

УДК 691.168 + 691:661.2

В. А. Гладких, Е. В. Королев

СНИЖЕНИЕ ЭМИССИИ СЕРОВОДОРОДА И ДИОКСИДА СЕРЫ ИЗ СЕРОБИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Представлена модель возможных процессов, протекающих в сероасфальтобетонной смеси. На основании анализа результатов лабораторных исследований установлено влияние основных рецептурных и технологических факторов на эмиссию токсических газов и сформулированы технические требования к компонентам и режиму производства сероасфальтобетонных смесей. Предложена методика определения эмиссии токсичных газов, позволяющая определять объемы выделяющихся продуктов из нормированной массы серобитумных материалов.

Ключевые слова: эмиссия токсичных газов, сероасфальтобетон, нейтрализатор, серный модификатор.

The authors provide the model of possible processes in sulfur asphalt concrete mixture. Based on the analysis of the results of laboratory studies the authors establish the impact of major prescription and technological factors on the emission of toxic gases and formulate technical specifications for the components and mode of production of sulfur asphalt concrete mixtures. The method for determining the emission of toxic gases, allowing determination of the quantities of products released from normalized mass of asphalt binder containing sulfur is suggested.

Key words: emission of toxic gases, sulfur asphalt concrete, converter, neutralizer, sulfur modifier.

Перспективным направлением в производстве дорожных бетонов на основе органических вяжущих является использование в качестве модификатора элементарной серы [1, 2]. Целесообразность такого способа обусловлена ее физико-химическими свойствами, доступностью и низкой стоимостью [3]. Результаты исследований асфальтобетонов [2, 4, 5], модифицированных серой, свидетельствуют о повышении показателей их эксплуатационных свойств, в частности сопротивляемости колееобразованию.

Основной причиной, ограничивающей широкое практическое использование этой технологии, являлось отсутствие решений по нейтрализации токсичных газов — сероводорода и диоксида серы, образующихся при производстве и укладке таких 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^3 воздуха рабочей зоны [6].

В настоящее время снижение эмиссии сероводорода и диоксида серы проводится в промышленных масштабах путем распыления различных сорбентов в воздух рабочей зоны. В то же время отсутствуют эффективные способы сорбции указанных газов в объеме серобитумной смеси, что связано с недостаточной изученностью процессов взаимодействия серы с компонентами вяжущих, в частности влиянием вида углеводорода на реакционную способность серы, а также реализацией различных механизмов взаимодействия [1, 7—9]. 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 чего образуются сероорганические соединения различного состава [10].

В патенте компании Shell [11] описан способ снижения эмиссии сероводорода при производстве асфальтобетона, модифицированного серой, в котором снижение эмиссии достигается за счет снижения температуры приготовления смеси, предварительной дегазации технической серы, а также введения технического углерода или сажи. В другом патенте этой компании [12], кроме указанных способов, рекомендуется использовать ингибиторы дегидрирования — соли железа, в частности $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Для установления влияния рецептурных и технологических факторов на эмиссию токсических газов необходим анализ процессов, протекающих в битумных смесях, содержащих серу. На рис. 1 представлена разработанная модель возможных процессов, протекающих в сероасфальтобетонной смеси.

Дегидрирование битума при высоких температурах способствует образованию сероводорода (рис. 1, а). В то же время при высоких температурах восьмичленное кольцо серы S_8 разрывается на бирадикалы, увеличивается содержание низших неустойчивых молекул серы — S_2 , S_4 , характеризующихся высокой реакционной способностью (рис. 1, б) [9, 13]. Неустойчивые молекулы серы активно окисляются кислородом, образуется диоксид серы (рис. 1, в). Дальнейшее взаимодействие между сероводородом и диоксидом серы происходит с образованием элементарной серы и воды (рис. 1, з). Окисление сероводорода приводит к образованию диоксида серы и воды (рис. 1, д). Ионы водорода, образовавшиеся в результате диссоциации воды (рис. 1, е), взаимодействует с ионами серы, образуется сероводород (рис. 1, а). Таким образом, процесс образования сернистых газов происходит циклично и остановится только при полном расходе серы и водорода, источником которого является битум и вода.

