

Казанский Федеральный Университет.

Кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов

Kazan Federal University.

Department of oil & gas technology and carbon materials

**Исследование технологии получения модифицируемых серобитумных
вяжущих материалов**

Research of technology for the production of modifiable sulfur bitumen binders

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich¹

Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich²,

кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефти, газа и углеродных
материалов, Член Экспертного совета Российского газового общества (РГО), и.о.

руководителя группы «Водородная и альтернативная РГО, профессор РАЕ¹

доктор технических наук, профессор,

заведующий кафедрой технологии нефти, газа и углеродных материалов²

E-mail: kemalov@mail.ru²

Аннотация: В данной статье был проведен обзор литературных данных по технологии производства материала дорожного покрытия на основе элементарной серы, а также результатов проведенного лабораторного испытания данной технологии на кафедре высоковязких нефтей и природных битумов. Попытки смешения серы с битумом с целью удешевления дорожного строительства и утилизации серы предпринимались ранее, однако полученные смеси не обеспечивали соответствующего качества, а процесс был трудно реализуемым. В статье предлагается уникальная технология для получения не физической смеси, а образования химической связи серы и битума с образованием битумных полимеров. Данная технология становится возможной с применением специально разработанного инициаторами проекта катализатора и не имеет аналогов в мировой практике.

Ключевые слова: серобитум, серобетон, битум, сера, модификатор, полимер.

Abstract: This article reviewed the literature data on the technology of production of pavement material based on elemental sulfur, as well as the results of laboratory testing of this technology at the Department of High-viscosity oils and Natural bitumen. Attempts to mix sulfur with bitumen in order to reduce the cost of road construction and sulfur utilization were made earlier, but the resulting mixtures did not provide the appropriate quality, and the process was difficult to implement. The article proposes a unique technology for obtaining not a physical mixture, but the formation of a chemical bond of sulfur and bitumen with the formation of bitumen polymers. This technology becomes possible with the use of a catalyst specially developed by the initiators of the project and has no analogues in world practice.

Keywords sulfur bitumen, sulfur concrete, bitumen, sulfur, modifier, polymer.

1. Введение (Introduction)

В последние годы было обращено большое внимание на модернизацию технологий производства вяжущих материалов для дорожного покрытия, способствующую повышению срока эксплуатации дорог. С технико-экономической точки зрения дорожный битум является одним из наиболее важных и наиболее дешевых нефтепродуктов, в зависимости от его производства и применения в различных областях, таких как: дорожная и аэродромная инфраструктура; герметизация изделий зданий; для кровли, а также изоляционная система трубопроводов.

До сих пор производство дорожного битума осуществляется несколькими способами: окисление остатков вакуумной перегонки, которое другими словами называют (окисленные битумы), остатки перегонки (остаточные битумы), смешение асфальта процесса деасфальтизации с другими остатками (компаундированные битумы). Учитывая рыночную конкурентную способность товарных нефтепродуктов, а также влияние кризиса на энергетику, в начале 2000 года интенсивно начали развиваться научные исследования, в том числе и поиск новых технологических подходов к решению технико-экономических и экологических проблем, связанных с дорожными покрытиями, представляющие первостепенный интерес для всех государств и производственных предприятий.

Эти события отражены в исследовательских работах нескольких развитых стран и крупной производственной компании, такой как Shell Oil Company [1], о производстве материалов для дорожного покрытия с применением модификатора элементарной серы, которые ведут себя в составе битума как полимерные соединения.

Целесообразность такой технологии обусловлена её уникальными свойствами, доступностью, низкой стоимостью, мягким условием. Серо-битумные вяжущие (СБВ) отличаются высокой окислительной стабильностью [2, 3, 4].

