

# СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

## BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS

УДК 691.16 + 661.1

*Национальный исследовательский  
Московский государственный  
строительный университет*

Россия, 129337, г. Москва,  
Ярославское шоссе, д.26,  
тел: +7 (495) 781-80-07

**Гладких Виталий Александрович**,  
инженер научно-образовательного центра  
по направлению «Наноматериалы  
и нанотехнологии»  
E-mail.ru: gladkich\_87@mail.ru

**Королев Евгений Валерьевич**,  
доктор технических наук, советник РААСН,  
директор научно-образовательного центра  
по направлению «Наноматериалы и  
нанотехнологии»  
E-mail.ru: korolev@nocnt.ru

**Хусид Дмитрий Леонидович**,  
аспирант кафедры «Технология вяжущих  
веществ и бетонов»

*Moscow State University of Civil Engineering*

Russia, 129337, Moscow, 26,  
Yaroslavskoe shosse  
tel:+7 (495) 781-80-07

**Gladkich Vitaliy Aleksandrovich**,  
Engineer of Research and Education Center  
«Nanomaterials and nanotechnology»  
E-mail.ru: gladkich\_87@mail.ru

**Korolev Evgeniy Valeryevich**,  
Professor, Adviser of the Russian Academy of  
Architectural and Building Sciences, Director  
of Research and Education Center  
«Nanomaterials and nanotechnology»  
E-mail.ru: korolev@nocnt.ru

**Husid Dmitrij Leonidovich**,  
Postgraduate of the department «Technology  
binders and concretes»

### СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СЕРОАСФАЛЬТОБЕТОНА: МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРЫ С БИТУМОМ

В.А. Гладких, Е.В. Королев, Д.Л. Хусид

Рассмотрены результаты исследования взаимодействия серы с нефтяным битумом в процессе производства сероасфальтобетонных смесей. Представленные результаты показывают, что при температуре не более 145 °С при добавлении серы в расплав нефтяного битума образования новых соединений не происходит. При указанной температуре сера частично растворяется в расплаве нефтяного битума, а затем при охлаждении кристаллизуется, выделяясь в отдельную фазу.

*Ключевые слова:* асфальтобетон, сероасфальтобетон, сера, нефтяной битум, серобитумное вяжущее

## STRUCTURE FORMATION OF SULFUR-EXTENDED ASPHALT: INTERACTION OF SULFUR WITH BITUMEN

V.A. Gladkich, E.V. Korolev, D.L. Husid

The results of researching of the interaction of sulfur with bitumen during production of sulfur-extended mixtures are examined. These results demonstrate that at temperatures not exceeding 145 °C upon addition of sulfur to the melt of bitumen formation of new compounds doesn't occur. At this temperature, sulfur is partially dissolved in the melt of bitumen, and then crystallize when cooled, forming a separate phase.

*Keywords: asphalt concrete, sulfur-extended asphalt, sulfur, petroleum bitumen, sulfur-bituminous binder*

Асфальтобетоны, модифицированные серосодержащими добавками и получившие название в технической литературе «сероасфальтобетоны», имеют повышенные показатели физико-механических и эксплуатационных свойств [1-9]. В работах отечественных и зарубежных исследователей установлено, что на свойства сероасфальтобетонов влияют следующие факторы и параметры технологии: температура взаимодействия серы с нефтяным битумом; содержание серы; структурно-реологический тип нефтяного битума; агрегатное состояние серы при введении в нефтяной битум; интенсивность и продолжительность перемешивания. Однако в настоящее время отсутствует единое представление о механизме взаимодействия серы и нефтяного битума, а имеющиеся сведения поверхностны и часто противоречивы. Очевидно, что установление механизма взаимодействия серы с нефтяным битумом является актуальной научной задачей, решение которой позволит получить новые научные знания, а также установить рецептурно-технологические факторы, обеспечивающие управление структурообразованием и получение сероасфальтобетонов с требуемыми параметрами качества.

Для установления механизма взаимодействия серы и нефтяного битума при технологических температурах изготовления сероасфальтобетона (не более 145 °C) были проведены исследования серобитумного вяжущего, содержащего 10 и 30 % серы. Образцы серобитумного вяжущего готовили при температуре 145 °C. Использовали нефтяной битум марки БНД 60/90, свойства которого приведены в табл. 1, а также техническую серу, соответствующую требованиям ГОСТ 127.1–93 «Сера техническая. Технические условия» (табл. 2). Исследования проводили с применением взаимодополняющих высокоинформативных методов – ИК-Фурье-спектроскопии и рентгенофазового анализа. ИК-спектры получали на ИК-Фурье-спектрометре Cary 630 [10]; регистрацию ИК-спектров проводили на первый, четвёртый и девятый день после изготовления образцов. Рентгенограммы получали на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA на первый (через 2 часа), второй, пятый и четырнадцатый день после изготовления образцов.