Анализ энергетического баланса по различным траекториям протекания процесса образования H_2S и SO_2 показывает, что наименьшим уровнем затрат энергии для осуществления процесса их образования имеет траектория, реакция (рис. 1, а) → реакция (рис. 1, д) → реакция (рис. 1, е).

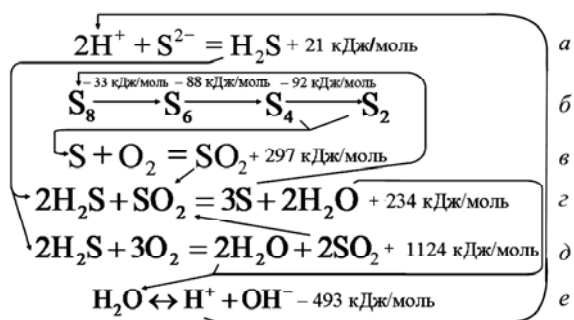


Рис. 1. Модель процессов, происходящих в битумных материалах, содержащих серу

Очевидным способом снижения эмиссии токсичных газов является снижение 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 условием при производстве сероасфальтобетона является предварительная дегазация используемой серы.

Указанные решения являются необходимыми, но не достаточными. На наш взгляд, наиболее технологичным решением является применение комплексного серного модификатора, состоящего из технической серы и нейтрализаторов, позволяющих снизить эмиссию сероводорода и диоксида серы до безопасных значений.

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 [14].

В настоящее время существует два технологических приема совмещения серного модификатора с битумом: приготовление серобитумного вяжущего и введение серного модификатора в асфальтобетонную смесь, в которой битум частично замещен серным модификатором. 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 асфальтобетонной смеси.

Согласно проведенному анализу литературы по методикам оценки содержания токсичных газов в рабочей зоне единая система определения содержания SO_2 и H_2S отсутствует. В лабораторных испытаниях не учитывается объемный фактор, и поэтому показатели концентрации указанных газов находятся в пределах допустимых. В связи с этим важно использовать методику определения эмиссии токсичных газов, позволяющую определять объемы выделяющихся продуктов из нормированной массы серобитумного вяжущего.

Предлагается использовать следующую методику. Навеску серного модификатора (техническая сера или серный модификатор, включающий нейтрализаторы) совмещают с битумом. Количество модифицирующей добавки зависит от выбранного соотношения «битум — серный модификатор». Предварительные исследования показали, что необходимо использовать битум в количестве не менее 50 г (в работе использовали битум марки БНД 60/90, количество серы или серного модификатора составляло 30 % от массы битума). Полученную смесь постоянно перемешивают в течение всего эксперимента. Для проведения сравнительного анализа необходимо использовать емкость для смесей одних геометрических размеров: это обеспечивает постоянную площадь испарения токсичных газов (в настоящем исследовании замеры концентрации токсичных газов проводили с помощью газоанализатора АНКАД 7664 Микро-06 [15] в объеме 250 мл, площадь испарения — не менее 20,4 см², замеры концентрации токсичных газов проводили в течение 60 мин, каждые 2 мин с момента совмещения компонентов при температуре смесей 140 и 150 °С). Продолжительность эксперимента обусловлена реальными условиями переработки асфальтобетонной смеси, т. е суммарной продолжительностью ее производства, транспортировки и укладки (не менее 60 мин).