Во Франции, выпускают примерно на 10 км объем асфальтобетона для опытных покрытий дорог ежегодно, используя технологию, которая предусматривает временное перемешивание расплавленной серы с разогретым битумом с последующей обработкой этим вяжущим минерального материала. Процентное соотношение серы в битуме зависит от стоимости самой серы и требуемого качества получаемого продукта в том числе и серо-битума. Так, в Саудовской Аравии был проведен комплекс научных исследовательских работ с целью выявления возможностей применения дюнных песков в асфальтобетонных смесях. Выявлено, что введение 15% серы в смесь дюнного песка с высоковязким битумом (ВВБ) позволяет не только снизить оптимальное содержание битума с 6,4 до 5%, но и улучшает физико-механические свойства данного продукта [5].

Именно по этой причине цель нашей исследовательской работы в дальнейшем, в большей степени будет связана с полимерными соединениями на основе серы, другими словами, серным битумом.

1. Производство и потребление материалов дорожного покрытия

Мировой объем производства нефтяных битумов в 2001 г. составлял 111,5 млн.т. Доля непосредственно для России составляет 9,1% от мировой мощности производства нефтебитумов.

В мире, особенно в России, а также в нескольких центральных Африканских развивающихся странах, таких как Республика Чад, Нигерия, Камерун, Габон и т.д., вопрос развития дорожного сектора (производство

дорожных битумов) является актуальным, а также усиление его устойчивости остается очень перспективным [6]. В состав крупных производителей битумных вяжущих материалов на основе тяжелых нефтей, природных битумов и минеральных смол в Российской Федерации входят: ОАО «Асфальтобетон завод № 1», ОАО «ПКО «Челябинск-Стройиндустрия», ООО «СП «Фоника», ЗАО «Бетон», ЗАО «Асфальтобетонный завод № 4 «Кпотня». Вопрос, касающийся технологии производства серобитума в России, является на практике значительно важным. По практическим данным серобитумом и сероасфальтобетоном покрыто всего лишь 10 тыс. м² дорожного полотна. В Республике Татарстане технология производства серобитума основывается на использовании специального катализатора и некоторых особенных продуктов из нефтепереработки. По оценке данная технология является экономичной и экологически безопасной. Автор проекта В.Б. Иванов, химик-технолог, автор более 50 публикации, где 20 из них являются патентами и авторскими свидетельствами (С 1975 года по 2001 год, работал в институте органической и физической – химии им. А.Е. Арбузова Казанского Научного Центра РАН.). Технология сама по себе привлекательна и актуальна, поскольку использование серы в максимальных процентных соотношениях к сырью до 40% позволяет снизить себестоимость производства от 30 - 40%. При использовании комплексного катализатора, выполняется активация серы S8 по механизму разрыва связи молекулы S8. В таблице 1 представлены сравнительные характеристики серобетона и цементобетона.

Таблица – 1. Сравнительные характеристики серобетона и цементобетона

Характеристики	Цементобетон	Серобетон
Плотность на сжатие, МПа	20-40	85-102
Прочность на изгиб, МПа	3-7,5	10-30
Предел прочности, МПа	2-4	13-22
Время набора прочности	28 суток	1-1,2 ч
Коэффициент термического расширения, млн см/с	27,5-32,5	0,25-2,5
Коэффициент теплопроводности	1,2-1,4	0,05-0,11
Химическая стойкость,	Низкая	Высокая
Водопроницаемость, млн см/с	1/1	Водонепроницаем

Таблица - 2 Расчет стоимости кубометра исходя из состава

Наименование показателей	Стоимость тонны компонентов, руб.	Содержание в кубометре бетонной смеси, руб.	Стоимость кубометра бетона, руб.
Бетон на портландцементе			
Портландцемент М400	4500	400	1800
Песок кварцевый	300	650	195
Гравий дробленый	800	1100	880
Вода		150	150
Итого			3025
Серобетон на технической сере			
Сера	500	350	175
Отсев дробления карбонатного щебня	400	400	160
Песок кварцевый	300	250	75
Итого			410

Производство серобетона в больших объемах чрезвычайно опасно: во-первых, возникает вопрос о необходимости строгой охраны, во-вторых, сера окисляется серобактериями и может происходить отравление почвы серной кислотой. Так что с помощью технологии, изобретенной В.Б. Ивановым, можно решить в том числе и серьезные экологические вопросы.

