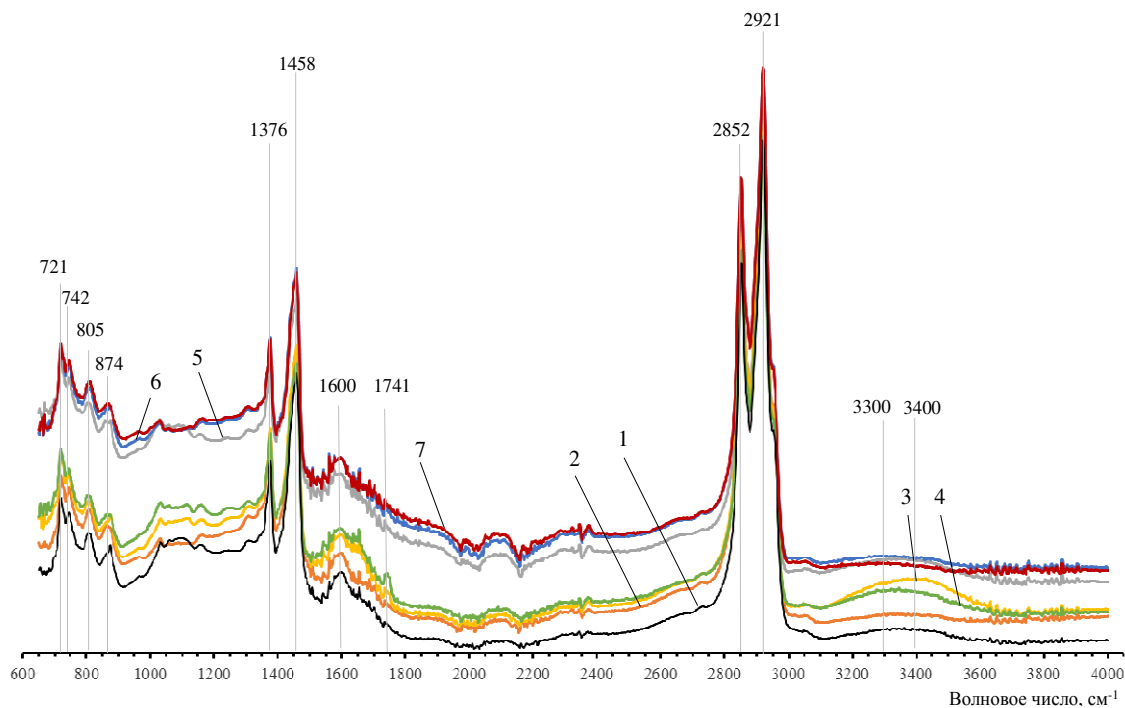


Рисунок 3.8 – ИК-спектры битума БНД 60/90 и серобитумных вяжущих:  
 1 – битум БНД 60/90; 2 – СБВ с 10 %-ным содержанием серы – 1-й день;  
 3 и 4 – тоже, 4 и 9-й день, соответственно; 5 – СБВ с 30 %-ным содержанием  
 серы – 1-й день; 6 и 7 – тоже, 4 и 9-й день, соответственно

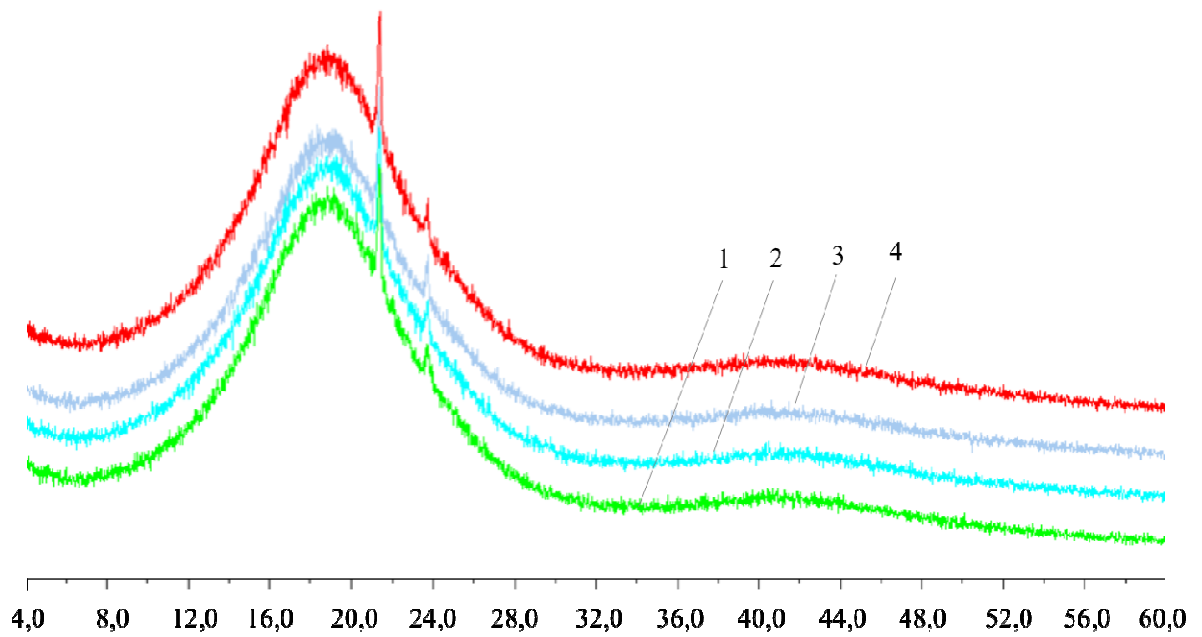
Результаты исследований методом ИК-спектроскопии показали, что при температуре менее 145 °С присутствие серы не приводит к изменению химического состава битума и образованию новых соединений: наблюдается незначительное изменение интенсивности в диапазонах волновых чисел с 1000-1200  $\text{см}^{-1}$ , и 1500-1800  $\text{см}^{-1}$ . Аналогичные результаты получены авторами работы [24]. На всех полученных ИК-спектрах присутствуют характерные для битумов интенсивные полосы в области 2852 и 2921  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания СН в группах  $\text{CH}_2$ , свидетельствующие о значительном количестве ароматических углеводородов в составе битума [144, 145]) и полосы поглощения в области 1458  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\delta(\text{CH}_2)$ ) и 1376  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\delta(\text{CH}_3)$ ). Указанные полосы всегда присутствуют в спектрах предельных углеводородов, парафинов, масел [144, 146]. На всех спектрах видна полоса пропускания при 721  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая деформационным колебаниям группы  $\text{CH}_2$  в парафиновых цепях.

Проявляющийся триплет 742; 805 и 874  $\text{см}^{-1}$  (внеплоскостные деформационные колебания СН) свидетельствует о присутствии ароматических соединений. Также на спектрах битума и серобитумного вяжущего проявляются полоса 1600  $\text{см}^{-1}$  характеризующая валентные колебания С=С связей. Сложная структура данной полосы свидетельствует о широком распределении по составу ароматических соединений – асфальтенов в битумах [146]. Анализ ИК-спектров показывает, что в составе чистого битума и серобитумного вяжущего с 10 %-ным содержанием серы присутствует связанная вода: широкие полосы отражения с максимумами в области 3300-3400  $\text{см}^{-1}$ , характерными для валентных  $\nu_{\text{O-H}}$  колебаний гидроксильных групп, участвующих в образовании межмолекулярных водородных связей. В тоже время на ИК-спектре серобитумного вяжущего с 30 %-ным содержанием серы указанные пики выражены менее интенсивно, что свидетельствует о меньшем содержании свободной воды. Данный факт объясняется тем, что при большем содержании серы процесс диссоциации воды с последующим образованием сероводорода происходит интенсивнее (рисунок 3.1), соответственно количество свободной воды уменьшается. На спектрах битума, серобитумного вяжущего с 10 и 30 %-ным содержанием серы определяется кислородосодержащая карбонильная функциональная группа (сложная полоса поглощения 1741-1745  $\text{см}^{-1}$ ), обусловленная колебаниями – С=О групп. Таким образом, сопоставление ИК-спектров битума и серобитумного вяжущего с 10 и 30 %-ным содержанием серы показывает, что появления новых максимумов не наблюдается и нет существенных различий в расположении основных максимумов.

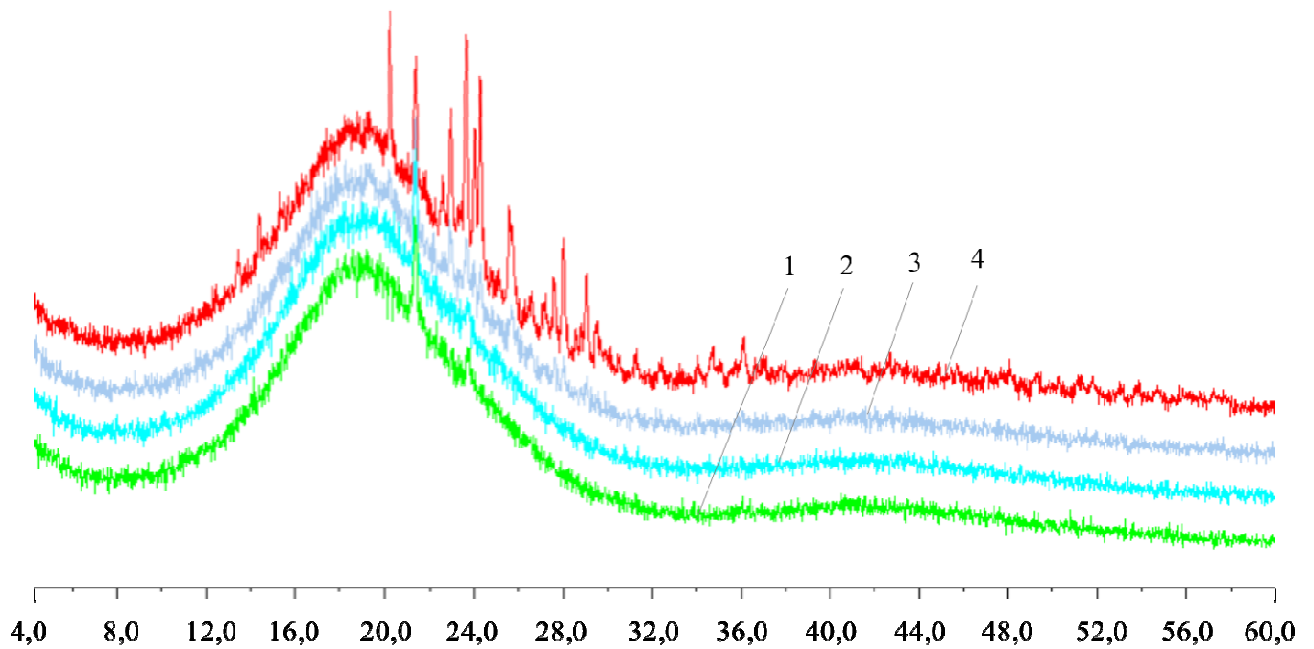
Исследования фазового состава серобитумного вяжущего методом рентгенофазового анализа показали, что при температуре менее 145 °С не образуется соединений, отличных от серы, и соединений, содержащихся в битуме (что согласуется с данными ИК-спектроскопии). Так, на рентгенограмме битума (рисунок 3.9, а), снятого после 2-х часов (1 сутки); 2; 5 и 14-ые сутки идентифицируются только два пика характерных для вещества, имеющего поликристаллическую структуру. Однозначная идентификация указанного кристаллического соединения по двум

дифракционным линиям не возможна, но предположительно, в образце может присутствовать *n*-парафин  $(\text{CH}_2)_n$  (рисунок 3.10, а).

а)



б)





в)

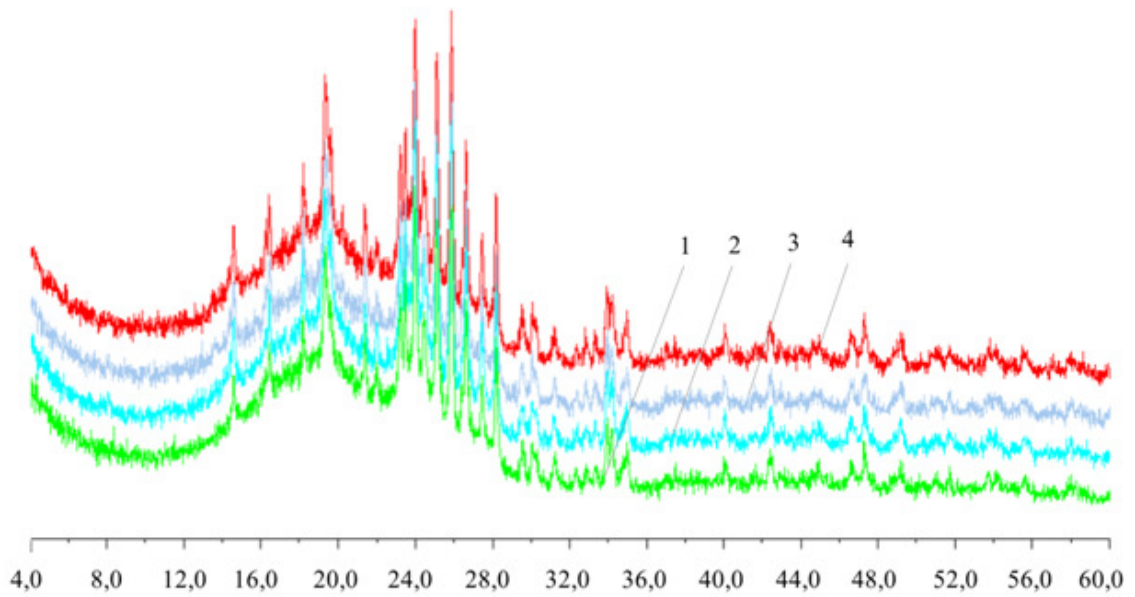
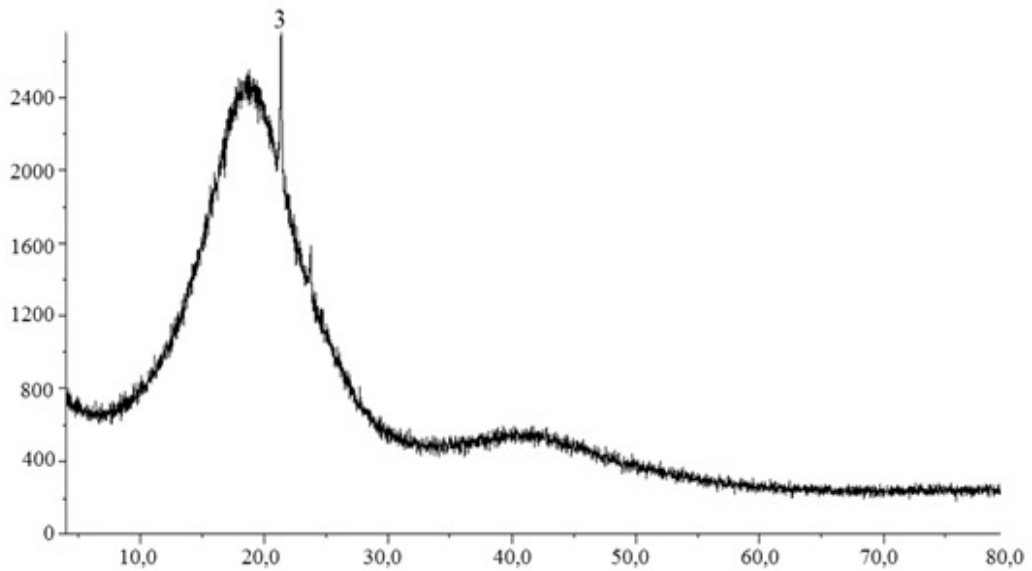


Рисунок 3.9 – Рентгенограммы битума и серобитумного вяжущего:

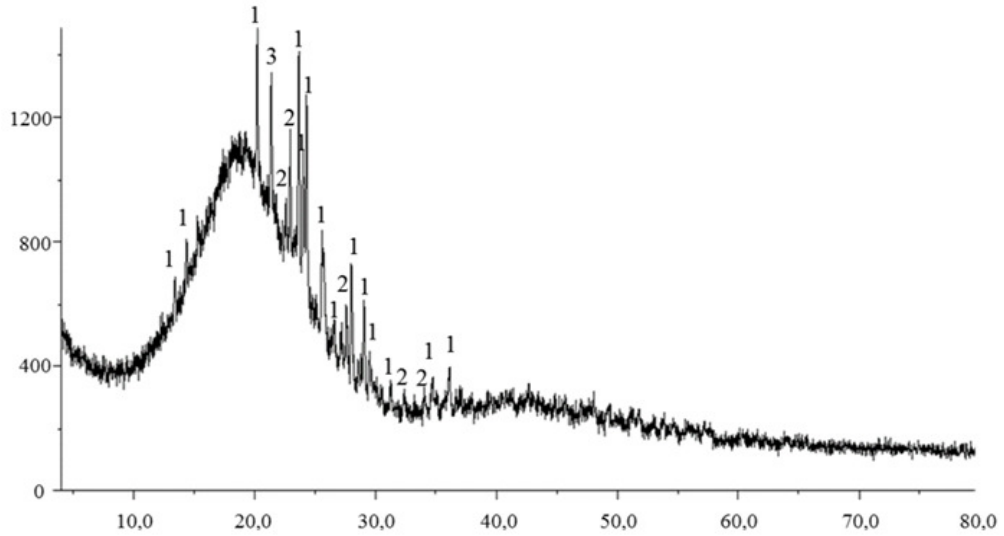
а) битума БНД 60/90; б) серобитумного вяжущего с 10 %-ным содержанием серы; в) тоже, с 30 %-ным содержанием серы;

1 – первый день; 2 – второй день; 3 – пятый день, 4 – четырнадцатый день

а)



б)



в)

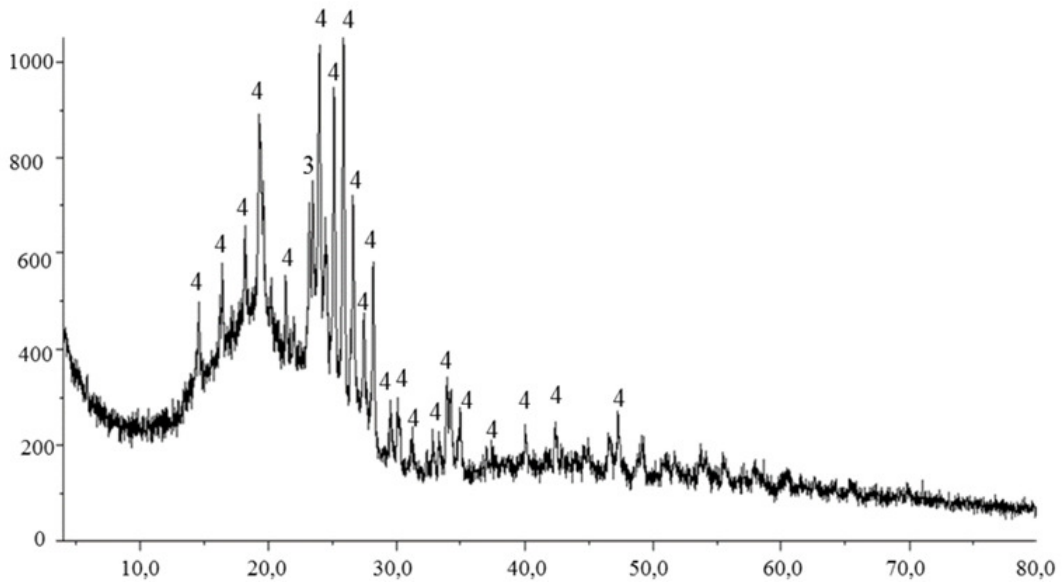


Рисунок 3.10 – Рентгенограммы битума и серобитумного вяжущего:

а) битума БНД 60/90; б) серобитумного вяжущего с 10 %-ным содержанием серы; в) тоже с 30 %-ным содержанием серы

1 – моноклинная сера ( $d = 4,392; 3,763; 3,701; 3,662; 3,475 \text{ \AA}$ ); 2 – ромбическая сера ( $d = 5,785; 3,932; 3,881; 3,279; 3,233 \text{ \AA}$ );

3 – дифракционное отражение относится к битуму и предположительно, в образце может присутствовать  $n$ -парафин  $(\text{CH}_2)_n$  ( $d=4,162$ );

4 – моноклинная сера ( $d = 4,579; 3,709; 3,541; 3,448; 3,349 \text{ \AA}$ )

Сопоставление рентгенограмм серобитумного вяжущего с 10 %-ным содержанием серы (рисунок 3.9, б), снятого после 2-х часов с момента изготовления и битума показывает их полную идентичность, то есть на рентгенограмме серобитумного вяжущего полностью отсутствуют характерные пики серы. Интересно, что на рентгенограмме серобитумного вяжущего с 10 %-ным содержанием серы, снятой на 5-ые сутки появляются характерные пики серы, а на 14-ые сутки с момента изготовления – интенсивность указанных пиков увеличивается (рисунок 3.9, б и 3.10, б). На рентгенограмме серобитумного вяжущего с 30 %-ным содержанием серы полученной после 2-х часов (1 сутки); 2; 5 и 14-ые сутки с момента изготовления наблюдаются характерные пики серы, причем их интенсивность с течением времени увеличивается незначительно (рисунок 3.9, в и 3.10, в). Отсюда можно сделать вывод о том, что существует некоторое количество серы, растворяющейся в битуме, которое в последствие охлаждения выделяется из расплава в самостоятельную фазу, а затем кристаллизуется со временем. На частичное растворение серы в битуме указывают данные, полученные при теоретическом анализе изменения изобарно-изотермического потенциала системы (свободной энергии Гиббса), состоящей из серы и компонентов битума. Расчет энергии Гиббса для системы «расплав серы – компонент битума» производили по методике, изложенной в [147]. В качестве компонентов, характеризующих фазовый состав битума выбраны: парафин с различной молярной массой; линолевая кислота, характеризующая наличие непредельных соединений; бензойная кислота, характеризующая наличие ароматических соединений. Результаты расчета представлены на рисунке 3.11.

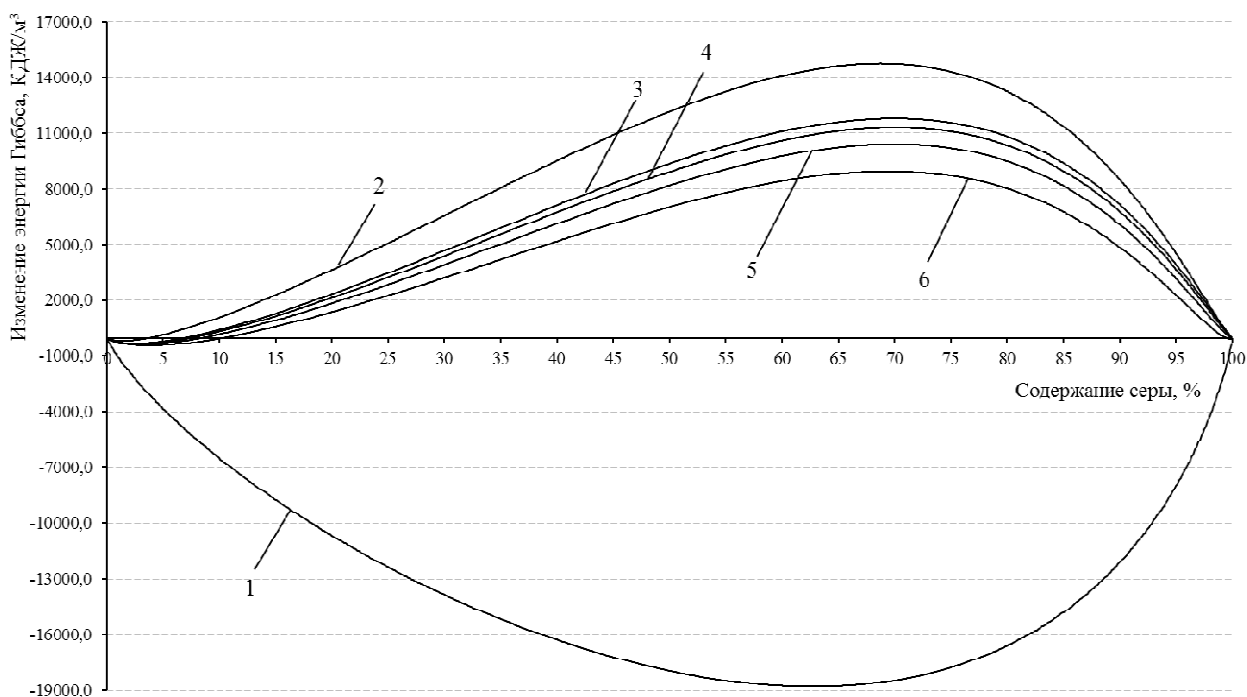


Рисунок 3.11 – Растворимость серы в различных компонентах битума:  
 1 – бензойная кислота; 2 – линолевая кислота; 3, 4 и 5 – парафин с молярной массой – 212 г/моль, 300 г/моль, 400 г/моль и 492 г/моль, соответственно

Из представленных данных (рисунок 3.11) следует, что существует потенциальная возможность образования раствора серы в битуме с концентрацией не более 10 %: наиболее эффективно растворяют серу ароматические соединения; для предельных (парафинов) и непредельных (линолевая кислота) наблюдается ограниченная растворимость серы. Причем с увеличением молярной массы наблюдается смещение точки с ординатой  $\Delta G = 0$  в область меньших концентраций. Так, при молярной массе парафина 212 г/моль  $C_s(\Delta G = 0) = 10,4 \%$ , а при 400 г/моль –  $C_s(\Delta G = 0) = 7,5 \%$ . Таким образом, можно предполагать, что максимальная растворимость серы в битуме не более 10 %; концентрация растворенной серы должна возрастать с увеличением содержания в битуме ароматических соединений. Однако указанное предположение требует дополнительных исследований.