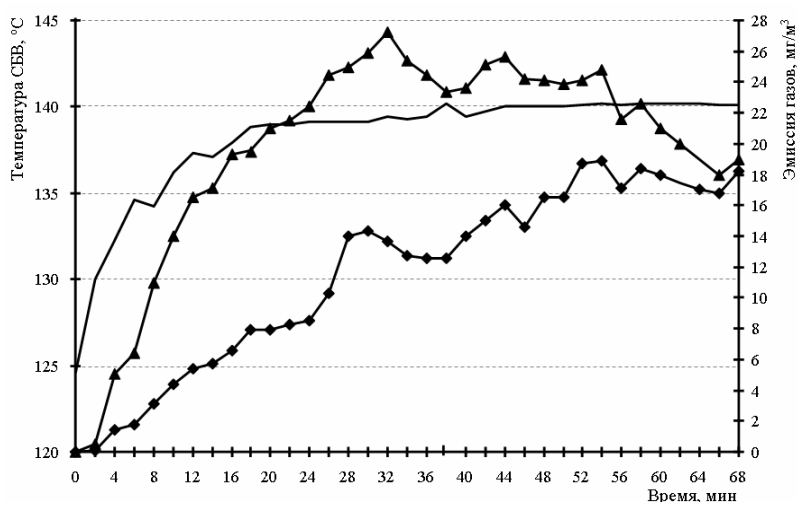
Нейтрализаторы, содержащиеся в серном модификаторе, выбирали с учетом известных механизмов их действия:

препятствующие дегидрированию битума (группа А);

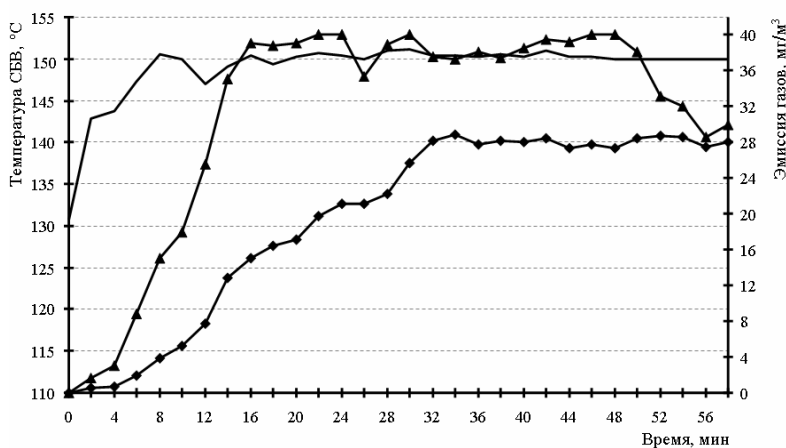
связывающие сероводород и диоксид серы в нерастворимые соединения в объеме серобитумного материала (группа В).

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 — смеси оксидов амфотерных металлов, условно обозначенные как «Смесь № 1», «Смесь № 2», «Смесь № 3», а также цинк.

Анализ экспериментальных данных (рис. 2) показывает, что с увеличением температуры с 140 до 150 °С количество выделившихся сернистых газов возрастает, что вызвано ускорением дегидрирования органических компонентов битума и интенсификацией процесса по энергоэффективной траектории. Так, через 30 мин после совмещения компонентов концентрация выделяющегося сероводорода при температуре смеси 150 °С (рис. 2, а) в два раза выше, чем при температуре смеси 140 °С (рис. 2, б). Кинетика эмиссии H_2S и SO_2 имеет, как правило, асимптотический или возрастающий характер.