На сегодняшний день смонтирована установка производства серных композиций, получены специализированные лабораторные образцы серобетона и серо-асфальтобетонных покрытий. Возникают вопросы по внедрению технологии, технология производства серобетона интересна тем, что, она позволяет получить инновационные материалы по ценам ниже традиционных. В связи с этим можно рассчитывать, что серобетоны, учитывая их явное преимущество перед бетонами на портландцементе и асфальтобетоне, будут иметь достаточно стабильный сбыт. В новом материале вместе с цементом используется сера с добавкой-модификатором специфической разработки.

Преимуществами данного материала являются его низкая водопроницаемость и высокая коррозионная стойкость, что особенно важно для кислотной среды (таб. 2). В 10% - ной серной кислоте он в течение трех лет сохраняет свое свойство. Серобетон быстро набирает прочные характеристики (2-3 час, обычный бетон 28 дней). Прочностные показатели серобетона на сжатие, изгиб намного лучше, чем у обычного бетона, он также отличается высокой инертностью, нулевой водопроницаемостью, высоким коэффициентом сцепления. Необходимо отметить, что свойства серобетона в большей степени зависят от технологического процесса и контроля качества выходного сырья на всем этапе производства. Для того чтобы выпускать серобетон промышленными объемами, требует следующее оборудование:

1. барабанная сушилка;
2. реактор смешения инертных материалов и серы;
3. насос;
4. формовочное оборудование типа карусели и виброплощадка;
5. ангары для исходных материалов.

Сравнительная оценка качества российского и зарубежного битума

США является одной из наиболее крупных стран, которые выпускают серобитум, здесь наблюдается широкое использование асфальтобетонов с добавлением серы. Серобитумное вяжущее применяется в разных видах пригодности, таких как: новое строительство. Ремонт дорожных покрытий. Были проведены научные-исследовательские разработки технологии вместе с канадскими фирмами и лабораторией горнодобывающей промышленности США. Канадские эксперты и авторы были убеждены в том, что количество серы влияет на характеристики и свойства серобитума, и внимание исследователей больше сосредоточено на способе получения предварительных смесей серобитума. Существует два метода использования серы в дорожном битумном слое рудных материалов: с минимальным количеством серы в виде разжижителя битума в обычном асфальтобетоне. Результаты исследования показали, что при таком технологическом режиме можно приготавливать вяжущие (смеси на его основе) содержащие до 30% серы в битуме. Поскольку плотность серы намного выше, чем плотность битума, расход сероорганического вяжущего для приготовления асфальтобетонных смесей несколько выше, чем в битумных смесях; большое количество серы используется и как наполнитель смеси.

В северных штатах США зимой температура может достигать до минус 30°C и с целью улучшения низкотемпературного свойства асфальтобетонных покрытий используют в качестве органической составляющей вяжущий битум с глубиной проникания иглы 250-350 мм-1 (БНД 250/350) при температуре 25°C. В него вводят до 20% серы, что способствует повышению термостабильности вяжущего, а значит и сдвигу устойчивости таких дорожных покрытий в летний эксплуатационный период. На следующей таблице представлено сравнение ГОСТы стандартов РФ и зарубежные

Полученный нами серобитум по его применению в дорожном строительстве приведены в таблице 3.

Таблица 3. Анализы проведены и сертифицирован в лаборатории (ООО ВСК-2000, испытательная лаборатория ГУ ГЛАВТАТДОРТРАНС и лаборатория ОАО Алексеевскдорстрой:

Наименование показателей	Нормы ГОСТ 2245-90	Фактические значения показателей серо-битума	
		ВСК-2000 (Протокол от 14.03.17)	Алексеевскдорстрой (Протокол от 19.12.16)
Глубина проникновения иглы, 0,1 мм: -при 25 °С -при 0 °С	90-130 не менее 28	110	79 20
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	47	49	48
Растяжимость, см, не менее: -при 25 °С -при 0 °С	65 4,0	Больше 65 3,0	120 3,5
Температура хрупкости °С	-17	-	-18
Изменение массы после прогрева, %	5	4,5	5
Индекс пенетрации	От -1,0 до +1,0	+0,8	-0,58
Заключение		Серобитум Отвечает- требованиям ГОСТ 2245-90	Серобитум соответствует марки битум БНД 60/90

Таблица 4. Дозировка материалов на смеситель

№ п/п	Наименование материалов	Состав минеральной части а/б смеси (битум сверх100%)	Состав минеральной части а/б смеси (битум в 100%)	Дозировка материалов	
				4285 гр.	стоимость 1т смеси
1	ОПГС	45	41,7	2205	175,28
2	ОГС	35	32,5	1705	103,04
3	Высевка доломитовая	20	18,6	980	54,80

Таблица 5. Физико-механические показатели асфальтобетонной смеси по протоколам испытаний, аккредитованных лаборатории (ООО ВСК-2000, испытательная лаборатория ГУ ГЛАВТАТДОРТРАНС и лаборатория ОАО Алексеевскдорстрой

Наименование показателей	Нормы ГОСТ 2245-90	Фактические значения показателей серобитума	
		ВСК-2000 (Протокол от 14.03.17)	Алексеевскдорстрой (Протокол от 19.12.16)
Средняя плотность, г/см ³	Не норм	2,3	2,59
Водонасыщение, %	1,5-4,0	4,1	2,26
R 20 ⁰ C (сух)	Не норм		-
R 20 ⁰ C (в/н)	2,20	3,4	5,49
R 50 ⁰ C	1,2	3,1	1,65
R 0 ⁰ C	Больше 12,0	1,2	10,15
Коэффициент водостойкости,	0,85	0,93	0,94
Коэффициент уплот.,	0,98	-	-
Содержание СБ в смеси,%	5,0-6,5	-	5,5
Заключение		Асфальтобетонная Смеси соответствует Требованиям ГОСТ	Асфальтобетонная смеси соответствует требованиям ГОСТ

Таблица 6. Тип В, II марки для устройства верхнего слоя покрытия

№ п/п	Материал	%	зерновой состав (прошло через сито с отверстиями), % от массы									
			40	20	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	0,071
1	ОПГС		100	92,2	66,7	42,2	29,5	24,6	16,2	8,4	4,8	-
2	ПГС		100	94,3	84,4	76,4	69,5	65,7	60	28,7	3,5	-
3	высевка доломитовая		100	99	94,3	89,7	70,3	61,2	59,1	56,3	48,3	45,2
4												
1	СПГС	45	45	41,5	30	19	13,3	11	7,2	3,8	2,2	-
2	ПГС	35	35	33	29,5	26,7	24,3	23	21	10	1,2	-
3	высевка доломитовая	20	20	19,8	18,9	17,9	14	12,2	11,8	11,2	9,7	9,0
4												
				94,3	78,4	63,6	51,6	46,8	40	25	13,1	9,0
Требования												
Гост 9128-98			100	90-100		60-70		37-50		20-30		8-14
Тип В, марка II					75-100		48-60		28-40		13-20	

Физико-химические процессы взаимодействия серы и битума.

Факторы, влияющие на свойства серобитумных вяжущих

Взаимодействие серы и органических соединений до сегодняшнего дня мало изучено. Учитывая значительный диапазон влияния серы, важную роль имеет механизм процессов, возникающих при взаимодействии серы с битумом и условий осуществления этих процессов. Изучению реакций сульфурации препятствует сложность структуры самой серы, ее реакционная способность быстро действует в некоторых направлениях с увеличением образования сероводородов и полисульфонов, вызывает дополнительные вторичные реакции (полимер-гидрирование, конденсация).