В главе 1 на основе сведений о плотности различных аллотропов серы показано, что переход серы из расплава в  $\beta$ -серу сопровождается уменьшением объема на 10,2 %, а при переходе из  $\beta$ -серы в  $\alpha$ -серу на 5,6 %. Такой переход дополнительно указывает на сложное поведение серы в битуме:

Как отмечалось ранее однозначная идентификация кристаллического соединения по 2 дифракционным линиям на рентгенограмме битума (рисунок 3.10, а) не возможна ( $d = 4,162; 3,751 \text{ \AA}$ ), но предположительно, в образце может присутствовать  $n$ -парафин  $(\text{CH}_2)_n$  (параметры кристаллической решетки:  $a = 7,455; b = 4,966; c = 2,589 \text{ \AA}$ ).

На рентгенограмме серобитумного вяжущего с 10 %-ным содержанием серы идентифицируются:

- 1 – моноклинная сера ( $d = 4,392; 3,763; 3,701; 3,662; 3,475 \text{ \AA}$ );
- 2 – ромбическая сера ( $d = 5,785; 3,932; 3,881; 3,279; 3,233 \text{ \AA}$ );
- 3 – дифракционное отражение относится к битуму и предположительно, в образце может присутствовать  $n$ -парафин  $(\text{CH}_2)_n$  ( $d=4,162$ ).

На рентгенограмме серобитумного вяжущего с 30 %-ным содержанием серы все дифракционные максимумы, кроме  $d = 4,162 \text{ \AA}$ , принадлежат моноклинной S ( $d = 4,579; 3,709; 3,541; 3,448; 3,349 \text{ \AA}$ ).

Таким образом, изучение процессов взаимодействия серы с компонентами битума показывают, что при температурах менее  $145 \text{ }^\circ\text{C}$  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 (предположительно не более 10 %), а затем при охлаждении выделяется в отдельную фазу, которая кристаллизуется, в основном, в  $\beta$ -модификации серы. При 10 %-ном содержании серы отмечается формирование и  $\alpha$ -серы. Это указывает на более медленное выделение серы из битума, что обеспечивает формирование серы в устойчивой при обычной температуре  $\alpha$ -модификации серы. На это указывает сопоставление теплоемкостей серы и битума: удельная теплоемкость серы –  $710 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ , а битума –  $1900 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$  (при практически равной теплопроводности: коэффициент теплопроводности серы –  $0,47 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ , а битума –  $0,55 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ).

### 3.4 Определение температуры приготовления и уплотнения сероасфальтобетонных смесей

Температуру приготовления и укладки асфальтобетонных смесей назначают так, чтобы вязкость битума при этой температуре была близка к оптимальной. Многолетний опыт отечественных дорожников показал, что оптимальное значение вязкости битумов на стадии смешения с минеральными материалами составляет 0,2 Па·с, а на стадии уплотнения смесей при устройстве дорожной одежды 20 Па·с [23].

В работе определение оптимальных технологических температур проводилось для серобитумного вяжущего, в котором содержание серы варьировали в диапазоне от 5 до 60 %. Измерение вязкости проводили при различных температурах от 120 до 160 °С. Минимальная температура измерений вязкости – 120 °С, выбрана с учетом температуры плавления серы (110...119 °С), максимальная температура – 160 °С с учетом обеспечения санитарно-гигиенических требований безопасности, а также с тем, что выше 158 °С вследствие изменения молекул серы вязкость ее расплава начинает увеличиваться, ухудшая тем самым технологические свойства сероасфальтобетонной смеси. Измерение вязкости проводили с использованием ротационного вискозиметра MCR 101 Anton Paar (раздел 2.3).

Результаты определения вязкости серобитумного вяжущего в зависимости от содержания серы и температуры представлены на рисунке 3.12, вязкость технической серы представлена на рисунке 3.13.

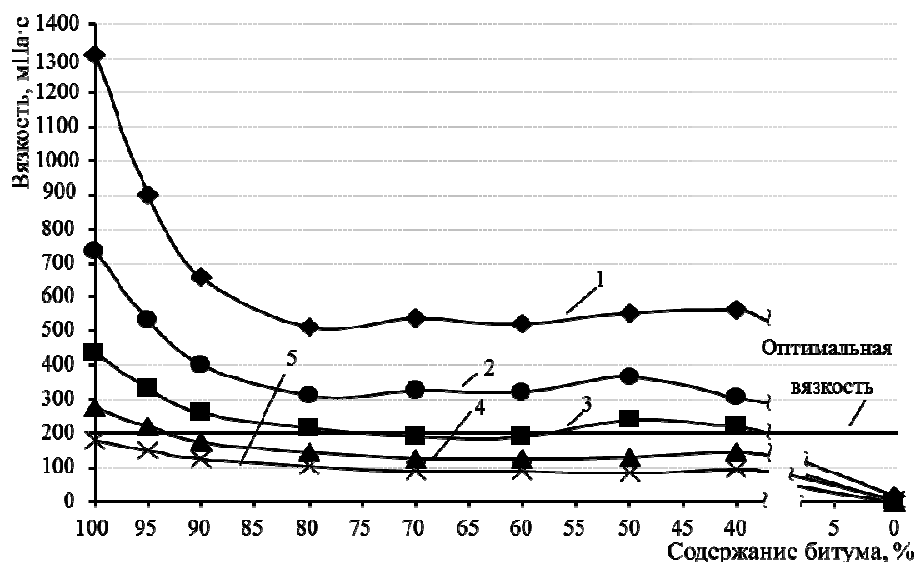


Рисунок 3.12 – Зависимость вязкости серобитумного вяжущего от содержания серы при температуре серобитумного вяжущего:  
1 – 120 °C; 2 – 130 °C; 3 – 140 °C; 4 – 150 °C; 5 – 160 °C

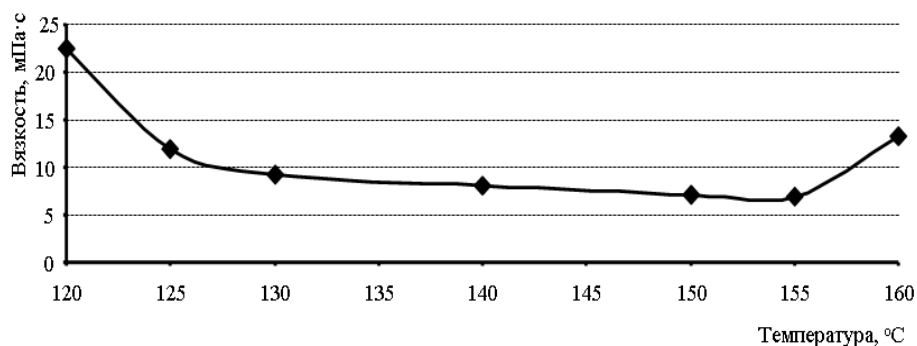


Рисунок 3.13 – Зависимость вязкости серы от температуры

Анализ полученных данных показывает, что добавка серы в битум приводит к значительному снижению вязкости. Так, вязкость серобитумного вяжущего с 5 %-ным содержанием серы при  $T = 120$  °C в 1,5 раза, а при  $T = 150$  °C в 1,3 раза ниже вязкости расплава битума при тех же температурах. Снижение вязкости серобитумного вяжущего наблюдается при увеличении содержания серы до 20 % (наиболее резкое снижение вязкости наблюдается при введении серы в количестве 10 %, что может быть следствием ее растворением в расплаве битума (см. раздел 3.3)), а минимальная вязкость достигается при содержании серы от 20 до 40 %. Так, вязкость расплава серобитумного вяжущего, содержащего 20 % серы,

при  $T = 120$  °С в 2,6 раза, а при  $T = 150$  °С в 1,9 раза ниже вязкости расплава битума при тех же температурах. При содержании в серобитумном вяжущем 30 % серы вязкость его расплава при  $T = 120$  °С в 2,4 раза, а при  $T = 150$  °С в 2,2 раза ниже вязкости расплава битума при тех же температурах. Оптимальная вязкость серобитумного вяжущего ( $\eta_{\text{опт}} = 0,2$  Па·с) с различным содержанием серы, достигается при различных температурах (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Температура серобитумного вяжущего, при которой достигается оптимальная вязкость расплава ( $\eta_{\text{опт}} = 0,2$  Па·с), °С

Содержание серы в серобитумном вяжущем, %							
0	5	10	20	30	40	50	60
158	152	147	142	139	139	144	143

Необходимо отметить также, что положительное влияние серы на вязкость серобитумного вяжущего особенно заметно при меньших температурах, то есть близких к 120 °С. Так, введение 10 % серы способствует снижению вязкости расплава серобитумного вяжущего: при  $T = 120$  °С с 1300 мПа·с до 650 мПа·с, то есть в 2 раза, при  $T = 140$  °С – с 420 до 380 мПа·с, то есть только на 10 %.

С целью снижения температуры приготовления и укладки асфальтобетонов могут применяться различные пластификаторы. Очевидно, что пластификаторы, применяемые при производстве сероасфальтобетонов должны отвечать ряду требований, в частности, при взаимодействии с серой таких пластификаторов не должна происходить эмиссия токсичных газов. Из литературных источников [66, 147] известно, что в качестве пластифицирующих добавок для серных материалов используют парафин. Парафин, кроме пластификации серосодержащей смеси, снижает хрупкость и предотвращает кристаллизацию серы при охлаждении. В результате взаимодействия серы и парафина образуется некоторое количество полимерной серы, которая по сравнению с кристаллическими модификациями серы обладает более высокой деформативностью, прочностью на растяжение, большей адгезией к заполнителям и меньшими внутренними напряжениями при переходе из жидкого состояния в твердое. В работе проведено исследование влияния пара-



фина на вязкость серобитумного вяжущего. В качестве контрольного состава использовалось серобитумное вяжущее с 30 %-ным содержанием серы. Максимальное содержание парафина 10 % обусловлено экономической целесообразностью; применение больших количеств парафина нецелесообразно вследствие его высокой стоимости. Установлено, что введение парафина в количестве 2 % от массы серобитумного вяжущего приводит к заметному снижению вязкости его расплава (рисунок 3.14): так, вязкость серобитумного вяжущего в диапазоне температур от 120 до 160 °С снижается в 1,2-1,4 раза по сравнению с контрольным составом.

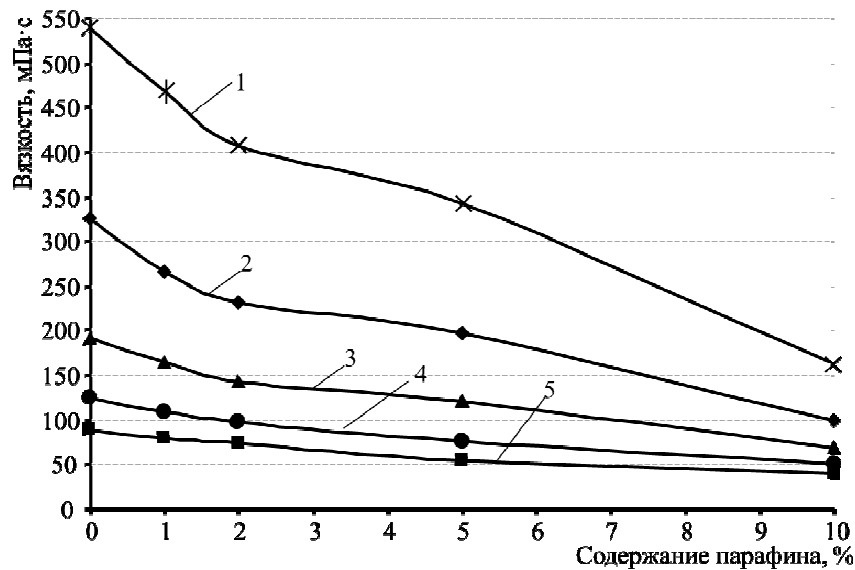


Рисунок 3.14 – Изменение вязкости серобитумного вяжущего от содержания парафина и температуры: 1 – 120 °С; 2 – 130 °С; 3 – 140 °С; 4 – 150 °С; 5 – 160 °С

При 5 %-ном содержании парафина вязкость расплава серобитумного вяжущего снижается в 1,6-1,7 раза при температурах 120...160 °С, а при 10 %-ном содержании – в 2,2-3,3 раза при тех же температурах.

Оптимальная вязкость расплава серобитумного вяжущего ( $\eta_{\text{опт}} = 0,2$  Па·с), содержащего 30 % серы, с различным содержанием парафина достигается при различных температурах (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Температура серобитумного вяжущего, при которой достигается оптимальная вязкость при различном содержании парафина ( $\eta_{\text{опт}} = 0,2 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ), °С

Содержание парафина в серобитумном вяжущем, %				
0	1	2	5	10
139	137	134	130	ниже 120

### **3.5 Проектирование состава сероасфальтобетонов, модифицированных комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов**

Целью проектирования состава является создание оптимальной структуры асфальтобетона с заданными свойствами, которые должны обеспечивать в конечном итоге требуемые характеристики устраиваемого дорожного покрытия. Сущность подбора состава смеси состоит в выборе минеральных материалов и битумного вяжущего исходя из их физико-механических свойств, а также в определении такого соотношения компонентов, которое позволяет обеспечить оптимальную структуру асфальтобетона.

Для производства асфальтобетона в качестве наполнителей и заполнителей используют различные горные породы, измельченные до определенной крупности или дисперсности (крупный и мелкий заполнитель, минеральный порошок). Природа и качество минеральных материалов во многом определяют весь комплекс физико-механических, деформативных и эксплуатационных свойств материалов на основе органических вяжущих.

В работе проектирование составов асфальтобетонных смесей проводили с использованием минеральных материалов, широко применяемых в дорожном строительстве, битума марки БНД 60/90 и модифицирующей добавки на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов. Минеральную часть асфальтобетонных смесей готовили из щебня породы габбро-диабаз кубовидной формы, песка из отсевов дробления гранитных пород и минерального порошка из доломитовой породы на основании предварительно установленных зер-

новых составов по предельным зерновым кривым, приведенным в [20]. Во фракционном составе используемого щебня основную часть составляла крупная фракция.

В качестве базового состава выбран асфальтобетон вида ЩМА-20, спроектированный по ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия». Проектирование проводили применительно к II дорожно-климатической зоне. Содержание вяжущего в смеси рассчитывалось из условия обеспечения требуемой остаточной пористости (1,5...4,5 %) [20]. Оптимизацию состава проводили по следующим свойствам: пористость минеральной части, остаточная пористость, предел прочности при сжатии при температурах 20 и 50 °С, параметры сдвигоустойчивости и трещиностойкости, водонасыщение, водостойкость. Все нормируемые показатели физико-механических свойств разработанного базового состава удовлетворяли требованиям ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия».

В работе проводили подбор составов асфальтобетонных смесей с 20; 30; 40 и 50 %-ным содержанием серного модификатора. Расчет содержания вяжущего в сероасфальтобетонной смеси проводился согласно методике, изложенной в главе 2.3.3. Зерновой состав минеральной части сероасфальтобетона оставался таким же, как и у базового состава. Разработанные составы асфальтобетонов представлены в таблице 3.9. Во всех разрабатываемых составах асфальтобетона принят непрерывный гранулометрический состав заполнителя (таблица 3.10), в соответствии с кривыми, представленными в ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия».

Таблица 3.9 – Содержание компонентов в сероасфальтобетонной смеси, % по массе

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 (сверх 100 % мин.части)	-	0,12	0,20	0,29	0,39
Примечание – Серный модификатор состоит из технической серы и оксида меди.						

Таблица 3.10 – Гранулометрический состав асфальтобетонной смеси

Вид асфальтобетона	Содержание фракции с размером, мм, мельче									
	20	15	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	0,071
Требования ГОСТ*	100	$\frac{90^*}{100}$	$\frac{40}{60}$	$\frac{25}{35}$	$\frac{18}{28}$	$\frac{15}{25}$	$\frac{12}{22}$	$\frac{10}{20}$	$\frac{9}{16}$	$\frac{9}{14}$
Разработанные составы	97	66	38	25	21	20	17	16	14	11
Примечание – * – В числителе указан нижний предел, в знаменателе – верхний.										

Асфальтобетонные смеси на битуме БНД 60/90 готовили при температуре, указанной в ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия», то есть при 155 °С. Температура приготовления сероасфальтобетонных смесей была на 10-15 °С ниже, чем при изготовлении смесей на битуме, так как вязкость СБВ при температурах 120...150 °С ниже вязкости битума (см. раздел 3.4). Снижение температуры является необходимым условием для обеспечения санитарно-гигиенических требований, так как приводит к снижению эмиссии токсичных газов – сероводорода и диоксида серы. Температура разогрева асфальтобетонов, модифицированных серой, не должна превышать 140...145 °С. Продолжительность перемешивания в лабораторном смесителе асфальтобетонных смесей с добавкой серного модификатора была такой же, как и при перемешивании минеральных материалов с битумом базового состава.

### **3.6 Исследование физико-механических свойств сероасфальтобетонов, модифицированных комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов**

Эффективность использования в качестве модификатора битума комплексной добавки оценивали по изменению основных физико-механических характеристик сероасфальтобетона. Определение физико-механических свойств сероасфальтобетонов проводили в соответствии с ГОСТ 12801-98 «Материалы на основе органических вяжущих для дорожного строительства. Методы исследования». Для испытаний использовались образцы с размерами  $d=h=71,4$  мм. Результаты испытаний сероасфальтобетонов, испытанных через 4-5 суток после формования, представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Физико-механические свойства сероасфальтобетонов и контрольного состава

Наименование показателей	Требования ГОСТ 31015-2002 (II дорожно- климатическая зона)	Контрольный состав (ЩМА 20)	Сероасфальтобетон, с содержанием серного модификатора, %			
			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	не менее 2,2	3,3	3,4	4,2	5,3	7,3
при 50 °С, МПа	не менее 0,65	1,46	1,60	2,09	2,40	4,40
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	-	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	не менее 0,93	0,97	0,97	0,94	0,93	0,91
- сцепление при сдвиге при температуре 50 °С, МПа	не менее 0,18	0,26	0,28	0,39	0,46	0,87
Водостойкость при длительном водонасыщении	не менее 0,85	0,90	0,90	0,95	0,87	0,74

**Прочность при сжатии.** Результаты испытаний показывают, что введение в сероасфальтобетон до 20 % серного модификатора практически не оказывает влияние на изменение прочности при сжатии при 20 °С, однако прочность при сжатии сероасфальтобетона при 50 °С с тем же содержанием модификатора на 10 % выше, чем у контрольного состава (рисунок 3.15). С увеличением содержания серного модификатора более 20 % наблюдается рост прочности при сжатии. Так, прочность при сжатии при 20 °С сероасфальтобетонов, содержащих 30; 40 и 50 % серного модификатора, на 27; 61 и 121 % соответственно, выше, чем у контрольного состава. При высоких температурах разница в прочности сероасфальтобетона и базового состава возрастает: прочность на сжатие при 50 °С сероасфальтобетонов, содержащих 30; 40 и 50 % серного модификатора, выше контрольного состава на 43; 64 и 201 %, соответственно. Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что сероасфальтобетоны обладают повышенной теплоустойчивостью, причем увеличение содержания серного модификатора способствует повышению значений данного свойства.

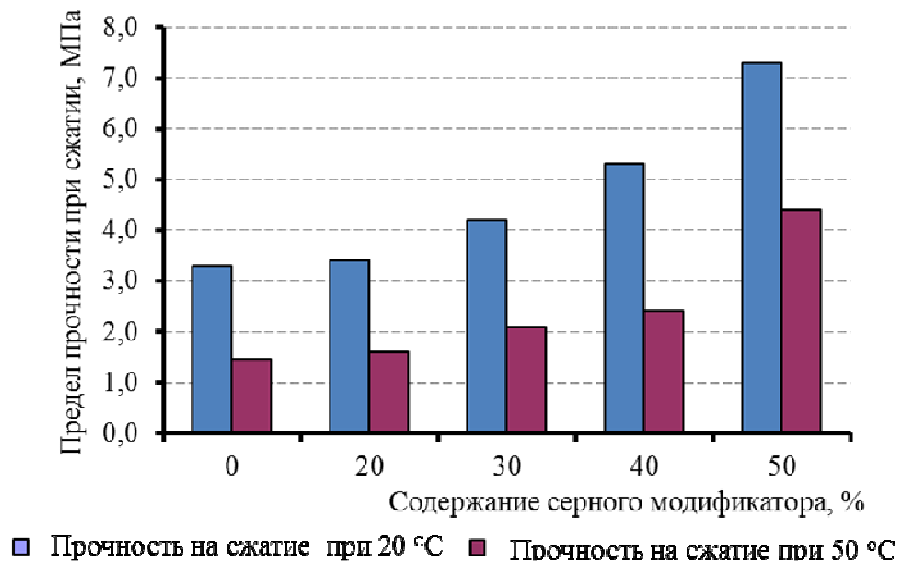


Рисунок 3.15 – Прочность при сжатии сероасфальтобетона при 20 и 50 °С (образцы испытаны после 5-суточного хранения)

Повышение прочности с введением серы можно объяснить как увеличением прочности контакта на границе раздела фаз, так и увеличением границы раздела фаз «дисперсная фаза – битум». Последнее приводит к уменьшению толщины

прослойки битума, а следовательно, содержания объемного (свободного) битума, что, как следствие, приводит к повышению механических характеристик асфальтобетонов.

Установлена кинетика изменения прочности сероасфальтобетона (рисунок 3.16).