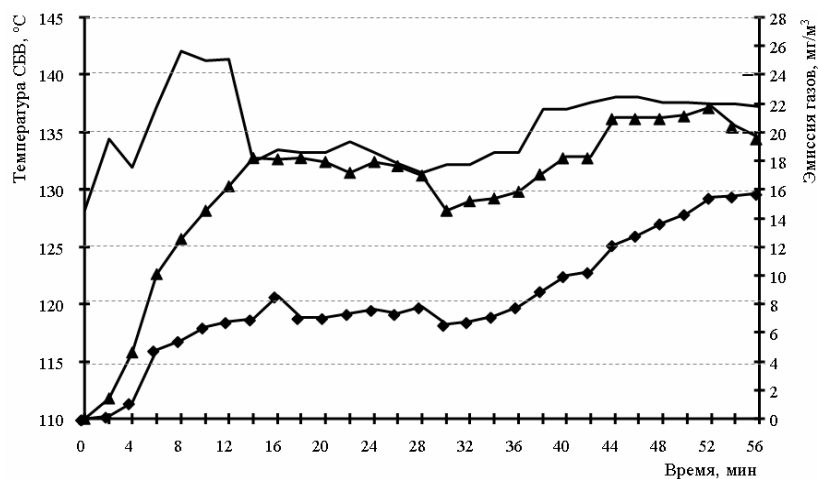


а

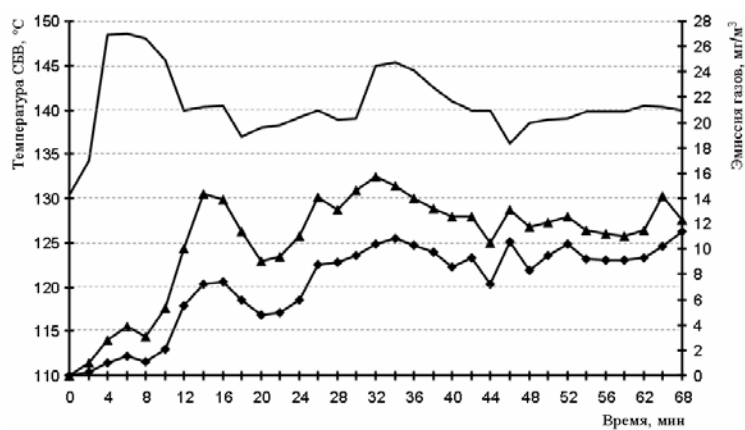


б

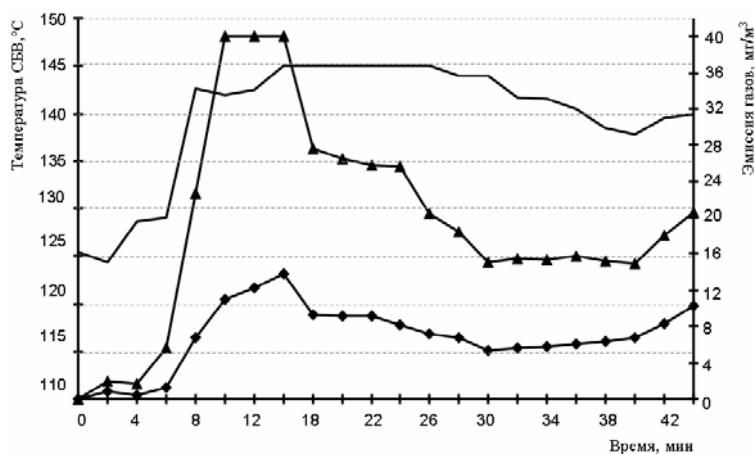
Рис. 2 (начало). Зависимость эмиссии сероводорода и диоксида серы от температуры смеси, продолжительности совмещения и вида нейтрализатора: а, б — техническая сера; в — серный модификатор, содержащий 10 % Zn от массы серы; г — то же при 10 % технического углерода; д — то же при 10 % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



б



в



г

Рис. 2 (окончание). Зависимость эмиссии сероводорода и диоксида серы от температуры смеси, продолжительности совмещения и вида нейтрализатора: а, б — техническая сера; в — серный модификатор, содержащий 10 % Zn от массы серы; г — то же при 10 % технического углерода; д — то же при 10 % FeCl₃ · 6H₂O

Численные значения концентраций H_2S и SO_2 приведены в табл.