В зависимости от химического взаимодействия серы с битумом соответственно образуются сероуглеродные связи, после взаимодействия серы с ненасыщенными углеводородами компонентов смолы и алкенов. Элементные химические составы смол

являются составными частями ароматических колец, нафтеновых и гетероциклических колец между ними, которые прежде всего являются компонентами взаимодействия с серой [7, 8, 9, 10]. В результате реакций сульфирования идет с уменьшением содержания смол и увеличением содержания ведущих высокомолекулярных соединений, а также, следовательно, повышается содержания дисперсной фазы (асфальтенов) в вяжущем. Сера обладает очень высокой химической активностью по сравнению с углеводородами, содержащимися в битуме.

Причиной такого влияния на взаимодействие серы с битумом является температура, где в некотором пределе температуры олигомеры, содержащиеся в битуме, начинают вступать в реакцию с серой при температурах выше 130 °С, а также соединения, насыщенные при температуре 140-150 °С [11, 12, 13].

При взаимодействии серы с битумом протекают две основные химические реакции:

- при температурах до 140 °С результатом взаимодействия серы с битумом является образование полисульфидных соединений. Наиболее активные связи появляются с ароматическими нафталинами. Существует пластификационный эффект, увеличение проникновения и снижение температуры размягчения СБВ. Содержание асфальтенов не изменяется при температурах выше 140 °С протекают реакции дегидрирования битумных связей и выделяется сероводород. Дегидрированные цепи поддаются циклизации, приводящей к повышению содержания асфальтенов. Одновременно выделяется диоксид серы вследствие окисления серы кислородом воздуха и кислородом из гетеросвязи асфальтенов [14].

4. Технические свойства элементной серы

Сера – это химический элемент VI группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева с атомной массой 32,06 и плотностью 2,1 г/см³. Температура плавления серы 110 – 119 °С, кипения 444,8 °С. Сера слабо проводит электрический ток, не растворяется в воде и в большинстве неорганических кислот, хорошо растворяется в сероуглероде, безводном аммиаке, анилине, гидроксиде калия и других органических растворителях. Теплопроводность твердой и жидкой серы низкая, поэтому для ее расплава и подогрева требуется значительное количество энергии в пределах 190 кДж/г на 1 кг твердой серы. Основные свойства серы приведены в таблице 7. [7 – 9].

Таблица – 7. Свойства серы

Показатель	Температура, °С		
	20	122	150
Плотность, г/см ³	2,1	1,96-1,99	1,6-1,81
Прочность сжатия, МПа	12-22	-	-
Твердость по шкале Мос	1-2	-	-
Вязкость, Па*с	-	0,011-0,012	0,0065-0,0070
Поверх натяжение/м	-	-	0,065
Теплоемкость, КДж/кг	0,7	1,47	1,84

Сера в зависимости от температуры может находиться в трех состояниях: твердом, жидком и газообразном. Строение молекул серы и их реакционная способность зависят от температуры. При температуре 159,4 °С почти все свойства жидкой серы претерпевают изменения. Наиболее значительное изменение претерпевает вязкость. При 117 °С вязкость чистой серы составляет 0,011 Па·с. С увеличением температуры вязкость серы вначале уменьшается, достигая минимума при 155 °С – 0,0065 Па·с. Начиная со 158 °С жидкая сера бурлит, вязкость ее увеличивается и при 187 °С достигает максимального значения – 93,3 Па·с. 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, 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. Это сопровождается резким повышением вязкости. Дальнейшее нагревание ведет к разрыву цепей, вследствие чего вязкость уменьшается. Молекулярная структура серы отличается очень большим разнообразием полиморфных модификаций. В настоящее время выделено более тридцати аллотропов серы, большинство из них недостаточно изучены, и пока еще отсутствует их единая классификация [7,8, 15].