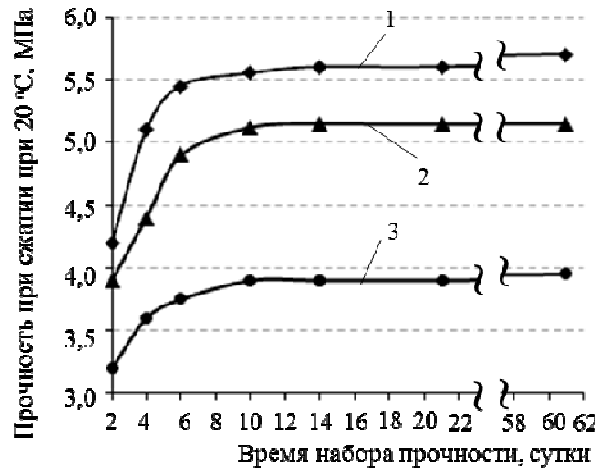


Рисунок 3.16 – Кинетика набора прочности сероасфальтобетонов при 20 °С:

1 – сероасфальтобетон с 40 %-ным содержанием серного модификатора;

2 – то же, 30 %; 3 – то же, 20 %

Результаты экспериментальных данных показывают, что наиболее активно рост прочности сероасфальтобетона происходит впервые 10 суток. Так, прочность сероасфальтобетонов с 20; 30 и 40 %-ным содержанием серного модификатора после 10 суточного хранения возрастает в 1,22; 1,29 и 1,32 раза, соответственно, по сравнению с начальной прочностью, определенной на вторые сутки. Образцы сероасфальтобетонов, испытанные после 14; 21 и 61 суток хранения не показали существенного изменения прочности по сравнению с образцами, испытанными после 10-ти суточного хранения. Явление роста прочности сероасфальтобетона с течением времени можно объяснить кристаллизацией серы при температурах ниже 120 °С, а также переходом моноклинной серы в орторомбическую (см. раздел 3.3).

Кинетику прочности сероасфальтобетонов можно описать функцией вида:



$$R = R_{\max} - be^{-ct},$$

где  $R$  – прочность в момент времени  $t$ ;

$R_{\max}$ ,  $b$ ,  $c$  – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Значение эмпирических коэффициентов  $R = f(t)$

Содержание серного модификатора, %	Значение эмпирических коэффициентов		
	$R_{\max}$	$b$	$c$
20	4,05	1,60	0,38
30	5,13	2,50	0,33
40	5,53	4,01	0,52

Скорость набора прочности  $v_t$  в момент времени  $t$  равна:

$$v_t = bce^{-ct}.$$

Анализ показывает, что максимальную скорость набора прочности имеет состав с 40 %-ным содержанием серного модификатора (таблица 3.13).

Таблица 3.13 – Скорость набора прочности сероасфальтобетонов

Скорость набора прочности	Содержание серного модификатора, %		
	20	30	40
$v_t$	0,59	0,83	2,14

Необходимо отметить, что прочность при сжатии сероасфальтобетонов, содержащих 20-40 % серного модификатора и определенная на 2-е сутки хранения, соответствуют требованию ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия». Прочность сероас-

фальтобетонов, определённая после 10-ти суточного хранения – значительно превосходит требования указанного стандарта.

**Пористость минеральной части, остаточная пористость, водонасыщение.**

Согласно методике определения количества вяжущего в сероасфальтобетонной смеси (глава 2.3.3) в основу проектирования заложен принцип сохранения постоянства объема вяжущего, то есть независимо от количества вводимой серы, объем сернобитумного вяжущего должен быть равен объему нефтяного битума в асфальтобетоне без добавки серы. Следовательно, замена битума серным модификатором в количестве 20-50 % оказывает незначительный эффект на поровую структуру асфальтобетона (рисунок 3.17).

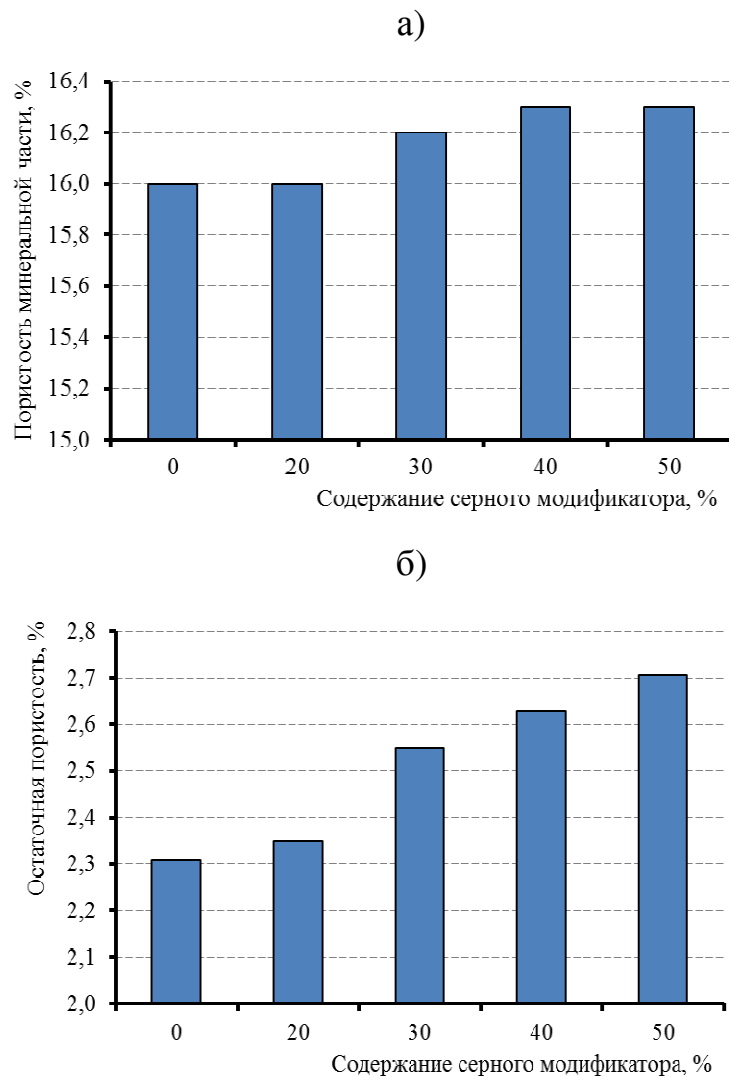


Рисунок 3.17 – Зависимость изменения пористости минеральной части (а) и остаточной пористости (б) от содержания серного модификатора

Добавление серного модификатора в количестве 30; 40 и 50 % не приводит к статистически значимому увеличению пористости минеральной части. Так, введение серного модификатора в количестве 50 % приводит к росту пористости минеральной части с 16,0 до 16,3 %, а остаточной пористости – с 2,3 до 2,7 %.

Необходимо отметить, что значения остаточной пористости и пористости минеральной части сероасфальтобетонов, содержащих 20-50 % серного модификатора, отвечают требованиям ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия».

Несмотря на некоторое увеличение остаточной пористости при содержании серного модификатора в количестве 30-40 %, сероасфальтобетонные образцы, насыщенные водой под вакуумом показывают более низкое водонасыщение, чем у контрольного состава (рисунок 3.18).

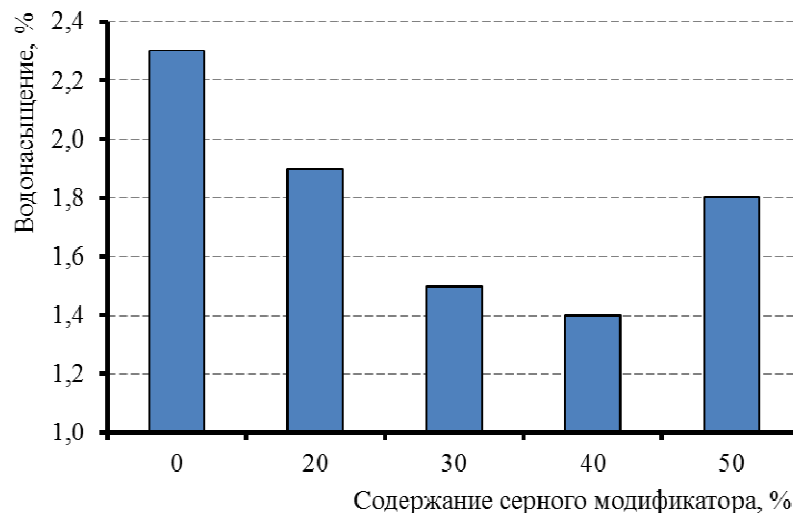


Рисунок 3.18 – Зависимость водонасыщения сероасфальтобетонов от содержания серного модификатора

Снижение водонасыщения асфальтобетонов с добавкой серного модификатора в количестве 20-40 % объясняется формированием замкнутой поровой структуры, а также гидрофобностью самой серы, которая объясняется осуществленным различием в величинах коэффициента диэлектрической проницаемости контактирующих фаз (правило поляризуемости Ребиндера): коэффициент диэлектрической проницаемости серы равен 3,65, а воды – 81,0. Зависимость водонасыщения серо-

асфальтобетона от содержания серного модификатора имеет экстремальный характер (рисунок 3.18), минимальное значение водонасыщения достигается при 40 %-ном содержании серного модификатора, дальнейшее увеличение содержания которого приводит к росту водонасыщения. Данное явление вероятно можно объяснить тем, что при значительном количестве серы (более 40 %) возрастает количество открытых пор вследствие уменьшения объема серы при переходе из жидкого состояния в твердое (примерно на 14 %).

**Водоустойчивость.** При длительном воздействии воды на асфальтобетон дорожного покрытия происходит разрушение структурных связей материала. Это вызывает выкрашивание отдельных минеральных зерен, приводящие к его шелушению, и в дальнейшем может являться причиной образования выбоин. Водоустойчивость асфальтобетона зависит от его плотности и устойчивости адгезионных связей. Вода как полярная жидкость, хорошо смачивает гидрофильную поверхность минеральных зерен и способна частично или полностью вытеснять сорбированный битум. Характер вытеснения пленки битума зависит от адгезионных свойств и вязкости битума, состояния микроструктуры вяжущего, прочности контактных взаимодействий.

Установлено, что склонность к нарушению сцепления пленки вяжущего с поверхностью минерального материала под действием воды значительно снижается при содержании серного модификатора в количестве 50 %. Коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении для контрольного состава и сероасфальтобетонов с 20; 30 и 40 %-ным содержанием серного модификатора равен 0,90; 0,90; 0,95 и 0,87, соответственно, что соответствует требованиям ГОСТ 31015-2002, а при 50 %-ном содержании серного модификатора – 0,74 (таблица 3.11).

**Трещиностойкость,** оценивали по пределу прочности на растяжение при расколе при температуре 0 °С, согласно методу ГОСТ 12801-98 «Материалы на основе органических вяжущих для дорожного строительства. Методы исследования». Результаты лабораторных испытаний контрольного состава и сероасфальтобетонов представлены на рисунке 3.19.

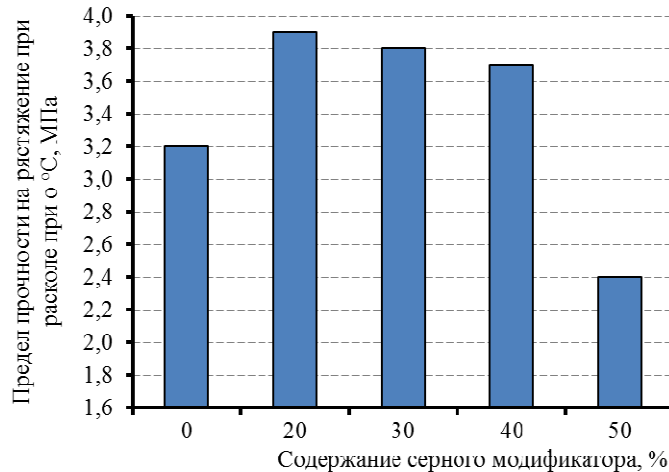


Рисунок 3.19 – Зависимость предела прочности на растяжение при расколе сероасфальтобетона при 0 °С от содержания серного модификатора

Полученные данные свидетельствуют, что замещение части битума серным модификатором в количестве 20-40 % не оказывает негативного влияния на низкотемпературные свойства асфальтобетона, что также подтверждается исследованиями [50, 51]. Однако увеличение содержания серного модификатора выше 40 % приводит к снижению показателя трещиностойкости. Так, при 50 %-ном содержании серного модификатора предел прочности на растяжение при расколе сероасфальтобетона на 33,3 % ниже, чем у контрольного состава и на 54,2 %, чем у сероасфальтобетона с 40 % содержанием серного модификатора.

**Сдвигоустойчивость.** Под сдвигоустойчивостью асфальтобетона подразумевается способность асфальтобетона сопротивляться необратимому пластическому деформированию в покрытии при многократном приложении колесной нагрузки. Сдвигоустойчивость ЩМА согласно ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия», определяется методом, изложенным в ГОСТ 12801-98 «Материалы на основе органических вяжущих для дорожного строительства. Методы исследования». Сущность метода заключается в определении максимальных нагрузок и соответствующих предельных деформаций стандартных образцов цилиндрической формы при двух напряженно-деформированных состояниях: при одноосном сжатии и при сжатии разрушающим устройством по схеме Маршалла. После расчета рабо-

ты, затраченной на разрушение образцов асфальтобетона, определяется коэффициент внутреннего трения  $\text{tg}(\varphi)$  и показатель сцепления  $C$ . Считается, что чем выше эти показатели, тем лучше асфальтобетон сопротивляется накоплению деформаций при повторяющихся малых нагрузках, то есть образованию колеи.

Результаты определения параметров сдвигоустойчивости сероасфальтобетона, в соответствии с требованиями ГОСТ 12801-98 «Материалы на основе органических вяжущих для дорожного строительства. Методы исследования», представлены на рисунке 3.20 и 3.21.

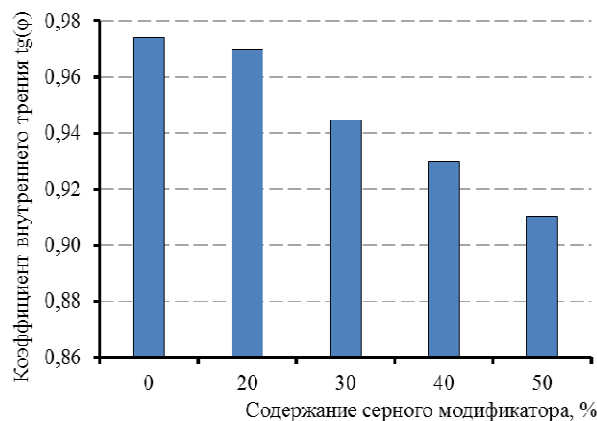


Рисунок 3.20 – Зависимость коэффициента внутреннего трения  $\text{tg}(\varphi)$  от содержания серного модификатора

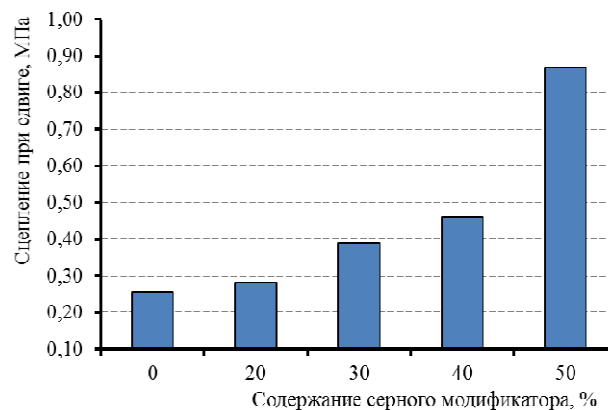


Рисунок 3.21 – Зависимость сцепления при сдвиге при температуре 50 °С от содержания серного модификатора

Анализ экспериментальных данных показывает, что введение в сероасфальтобетон до 20 % серного модификатора практически не оказывает влияние на изменение коэффициента внутреннего трения  $\text{tg}(\varphi)$ , но при этом происходит увеличение сцепления при сдвиге на 11 % по сравнению с контрольным составом. Уве-

личение содержания серы более 20 % приводит к снижению коэффициента внутреннего трения  $\text{tg}(\varphi)$ . При этом другой параметр трещиностойкости – сцепление при сдвиге, возрастает. Так, введение 30; 40 и 50 % серного модификатора приводит к возрастанию указанного показателя на 51; 88 и 234 %, соответственно, по сравнению с контрольным составом.

Таким образом, проведенные исследования физико-механических свойств сероасфальтобетона показали, что из четырех спроектированных составов требованиям ГОСТ 31015 – 2002 не соответствует состав сероасфальтобетона с 50 %ным содержанием серного модификатора. Для указанного состава параметры трещиностойкости и водостойкость при длительном водонасыщении ниже нормативных значений. Поэтому дальнейшие исследования эксплуатационных свойств и многокритериальная оптимизация проводилось для составов с 20; 30 и 40 %ным содержанием серного модификатора.

## Выводы

1. 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.

2. Показано, что только совокупность физических и химических методов снижения эмиссии токсичных газов позволяет решить экологическую проблему использования сероасфальтобетонов. Так, установление ограничения по температуре приготовления сероасфальтобетонов (физический способ) позволяет снизить сублимацию и диссоциацию серы. Так, анализ справочных данных по сублимации серы позволяет установить температуру изготовления сероасфальтобетонов не более  $145 \pm 2$  °С. Экспериментально показано, что повышение температуры сероасфальтобетонной смеси приводит к увеличению эмиссии сероводорода и диоксида серы. Из химических методов рациональным является применение соединений, способных к химическому взаимодействию с сероводородом и диоксидом серы с образованием мало- или нерастворимых соединений. По справочным данным о растворимости сульфидов и сульфатов металлов показано, что целесообразно использовать оксиды металлов:  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$  (оптимальное количество указанных оксидов 10 % от массы серы). Дополнительным технологическим фактором является предварительная дегазация технической серы, содержащей в порах сероводород. Установлено, что на интенсивность выделения токсичных газов оказывает влияние содержание воды в битуме или 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.

3. Разработаны составы серного модификатора, содержащего техническую серу, нейтрализаторы эмиссии (оксид меди и/или оксид марганца) и фимиам (изомилацетат). 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. Так, оксиды металлов *d*-элементов активно нейтрализуют токсичные газы в начальный период, а углерод и карбонат кальция – в более поздний период.

4. Исследовано структурообразование серобитумных композиций, полученных 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 компонентах битума предположительно не более 10 %), а затем при охлаждении выделяется в отдельную фазу, которая кристаллизуется, в основном, в  $\beta$ -модификации серы (по данным рентгенофазового анализа). При 10 %-ном содержании серы отмечается формирование и  $\alpha$ -серы. Это указывает на более медленное выделение серы из битума, что обеспечивает формирование серы в устойчивой при обычной температуре  $\alpha$ -модификации серы.

5. 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 °С. Положительное влияние серы на вязкость серобитумного вяжущего особенно заметно при меньших температурах, то есть близких к 120 °С. 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 °С.

6. Установлено, что сероасфальтобетоны, с содержанием серного модификатора 20-40 %, имеют повышенные показатели физико-механических свойств. Сероасфальтобетон с 20 %-ным содержанием серного модификатора обладает следующими показателями физико-механических свойств: средняя плотность – 2640 кг/м<sup>3</sup>; остаточная пористость – 2,4 %; предел прочности при сжатии при 20 и 50 °С – 3,4 и 1,60 МПа соответственно; водонасыщение по объему – 1,9 %; предел прочности на растяжение при расколе – 3,9 МПа; коэффициент внутреннего трения – 0,97; сцепление при сдвиге при температуре 50 °С – 0,28 МПа; коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении – 0,89. Сероасфальтобетон с 30 %-ным содержанием серного модификатора обладает следующими показателями физико-механических свойств: средняя плотность – 2650 кг/м<sup>3</sup>; остаточная пористость – 2,6 %; предел прочности при сжатии при 20 и 50 °С – 4,2 и 2,09 МПа соответственно; водонасыщение по объему – 1,5 %; предел прочности на растяжение при расколе – 3,6 Па; коэффициент внутреннего трения – 0,94; сцепление

при сдвиге при температуре 50 °С – 0,39 МПа; коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении – 0,95. Сeroасфальтобетон с 40 %-ным содержанием серного модификатора обладает следующими показателями физико-механических свойств: средняя плотность – 2650 кг/м<sup>3</sup>; остаточная пористость – 2,9 %; предел прочности при сжатии при 20 и 50 °С – 5,3 и 2,40 МПа соответственно; водонасыщение по объему – 1,4 %; предел прочности на растяжение при расколе – 3,7 МПа; коэффициент внутреннего трения – 0,93; сцепление при сдвиге при температуре 50 °С – 0,46 МПа; коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении – 0,87. Кроме того, установлено, что требованиям ГОСТ 31015 – 2002 не соответствует состав сероасфальтобетона с 50 %-ным содержанием серного модификатора. Для указанного состава параметры трещиностойкости и водостойкость при длительном водонасыщении ниже нормативных значений.

## ГЛАВА 4. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЕРОАСФАЛЬТОБЕТОНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ СЕРЫ И НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ ЭМИССИИ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ

### 4.1 Эксплуатационные свойства

#### 4.1.1 Стойкость к колееобразованию, оцениваемая по методу AASHTO TP 63

Метод определения сдвигоустойчивости по ГОСТ 12801-98 «Материалы на основе органических вяжущих для дорожного строительства. Методы исследования» основан на уравнении Кулона для оценки сопротивления сдвигу:

$$\tau_p = p \operatorname{tg}(\varphi) + C,$$

где  $\tau_p$  – предельное напряжение сдвига, МПа;

$p$  – нормальное напряжение на площадке сдвига, МПа;

$\operatorname{tg}(\varphi)$  – коэффициент внутреннего трения асфальтобетона/сероасфальтобетона;

$\varphi$  – угол внутреннего трения, град;

$C$  – внутреннее или когезионное сцепление асфальтобетона/сероасфальтобетона.

Параметры уравнения Кулона являются основными расчетными характеристиками сдвигоустойчивости дорожно-строительных материалов при расчете дорожных одежд [133]. Предполагается, что если под действием приложенной нагрузки в самой опасной в отношении сдвига точке прикладывается нормальное напряжение  $p$ , которое меньше предельного  $\tau_p$ , то необратимый сдвиг не произойдет, то есть считается, что в этом случае после проезда автомобиля нет остаточной деформации. В действительности даже напряженное состояние, далекое от предельного, вызывает в материале как упругие, так и пластические деформации.

Это происходит по причине того, что асфальтобетон не является идеальным упругим телом. Накопление необратимых вертикальных перемещений после многократных проездов автомобилей (единичная величина пластической деформации от прохода колеса грузового автомобиля по данным [149] равна  $1 \cdot 10^{-7}$  м) и приводит к образованию колеи глубиной 10-50 мм после 100-500 млн. проходов. При этом асфальтобетон может сохранять сплошность [149].

В связи с изложенным в работе проводилось исследование стойкости сероасфальтобетонов к образованию колеи с помощью метода, имитирующего реальные условия работы покрытия при постепенном накоплении пластических деформаций от циклического воздействия нагрузки (подраздел 2.3). Определение стойкости к колееобразованию контрольного состава и сероасфальтобетона производили с помощью анализатора асфальтовых покрытий APA, Pavement Technology Inc. [89] в соответствии с методом AASHTO TP 63 (метод APA) при температуре 64 °С. Для каждого состава протестировано 6 образцов. Максимальное значение колеи для каждого состава получено как среднее значение для шести испытанных образцов. Экспериментальные зависимости глубины колеи от количества проходов представлены на рисунке 4.1, а внешний вид испытанных образцов на рисунке 4.2.