Концентрации диоксида серы и сероводорода при температуре смеси 140 °С

Нейтрализатор	Время взаимодействия, мин					
	15	30	60	15	30	60
	SO_2 , мг/м ³			H_2S , мг/м ³		
Контрольный	19,6**	26,0	22,6	6,6	15,0	18,4
	—	—	—	—	—	—
Смесь № 1 (5 %*)	12,5	13,0	11,0	4,5	6,0	5,2
	1,6	2,0	2,1	1,5	2,5	3,5
Смесь № 1 (10 %)	2,8	8,0	8,6	1,0	3,0	3,0
	7,0	3,3	2,6	6,6	5,0	6,1
Zn (10 %)	18,1	18,0	19,6	8,6	7,0	15,7
	1,1	1,4	1,2	0,8	2,1	1,2
Технический углерод (10 %)	11,4	15,0	12,0	6,5	9,5	9,3
	1,7	1,7	1,9	1,0	1,6	2,0
Смесь № 2 (10 %)	2,0	6,0	11,5	0,6	2,1	8,7
	9,8	4,3	2,0	11,0	7,1	2,1
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (10 %)	40,0	16,0	20,6	13,8	5,5	10,3
	0,5	1,6	1,1	0,5	2,7	1,8
Смесь № 3 (10 %)	20,7	22,0	30,1	7,3	12,0	24,1
	0,9	1,2	0,8	0,9	1,3	0,8

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

Анализ результатов, приведенных в табл., показывает, что наиболее эффективно эмиссия токсичных газов снижается при введении смеси № 1 в количестве 10 % от массы серы. При ее использовании концентрация диоксида серы и сероводорода снижается в 7 и 6,6 раз соответственно через 15 мин взаимодействия. После 60 мин взаимодействия эффективность снижения эмиссии H_2S практически не изменяется, а SO_2 снижается до 2,6 раз. Снижение концентрации смеси № 1 в 2 раза (до 5 % от массы серы) приводит к снижению эффективности нейтрализатора. Наиболее эффективным нейтрализатором в начальный период взаимодействия компонентов (15 мин) является смесь № 2: при ее содержании 10 % от массы серы эмиссия сероводорода и диоксида серы снижается в 9,8 и 11 раз соответственно. Однако продолжительность нейтрализации указанным веществом невелика: после 60 мин перемешивания концентрации по сероводороду снижается в 2,1 раза, а диоксида серы — в 2,0 раза.

Использование технического углерода незначительно снижает эмиссию токсичных газов. Так, после 15 мин взаимодействия концентрация диоксида серы снижается в 1,7 раза, концентрация сероводорода находится на том же уровне, что и у технической серы (6,6 мг/м³). Однако с течением времени эффективность снижения эмиссии техническим углеродом возрастает: после 60 мин снижение концентрации диоксида серы и сероводорода составляет 1,9 и 2,0 раза соответственно.

Нейтрализатор «Смесь № 3» неэффективен для нейтрализации сероводорода и диоксида серы, его применение приводит к увеличению выделения токсичных газов из серобитумной смеси. Указанный эффект объясняется катализирующим действием компонентов смеси № 3 на реакцию дегидрирования.

Установлено, что с увеличением температуры серобитумной смеси наблюдается повышение эмиссии SO_2 . Это объясняется увеличением давления паров серы при повышении температуры (рис. 3) [16]. При этом наибольший рост давления насыщенных паров серы наблюдается при температуре выше 140°C . Испарившаяся сера активно окисляется кислородом воздуха, что приводит к росту концентраций диоксида серы (см. рис. 1). Кроме того, повышение температуры смеси приводит к увеличению степени дегидрирования битума и, следовательно, к образованию сероводорода.