2. Выводы и результаты (Conclusions and results)

Обзор литературных данных из разных источников об использовании серы в отходах. Сера, вводимая в битум, находится в двух состояниях: жидком и твердом. Соотношение между количеством жидкого состояния и кристаллической серой зависит от ряда факторов: химического состава и дисперсной структуры битума, температуры смеси и времени, начиная с введения серы. Добавление серы приводит к образованию высокодисперсной вязущей вторичной структуры, тип которой зависит от массового содержания серы в СБВ. Связано Небольшое добавление серы (до 15%) способствует образованию коагуляционной структуры коагуляции. При содержании серы более 30% при понижении температуры образование СБВ не только коагулирует, но и кристаллизуется. Кристаллизационная структура уменьшает деформируемость, увеличивает жесткость и хрупкость связующего. Характеристики модификации физических и механических свойств битум различных категорий и типов структуры, диспергированных из содержимой серы в СБВ и рациональных дозах серы. Показано, что добавление серы до 20% эквивалентно введению пластификатора. При более высоких дозах (до 30-40%) сера представляет собой добавку, образующую структуру, которая увеличивает вязкость и теплоту сопротивление, немного уменьшая трещин стойкость связующего. Введение температуры СБВ. подготовка и уплотнение битумно-бетонных смесей. Приведены нами результаты свидетельствуют о том, что Серобитум может успешно заменять обычный битум при производстве Асфальтобетон показывает те же, а иногда значительно результаты чем обычно битум.

Конфликт интересов (Conflict of interest)

Авторы подтверждают, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

Библиография (Bibliography)

1. Tjah Sutandar & Gaétan Poirier, Shell Oil Company : Les enrobes Bitumineux modifies au soufre. 23 mars 2012, - 30 с. <http://www.bitumequebec.ca/wp-content/uploads/2015/06/14-enrobes-bitumineux-modifies-au-soufre-g-poirier.pdf>
2. Славущий, М.С. Почему увязли вязкие битумы / М.С, Славущий // Автомобильные дороги- 2000. -№7. -С. 24-25.
3. Сохадзе, В.Ш. Новые возможности битумных материалов / В.Ш, Сохадзе // Строительство и недвижимость. - 2001. -№ 2. - С.25-29.
4. Руденская, И.М Органические вяжущие для дорожного строительства / И.М. Руденская, А, В. Руденский, — М.: Транспорт, 1984. -229 с.
5. Журнал «Верное решение», Евгений. М, инженер и патентовед ВОИР : Актуальность производства серобетона и серобитума. Использование серы в дорожном строительстве США, Канады, Франции, Польши, Смот: 01.12.2017 время 3ч, <http://www.xn----dtbhaacat8bfloi8h.xn--plai/serobeton-actual>
6. Менковский М.А. Технология серы / М.А. Менковский, В.Т. Яворский. – М.: Химия, 1985. – 286 с. 2. Халиуллин А.К. Химия серы / А.К. Халиуллин. – М.: Стройиздат, 1995. – 170 с.
7. Халиуллин А.К. Химия серы / А.К. Халиуллин. – М.: Стройиздат, 1995. – 170 с.
8. Ляпина Н.К. Химия и физикохимия сероорганических соединений нефтяных дистиллятов / Н.К. Ляпина. – М.: Наука, 1984. – 120 с.
9. Влияние технологических параметров на взаимодействие серы с нефтяными остатками / И.Р. Теляшев и др. // Нефтепереработка и нефтехимия: сб. на- уч. тр. ИПНХП. – Уфа: Изд-во ИПНХП, 2001. – Вып. 33. – С. 76 – 81.
10. Tomkowiak K. Wplyw dodatku sidrky do asphaltow / К. Tomkowiak, К. Zelinski // Drogownictwo. – 1983. – № 2. – S. 55 – 59.
11. Stefanczyk В. Wplum siarki na rozne rodzaje asfaltow / В. Stefanczyk // Drogownictwo. – 1985. – № 5. – S. 142 – 158.
12. Kalabinska M. Technologia materialow I nawierzchni drogowych / М. Kalabinska, J. Pilat. – Warszawa, 1985. – 235 s.
13. Сидоренко Н.Н. Продление срока службы дорожных асфальтобетонных покрытий в условиях Крайнего Севера: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.Н. Сидоренко. – М., 1987. –20 с
14. 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.