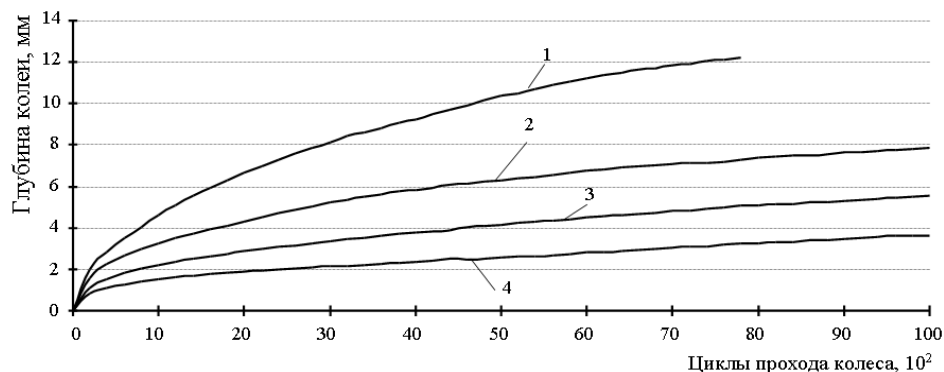


Рисунок 4.1 – Зависимость глубины колеи от количества проходов колеса и содержания серного модификатора:

- 1 – контрольный состав; 2 – сероасфальтобетон с 20 % серного модификатора;  
3 – то же, 30 %; 4 – то же, 40 %

а)



б)



в)



г)



Рисунок 4.2 – Образцы асфальтобетона, испытанные по методу AASHTO TP 63:  
а) контрольный состав; б) сероасфальтобетон с 20 %-ным содержанием серного модификатора; в) то же, с 30-ным % содержанием серного модификатора;  
г) то же, с 40 %-ным содержанием серного модификатора

Как известно, задача экспериментально-статистического моделирования в части выбора общего вида аппроксимирующей функции требует выполнения неформальных операций [150]; формальный выбор общего вида экспериментально-статистической модели (ЭС-модель) колееобразования на основании относительных значений суммы квадратов невязок (дисперсии адекватности) зачастую приводит к моделям, не отражающим физико-механические и реологические особенности материала дорожного покрытия.

В частности, для представленной на рисунке 4.1 эмпирической информации, дисперсия адекватности оказывается сравнительно малой для четырехпараметрической зависимости

$$H_N = \frac{ab + cN^d}{b + N^d}, \quad (4.1)$$

(здесь  $N$  – действительная переменная, на множестве неотрицательных целых чисел совпадающая с номером прохода).

В то же время, для зависимости (4.1) имеет место

$$\lim_{N \rightarrow +0} \frac{dH}{dN} = \infty,$$

что соответствует бесконечно большой скорости колееобразования на начальном этапе. Очевидно, подобную ЭС-модель нельзя принять как адекватную реологической модели материала.

При выборе модели колееобразования допустимо руководствоваться следующими положениями:

1. На начальном этапе скорость колееобразования – конечная положительная величина, не зависящая от номера прохода:

$$\frac{dH}{dN} > 0, \quad \lim_{N \rightarrow +0} \frac{dH}{dN} \neq \infty, \quad \frac{d^2H}{dN^2} = 0.$$

2. Для рассматриваемых в эксперименте чисел прохода колеса существует наклонная асимптота  $y = k_{\infty}x + b_{\infty}$  зависимости глубины колеи от номера прохода:

$$k_{\infty} = \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{H}{N} \neq \infty, \quad b_{\infty} = \lim_{N \rightarrow +\infty} (H - k_{\infty}N).$$

Последнее условие означает, что по завершению стадии доуплотнения материала скорость колееобразования стабилизируется

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{d^2H}{dN^2} = 0.$$

Несмотря на то, что приведенные положения сформулированы аналитически (в частности, в виде дифференциальных уравнений), они составляют замкнутую систему; существует бесконечно много семейств (определяемых по числу параметров и общему виду аналитического выражения) функций, удовлетворяющих данным положениям.

В частности, этим положениям удовлетворяет трехпараметрическая зависимость:

$$H = H(N) = a \left( \frac{2}{1 + e^{-bN}} - 1 \right) + cN, \quad (4.2)$$

где  $H(N)$  – глубина колеи после  $N$ -го прохода колеса;

$a, b, c$  – эмпирические коэффициенты, определяемые на основе эксперимента – параметры модели (таблица. 4.1).



Таблица 4.1 – Значения параметров модели  $H(N)$ 

Содержание серного модификатора, %	Значение эмпирических коэффициентов		
	$a$	$b$	$c$
0	3,92	$2,83 \cdot 10^{-3}$	$10,38 \cdot 10^{-4}$
20	3,29	$3,60 \cdot 10^{-3}$	$5,65 \cdot 10^{-4}$
30	2,03	$4,32 \cdot 10^{-3}$	$4,08 \cdot 10^{-4}$
40	1,29	$6,24 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-4}$

Дифференцируя (4.2), получаем зависимость скорости образования колеи  $v_N$  в момент  $N$ -го проезда колеса:

$$v_N = \frac{dH}{dN} = \frac{2abe^{-bx}}{(e^{-bx} + 1)^2} + c. \quad (4.3)$$

Зависимость скорости образования колеи от количества проходов колеса и содержания серного модификатора представлена на рисунке 4.3.

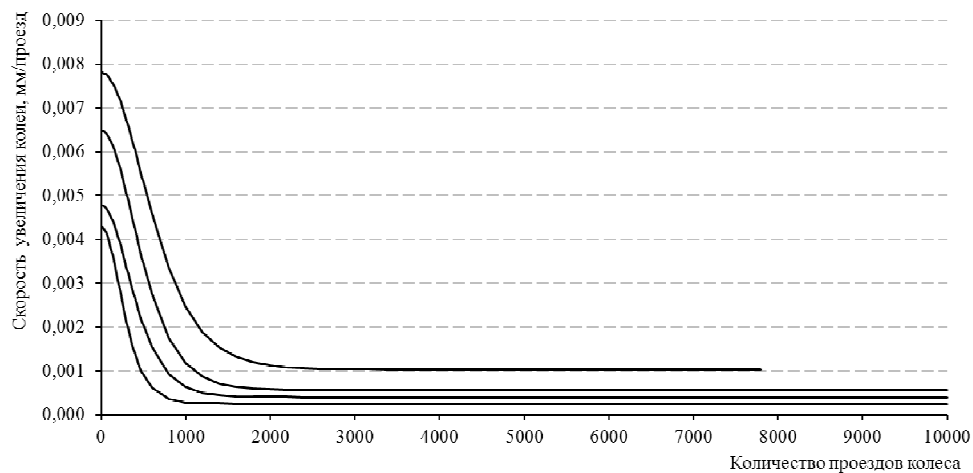


Рисунок 4.3 – Зависимость скорости образования колеи от количества проходов колеса и содержания серного модификатора:

1 – контрольный состав; 2 – сероасфальтобетон с 20 % серного модификатора;  
3 – то же, 30 %; 4 – то же, 40 %

Из рисунка 4.3 следует, что скорость образования колеи в момент  $N$ -го проезда колеса по образцу сероасфальтобетона меньше, чем у контрольного состава, при этом увеличение содержания серного модификатора приводит к снижению скорости образования колеи. Анализ таблицы 4.1 и уравнения 4.3 показывает, что коэффициент  $c$  является показателем, характеризующим скорость образования колеи в асфальтобетоне/сероасфальтобетоне. Сопоставление значений коэффициента  $c$  (таблица 4.1) показывает, что с введением серного модификатора наблюдается кратное снижение скорости образования колеи (таблица 4.2).

Таблица 4.2 Кратность снижения скорости образования колеи  $c^*/c_0$

Кратность снижения скорости колееобразования	Содержание серного модификатора, %		
	20	30	40
$c^*/c_0$	1,83	2,54	4,10
Примечание – $c^*$ – Значения коэффициента $c$ для модифицированных составов; $c_0$ – значения коэффициента $c$ для контрольного состава.			

Кроме того, сопоставление данных работы [149] с полученными экспериментальными данными в режиме повышенной температуры ( $T=64$  °C) показывает на хорошее совпадение значений.

В процессе образования колеи наблюдается два характерных этапа: доуплотнения и ползучести [107, 108]. Характерные точки (количество проходов колеса), в которых происходит смена этапов колееобразования определяли исходя из условия, что радиус кривизны кривой (заданной уравнением (4.2)) и совпадающий с радиусом соприкасающийся окружности в данной точке кривой должен быть минимальным. Величина, обратная радиусу кривизны ( $k=1/r$ ) есть кривизна кривой, вычисляемая по формуле [151, 152]:

$$k(N) = \frac{y''}{\left(\sqrt{1+y'^2}\right)^3}, \quad (4.4)$$

где  $y'$  и  $y''$  производные первого и второго порядка функции 4.1.

Результаты определения  $k(N)$  представлены на рисунке 4.4.

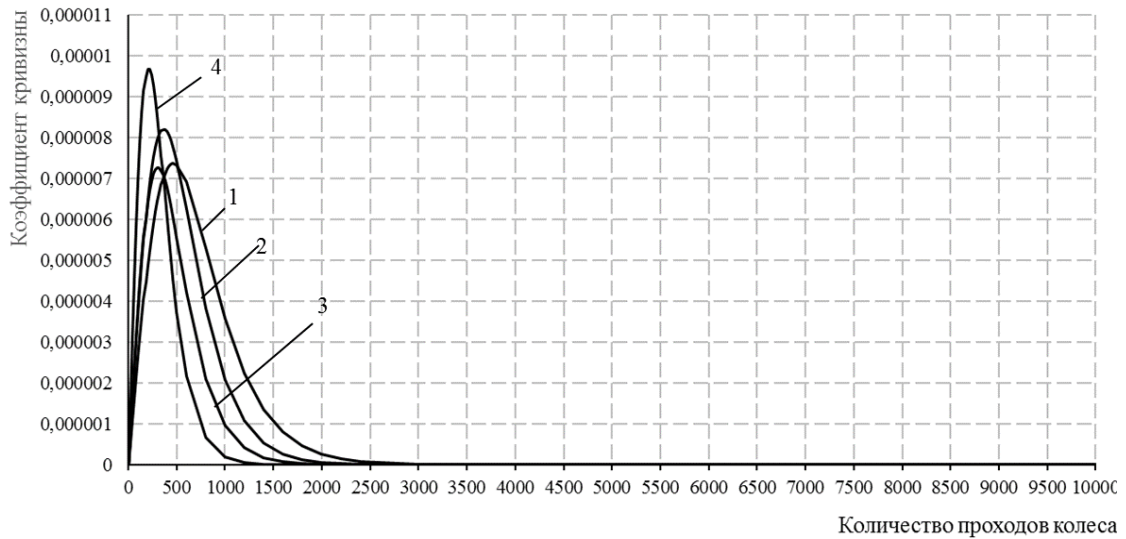


Рисунок 4.4 – Зависимость кривизны кривой колееобразования от количества проходов колеса и содержания серного модификатора:

- 1 – контрольный состав; 2 – сероасфальтобетон с 20 % серного модификатора;  
3 – то же, 30 %; 4 – то же, 40 %

Анализ рисунка 4.4 позволяет установить границы характерных этапов колееобразования: начальный этап – этап доуплотнения, когда колея образуется за счет уплотнения асфальтобетона/сероасфальтобетона и следующий за ним этап ползучести, когда колея возрастает за счет накопления пластических деформаций. Как видно из рисунка 4.4, доуплотнение контрольного состава асфальтобетона происходит в течение первых 500 проездов колеса, а сероасфальтобетона с 20; 30 и 40 %-ным содержанием серного модификатора в течение 350; 300 и 200 проездов, соответственно, при этом глубина колеи контрольного состава на этом этапе в 1,3-2,8 раза выше, чем у сероасфальтобетонов. Меньшая продолжительность этапа доуплотнения сероасфальтобетона объясняется высокими показателями жесткости и модуля упругости при повышенных температурах, за счет чего не происходит значительного уплотнения и снижения остаточной пористости.

Необходимо отметить, что методом AASHTO TP 63 нормируется максимально допустимая глубина колеи – 12 мм по истечению 8000 циклов. Глубина колеи

контрольного состава асфальтобетона достигла максимального значения после 7800 циклов прохода колеса, в то время как ни у одного из составов сероасфальтобетона, колея не достигла максимального значения, даже после 10000 циклов прохода (максимальное значение колеи для составов с 20; 30 и 40 %-ным содержанием серного модификатора – 7,38; 5,58 и 3,64 мм, соответственно).

Таким образом, результаты лабораторных испытаний показали, что способность сероасфальтобетона сопротивляться пластическому деформированию при многократном приложении колесной нагрузки значительно выше, чем у традиционных асфальтобетонов: при 20 % содержании серного модификатора в 1,7 раза, при 30 % – в 2,4 раза, а при 40 % – в 3,7 раза после 7800 циклов прохода колеса (рисунок 4.1). Как видно из приведенных результатов, увеличение содержания серного модификатора приводит к повышению стойкости к колееобразованию.

#### 4.1.2 Стойкость к колееобразованию и действию воды, оцениваемые по методу AASHTO T 324 (Гамбургский тест)

Методом определяли общий эффект колееобразования и разрушения от воды при движении стального колеса вдоль поверхности цилиндрических образцов, погруженных в водяную баню, нагретую до температуры 50 °С. Результаты испытаний представлены на рисунке 4.4.

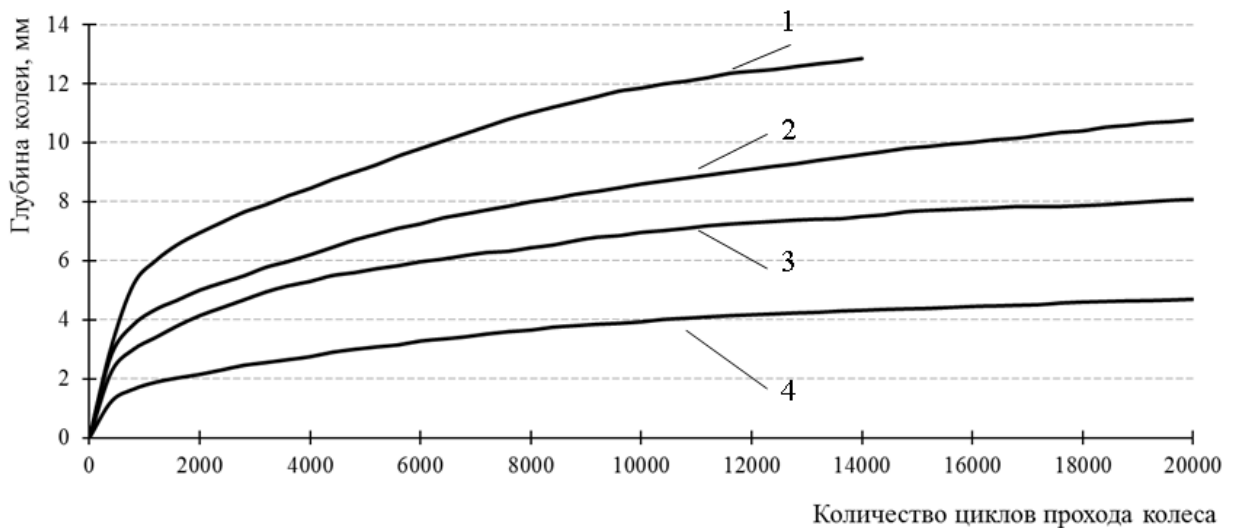


Рисунок 4.5 – Зависимость глубины колеи от количества проходов колеса и содержания серного модификатора:

1 – контрольный состав; 2 – 20 % серного модификатора; 3 – то же, 30 %;  
4 – то же, 40 %

Анализ полученных данных показал, что ни один из составов не разрушается под действием воды, так как на графике отсутствует характерная точка перегиба, после которой начинается стремительный рост колеи. Визуальный осмотр испытанных образцов также не показал каких-либо дефектов, связанных с воздействием воды (рисунок 4.6).

а)



б)



в)



г)



Рисунок 4.6 – Образцы асфальтобетона, испытанные по Гамбургскому тесту:  
а) контрольный состав; б) сероасфальтобетон с 20 %-ным содержанием серного модификатора; в) то же, с 30 %-ным содержанием серного модификатора; г) то же, с 40 %-ным содержанием серного модификатора

Трехпараметрическая зависимость изменения колеи от количества проходов колеса по Гамбургскому тесту также имеет вид:

$$H_N = a \left( \frac{2}{1 + e^{-bN}} - 1 \right) + cN,$$

где  $H_N$  – глубина колеи после  $N$ -го прохода колеса;  
 $a, b, c$  – эмпирические коэффициенты (таблица. 4.3).

Таблица 4.3 – Значения параметров модели (4.2)

Содержание серного модификатора, %	Значение эмпирических коэффициентов		
	$a$	$b$	$c$
0	6,53	$2,39 \cdot 10^{-3}$	$5,01 \cdot 10^{-4}$
20	4,78	$2,384 \cdot 10^{-3}$	$3,07 \cdot 10^{-4}$
30	3,76	$2,51 \cdot 10^{-3}$	$3,06 \cdot 10^{-4}$
40	1,58	$5,52 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-4}$

Зависимость скорости образования колеи от количества проходов колеса и содержания серного модификатора представлена на рисунке 4.7.

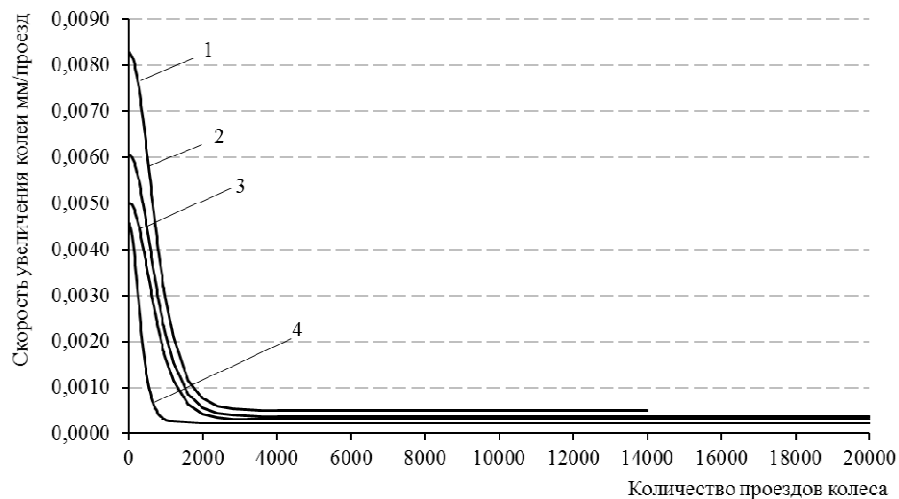


Рисунок 4.7 – Зависимость глубины колеи от количества проходов колеса и содержания серного модификатора:

- 1 – контрольный состав; 2 – 20 % серного модификатора;  
 3 – то же, 30 %; 4 – то же, 40 %

Анализ рисунка 4.7 показывает, что мгновенная скорость образования колеи в момент  $N$ -го проезда колеса по образцу сероасфальтобетона меньше, чем у контрольного состава, при чем увеличение содержания серного модификатора приводит к снижению скорости образования колеи.

Характерные точки (количество проходов колеса), в которых происходит смена этапов колеобразование определяли аналогично методу, изложенному в разделе 4.1.1.

Результаты определения  $k(N)$  представлены на рисунке 4.8.

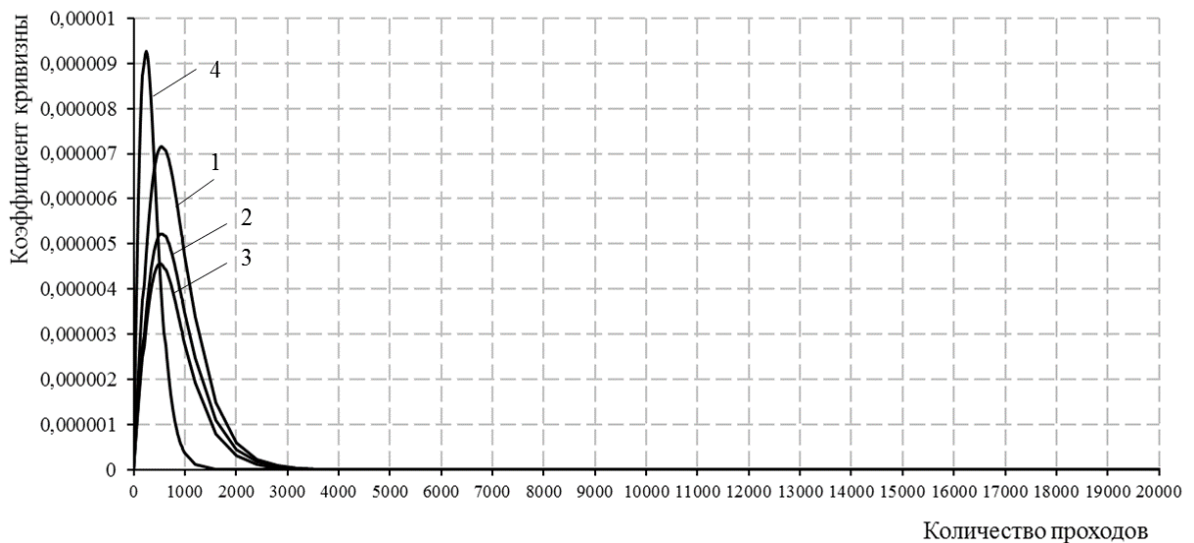


Рисунок 4.8 – Зависимость кривизны кривой колеобразование от количества проходов колеса и содержания серного модификатора:

- 1 – контрольный состав; 2 – сероасфальтобетон с 20 % серного модификатора;  
3 – то же, 30 %; 4 – то же, 40 %

Как видно из рисунка 4.8, доуплотнение контрольного состава асфальтобетона происходит в течение первых 640 проездов колеса, а сероасфальтобетона с 20; 30 и 40 %-ным содержанием серного модификатора в течение 560; 520 и 280 проездов, соответственно, при этом глубина колеи контрольного состава на этом этапе в 1,4-3,3 раза выше, чем у сероасфальтобетонов.

Методом AASHTO T 324 нормируется максимально допустимая глубина колеи – 12 мм по истечению 20000 циклов. Глубина колеи контрольного состава асфальтобетона достигла максимального значения после 14000 циклов прохода ко-



леса, в то время как ни одни из составов сероасфальтобетона не достиг максимального значения колеи, даже после 20000 циклов прохода (максимальное значение колеи для составов с 20; 30 и 40 %-ным содержанием серного модификатора составило 10,8; 8,1 и 4,5 мм, соответственно).

Важно отметить, что метод AASHTO T 324 применяется во многих странах мира. Его использование позволяет получать высокую сходимость результатов, а также достаточно достоверно прогнозировать долговечность дорожного покрытия [107]. Таким образом, результаты испытаний по Гамбургскому тесту показали, что стойкость к колееобразованию сероасфальтобетона значительно выше, чем у традиционного асфальтобетона: после 14000 циклов прохода колеса при 20 %-ном содержании серного модификатора в 1,3 раза, при 30 %-ном – в 1,7 раза, а при 40 %-ном – в 3,0 раза (рисунок 4.3).

В таблице 4.4 приведены результаты испытаний контрольного состава и сероасфальтобетонов с различным содержанием серного модификатора на сопротивляемость к колееобразованию согласно методам: AASHTO TP 63 и AASHTO T 324.

Таблица 4.4 – Результаты испытаний различных асфальтобетонов на колееобразование

Наименование свойств	Контрольный состав (ЩМА-20)	Сероасфальтобетон, с содержанием серного модификатора, %		
		20	30	40
Остаточная пористость, %	4,2	4,1	4,0	3,9
Количество щебня в смеси, %	77	77	77	77
Показатели сдвигоустойчивости по ГОСТ 12801-98:				
- коэффициент внутреннего трения	0,97	0,97	0,94	0,93
- сцепление при сдвиге при температуре 50 °С, МПа	0,26	0,28	0,39	0,46
Показатель глубины колеи после 7800 проходов (AASHTO TP 63), мм	12,2	7,2	5,1	3,2
Показатель глубины колеи после 14000 проходов (AASHTO T 324), мм	12,9	10,9	7,5	5,0

Анализ полученных результатов указывает на наиболее высокую стойкость к колееобразованию сероасфальтобетона с 40 %-ным содержанием серного модификатора, затем с 30 и 20 %-ным, соответственно. Контрольный состав оказался наименее стойким к образованию колеи. Необходимо отметить, что приведенные данные, полученные по результатам испытаний колесной нагрузкой, согласно методам оценки колееобразования – AASHTO TP 63 и AASHTO T 324 не согласуются с результатами испытаний, полученными согласно ГОСТ 12801-98. Показатели сдвигоустойчивости (коэффициент внутреннего трения и сцепление при сдвиге), определенные согласно ГОСТ 12801-98, свидетельствуют, что наименее сдвигоустойчивым окажется сероасфальтобетон с 40 %-ным содержанием серного модификатора, а наиболее сдвигоустойчивым – контрольный состав (ЩМА-20). Однако приведенные данные не подтверждаются результатами испытаний на колееобразование по методам AASHTO TP 63 и AASHTO T 324, позволяющим достаточно адекватно прогнозировать долговечность дорожных покрытий [107, 108, 153, 154]. Таким образом, приведенные данные показывают, что с применением только показателей ГОСТ 12801-98 невозможно оценить степень сопротивления асфальтобетона образованию колеи.