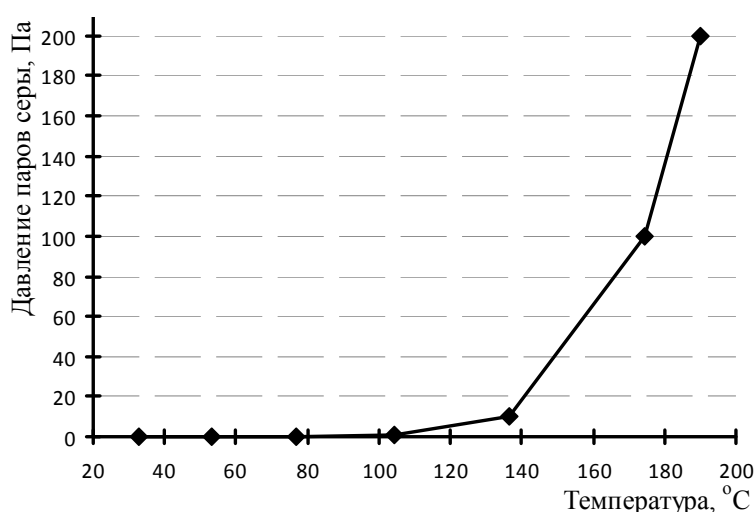


Рис. 3. Зависимость давления насыщенных паров серы от температуры

На интенсивность выделения токсичных газов оказывает влияние содержание воды в битуме или в компонентах нейтрализатора. 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 (см. рис. 2, д).

Таким образом, результаты исследований показывают, что эффективными нейтрализаторами являются оксиды амфотерных металлов и *d*-элементов (смесь № 1 и смесь № 2). 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 $140\text{...}145^\circ\text{C}$, компоненты для изготовления сероасфальтобетонов должны быть обезвожены, а сера должна пройти дегазацию. Выполнение указанных требований обеспечивает производство асфальтобетонных смесей с добавкой серного модификатора, отвечающих санитарно-гигиеническим требованиям безопасности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Руденская И. М., Руденский А. В. Органические вяжущие для дорожного строительства. М. : Транспорт, 1984. 229 с.
2. Гладких В. А., Королев Е. В. Техничко-экономическая эффективность применения сероасфальтобетонов // Вестник МГСУ. 2013. № 4. С. 76—83.
3. Королев Е. В., Баженов Ю. М., Альбакасов А. И. Радиационно-защитные и химически стойкие серные строительные материалы. Оренбург : ИПК ОГУ, 2010. 364 с.
4. Study of the properties of asphalt mixes with sulfur additives at low temperatures / D. Strikljend, D. Kolanzh, P. Shou, N. Pag // Shell Sulphur Solutions. 16 p.
5. Evaluation of the quality of the mixture and the structural strength of pavements using Shell Thioave / D. Timm, N. Trjen, A. Tejlor, M. Robbins, B. Paujell. Report NZAT 09-05, Auburn University, 2009.
6. ГОСТ 12.1.005—88. ССБТ. Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования безопасности. М. : Госстандарт, 1988.
7. Менковский М. А., Яровский В. Т. Технология серы. М. : Химия, 1985. 286 с.
8. Природная сера / М. А. Менковский, В. Ж. Арнс, В. И. Жаворонок, В. А. Зыков, И. А. Иванников, А. С. Костырко, В. Ф. Мельник, М. Е. Певзнер. М. : Химия, 1972. 240 с.
9. 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.
10. Галдина В. Д. Серобитумные вяжущие : моногр. Омск : СибАДИ, 2011. 124 с.
11. Пат. 8025724 США. Sulphur pellet comprising H₂S-suppressant / Imants Deme. Оpubл. 27.09.2011.
12. Chughtai M. J., Davies H. J., May R. W., Strickland D. A method providing for a low release of H₂S during the preparation of sulfur-extended asphalt : пат. № 2585540 США; опубл. 01.05.2013.
13. Некрасов Б. В. Основы общей химии. Т. I. М. : «Химия», 1973 г. 656 с.
14. Родионов А. И., Клущин В. Н., Систер В. Г. Технологические процессы экологической безопасности. Калуга : Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. 800 с.
15. Оборудование НОЦ «Нанотехнологии». URL: <http://www.nocnt.ru> (дата обращения : 03.09.2013).
16. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. Физические величины : справ. М. : Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
1. Rudenskaya I. M., Rudenskiy A. V. Organicheskie vyazhushchie dlya dorozhnogo stroitel'stva. M. : Transport, 1984. 229 s.
2. Gladkikh V. A., Korolev E. V. Tekhniko-ekonomicheskaya effektivnost' primeneniya seroasfal'tobetonov // Vestnik MGSU. 2013. № 4. S. 76—83.
3. Korolev E. V., Bazhenov Yu. M., Al'bakasov A. I. Radiatsionno-zashchitnye i khimicheski stoy-kie sernye stroitel'nye materialy. Orenburg : IPK OGU, 2010. 364 s.
4. Study of the properties of asphalt mixes with sulfur additives at low temperatures / D. Strikljend, D. Kolanzh, P. Shou, N. Pag // Shell Sulphur Solutions. 16 p.
5. Evaluation of the quality of the mixture and the structural strength of pavements using Shell Thioave / D. Timm, N. Trjen, A. Tejlor, M. Robbins, B. Paujell. Report NZAT 09-05, Auburn University, 2009.
6. GOST 12.1.005—88. SSBT. Vozdukh rabochey zony. Obshechie sanitarno-gigienicheskie trebovaniya bezopasnosti. M. : Gosstandart, 1988.
7. Menkovskiy M. A., Yarovskiy V. T. Tekhnologiya sery. M. : Khimiya, 1985. 286 s.
8. Prirodnaya sera / M. A. Menkovskiy, V. Zh. Arens, V. I. Zhavoronok, V. A. Zykov, I. A. Ivannikov, A. S. Kostyrko, V. F. Mel'nik, M. E. Pevzner. M. : Khimiya, 1972. 240 s.
9. Reaktsii sery s organicheskimi soedineniyami / M. G. Voronkov, N. S. Vyazankin, E. N. Der-yagina, A. S. Nakhmanovich, V. A. Usov. Novosibirsk : Nauka, 1979. 368 s.
10. Galdina V. D. Serobitumnye vyazhushchie : monogr. Omsk : SibADI, 2011. 124 s.
11. Pat. 8025724 SShA. Sulphur pellet comprising H₂S-suppressant / Imants Deme. Opubl. 27.09.2011.
12. Chughtai M. J., Davies H. J., May R. W., Strickland D. A method providing for a low release of H₂S during the preparation of sulfur-extended asphalt : пат. № 2585540 SShA; opubl. 01.05.2013.
13. Nekrasov B. V. Osnovy obshchey khimii. T. I. M. : «Khimiya», 1973 g. 656 s.
14. Rodionov A. I., Klushin V. N., Sister V. G. Tekhnologicheskie protsessy ekologicheskoy bezopasnosti. Kaluga : Izd-vo N. Bochkarevoy, 2000. 800 s.

15. Oborudovanie NOTs «Nanotekhnologii». URL: <http://www.nocnt.ru> (data obrashcheniya : 03.09.2013).

16. Babichev A. P., Babushkina N. A., Bratkovskiy A. M. Fizicheskie velichiny : sprav. M. : Energoatomizdat, 1991. 1232 s.

© Гладких В. А., Королев Е. В., 2014

*Поступила в редакцию
в январе 2014 г.*

Ссылка для цитирования:

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

For citation:

*Gladkikh V. A., Korolev E. V. [Emission reduction of hydrogen sulfide and sulfur dioxide from asphalt binder containing sulfur]. *Internet-Vestnik VolgGASU*, 2014, no. 2(33), paper 3. (In Russ.). Available at: <http://www.vestnik.vgasu.ru/>*