#### 4.1.3 Водостойкость (метод AASHTO T 283)

Критерием водостойкости асфальтобетона по указанному методу является коэффициент, отражающий степень снижения прочности на растяжение при расколе, в результате воздействия на образцы диаметром 150 мм и высотой 63,5 мм воды, вакуума и температуры:

$$k = \frac{R_1}{R_2},$$

где  $R_1$  – предел прочности на растяжение образцов, подвергшихся замораживанию в водонасыщенном состоянии и выдержке при температуре минус  $18 \pm 3$  °С в тече-

нии 16 часов, а затем оттаиванию в водяной бане при температуре плюс  $60 \pm 1$  °С в течении 24 часов, МПа;

$R_2$  – предел прочности на растяжение при расколе контрольных образцов, испытанных в сухом состоянии, при температуре  $25 \pm 0,5$  °С, МПа.

Считается, что если  $k$  выше 0,8, то асфальтобетон обладает достаточной водостойкостью, то есть не склонен к отслоению вяжущего от минерального каркаса. Результаты определения коэффициента водостойкости сероасфальтобетона и контрольного состава представлены на рисунке 4.9. Для испытаний использовались образцы сероасфальтобетона, выдержанные в течении 5 дней после формовки.

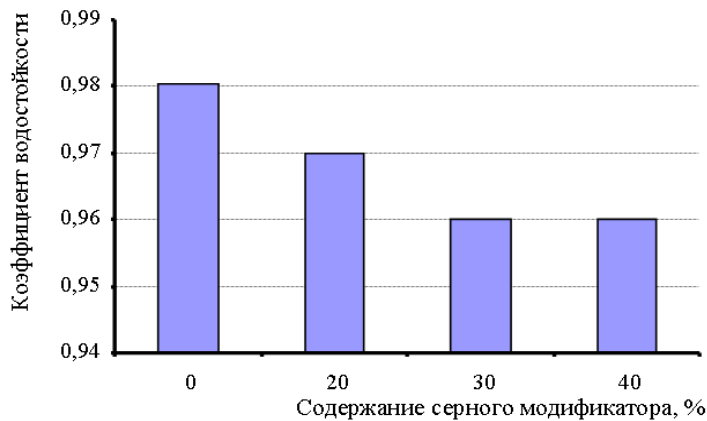


Рисунок 4.9 – Зависимость коэффициента водостойкости асфальтобетона от содержания серного модификатора

Как видно из представленных данных, все составы сероасфальтобетона обладают коэффициентом водостойкости выше 0,8, что свидетельствует о высокой адгезии серобитумного вяжущего с минеральными компонентами.

#### 4.1.4 Усталостная долговечность (ОДМ 218.3.018-2011)

Исследования усталостной долговечности, проведенные с использованием комплекса динамических испытаний Dynarave 130, показали высокую стойкость сероасфальтобетона к многократному циклическому нагружению с использованием схемы непрямого растяжения (рисунок 4.10).

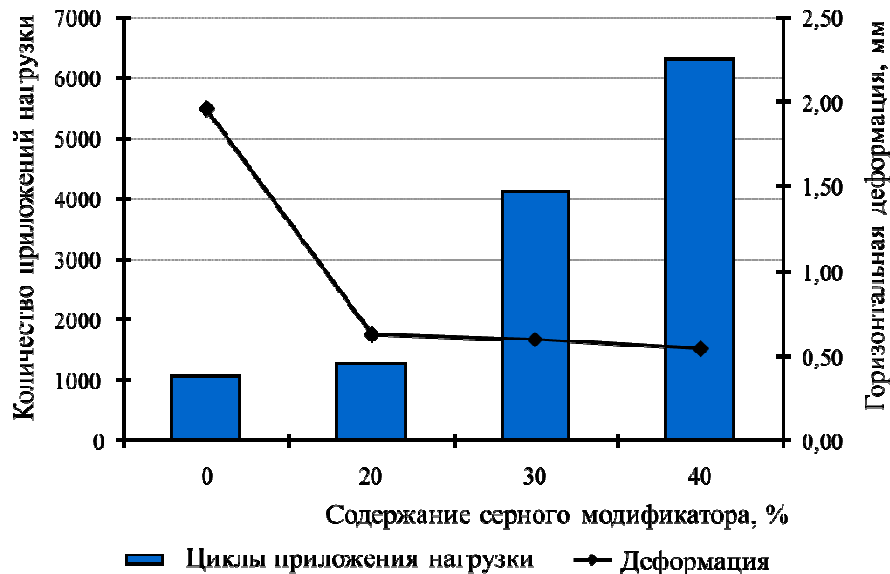


Рисунок 4.10 – Зависимость предела усталости и горизонтальной деформации от количества циклов нагружения и содержания серного модификатора

Результаты экспериментальных данных свидетельствуют, что усталостная долговечность сероасфальтобетона возрастает с увеличением содержания серного модификатора от 20 до 40 %. Так, количество циклов нагружения до появления вертикальной трещины на образцах сероасфальтобетона с 30 %-ным содержанием серного модификатора в 4,1 раза, а при 40 %-ном содержании – в 6,0 раз выше, чем у контрольного состава. В тоже время с увеличением содержания серного модификатора наблюдается снижение деформативности сероасфальтобетона (рисунок 4.10). Обычно менее деформативные асфальтобетоны более склонны к хрупкому разрушению, но сероасфальтобетон ведет себя несколько иначе. Проведенные исследования (раздел 3.6) показали, что трещиностойкость сероасфальтобе-

тона с содержанием серного модификатора 20-40 % осталась на том же уровне, что и у контрольного состава.

Выбор оптимального состава сероасфальтобетона, удовлетворяющего требованиям усталостной долговечности, проводился с использованием критерия эффективности:

$$K_{уд} = 0,5 \frac{\epsilon_i}{\epsilon_{баз}} + 0,5 \frac{N_i}{N_{баз}},$$

где  $\epsilon_i$  и  $N_i$  – горизонтальная деформация и количество циклов нагружения образцов  $i$ -го состава сероасфальтобетона;

$\epsilon_{баз}$  и  $N_{баз}$  – горизонтальная деформация и количество циклов нагружения образцов базового состава асфальтобетона.

Оптимальным, считается состав, имеющий максимальное значение  $K_{уд}$ . Результаты расчета критерия эффективности представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Значения критерия эффективности

Критерий эффективности	Состав			
	Контрольный состав (ЩМА-20)	Сероасфальтобетон, с содержанием серного модификатора, %		
		20	30	40
$K_{уд}$	1,0	0,8	2,1	3,1

Анализ таблицы 4.5 показывает, что оптимальным, является состав сероасфальтобетона, содержащий 40 % серного модификатора. Данный состав обладает высокой стойкостью к циклическому нагружению и высокой удельной деформативностью.

#### 4.1.5 Усталостная долговечность (метод Pavement technology)

Результаты исследования усталостной долговечности с использованием Анализатора асфальтового покрытия (раздел 2.3) представлены на рисунке 4.11.

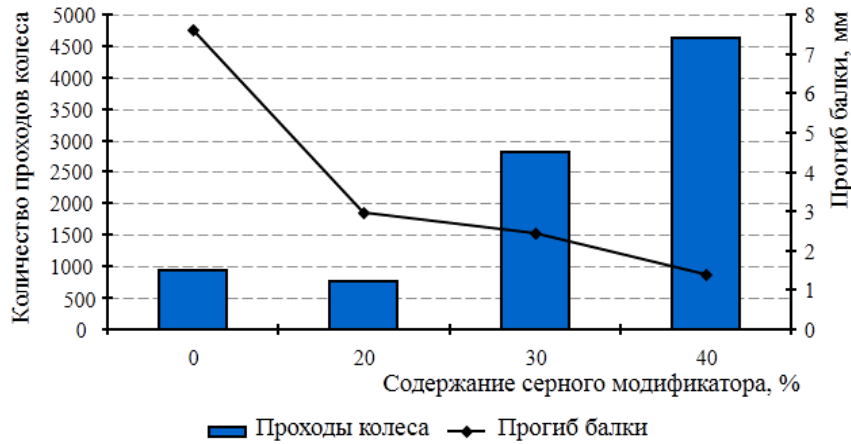


Рисунок 4.11 – Зависимость усталостной долговечности и прогиба, испытываемых образцов-балок, от количества проходов колеса и содержания серного модификатора

Анализ экспериментальных данных показал, что введение 20 % серного модификатора не приводит к изменению усталостной долговечности асфальтобетона. Однако, при содержании серного модификатора 30 и 40 % наблюдается значительное возрастание усталостной долговечности по сравнению с контрольным составом. Увеличение содержания серного модификатора приводит к снижению прогиба образца-балки, таким образом, получаемые результаты, согласуются с данными полученными, согласно методу ОДМ 218.3.018-2011, то есть, сероасфальтобетон с большим содержанием серного модификатора обладает меньшей деформативностью. Поэтому, с целью пресечения образования отраженных трещин на поверхности покрытия из сероасфальтобетона должны предъявляться повышенные требования к качеству дорожного основания.

Выбор оптимального состава сероасфальтобетона, удовлетворяющего требованиям усталостной долговечности, проводился с использованием критерия эффективности:

$$K_{уд} = 0,5 \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{баз}} + 0,5 \frac{N_i}{N_{баз}},$$

где  $\varepsilon_i$  и  $N_i$  – максимальный прогиб и количество циклов нагружения образцов  $i$ -го состава сероасфальтобетона;

$\varepsilon_{баз}$  и  $N_{баз}$  – максимальный прогиб и количество циклов нагружения образцов базового состава асфальтобетона

В таблице 4.6 представлены результаты расчета критерия эффективности  $K_{уд}$ .

Таблица 4.6 – Значения критерия эффективности

Критерий эффективности	Состав			
	Контрольный состав (ЩМА-20)	Сероасфальтобетон, с содержанием серного модификатора		
		20	30	40
$K_{уд}$	1,0	0,6	1,7	2,6

Анализ таблицы 4.6 показывает, что сероасфальтобетон с 40 %-ным содержанием серного модификатора обладает наибольшим значением критерия эффективности  $K_{уд}$ .

## 4.2 Многокритериальная оптимизация

В процессе эксплуатации асфальтобетонные покрытия должны надежно работать под действием погодных-климатических и транспортных факторов. Разработка рецептуры и технологии изготовления асфальтобетона, отвечающего установленным в нормативных документах требованиям (показатели физико-механических и эксплуатационных свойств), предполагает определение оптимальных диапазонов варьирования рецептурных и технологических факторов.

Для определения оптимального диапазона варьирования факторов использовались методы системного анализа и многокритериальной оптимизации.

Качество сероасфальтобетонов с добавкой серного модификатора оценивали по следующим физико-механическим и эксплуатационным свойствам: предел прочности при сжатии при температуре 20 и 50 °С, предел прочности на растяжение при расколе при температуре 0 °С, коэффициент внутреннего трения, сцепление при сдвиге при температуре 50 °С, водонасыщение, коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении, коэффициент водостойкости по методу AASHTO T 283, стойкость к образованию колеи по методам AASHTO T 324 и AASHTO TP 63, усталостная долговечность по методам EN 12697-24 и Pavement technology. Каждое свойство оценивали соответствующим частным критерием, вычисленным по формулам, представленным в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Частные критерии качества сероасфальтобетонов

Показатель	Формула для вычисления	Примечание
1	2	3
Критерий прочности при температуре 20 °С	$k_{R_{20}} = \frac{R_{20}^c}{R_{20}}$	$R_{20}^c$ – предел прочности при сжатии при температуре 20 °С сероасфальтобетона, МПа; $R_{20}$ – предел прочности при сжатии при температуре 20 °С контрольного состава асфальтобетона (ЩМА-20), МПа
Критерий прочности при температуре 50 °С	$k_{R_{50}} = \frac{R_{50}^c}{R_{50}}$	$R_{50}^c$ – предел прочности при сжатии сероасфальтобетона при температуре 50 °С, МПа; $R_{50}$ – предел прочности при сжатии контрольного состава асфальтобетона при температуре 50 °С (ЩМА-20), МПа



Продолжение таблицы 4.7

1	2	3
Критерий трещиностойкости	$k_{тр} = \frac{R_p^c}{R_p}$	$R_p^c$ и $R_p$ – пределы прочности на растяжение при расколе сероасфальтобетона и контрольного состава асфальтобетона (ЩМА-20), соответственно, при температуре 0 °С, МПа
Критерий сдвигоустойчивости	$k_{сдвиг} = \frac{C^c \cdot \text{tg}^c(\varphi)}{C \cdot \text{tg}(\varphi)}$	$C^c$ – сцепление при сдвиге сероасфальтобетона, МПа; $C$ – сцепления при сдвиге контрольного состава асфальтобетона (ЩМА-20), МПа; $\text{tg}^c(\varphi)$ – коэффициент внутреннего трения сероасфальтобетона; $\text{tg}(\varphi)$ – коэффициент внутреннего трения контрольного состава асфальтобетона (ЩМА-20)
Критерий водонасыщения	$k_W = \frac{W}{W^c}$	$W$ и $W^c$ – водонасыщение традиционного и сероасфальтобетона, соответственно, %
Критерий водостойкости	$k_{H_2O} = \frac{(k_{вд1}^c + k_{вд2}^c)/2}{(k_{вд1} + k_{вд2})/2}$	$k_{вд1}^c$ и $k_{вд2}^c$ – коэффициенты водостойкости сероасфальтобетона, определенные согласно методам ГОСТ 12801-98 и AASHTO T 283, соответственно; $k_{вд1}$ и $k_{вд2}$ – коэффициенты водостойкости контрольного состава асфальтобетона (ЩМА-20)

Окончание таблицы 4.7

1	2	3
Критерий стойкости к колееобразованию	$k_{\text{ко}} = \frac{(h_{\text{АПА}} + h_{\text{Гамб}}) / 2}{(h_{\text{АПА}}^c + h_{\text{Гамб}}^c) / 2}$	<p><math>h_{\text{АПА}}^c</math> и <math>h_{\text{Гамб}}^c</math> – глубина колеи сероасфальтобетона, определенная согласно методам AASHTO TP 63 и AASHTO T 324, соответственно;</p> <p><math>h_{\text{АПА}}</math> и <math>h_{\text{Гамб}}</math> – глубина колеи контрольного состава (ЩМА-20), определенная согласно методам AASHTO TP 63 и AASHTO T 324, соответственно</p>
Критерий усталостной долговечности	$k_{\text{уст}} = \frac{(K_{\text{уд1}}^c + K_{\text{уд2}}^c) / 2}{(K_{\text{уд1}} + K_{\text{уд2}}) / 2}$	<p><math>K_{\text{уд1}}^c</math> и <math>K_{\text{уд2}}^c</math> – коэффициенты эффективности сероасфальтобетона (раздел 4.1.4 и 4.1.5), определённые по результатам испытаний на усталость согласно методам ОДМ 218.3.018-2011 и Pavement technology, соответственно; <math>K_{\text{уд1}}</math> и <math>K_{\text{уд2}}</math> – коэффициенты эффективности контрольного состава асфальтобетона (ЩМА-20), определённые по результатам испытаний согласно методам ОДМ 218.3.018-2011 и Pavement technology, соответственно</p>

Частные критерии по функциональности целесообразно сгруппировать:

1)  $K_{\text{фм}} = \sqrt[4]{k_{20}k_{50}k_{\text{тр}}k_{\text{сдвиг}}}$  – коэффициент, характеризующий физико-механические свойства;

2)  $K_{\text{эк}} = \sqrt[4]{k_{\text{w}}k_{\text{H}_2\text{O}}k_{\text{ко}}k_{\text{уст}}}$  – коэффициент, характеризующий эксплуатационные свойства.

Обобщенный критерий качества имеет вид:

$$F_{\text{к}} = \alpha_1 K_{\text{фм}} + \alpha_2 K_{\text{эк}} = \alpha_1 \sqrt[4]{k_{20}k_{50}k_{\text{тр}}k_{\text{сдвиг}}} + \alpha_2 \sqrt[4]{k_{\text{w}}k_{\text{H}_2\text{O}}k_{\text{ко}}k_{\text{уст}}},$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – коэффициенты весомости.

В таблице 4.8 представлены результаты расчета частных критериев качества. Таблица 4.8 – Результаты расчета частных критериев качества сероасфальтобетонов и контрольного состава

Наименование критерия	Значение частных критериев			
	Контрольный состав	Сероасфальтобетон с содержанием серного модификатора, %		
		20	30	40
Критерий прочности при 20 °С	1,00	1,03	1,30	1,60
Критерий прочности при 50 °С	1,00	1,10	1,43	1,64
Критерий трещиностойкости	1,00	1,22	1,19	1,16
Критерий сдвигоустойчивости	1,00	1,08	1,45	1,70
Критерий водонасыщения	1,00	1,21	1,53	1,64
Критерий водостойкости	1,00	0,99	1,02	0,97
Критерий стойкости к колееобразованию	1,00	1,39	1,99	3,06
Критерий усталостной долговечности	1,00	0,70	1,90	2,85

В таблице 4.9 представлены результаты расчета обобщенного критерия качества сероасфальтобетона с различными коэффициентами весомости.

Таблица 4.9 – Результаты расчета обобщенного критерия качества с различными значениями коэффициентов весомости

Значение коэффициентов весомости	Значение обобщенного критерия качества для составов с содержанием серы, %			
	0 (контрольный)	20	30	40
$\alpha_1 = 0,3$ $\alpha_2 = 0,7$	1,41	1,44	1,57	1,67
$\alpha_1 = 0,4$ $\alpha_2 = 0,6$	1,41	1,44	1,56	1,65
$\alpha_1 = 0,5$ $\alpha_2 = 0,5$	1,41	1,44	1,56	1,64
$\alpha_1 = 0,6$ $\alpha_2 = 0,4$	1,41	1,45	1,55	1,63
$\alpha_1 = 0,7$ $\alpha_2 = 0,3$	1,41	1,45	1,54	1,61

Анализа данных таблицы 4.9 показывает, что максимальными значениями обобщенного критерия качества в широком диапазоне изменений коэффициентов весомости обладает сероасфальтобетон с 40 %-ным содержанием серного модификатора.

Основные свойства оптимального состава сероасфальтобетона, модифицированного комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов, представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Основные свойства разработанного состава сероасфальтобетона

Наименование показателей	Контрольный состав асфальтобетона (ЩМА-20)	Разработанный состав сероасфальтобетона
1	2	3
Предел прочности при сжатии: при 20 °С, МПа	3,3±0,2	5,3±0,2
при 50 °С, МПа	1,46±0,2	2,40±0,2
Средняя плотность асфальтобетона, кг/м <sup>3</sup>	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 АASHTO T 283)	0,98	0,96
Показатель глубины колеи после 7800 проходов (АASHTO TP 63), мм	12,2±1,0	3,2±1,0
Показатель глубины колеи после 14000 проходов (АASHTO T 324), мм	12,9±1,0	5,0±1,0

Окончание таблицы 4.10

1	2	3
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

## Выводы

1. Экспериментально установлено, что сероасфальтобетоны, модифицированные комплексной добавкой, содержащей техническую серу и нейтрализаторы эмиссии токсичных газов, имеют повышенные показатели эксплуатационных свойств. Стойкость к колееобразованию сероасфальтобетона, определенная по методу AASHTO TP 63, значительно выше, чем у традиционных асфальтобетонов: при 20 %-ном содержании серного модификатора в 1,7 раза, при 30 %-ном – в 2,4 раза, а при 40 %-ном – в 3,7 раза. Результаты испытаний, согласно методу AASHTO T 324, также показали высокую стойкость сероасфальтобетона к образованию колеи: при 20 %-ном содержании серного модификатора в 1,3 раза, при 30 %-ном – в 1,7 раза, а при 40 %-ном – в 3,0 раза ниже, чем у традиционного асфальтобетона (ЩМА-20). Исследования усталостной долговечности сероасфальтобетона, проведенные согласно методу ОДМ 218.3.018-2011, показали, что показатель усталости сероасфальтобетона с 30 и 40 %-ном 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 и 5 раза, соответственно.

2. 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 по ГОСТ 12801-98.

3. Разработана математическая модель процесса образования колеи в асфальтобетонных покрытиях, содержащая два слагаемых, описывающих процессы доуплотнения и необратимых деформаций:

$$H(N) = a \left( \frac{2}{1 + e^{-bN}} - 1 \right) + cN$$

(где  $H(N)$  – глубина колеи после  $N$ -го прохода колеса;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – эмпирические коэффициенты).

Слагаемое, описывающее процесс доуплотнения

$$a \left( \frac{2}{1 + e^{-bN}} - 1 \right),$$

асимптотически возрастает, достигая максимального значения, а слагаемое, описывающее необратимые деформации асфальтобетонного покрытия

$$cN,$$

возрастает линейно с постоянной скоростью. Величина коэффициента  $c$  характеризует сопротивление структуры материала к воздействию циклической силовой нагрузки. Анализ значений коэффициента  $c$  показывает, что с увеличением содержания серного модификатора его величина значительно уменьшается. Так, значение коэффициента  $c$  для состава, не содержащего серного модификатора, равно 1,038 мкм, а для сероасфальтобетона с 40 %-ным содержанием серного модификатора – 0,253 мкм, то есть в 4,1 раза меньше.

4. Разработан обобщенный критерий качества сероасфальтобетона, учитывающий его основные физико-механические и эксплуатационные свойства: предел прочности при сжатии при температуре 20 и 50 °С, трещиностойкость при температуре 0 °С, параметры сдвигоустойчивости, водонасыщение, коэффициент водостойкости по методам ГОСТ 12801-98 и AASHTO T283, стойкость к образованию колеи по методам AASHTO TP 63 и AASHTO T 324, усталостную долговечность, определённую согласно методам ОДМ 218.3.018-2011 и Pavement technology. На основании проведенной многокритериальной оптимизации рецептуры установлено, что сероасфальтобетон с 40 %-ным содержанием серного модификатора обладает максимальными показателями качества. Указанный состав по ряду показателей превосходит традиционный состав (ЩМА-20). Оптимальный состав обладает



следующими основными 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 – 1,40 %; коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении по ГОСТ 12801-98 – 0,87; коэффициент водостойкости по AASHTO T 283 – 0,96; глубина колеи после 10000 циклов прохода колеса по методу AASHTO TP 63 – 3,64 мм; глубина колеи после 20000 проходов по методу AASHTO T 324 – 4,5 мм; предел усталости по методу ОДМ 218.3.018-2011 – 6315 циклов; усталостная долговечность по методу Pavement technology – 4620 циклов.

## ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ СЕРОАСФАЛЬТОБЕТОНОВ

### 5.1 Технология изготовления серного модификатора и сероасфальтобетонных смесей

Производство сероасфальтобетонных смесей, модифицированных добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов, может производиться на стандартном асфальтобетонном заводе (АБЗ). Для этого не требуется существенной переналадки оборудования АБЗ, но для серного модификатора необходима установка бункера-накопителя, дозатора и питателя в смеситель асфальтобетонной смеси (рисунок 5.1).

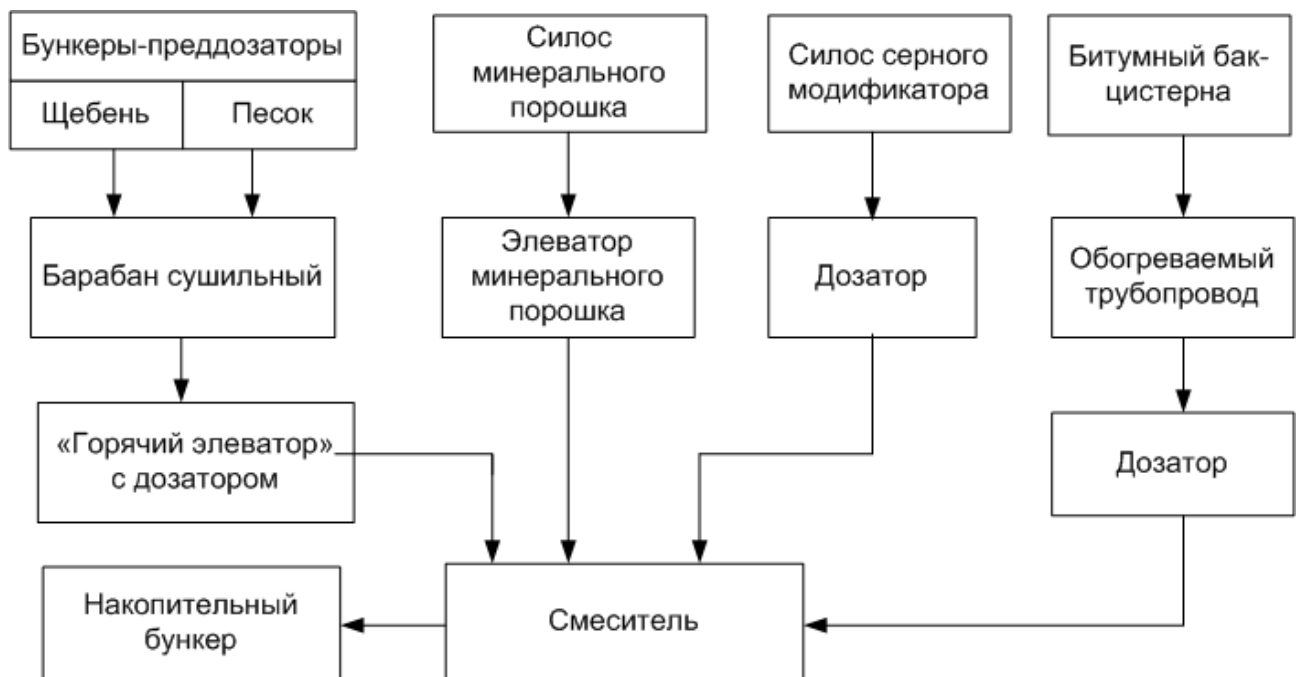


Рисунок 5.1 – Технологическая схема производства сероасфальтобетонных смесей

Снижение температуры при приготовлении сероасфальтобетонной смеси требует изменение температурно-временных режимов производства, то есть систем автоматического регулирования работы технологического оборудования.

В качестве примера приведена технологическая схема производства сероасфальтобетонных смесей, выполненная на базе завода МВА 160 «Mix Mobil» (обо-

рудование производится немецкой компанией Benninghoven GmbH & Co. KG) [155]. Разработанная схема представлена на рисунке 5.2.

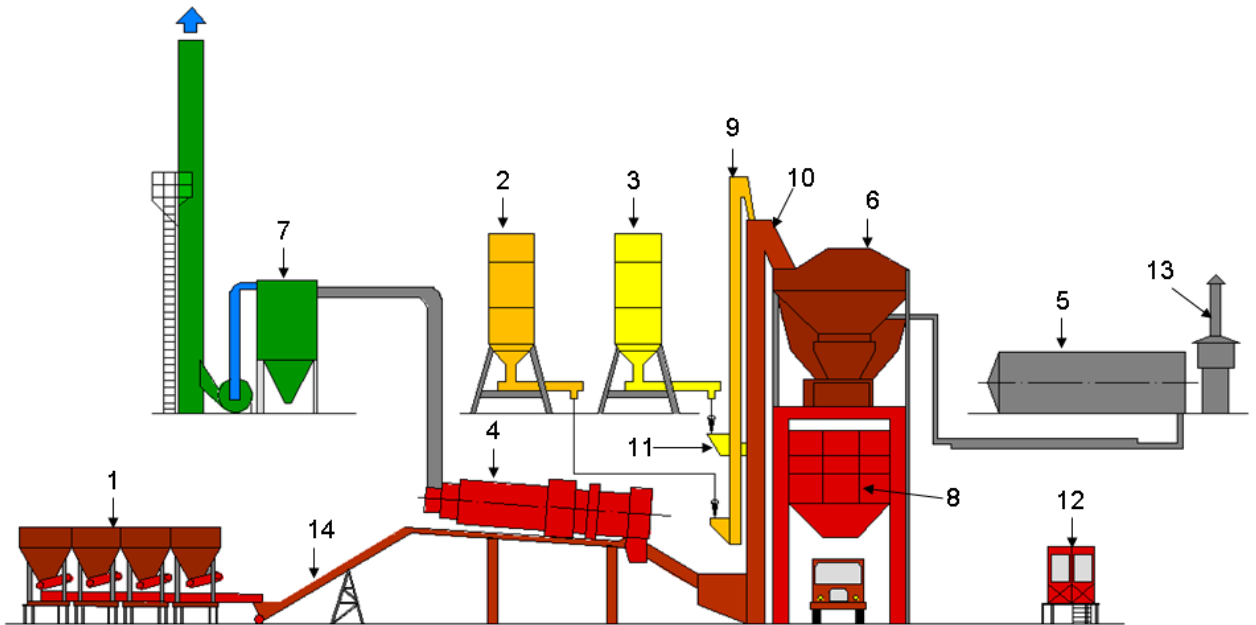


Рисунок 5.2 – Схема асфальтобетонного завода МВА 160 «Mix Mobil»

для производства сероасфальтобетона:

- 1 – бункеры-преддозаторы; 2 – силос минерального порошка; 3 – силос серного модификатора; 4 – сушильный барабан; 5 – битумный бак-цистерна;  
 6 – смесительная башня; 7 – рукавный фильтр и силос пыли; 8 – накопительный бункер; 9 – элеватор минерального порошка; 10 – «горячий элеватор»;  
 11 – элеватор серного модификатора; 12 – кабина управления;  
 13 – нагреватель масла; 14 – конвейер сушильного барабана

Перечень основного оборудования асфальтобетонного завода производительностью 160 т/ч представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Перечень основного технологического оборудования асфальтобетонной установки МВА 160 «Mix Mobil» для производства сероасфальтобетонных смесей

Наименование технологического оборудования	Кол-во	Краткое техническое описание
1	2	3
1. Холодные дозаторы		
Бункерный дозатор	4	Размеры загрузочного окна дозатора – 3,5х3,2 м, емкость одного дозатора – 40 м <sup>3</sup>
Ленточный транспортер	4	Производительность – 130 т/ч
Сборный конвейер	1	Длина ленты – 18,6 м, ширина – 0,6 м; производительность – 160 т/ч
Вибратор для холодного дозатора	1	Тип вибратора – электрический
2. Оборудование для сушки и прогрева		
Ленточный транспортер в сушильный барабан	1	Длина ленты – 12 м, ширина – 0,65 м; максимальная производительность – 160 т/ч
Реверсивный ленточный транспортер	1	Длина ленты – 6 м, ширина – 0,65 м; максимальная производительность – 160 т/ч
Сушильный барабан	1	Барабан имеет цепной привод, мощностью 37 кВт. Диаметр барабана – 2,2 м, длина – 8 м
Горелка Venninghoven RAX-JET 3 O/EG	1	Возможность работы на дизеле и природном газе, максимальный расход дизеля – 1400 кг/ч, природного газа – 1880 м <sup>3</sup> /ч. Производительность – 160 т/ч при влажности материала 5 % и нагреве материала до 140 °С

Продолжение таблицы 5.1

1	2	3
Термопара	1	Термопара расположена в лотке между сушильным барабаном и горячим элеватором
3. Система сбора пыли		
Сепаратор	1	Предназначен для улавливания крупных частиц пыли и подачи в горячий элеватор
Рукавный фильтр	1	Материал рукавного фильтра DuPont Nomex плотностью – 590 г/м <sup>2</sup> , мощность двигателя дымососа – 90 кВт
Шнек для крупной пыли	2	Монтируется между предварительным сепаратором и горячим элеватором
4. Система подачи минеральных наполнителей		
Силос для пыли	1	Емкость силоса – 50 м <sup>3</sup>
Силос для минерального порошка	1	Емкость силоса – 50 м <sup>3</sup>
Воздушная система для разрыхления минерального порошка и пыли в силосах	2	
Шнек выгрузки минерального порошка	1	
Шнек подачи минерального порошка на весы	1	
Шнек подачи пыли на весы	1	

Продолжение таблицы 5.1

1	2	3
5. Система подачи серного модификатора		
Силос для серного модификатора	1	Емкость силоса – 10 м <sup>3</sup>
Шнек подачи серного модификатора	1	Шнек оснащен дозатором
6. Башня АБЗ (грохочение, взвешивание, смешивание)		
Benninghoven МВА 160	1	Башня оснащена горячим элеватором, элеватором минерального порошка и пыли, производительностью 160 т/ч и 16 т/ч, соответственно. Грохот 4 деки, 4 горячих бункера под грохотом, суммарной емкостью 16 м <sup>3</sup> , 3-х точечное крепление весов инертных материалов (2000 кг), весов пыли и минерального порошка (300 кг), битумных весов (200 кг), максимальный замес – 2000 кг, время замеса – 45 с, максимальная производительность – 160 т/ч
Винтовой воздушный компрессор	1	Давление в компрессоре – 10 Бар
Датчик наполнения горячего бункера под грохотом	4	
7. Система управления АБЗ		
Кабина управления	1	Площадь – 6,1 м <sup>2</sup> , объем – 12,18 м <sup>3</sup> . Кабина оснащена кондиционером
Система автоматки	1	PLC Vira-300 в комплект входит компьютер управления, два LCD монитора, лазерный принтер

Окончание таблицы 5.1

1	2	3
Программное обеспечение	1	Online Batcher 3000
8. Оборудование для хранения и нагрева битума		
Масляный бойлер	1	Потребляемая мощность – 250 ккал/час, горелка дизельная.
Битумная емкость	1	Объем – 50000 л
Битумная емкость	1	Объем – 30000 л
Трубопроводы горячего масла и битума	1	В комплект входит битумная помпа DN80
9. Накопитель асфальта		
Бункер для хранения горячего асфальта,	1	Емкость, вмещающая 98 т, разделенная на два отделения. Лебедка скипа управляется частотным инвертором
Дополнительный бункер	1	Емкостью – 3 м <sup>3</sup>

Используемые при производстве сероасфальтобетона компоненты должны соответствовать требованиям нормативных документов: щебень из плотных горных пород должен соответствовать ГОСТ 8267-93, песок из отсевов дробления – ГОСТ 8736-93, минеральный порошок – ГОСТ 52129-2003, битум нефтяной дорожный вязкий – ГОСТ 22245-90. Применение стабилизирующих добавок в сероасфальтобетонных смесях не требуется. Соответствие показателей свойств указанных материалов нормативным требованиям оценивается в лаборатории АБЗ.

Важным требованием при производстве сероасфальтобетонных смесей является строгое поддержание температурного режима производства, температура не должна превышать 145 °С, увеличение температуры приготовления может привести к увеличению эмиссии токсичных газов – сероводорода и диоксида серы. На

всех технологических операциях должен осуществляться непрерывный контроль содержания сернистых газов – сероводорода и диоксида серы.

Технологический процесс приготовления сероасфальтобетонных смесей с добавкой комплексного серного модификатора представлен в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Технологический процесс приготовления сероасфальтобетонных смесей

Наименование технологических операций	Описание технологической операции. Технологические режимы. Контролируемые параметры
1	2
1. Подача минеральных материалов с открытого склада в бункеры-преддозаторы	Минеральные материалы подаются фронтальными погрузчиками с открытого склада с соблюдением правильности подачи материалов в соответствующие приемные бункеры-преддозаторы. При погрузо-разгрузочных работах следует следить за сегрегацией (разделение мелких и крупных зерен за счет скатывания последних к основанию конуса) материала, чтобы она была минимальная. Также контролируется степень загрязнения материала и наличие его в бункерах с запасом. Контроль осуществляется визуально дозировщиком установки
2. Предварительное дозирование	Не разогретые влажные рыхлые материалы (щебень, песок) после предварительного дозирования подаются на ленточный транспортер. Выдаваемый транспортером холодного дозатора каменный материал ссыпается на сборный ленточный конвейер, который служит для сбора и подачи материала на ленточный транспортер в сушильный барабан



Продолжение таблицы 5.2

1	2
<p>3. Нагрев и сушка минеральных материалов в сушильном барабане</p>	<p>Сушильный барабан удаляет из минеральных материалов влагу и нагревает их до рабочей температуры, при которой обеспечивается наиболее полная обволакиваемость поверхности минеральных частиц битумом при наименьших затратах энергии и времени на перемешивание их в смесителе. Нагрев и сушка каменных материалов происходит в сушильном барабане теплом от сжигаемого горелкой природного газа. В сушильном барабане процесс сушки и нагрева каменных материалов происходит при непрерывном перемешивании и одновременном его перемещении вдоль оси барабана от загрузочного к выгрузному концу. Температурный режим сушки и нагрева минеральных материалов контролируется путем наблюдения за их температурой при помощи термопары, подключенной к системе автоматического управления. Регулирование температуры минеральных материалов осуществляется регулированием топочного режима горелки и изменением интенсивности подачи минеральных материалов в сушильный барабан. Температура нагрева минеральных компонентов должна быть такой, что после смешения с подогретым минеральным порошком температура полученной смеси не превышала 145 °С</p>

Продолжение таблицы 5.2

1	2
4. Очистка отходящих газов от пыли	Сушильный барабан соединен с предварительным сепаратором для улавливания крупных частиц пыли и подачи в горячий элеватор. Система сбора пыли включает рукавный фильтр, представляющий из себя металлический корпус, разделенный на части перегородками. В каждой части корпуса находится несколько подвешенных фильтрационных рукавов. Пыль собирается в имеющемся внизу силосе. Контроль работы рукавного фильтра проводится с использованием автоматики поддержания разряжения в сушильном барабане и рукавном фильтре
5. Сортировка (рассев) нагретых минеральных материалов по фракциям и складирование в «горячих бункерах»	Просушенный и нагретый каменный материал выгружается из сушильного барабана и по горячему элеватору транспортируется на грохот башни АБЗ, где происходит просеивание горячего минерального материала. При сортировке каждая фракция поступает в соответствующий отсек горячего бункера. Щебень крупнее 40 мм поступает в отдельный бункер негабарита, из которого выгружается в автотранспорт и убирается из технологии приготовления асфальтобетонной смеси. Каждый из отсеков оснащен сигнализаторами верхнего и нижнего уровней и датчиком температуры с выходом на пульт управления оператору

Продолжение таблицы 5.2

1	2
6. Подготовка минерального порошка	Минеральный порошок из силоса выгружается шнеком-питателем и подается в горячий элеватор минерального порошка. Нагрев минерального порошка происходит в теплообменнике. Из элеватора минеральный порошок поступает в весовой тензометрический дозатор минерального порошка и оттуда шнековым питателем отдозированный минеральный порошок подается в смеситель
7. Подготовка битума	Битум, хранящийся в битумном баке-цистерне, разогревается до рабочей температуры и по обогреваемым трубопроводам битумной помпой подается на битумные весы на тензодатчиках, а затем в смеситель. Обеспечение требуемой температуры битума (не более 145 °С) достигается путем использования автоматизированной системы управления, включающей блок контроля температуры битума и теплоносителя
8. Сухое (без вяжущего) перемешивание минеральных материалов в смесителе	Фракционированные минеральные материалы из горячего бункера дозируются и подаются в смеситель, туда же транспортируется отдозированный подогретый минеральный порошок. Дозирование всех компонентов асфальтобетонной смеси должно обеспечивать соответствие утвержденным к производству рецептам. На асфальтосмесительной установке МВА 160 «Mix Mobil» предусмотрены весовые тензометрические дозаторы. Дозаторы обеспечивают допустимую погрешность дозирования песка, щебня и минерального порошка $\pm 3\%$ .

Окончание таблицы 5.2

1	2
	Точность соблюдения времени «сухого» перемешивания обеспечивается датчиком времени перемешивания
<p>9. Приготовление сероасфальтобетонной смеси. Выгрузка готовой смеси в бункер-накопитель. Выгрузка готовой смеси в транспортное средство.</p>	<p>Перемешивание всех компонентов асфальтобетонной смеси является центральной операцией приготовления асфальтобетонной смеси. Перемешивание происходит в смесителе принудительного действия. Порядок введения компонентов следующий: в смесь минеральных компонентов вводится битум, происходит «мокрое» перемешивание, на завершающей стадии перемешивания вводится серный модификатор. Полученная сероасфальтобетонная смесь выгружается в бункер-накопитель, а оттуда в автотранспорт. На всех этапах производства сероасфальтобетонной смеси контролируется концентрация токсичных газов – сероводорода и диоксида серы в воздухе рабочей зоны. Концентрация указанных газов не должна превышать 10 мг/м<sup>3</sup>.</p> <p>Качество перемешивания асфальтобетонной смеси контролируется визуально, лабораторной проверкой состава и свойств смесей и по показателям свойств контрольных асфальтобетонных образцов, приготовленных из этой смеси</p>

Для приготовления комплексной модифицирующей добавки на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов, разработана принципиальная технологическая схема производства, представленная на рисунке 5.3.

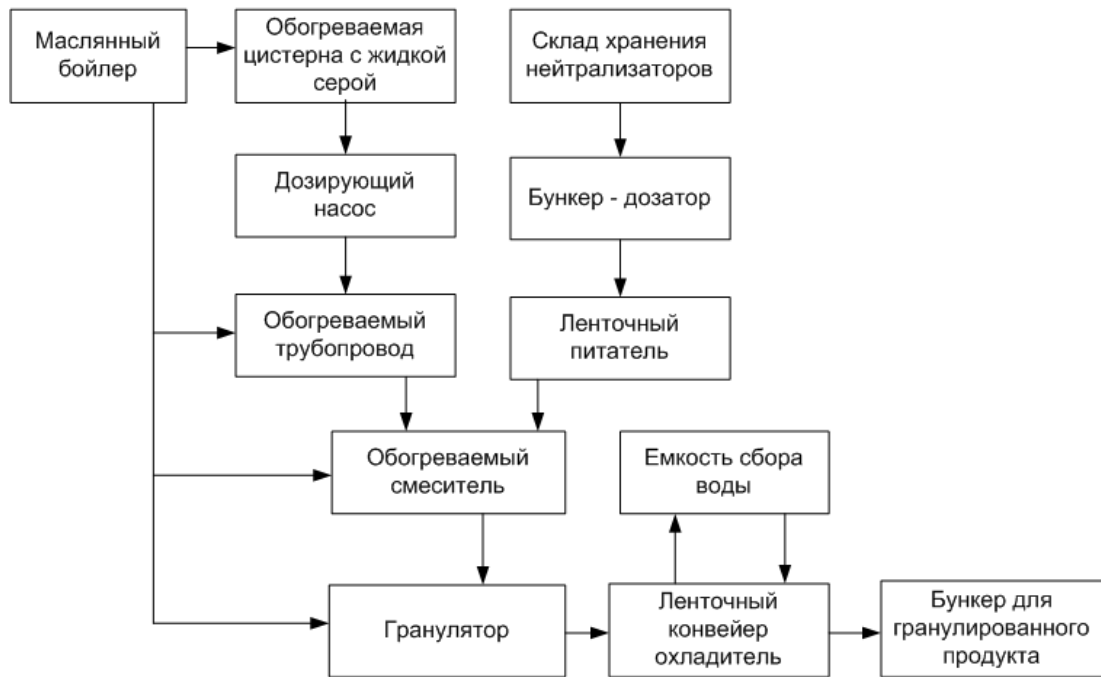


Рисунок 5.3 – Технологическая схема производства комплексного серного модификатора

Гранулы серного модификатора готовят следующим образом. Отдозированное количество расплава серы с температурой 120...125 °С по обогреваемым трубопроводам, при помощи насоса, подается в обогреваемый смеситель, туда же вводят отдозированное количество нейтрализаторов. Смесь тщательно перемешивают до получения однородной массы. Далее полученная смесь подается в дозатор-гранулятор, который распределяет горячую смесь слоем 2-3 мм по всей рабочей ширине стальной ленты конвейера-охлаждителя. Тепло, выделяемое в процессе охлаждения и кристаллизации, отводится через стальную ленту посредством воды, охлаждающей внутреннюю сторону ленты. Установка имеет обратное водоснабжение; вода не должна контактировать с серными гранулами. В конце ленты охлаждения, продукт измельчается на гранулы-пастилки и подается в бункер для гранулированного продукта, готовые гранулы расфасовываются в мешки и отправляются на склад готовой продукции. Перечень основного оборудования линии для производства серного модификатора производительностью 6 т/ч представлен в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Перечень основного оборудования для производства серного модификатора

Наименование технологического оборудования	Кол-во	Краткое техническое описание
1. Силос для нейтрализаторов	2	Емкость – 20 м <sup>3</sup>
2. Шнековый дозатор SCM-38-30	2	Производительность – 8...110 кг/ч
3. Обогревая цистерна	1	Теплоизолированная цистерна оснащена масляной рубашкой для поддержания температуры расплава серы 125...130 °С
4. Масляный бойлер	1	Бойлер оснащен газовой горелкой
5. Насос подачи серы Seko Pumps	1	Плунжерный дозирующий насос
6. Смеситель СМУ – 100	1	Емкость трехслойная, объемом 100 л, из нержавеющей стали AISI304, с объемной рубашкой, термоизоляцией и облицовкой, с плоским дном, с нагревом ТЭНами 15 кВт. Датчик ТСП, погружаемый в смесь и в масляную рубашку. Перемешивающее устройство пальчикового типа с тормозящей мешалкой; с приводом 3 кВт, 100 об/мин.
7. Гранулятор Сандвик	1	Производительность – 6 т/ч. Диапазон производительности – 70...100 %
8. Ленточный конвейер-охладитель Сандвик	1	Площадь зоны охлаждения – 7,5х1,5 м
9. Бункер для гранулированного продукта	1	Вместимость – 20 м <sup>3</sup>
10. Установка затаривания «Биг-Бэгов» УЗББ	1	Производительность до 10 «Биг-Бэгов» в час

## 5.2 Меры безопасности при изготовлении сероасфальтобетона

Сероасфальтобетон – материал, требующий высокой культуры производства, заключающейся в строгом поддержании температурных режимов приготовления и укладки асфальтобетонной смеси. Важным требованием является строгое поддержание температурного режима производства – не более 145 °С. Увеличение температуры приготовления может привести к увеличению эмиссии токсичных газов – сероводорода и диоксида серы, снижение температуры к ухудшению эксплуатационных и технологических свойств материала. Работы по приготовлению и использованию сероасфальтобетонных смесей должны проводиться в соответствии с требованиями безопасности СНиП 12-04-2002, ГОСТ 12.1.004, ГОСТ 12.1.044, ГОСТ 12.2.061, ГОСТ 12.3.002, ГОСТ 12.4.011.

При аварийных ситуациях воздух рабочей зоны может быть загрязнен сероводородом и диоксидом серы, но при соблюдении технологических режимов производства (перегрев сероасфальтобетонной смеси выше 145 °С категорически не допускается) концентрация  $H_2S$  и  $SO_2$  не превышают предельно допустимых концентраций (10 мг/м<sup>3</sup>). При производстве сероасфальтобетонных смесей все рабочие должны быть обеспечены специальной одеждой и средствами индивидуальной защиты (комбинезонами из пылезащитной ткани, перчатками, средствами для защиты глаз, респираторами).

Контроль над содержанием сероводорода и диоксида серы должен осуществляться постоянно в местах их наибольших концентраций: отделение приготовления и хранения сероасфальтобетонной смеси. Защита окружающей среды обеспечивается герметизацией технологического оборудования.

### 5.3 Техничко-экономическая эффективность

Экономическая эффективность применения сероасфальтобетонов складывается из нескольких преимуществ:

- снижение энергозатрат на производство 1 м<sup>3</sup> сероасфальтобетона за счет снижения температуры приготовления на 10 – 15 °С;
- повышения физико-механических и эксплуатационных свойств, в частности, стойкости к колееобразованию и усталостной долговечности, а следовательно, повышению долговечности дорожного покрытия.

Оценку технико-экономической эффективности применения сероасфальтобетона проводили по критерию, описанному в [156...159]:

$$k_{ef} = \left| \frac{\delta F}{\delta C} \right|, \quad (5.1)$$

где  $\delta F$  – относительное изменение обобщенного критерия качества:

$$\delta F = \frac{F_c - F_T}{F_T}, \quad (5.2)$$

здесь  $F_i$  – обобщенный критерий качества;  $\delta C$  – относительное изменение стоимости материала:

$$\delta C = \frac{C_c - C_T}{C_T}, \quad (5.3)$$

где  $C_i$  – цена единицы продукции; индексами «Т» и «с» обозначены традиционный и сероасфальтобетон, соответственно.

Обобщенный критерий качества сероасфальтобетона имеет вид:



$$F_k = \alpha_1 K_{\text{фм}} + \alpha_2 K_{\text{эк}} = \alpha_1 \sqrt[4]{k_{20} k_{50} k_{\text{тр}} k_{\text{сдвиг}}} + \alpha_2 \sqrt[4]{k_W k_{\text{H}_2\text{O}} k_{\text{ко}} k_{\text{уст}}}, \quad (5.4)$$

где  $K_{\text{фм}} = \sqrt[4]{k_{20} k_{50} k_{\text{тр}} k_{\text{сдвиг}}}$  – коэффициент, характеризующий физико-механические свойства ( $k_{20}$ ,  $k_{50}$ ,  $k_{\text{тр}}$ ,  $k_{\text{сдвиг}}$  – частные критерии качества, характеризующие прочность при сжатии при температуре 20 и 50 °С, трещиностойкость при температуре 0 °С, параметры сдвигоустойчивости, соответственно);  $K_{\text{эк}} = \sqrt[4]{k_W k_{\text{H}_2\text{O}} k_{\text{ко}} k_{\text{уст}}}$  – коэффициент, характеризующий эксплуатационные свойства ( $k_W$ ,  $k_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $k_{\text{ко}}$ ,  $k_{\text{уст}}$  – частные критерии качества, характеризующие водонасыщение, водостойкость, стойкость к образованию колеи по методам AASHTO T 324 и AASHTO TP 63, усталостную долговечность по методам EN 12697-24 и Pavement technology, соответственно);  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  – коэффициенты весомости ( $\sum \alpha_i = 1$ ).

Основные свойства разработанного состава сероасфальтобетона и традиционного асфальтобетона (ЩМА-20), представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Основные свойства сероасфальтобетона и традиционного асфальтобетона

Наименование показателей	Традиционный асфальтобетон	Разработанный состав сероасфальтобетона
1	2	3
Предел прочности при сжатии: при 20 °С, МПа	3,3±0,2	5,3±0,2
при 50 °С, МПа	1,46±0,2	2,40±0,2
Средняя плотность асфальтобетона, кг/м <sup>3</sup>	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

Окончание таблицы 5.4

1	2	3
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 АASHTO T 283)	0,98	0,96
Показатель глубины колеи после 7800 проходов (АASHTO TP 63), мм	12,2±1,0	3,2±1,0
Показатель глубины колеи после 14000 проходов (АASHTO T 324), мм	12,9	5,0
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

Так как эксплуатационные свойства сероасфальтобетона являются доминирующими и характеризуют долговечность материала, коэффициент весомости для них принят  $\alpha_2 = 0,7$ , а для физико-механических свойств –  $\alpha_1 = 0,3$ .

Значения частных и обобщенного критерия качества приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Результаты расчета частных критериев качества сероасфальтобетона и контрольного состава

Наименование критерия	Значение частных критериев	
	Контрольный состав	Сероасфальтобетон, с 40 %-ным содержанием серного модификатора
Критерий прочности при 20 °С	1,00	1,60
Критерий прочности при 50 °С	1,00	1,64
Критерий трещиностойкости	1,00	1,16
Критерий сдвигоустойчивости	1,00	1,70
Критерий водонасыщения	1,00	1,64
Критерий водостойкости	1,00	0,97
Критерий стойкости к колееобразованию	1,00	3,06
Критерий усталостной долговечности	1,00	2,85
Обобщенный критерий качества	1,00	1,67
Относительное изменение качества материала	0,00	0,67

Проведем оценку относительного изменения стоимости материала. В целях упрощения расчетов энергозатраты на производства сероасфальтобетона и традиционного асфальтобетона примем равными. Тогда при условии сохранения гранулометрического состава минеральной части без изменений, разница в стоимости тонны традиционного и сероасфальтобетонов составит:

$$P = B \cdot C_B - (B^* \cdot C_B + M \cdot C_M), \quad (5.5)$$

где  $B$  – расход битума в асфальтобетонной смеси без добавления серного модификатора;

$C_B$  – стоимость битума;

$B^*$  – расход битума в асфальтобетонной смеси с добавлением серного модификатора;

$M$  – расход модификатора.

Величины  $B^*$  и  $M$  рассчитываются согласно методики, изложенной в разделе 2.3.3. Результаты расчета разницы в стоимости тонны традиционного асфальтобетона и сероасфальтобетона приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Разница в стоимости традиционного асфальтобетона и сероасфальтобетона

Содержание серного модификатора в асфальтобетоне, %	Расход компонентов вяжущего на приготовление 1 тонны смеси, кг		Стоимость вяжущего для приготовления тонны сероасфальтобетона, руб.	Разница в стоимости тонны традиционного и сероасфальтобетона	
	Битум	Серный модификатор		руб.	%
0 (традиционный)	52,13	0	834,1	-	
20	46,18	13,02	830,0	4,1	0,5
30	42,55	20,96	827,5	6,6	0,8
40	38,35	30,13	824,6	9,5	1,1
Примечание – Стоимость битума БНД 60/90 – 16 000 руб./т; стоимость серного модификатора – 7 000 руб./т.					

Как видно из таблицы 5.6, стоимость сероасфальтобетона с добавкой серного модификатора не превышает стоимости традиционного асфальтобетона, приготовленного на битуме БНД 60/90. Поэтому использование сероасфальтобетона с добавкой серного модификатора не приведет к удорожанию стоимости строительства дорожных одежд. Сохранение стоимости сероасфальтобетона, то есть

$\delta C = 0$ , не позволяет воспользоваться формулой (5.1). Однако очевидно, что изменение критерия технико-экономической эффективности пропорционально повышению качества материала, поэтому в соответствии с [159] получим:

$$k_{ef} = F^T + \delta F,$$

где  $F^T$  – обобщенный критерий качества традиционного асфальтобетона, равный 1.

Тогда коэффициент технико-экономической эффективности применения сероасфальтобетона будет равен 1,67. Таким образом, применение сероасфальтобетона приводит к повышению качества (с  $F_k = 1,00$  до  $F_k = 1,67$ , то есть на 67 %) при сохранении стоимости материала на уровне традиционного асфальтобетона. Выше указанное приводит к существенному повышению критерия технико-экономической эффективности – на 67,0 % и, следовательно, к научно-обоснованному применению сероасфальтобетона для устройства дорожных покрытий.

#### 5.4 Промышленное внедрение сероасфальтобетона

На основании проведенных лабораторных исследований выполнена производственная апробация сероасфальтобетона с 40 %-ным содержанием серного модификатора. Производство и укладка сероасфальтобетона осуществлялась компанией ООО «Оренбургремдорстрой» (г.Оренбург). Для приготовления сероасфальтобетонной смеси применялся щебень породы габбро-диабаз, фракций 5 – 20 мм, Круторожинского месторождения и битум БНД 60/90 Орского НПЗ. Серный модификатор готовился в смесителе СМУ-100, производства ООО «НПО Агротомаш».

Объем выпущенной партии сероасфальтобетонной смеси составил 30 тонн. Полученная смесь применялась при ремонтно-восстановительных работах покрытия дороги с двумя полосами движения на экспериментальном участке дороги

Оренбург-Бузулук (см. Приложение А). При укладке сероасфальтобетонной смеси применялись те же машины и механизмы, что и при укладке традиционных смесей. Толщина укладываемого слоя сероасфальтобетонной смеси составила 5 см. Температура смеси при укладке в покрытие равнялась 120...135 °С.

Во время производства, транспортировки и укладки смеси проводился контроль содержания эмиссии токсичных газов сероводорода и диоксида серы в воздухе рабочей зоны. Концентрация указанных газов не превышала 10 мг/м<sup>3</sup>.

Контроль качества смеси проводили путем испытания образцов, отформованных из смеси. Качество уложенного покрытия оценивалось путем испытания образцов-кернов, отобранных через 10 суток после укладки. Физико-механических свойств сероасфальтобетона определяли согласно требованиям ГОСТ 12801-98. Результаты испытаний приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Физико-механические свойства опытной партии сероасфальтобетона с добавкой комплексного серного модификатора

Наименование показателя	Требование ГОСТ 31015-2002 (IV дорожно-климатическая зона)	Образцы, отформованные из смеси	Образцы-керны
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	-	2640	2620
Водонасыщение, % по объему: - образцов, отформованных из смесей - кернов готового покрытия, не более	от 1,5 до 4,0 4	1,6	1,7
Предел прочности при сжатии: - при 20 °С, МПа - при 50 °С, МПа	не менее 2,5 не менее 0,7	4,8 2,4	4,4 2,2
Водостойкость при длительном водонасыщении	не менее 0,75	0,93	0,90

Коэффициент уплотнения уложенных смесей:

$$K_{\text{упл}} = \frac{\rho_1}{\rho_2} = 0,99,$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – средняя плотность образцов-кernов, уложенного покрытия и образцов отформованных из смеси, соответственно.

Анализ результатов лабораторных испытаний показывает, что опытный состав сероасфальтобетона обладает повышенными показателями физико-механических свойств и отвечает требованиям ГОСТ 31015-2002.

## Выводы

1. Разработаны принципиальные технологические схема приготовления серного модификатора и сероасфальтобетона с его добавкой. Показано, что изготовление сероасфальтобетона может быть организовано на существующих асфальтобетонных заводах. Для этого не требуется существенной переналадки оборудования АБЗ, но для серного модификатора необходима установка бункера-накопителя, дозатора и питателя в смеситель асфальтобетонной смеси. Понижение температуры приготовления сероасфальтобетонной смеси потребует изменение температурно-временных режимов производства, то есть систем автоматического регулирования работы технологического оборудования.

2. Показано, что сероасфальтобетон – материал, требующий высокой культуры производства, заключающейся в строгом поддержании температурных режимов приготовления сероасфальтобетонной смеси. Важным требованием является строгое поддержание температурного режима производства – не более 145 °С. Увеличение температуры приготовления может привести к увеличению эмиссии токсичных газов – сероводорода и диоксида серы, снижение температуры к ухудшению эксплуатационных и технологических свойств материала.

3. 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.

4. 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 – 0,92; сцепление при сдвиге при температуре 50 °С – 0,48 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 10000 циклов прохода колеса по методу AASHTO TP-63 – 3,64 мм (контрольный состав – 12,2 мм); глубина колеи после 20000 проходов по методу AASHTO T 324 – 4,5 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 магния и/или оксид меди) 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 компонентах битума предположительно не более 10 %), а затем

при охлаждении выделяется в отдельную фазу, которая кристаллизуется, в основном, в  $\beta$ -модификации серы (по данным рентгенофазового анализа). При 10 %-ном содержании серы отмечается формирование  $\alpha$ -серы. Это указывает на более медленное выделение серы из битума, что обеспечивает формирование серы в устойчивой при обычной температуре  $\alpha$ -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 °С. Положительное влияние серы на вязкость серобитумного вяжущего особенно заметно при меньших температурах, то есть близких к 120 °С. 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 °С.

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 серо-

асфальтобетона, проведенные согласно методу ОДМ 218.3.018-2011, показали, что показатель усталости 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 эксплуатационных и физико-механических свойств сероасфальтобетона позволяют увеличить межремонтные сроки.

9. Разработаны принципиальные технологические схемы приготовления серного модификатора и сероасфальтобетона 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 дальнейшее направления развития диссертационной работы:

- установление влияния физико-механических свойств серы (молярной массы, модуля упругости, дисперсности) на эмиссию токсичных газов и эксплуатацион-

ные 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.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Заседание президиума Совета при Президенте России по модернизации экономики и инновационному развитию [Электронный ресурс]. URL: <http://archive.government.ru/docs/24311/> (дата обращения: 16.03.2015).
2. Горельшев, Н.В. Асфальтобетон и другие битумоминеральные материалы / Н.В. Горельшев. – М.: Можайск – Терра, 1995. – 176 с.
3. Котлярский, Э.В. Строительно-технические свойства дорожного асфальтобетона. Учебное пособие / Э.В. Котлярский. – М.: Техполиграфцентр, 2004. – 183 с.
4. Гезенцвей, Л.Б. Дорожный асфальтобетон / Л.Б. Гезенцвей, Н.В. Горельшев, А.М. Богуславский, И.В. Королев. – М.: Транспорт, 1985. – 350 с.
5. Руденская, Н.М. Реологические свойства битумов / Н.М. Руденская, А.В. Руденский. – М.: Высшая школа, 1967. – 119 с.
6. Котлярский, Э.В. Органические вяжущие: учебное пособие / Э.В. Котлярский, Т.Н. Акимова. – М., 2012. – 97 с.
7. Богуславский, А.М. Асфальтобетонные покрытия: учебное пособие / А.М. Богуславский. – М., 1981. – 145 с.
8. Богуславский, А.М. Основы реологии асфальтобетона / А.М. Богуславский, Л.А. Богуславский. – М.: Высшая школа, 1972. – 199 с.
9. Васильев, Ю.Э. Методологические основы автоматизации процессов промышленного производства сероасфальтобетонных смесей с оптимизацией компонентов минеральной части по гранулометрическому составу: автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.13.06 / Васильев Юрий Эммануилович. – М., 2012. – 40 с.
10. Сохадзе, В.Ш. Новые возможности битумных материалов // Строительство и недвижимость, – 2001. – №2. – С.25-29.
11. Рекомендации по применению битумно-резиновых композиционных вяжущих материалов для строительства и ремонта покрытий автомобильных дорог. – М.: Росавтодор, – 2003. – 13 с.

12. ГОСТ 9128-2009 Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Технические требования. Межгосударственный стандарт. – М.: Стандартинформ, 2010.
13. Костин, В.И. Щебеночно-мастичный асфальтобетон для дорожных покрытий / В.И. Костин. – Н. Новгород: издание ННГАСУ, 2009. – 65 с.
14. Splittmastixasphalt, Dr.-Ing. K.H. Kolb die Herren H. Erhard, F. Hoggenmuller, O. Kast und andere. / LEITFADEN. Deutscher Asphaltverband (DAV), 27 p.
15. Asphalt| Taschenkalender: BGA. Bonn, 2003.
16. Кирюхин, Г.Н. Строительство дорожных и аэродромных покрытий из щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей (Автомоб. дороги и мосты: Обзорн. информ, вып.2). / Г.Н. Кирюхин, Е.А. Смирнов. – М.: Информавтодор, 2003. – 96 с.
17. Кирюхин, Г.Н. Покрытия из щебеночно-мастичного асфальтобетона / Г.Н. Кирюхин, Е.А. Смирнов. М.: Издательство Элит, 2009. – 176 с.
18. ТУ 218 РСФСР 601-83 «Смеси битумоминеральные открытые для устройства макрошероховатых слоев дорожных покрытий». - Введ. 01.05.89 до 01.05.94. – М.: ЦБНТИ Минавтодора РСФСР, 1989. – 28 с.
19. ТУ-5718.030.01393697-99 «Смеси асфальтобетонные щебеночно-мастичные и асфальтобетон. Технические условия». – М.: СоюздорНИИ, 1999. – 20 с.
20. ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия». – М.
21. Использование серы в дорожном строительстве стран Европы и Северной Америки [Электронный ресурс]. URL: <http://www.nestor.minsk.by/sn/1998/42/sn84218.htm> (дата обращения: 16.03.2015).
22. Каганович, Е.В. К вопросу использования серы при строительстве и ремонте автомобильных дорог в Республике Казахстан / Е.В. Каганович, В.С. Курчапов // Вестник КаздорНИИ. – Алматы, – 2004. – №1. – С. 53-55.
23. Руденская, И.М. Органические вяжущие для дорожного строительства / И.М. Руденская, А.В. Руденский. – М.: Транспорт, 1984. – 229 с.

24. Веренько, В.А. Влияние элементарной серы на структуру органических вяжущих и бетонов / В.А. Веренько, И.К. Яцевич // Управление структурообразованием, структурой и свойствами дорожных бетонов: материалы III Всесоюзного совещания. – Харьков, 1983. – С. 45-46.
25. Горбик, Г.О. Структура и свойства модифицированного серобитумного вяжущего для дорожного строительства: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Горбик Григорий Олегович. – Пенза, 2006. – 177.
26. Сероасфальтобетон против резких перепадов температур [Электронный ресурс]. URL: <http://rosavtodor.ru/activity/news-from-regions/14062.html> (дата обращения: 16.03.2015).
27. Веренько, В.А. Дорожные композитные материалы. Структура и механические свойства / В.А. Веренько. – Минск: Наука и техника, 1993. – 247 с.
28. Плотникова, И.А. Возможность экономии битума за счет добавок серы / И.А. Плотникова, Е.М. Гурарий, И.В. Степанян // Автомобильные дороги. – 1982. – №9. – С. 15-16.
29. Плотникова, И.А. Использование серы в качестве добавки к нефтяным дорожным битумам / И.А. Плотникова и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1984. – №11. – С. 7-9.
30. Плотникова, И.А. Советско-чехословацкое научное сотрудничество по проблеме использования серы в асфальтобетоне / И.А. Плотникова и др. // Автомобильные дороги. – 1985. – №6. – С. 13-15.
31. Степанян, И.В. Использование серы как компонента асфальтобетона: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Степанян Ишхан Варздатович. – М., 1988. – 20 с.
32. Веренько, В.А. Влияние элементарной серы на структуру органических вяжущих и бетонов / В.А. Веренько, И.К. Яцевич // Управление структурообразованием, структурой и свойствами дорожных бетонов: материалы III Всесоюзного совещания. – Харьков, 1983. – С. 45-46.



33. Веренько, В.А. Асфальтобетон на серобитумном вяжущем / В.А. Веренько, Б.И. Лелаев, Ю.А. Иванов // Автомобильные дороги. – 1983. – N 1. – С. 6 – 7.1985. – №4. – С. 62-64.
34. Соколов, Ю.В. Битумосерные вяжущие и дорожные асфальтобетоны на их основе / Ю.В. Соколов, В.Д. Галдина // Повышение качества материалов дорожного и строительного назначения: сб. науч. тр. – Омск: Изд-во СибАДИ, 2001. – С. 67-72.
35. Соколов, Ю.В. Влияние состава битумосерного вяжущего на его свойства / Ю.В. Соколов, Н.А. Гриневич, В.Д. Галдина // Автомобильные дороги Сибири: тез. докл. II Международной науч.-технич. конференции. – Омск: СибАДИ, 1998. – С. 134-136.
36. Соколов, Ю.В. Структура и свойства битумосерного вяжущего при различном наполнении его минеральным порошком / Ю.В. Соколов, В.Д. Галдина, Н.А. Гриневич // Повышение эффективности дорожных и строительных материалов для условий Сибири: сб. науч. тр. – Омск: Изд-во СибАДИ, 2000. – С. 24-30.
37. Методические рекомендации по применению асфальтобетонных смесей с добавкой серы и технологии строительства из них дорожных покрытий / сост.: И.А. Плотникова, Е.М. Гурарий.– М.: Союздорнии, 1986. – 16 с.
38. Синьшинов, Д.А. Сера и ее утилизация в качестве добавки в асфальтобетон / Д.А. Синьшинов, П.А. Синьшинов, Е.В. Подоплелов. // Вестник АГТА. – 2011. – №5. – С. 89-92
39. Кеннепол, Г.Дж.А, Логан, А., Бин, Д.С. Смеси для дорожных покрытий с серно-асфальтовыми связующими. Технология асфальтовых дорожных покрытий. Протоколы, Ассоциация технологов асфальтовых дорожных покрытий, Феникс, Аризона, – 1975 – С. 485-518.
40. Василевская, Г.В. Сероасфальтобетон / Г.В. Василевская, Д.Р. Назиров // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2011. Т. 4. – № 6. – С. 696-703.

41. Гурарий, Е.М. Влияние серы на структурообразование в битумах. В сб.: Пути улучшения свойств асфальтобетонных и других битумоминеральных смесей. (Тр. СоюзДорНИИ, вып. 44) – М., – 1971.
42. Гнатейко, В.З. Использование серы и серосодержащих отходов в дорожном строительстве / В.З. Гнатейко // Автомобильные дороги: обзорная информация/ ЦБНТИ Минавтодор РСФСР. – М., 1990. – Вып. 1. – 62 с.
43. Сидоренко, Н.Н. Продление срока службы дорожных асфальтобетонных покрытий в условиях Крайнего Севера: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Сидоренко Николай Николаевич. – М., – 1987. – 20 с.
44. Гнатейко, В.З. Дорожно-строительные материалы на основе побочных продуктов производства серы / В.З. Гнатейко // Автомобильные дороги: информационный сборник / ЦБНТИ Минавтодора РСФСР. – М., – 1989. – Вып. 1. – С. 12-15.
45. Фомин, А.Ю. Применение серы в производстве дорожно-строительных материалов / А.Ю.Фомин, В.Г.Хозин // Строительные материалы – Москва, – 2009, – № 11, – С. 20-23
46. Пат. 2163610 РФ. Способ получения сероасфальтобетона / В.А. Танаянц, Е.А. Тукай, И. И. Зозуля, Ю.А. Махошвили, С.И. Базилевич, О.Г. Еремин; патентообладатель ООО СП «ИНТЕР-S» и ОАО «Институт горно-химической промышленности»; опубл. 27.02.2001.
47. Васильев, Ю.Э. Экологически чистые серосодержащие композиционные материалы // Сборник трудов научно-практической конференции «Перспективы и проблемы внедрения в гражданское, промышленное и дорожное строительство серосодержащих композитов» – Москва, 2014. –96 с.
48. Алехина, М.Н. Сероасфальтобетонные смеси / М.Н. Алехина, Ю.Э. Васильев, Н.В. Мотин, И.Ю. Сарычев // Строительные материалы, – 2011. – №10. – С.12-13
49. Урьев, Н.Б. Применение серы при производстве асфальтобетонных смесей в Польше / Н.Б. Урьев, М. Иваньски // Автомобильные дороги. – 1989. – №7.– С. 26-27.

50. Стрикленд, Д., Коланж, Д., Шоу, П., Паг, Н. Исследование свойств асфальто-бетонных смесей с серными добавками при низких температурах /Shell Sulphur Solutions, 16 с.
51. ТИММ, Д., Трэн, Н., Тейлор, А., Роббинс, М., Пауэлл, Б. Оценка качества смеси и конструкционной прочности дорожных покрытий при использовании Shell Thioave. Отчет НЦАТ 09-05 .Университет Оберн, 2009.
52. Zartaut, M. Beton bitumineur coule an Soufre / M. Zartaut // Bulletin deliasison labor. des. Ponts es chaussées. – 1980. – №109. – pp. 121-123.
53. Галдина, В.Д. Серобитумные вяжущие: монография. – Омск: СибАДИ, 2011. – 124 с
54. Tomkowiak, K. Wplyw dodatku sidrky do asfaltow / K. Tomkowiak, K. Zelinski // Drogownictwo. – 1983. – №2. – pp. 55-59.
55. Иваньски, М. Асфальтобетон как композиционный материал (с нанодисперсными и полимерными компонентами) / М. Иваньски, Н.Б. Урьев. – М.: Техполиграфцентр, 2007. – 668 с.
56. Dah-yinn L. Modificatoin of asphalt and asphalt pawing mixtures by sulfur additives / L. Dah-yinn // Ind. And. Eng. Chem. Proc. Res and Develop. – 1975. – №3. – pp. 171-177.
57. Kennedi, T.W. An engineering evaluation of sulphur-asphalt mixtures / T.W. Kennedi, R. Haas, P. Smith // 56-th Agg, Meeting of T.R.B. Jan. – 1977. – pp. 146-171.
58. Dah-yinn, L. Modificatoin of asphalt and asphalt pawing mixtures by sulfur additives / L. Dah-yinn // Ind. And. Eng. Chem. Proc. Res and Develop. – 1975. – №3. – pp. 171-177.
59. Kennedi, T.W. An engineering evaluation of sulphur-asphalt mixtures / T.W. Kennedi, R. Haas, P. Smith // 56-th Agg, Meeting of T.R.B. Jan. – 1977. – pp. 146 – 171.
60. Alama, K. Mieshanki mineralo-iarkowo-asfaltowe (MSA) / K. Alama, D. Gayer// Pracy Instytutu drog i mostow. – Warszawa. – 1981. – № 3. – pp. 60-80.

61. Fatani, M. Dune sand aggregate mixes and mixes for asphalt concrete pavements / M. Fatani, H. Sultan // *Transport Res. Rec.* – 1982. – №834. – pp. 56-60.
62. Менковский, М.А. Технология серы / М.А. Менковский, В.Т. Яворский. – М.: Химия, 1985. – 286 с.
63. Халиуллин, А.К. Химия серы / А.К. Халиуллин. – М.: Стройиздат, 1995. – 170 с.
64. Борбат, В.Ф. Химия серы в технологии промышленных материалов / В.Ф. Борбат, М.А. Елесин, Ф.П. Туренко. – Омск: Изд-во «Академия», 2004. – 274 с.
65. Ляпина, Н.К. Химия и физикохимия сероорганических соединений нефтяных дистиллятов / Н.К. Ляпина. – М.: Наука, 1984. – 120 с.
66. Королев, Е.В. Радиационно-защитные и химически стойкие серные строительные материалы / Е.В. Королев, Ю.М. Баженов, А.И. Альбакасов. – Оренбург: ИПК ОГУ, 2010. – 364 с.
67. Физико-химические свойства серы / Обзорная информация. – М., 1985. – 35 с.
68. Менковский, М.А. и др. Природная сера. – М.: Химия, 1972. – 240 с.
69. Воронков, М.Г. Реакции серы с органическими соединениями / М.Г. Воронков, Н. С. Вязанкин, Э. Н. Дерягина, А. С. Нахманович, В.А. Усов. – Новосибирск «Наука» 1979. – 368 с.
70. Яцевич, И.К. Исследование некоторых способов улучшения реологических свойств каменноугольных дегтей / И.К. Яцевич, В.А. Веренько. – В сб.: Автомобильный транспорт и дороги, – вып. 7, – 1980, – С. 140-143.
71. Mc Bee, W.C. Improved resistance of sulfur – asphalt paving formulations to attack by fuels / W.C. Mc Bee, A. Tomas Sullivan // *Ind. and Eng. Chem. Prod Res and Develop.* – 1977. –16. – №1. – pp. 93-95.
72. Kalabinska, M. Technologia materialow I nawierzchni drogowych / M. Kalabinska, J. Pilat. – Warszawa, 1985. – 235 p.

73. Alama, K. Wyniki badan mieszanek mineralno-siarkowych (M-S-A) / K. Alama, J. Zawadski // Siarka i emulsja w nawierzchniach drogowych-badania doswiadczenia: Konferencja Naukowo-Niechniczna. – Tarnow, 1983. – pp. 58 – 92.
74. Теляшев, И.Р. Исследование закономерностей процессов взаимодействия тяжелых нефтяных остатков с элементной серой: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Теляшев Искандер Рашитович. – Уфа: УГНТУ, 2001. – 23 с.
75. Stefanczyk, B. Wplum siarki na rozne rodzaje asfaltow / B. Stefanczyk // Drogownictwo. – 1985. – №5. – pp. 142-158.
76. Beandoin, I.I., Sereda P.I. A two –continuous – phase sulfur – asphalt composite – development and characterization. – «Canadian Journal of Civil Engineering». 1979, 6, № 3, pp. 406-412
77. Веренько, В.А. Исследование прочностных свойств композиционных материалов. – В сб.: Автомобильный транспорт и дороги. – Вып.8, – 1981, С. 85-89.
78. Веренько, В.А. Особенности деформационного поведения асфальто- и дегтебетон с добавкой серы / В.А. Веренько, С.И. Лытов. – В сб.: Автомобильный транспорт и дороги. – Вып. 10, – 1984, – С. 111-115.
79. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования безопасности. М.: Стандартиформ, 2005.
80. Пат. 8025724 США. Sulphur pellet comprising H<sub>2</sub>S-suppressant / Imants Deme. Оpubл. 27.09.2011.
81. Пат. 2585540 США. A method providing for a low release of H<sub>2</sub>S during the preparation of sulfur-extended asphalt/ Majid Jamshed Chughtai, Helen Jayne Davies, Richard Walter May, David Strickland. Оpubл. 01.05.2013.
82. Пат. 2378209 РФ. Состав вяжущего для приготовления асфальтобитумной смеси / И.Ш. Салех Ахмед, А.М. Грицишин; патентообладатель: ООО «Нефтегаз-Сталь»; опубл. 10.01.2010.
83. Пат. 3960585 США. Reducing H<sub>2</sub>S-emission from hot cast sulfur-asphalt mixtures». Оpubл. 01.06.1976.

84. Sulfurasphalt pavement improved with silicones // Highway and Hauty Constr. – 1978. – № 2. – P. 104-106.
85. Пат. 2370508 РФ. Нейтрализатор Сероводорода и способ его использования / А.М. Фахриев, Р.А. Фахриев; патентообладатель: Фахриев А.М., Фахриев Р.А.; опубл. 20.10.2009.
86. Пат. 2255066 РФ. Способ получения серобитума / В.Г. Хозин, А.Ю. Фомин, Р.Т. Порфирьева; заявитель и патентообладатель Казанская государственная архитектурно-строительная академия (КАГАСА); опубл. 27.06.2005.
87. Пат. 2284304 РФ. Способ получения серобитумного вяжущего / А.Г. Лиакумович и др.; заявитель и патентообладатель К.А. Чернов; опубл. 27.09.2006.
88. Пресс UNIFRAME [Электронный ресурс]. URL: <http://www.nocnt.ru/oborudovanie/laboratoriya-dorognih-materialov/408-universalnyj-ispytatelnyj-press-uniframe> (дата обращения: 16.03.2015).
89. Анализатор асфальтовых покрытий APA, Pavement Technology [Электронный ресурс] URL: <http://www.nocnt.ru/oborudovanie/laboratoriya-dorognih-materialov/195-analizator-asfaltovogo-pokrytiya> (дата обращения: 16.03.2015).
90. Вискозиметр MCR 101 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.nocnt.ru/oborudovanie/laboratoriya-issledovaniya-fiziko-khimicheskikh-svoystv/17-viskozimetr-mcr101> (дата обращения: 16.03.2015).
91. ИК-Фурье спектрометр Cary 630 [Электронный ресурс] URL: <http://www.nocnt.ru/oborudovanie/laboratoriya-issledovaniya-fiziko-khimicheskikh-svoystv/377-ik-fure-spektrometr-cary-630> (дата обращения: 16.03.2015).
92. Печеный, Б.Т. Битумы и битумные композиции [Текст] / Б.Т. Печеный.– М.: Химия, 1990. – 256 с.
93. Иллиополов, С.К. Органические вяжущие для дорожного строительства[Текст] / С.К. Иллиополов и др. – Ростов на Дону: Юг, 2003. – 428 с.
94. Асфальтобетоносмеситель Bitumix [Электронный ресурс]. URL: <http://www.nocnt.ru/index.php/ru/oborudovanie/laboratoriya-dorognih-materialov/286-asfaltobetonosmesitel-bitumix> (дата обращения: 16.09.2013).

95. Иванов, Н.Н. Конструирование и расчет нежестких дорожных одежд / Н.Н. Иванов. – М.: Транспорт, 1973. – 328 с.
96. Радовский, Б. С. Проектирование состава асфальтобетонных смесей в США по методу Суперпейв // Дорожная техника. Санкт-Петербург – 2007, – С. 86-99.
97. Золотарев, В. А. Исследование свойств асфальтобетонов различной макро-структуры: дис. ... канд. тех. наук. / Золотарев Виктор Александрович. – Харьков. 1967. – 207 с.
98. Золотарьов В. О. Проблема зсувостійкості асфальтобетон і потребує поглиблених консолідованих досліджень. // Автошляховик України. – 2008, – № 5. – С. 26-28.
99. Золотарьов, В. О. Який показник зсувостійкості асфальтобетону маємо вибрати? // Автошляховик України. – 2008, – № 1. – С. 24-28.
100. Жданюк, В. К. До питання про методи оцінки та показники зсувостійкості асфальтобетонів / В. К. Жданюк, В. М. Даценко, С. А. Чугуєнко, О. О. Воловик // Автошляховик України. – 2008, – № 3. – С. 28-30.
101. Жданюк, В. К. Стійкість асфальтобетонів різних гранулометричних типів до накопичення пластичних деформацій у вигляді колії / В. К. Жданюк, В. М. Даценко // Автошляховик України. – 2009, – № 1. – С. 31-34.
102. Жданюк, В. К. Устойчивость асфальтобетонов различных гранулометрических типов к накоплению пластических деформаций в виде колеи / В. К. Жданюк, В. М. Даценко, Е. М. Зражевец, С. А. Чугуєнко, А. А. Воловик // Материалы юбилейной научно-технической конференции / 80 лет Белорусской дорожной науке. Минск. – 2008, – С. 105-111.
103. Веренько, В. А. Деформации и разрушения дорожных покрытий: причины и пути устранения // Минск. – 2008, – 304 с.
104. СТО-ГК «Трансстрой» 007 – 2007 Асфальтобетон. Метод оценки устойчивости к образованию колеи пластичности, – М. – 2007.
105. Кирюхин, Г. Н. Сдвигоустойчивость щебеночно-мастичного асфальтобетона // Автомобильные дороги. – 2007, – № 7, С. 13-17.

106. Артемьев, М. И. Определение характеристик сдвигоустойчивости асфальтобетона на машине для испытания материалов ИП 5150 – 50 // М. И. Артемьев, Г. Н. Кирюхин, В. И. Мястовский, А. В. Черкасов // Автомобильные дороги. – 2002, – № 3, С. 32-34.
107. Мозговой, В.В. Экспериментальная оценка устойчивости асфальтобетонного покрытия к образованию келейности / В.В. Мозговой, А.Н. Онищенко и др. // Дорожная техника и технологии: каталог-справочник/ ООО «Славутич». – Спб, – 2010, – С.114-128.
108. Костельов, М.П. Практика борьбы с келейностью асфальтобетонных покрытий может быть успешной/ М.П. Костельов, В.П. Перевалов, Д.В. Пахаренко // Дорожная техника 2011 [Электронный ресурс] URL: [http://www.slavutichmedia.ru/catalog/dorozhnaya\\_tehnika/0/praktika\\_borbi.html](http://www.slavutichmedia.ru/catalog/dorozhnaya_tehnika/0/praktika_borbi.html) (дата обращения: 16.03.2015).
109. Поздняков, М.К. Зарубежный опыт оценки сдвигоустойчивости асфальтобетона / М.К. Поздняков, Н.В. Быстров // Сб. статей и докладов ежегодной науч. сессии Ассоциации исследователей асфальтобетона. – М., – 2009. – С. 7-17.
110. John B. Metcalf. Application of full-scale accelerated pavement testing, NCHRP SYNTHESIS, – 1996. – 235 pp.
111. Significant findings from full-Scale accelerated pavement testing, NCHRP SYNTHESIS, – 2004. – 325 pp.
112. Larry Santucci. Rut resistant asphalt pavements, Institute of Transportation Studies, – 2002.
113. Prithvi, S. Kandhal, L. Allen Cooley. Accelerated laboratory rutting tests: evaluation of the asphalt pavement analyzer. NCHRP Report, – 2003. – 508 pp.
114. Kevin D. Stuart, Walaa S. Mogawer. Validation of asphalt binder and mixture tests that measure rutting susceptibility using the accelerated loading facility. FHWA Report RD-99-204, – 1999.



115. J. Perret, A.-G. Dumont, J.-C. Turtschy. Assessment of resistance to rutting of high modulus bituminous mixtures using full-scale accelerated loading tests. 3rd Eurasphalt & Eurobitume Congress Vienna. 2004. Paper № 208.
116. L.J.M. Houben, C.H. Vogelzang. LINTRACK rutting research project. ALT testing program. Road and Railroad research laboratory. Delft University of Technology. Delft. The Netherlands, – 2002.
117. L. Allen Cooley Jr., Prithvi S. Kandhal, M. Shane Buchanan. Loaded wheel testers in the United States: state of the practice. NCAT Report 00-04, 2000.
118. EN 12697 – 22:2003 Bituminous mixtures – Test methods for hot mix asphalt — part 22: wheel tracking test
119. Бахрах, Г.С. Модель оценки срока службы дорожной одежды нежесткого типа. // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2002, – №2. – С.17-21.
120. Леонович, И. И. Анализ причин возникновения трещин в дорожных покрытиях и критерии их трещиностойкости / И. И. Леонович, И. С. Мельникова // Строительная наука и техника. – 2011. – № 4. – С. 37-41.
121. Кравченко, С.Е. Новые подходы к оценке структурной прочности асфальтобетона / С.Е. Кравченко // Автомобильные дороги и мосты. – 2008. –№ 2. – С. 49-52.
122. Радовский, Б.С. Проблема повышения долговечности дорожных одежд и методы ее решения в США. // Дорожная техника 06. – Санкт Петербург. – 2006. – С.108-119.
123. Родовский, Б. С. Методы и приборы контроля качества строительства дорожных покрытий в США. Каталог-справочник. Дорожная техника и технология. – Санкт Петербург: ИД «Славутич», – 2005.
124. Руденский, А.В. Дорожные асфальтобетонные покрытия /А.В. Руденский. – М.: Транспорт, 1992. – 255 с.
125. Кравченко, С. Е. Новые подходы к оценке усталостной долговечности асфальтобетона / С. Е. Кравченко // Инновации в технике и технологии дорожно-строительного комплекса: материалы Республиканской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов, магистрантов и сту-

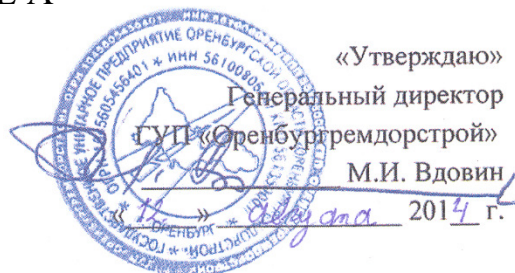
- дентов, Минск, 10-11 апреля 2014 г. / редколл. А. В.Бусел [и др.]. – Минск: БНТУ, – 2014. – С. 29-33.
126. Гончаренко, В.В. Исследование усталостной долговечности асфальтобетона в зависимости от структурных особенностей его минерального остова / В.В. Гончаренко, В.И. Гончаренко, Ю.А. Голляк // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту: науково-виробничий збірник. АДІ ДонНТУ. - Горлівка, – 2008. – № 1(6). – С. 190-193.
127. Дровалева, О.В. Усталостная долговечность асфальтобетона при воздействии интенсивных транспортных нагрузок: автореф. дис. ... канд. техн. Наук: 05.23.05 / Дровалева Ольга Валерьевна. – Ростов-на Дону, 2009. – 23 с.
128. Углова, Е.В. Теоретические и методологические основы оценки остаточного усталостного ресурса асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог: автореф. дис.канд. техн. наук: 05.23.11 / Углова Евгения Владимировна. – Волгоград, 2009. – 38 с.
129. Кравченко, С.Е. Лабораторная оценка и прогнозирование срока службы дорожных покрытий из ЭМС по критерию усталостной повреждаемости / С.Е. Кравченко, П.В. Вавилов, А.Е. Голятин // Научно-технический журнал Автомобильные дороги и мосты выпуск, – №1(11), – 2013.
130. Пахаренко, Д.В. Пути повышения долговечности асфальтобетонных покрытий / Д.В. Пахаренко, Д.А. Колесник // Дорожная техника, – 2012, – С. 10-14
131. ОДМ 218.3.018-2011 Методические рекомендации по определению усталостной долговечности асфальтобетонных покрытий. – М.: Информавтодор, 2012. – 20 с.
132. Дунараве 130 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.nocnt.ru/oborudovanie/laboratoriya-issledovaniya-fiziko-khimicheskikh-svoystv/413-servo-gidravlicheskaya-sistema-dinamicheskikh-ispytanij-dynarave-130> (дата обращения: 16.03.2015).
133. Проектирование состава асфальтобетона и методы его испытаний. Обзорная информация. Выпуск 6. Автомобильные дороги и мосты. – Москва, 2005.

134. AASHTO T283 Resistance of Compacted Asphalt Mixtures to Moisture-Induced Damage. Publisher: Ohio Dept. of Transportation; Available through the National Technical Information Service.
135. Solaimanian M., Harvey J., Tahmoressi M., and Tandon V. Test Methods to Predict Moisture Sensitivity of Hot-Mix Asphalt Pavements. Moisture Sensitivity of Asphalt Pavements: A National Seminar.
136. Тейлор, Дж. Введение в теорию ошибок [Текст] / Дж. Тейлор. – М.: Мир, 1985. – 272 с.
137. Некрасов, Б.В. Основы общей химии. Т. I. – М.: Химия, 1973. – 656 с.
138. Пат. 2196787 РФ. Способ получения полимерной серы / В.Н. Кириллов; Б.Ф. Пронин; А.Д. Камалов; Н.И. Арсланова; Н.И. Волик; А.В. Черномырдин; И.П. Бутенко; В.В. Качалов; патентообладатель ООО «Объединенная нефтегазовая компания»; опубл. 20.01.2003.
139. Пат. 2076843 РФ. Способ получения полимерной серы / А.В. Смирнов, В.А. Котельников, С.Д. Диковченко, В.И. Неделькин; патентообладатель: Смирнов Александр Витальевич; опубл. 10.04.1997.
140. Патент 1483836 РФ. Способ получения полимерной серы / С.Д. Щукин, Н.И. Кисленко, А.И. Афанасьев.
141. Васильев, Ю.Э. Экологически чистый серосодержащий композиционный материал для транспортного строительства. [Электронный ресурс]. URL: <http://rukamen.ru/index.php/2010-05-07-14-05-58/2010-02-26-19-04-56/4684/994-2015-02-10-09-03-26>.
142. Родионов, А.И. Технологические процессы экологической безопасности (Основы энвайронменталистики) Учебник для студентов технических и технологических специальностей 3-е изд., перераб. и доп. / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, В.Г. Систер. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.
143. Бабичев, А.П. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
144. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 590 с.

145. Иванова, Л.А. Органоминеральные композиции для ремонта покрытий автомобильных дорог : монография / В. А. Шевченко, В. П. Киселев, Л. А. Иванова .— Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2011
146. Аюпов, Д.А. Исследование особенностей взаимодействия битумов с полимерами / Д.А. Аюпов, Л.И. Потапова, А.В. Мурафа, В.Х. Фахрутдинова, Ю.Н. Хакимуллин, В.Г. Хозин // Известия КазГАСУ. - Казань, 2011. - № 1 (15).– С. 140-145.
147. Королев, Е.В. Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы / Е.В. Королев, А.П. Прошин, Ю.М. Баженов, Ю.А. Соколова. – М.: Палеолит, 2004. – 464 с.
148. Королев, Е.В. Строительные материалы на основе серы / Е.В. Королев, А.П. Прошин, В.Т. Ерофеев и др. – Пенза: ПГУАС; Саранск: изд-во Мордовского университета, 2003. – 372 с.
149. Радовский, В.С. Методы проектирования состава асфальтобетонных смесей в США. Дорожная техника. – Санкт-Петербург. – 2006 . – С.68-81.
150. Вентцель, Е.С. Теория вероятностей: Учеб. для вузов. — 6-е изд. стер. — М.: Высш. шк., 1999.— 576 с.
151. Погорелов, А. В. Дифференциальная геометрия (6-е издание). М.: Наука, 1974.
152. Рашевский, П. К. Курс дифференциальной геометрии (3-е издание). М.-Л.: ГИТТЛ, 1950.
153. Поздняков, М.К. О сопротивляемости асфальтобетона колееобразованию / М.К. Поздняков, Н.В. Быстров // Дорожная техника. – 2010. – С. 80–81.
154. Поздняков, М.К. Разработка метода оценки сопротивляемости асфальтобетона колееобразованию / М.К. Поздняков, Н.В. Быстров // Сборник статей и докладов ежегодной научной сессии Ассоциации исследователей асфальтобетона. М. – 2010. – С. 7–17.
155. Транспортабельные / стационарные заводы. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.benninghoven.ru/products/>

156. Баженов, Ю.М. Технико-экономические основы практической нанотехнологии в строительном материаловедении / Ю.М. Баженов, Е.В. Королев // Региональная архитектура и строительство. – 2008. – № 2(5). – С. 3–9.
157. Баженов Ю.М. Оценка технико-экономической эффективности нанотехнологий в строительном материаловедении / Ю.М. Баженов, Е.В. Королев // Строительные материалы. – 2009. – № 6. – С. 66–67.
158. Баженов, Ю.М. Методика оценки экономической целесообразности внедрения нанотехнологии / Ю.М. Баженов, Е.В. Королев // Нанотехнологии в строительстве. – 2012. – № 2. – С.25–31.
159. Королев, Е.В. Технико-экономическая эффективность и перспективные строительные материалы // Региональная архитектура и строительство. – 2013. - №3. – С.9 – 14.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А



## АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы Гладких Виталия Александровича на тему «Сероасфальтобетон, модифицированный комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов»

Комиссия в составе генерального директора ГУП «Оренбургремдорстрой» Вдовина М.И., главного инженера управления дорожного хозяйства Оренбургской области Калабугина В.А., директора НИИ «Строительное материаловедение» ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный университет» Дергунова С.А. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Гладких Виталия Александровича на тему «Сероасфальтобетон, модифицированный комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов» внедрены в производственный процесс изготовления дорожных асфальтобетонов и апробированы на экспериментальном участке автомобильной дороги Оренбург-Беляевка, подведомственной ГУП «Оренбургремдорстрой». Внедренные составы сероасфальтобетона и рекомендации по оптимизации технологического процесса обеспечивают получение дорожного покрытия с повышенными показателями физико-механических свойств, отвечающих требованиям ГОСТ 31015-2002.


Таблица – Физико-механические свойства сероасфальтобетона.

Наименование показателя	Требование ГОСТ 31015-2002 (IV дорожно-климатическая зона)	Образцы, отформованные из смеси	Образцы-керна
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	-	2640	2620
Водонасыщение, % по объему: - образцов, отформованных из смесей - кернов готового покрытия, не более	от 1,5 до 4,0 4	1,6	1,7
Предел прочности при сжатии: - при 20 °С, МПа - при 50 °С, МПа	не менее 2,5 не менее 0,7	4,8 2,4	4,4 2,3
Водостойкость при длительном водонасыщении	не менее 0,75	0,93	0,91

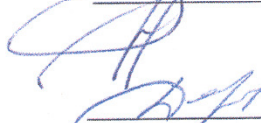
Генеральный директор  
ГУП «Оренбургремдорстрой»

 М. И. Вдовин

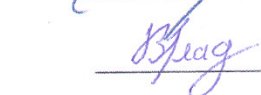
Главный инженер ГУДХО

 В. А. Калабугин

Директор НИИ СМ ОГУ,  
канд. техн. наук, доцент

 С. А. Дергунов

Аспирант ФГБОУ ВПО «МСГУ»

 В.А. Гладких