Т а б л и ц а 1

Физико-механические показатели битума БНД 60/90

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

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

Анализ ИК-спектров (рис. 1) показывает, что при температуре менее 145 °С в системе «нефтяной битум – сера» не наблюдается изменения химического состава нефтяного битума и образования новых соединений: установлено незначительное изменение интенсивности в диапазонах волновых чисел 1000–1200 см<sup>-1</sup> и 1500–1800 см<sup>-1</sup>.

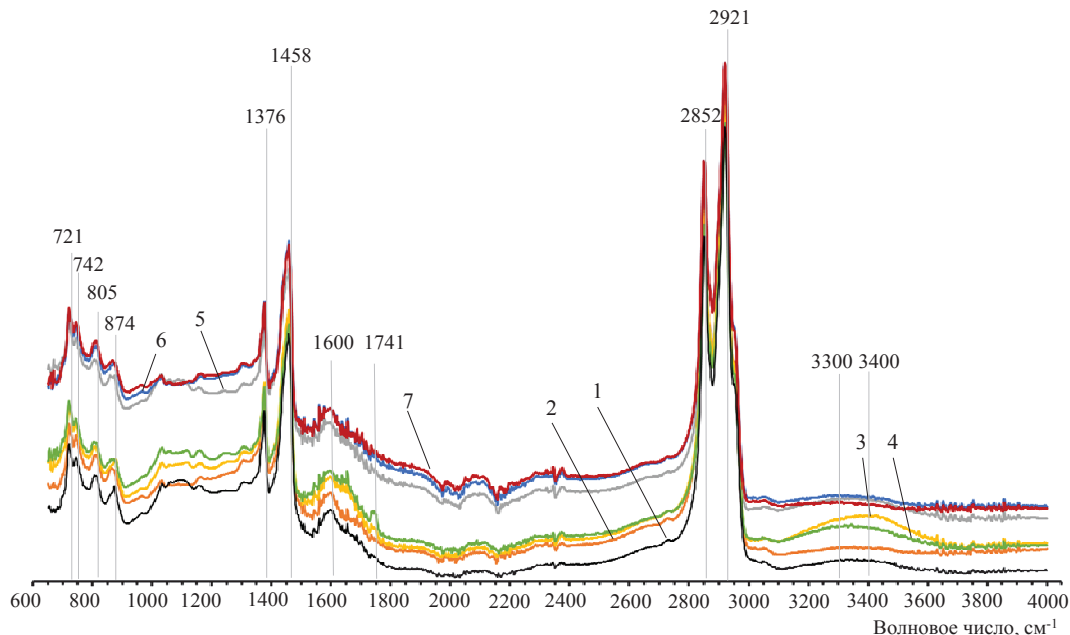


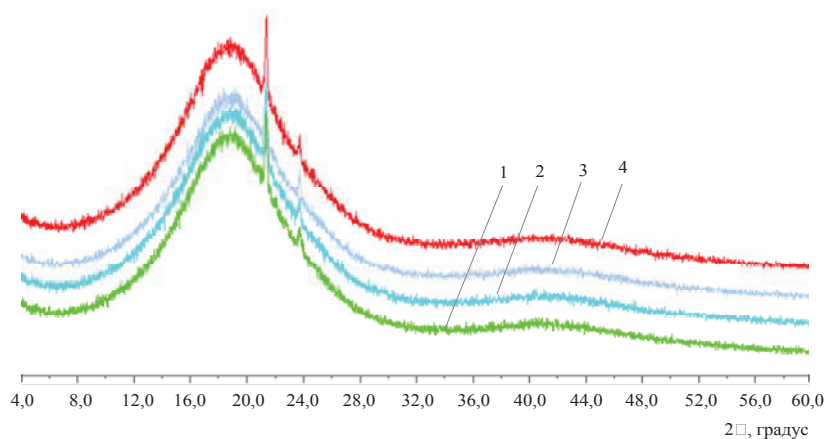
Рис. 1. ИК-спектры битума БНД 60/90 и серобитумных вяжущих:  
 1 – битум БНД 60/90; 2 – СБВ с 10 %-м содержанием серы – 1-й день; 3 и 4 – то же, 4 и 9-й день, соответственно; 5 – СБВ с 30 %-м содержанием серы – 1-й день; 6 и 7 – то же, 4 и 9-й день, соответственно

Аналогичные результаты представлены в работе [5]. На всех полученных ИК-спектрах присутствуют характерные для нефтяных 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 [11, 12]) 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 [11, 13]. На всех спектрах видна полоса 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 нефтяного битума и серобитумного вяжущего проявляется полоса при  $1600\text{ см}^{-1}$ , характеризующая валентные колебания  $\text{C}=\text{C}$  связей. Сложная структура данной полосы свидетельствует о широком распределении по составу ароматических соединений – асфальтенов – в нефтяных битумах [13]. Анализ ИК-спектров показывает, что в составе нефтяного битума и серобитумного вяжущего с 10 %-м содержанием серы присутствует связанная вода: широкие полосы с максимумами в области  $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ , характерными для валентных  $\nu_{\text{O-H}}$  колебаний гидроксильных групп, участвующих в образовании межмолекулярных водородных связей. В то же время на ИК-спектре серобитумного вяжущего с 30 %-м содержанием серы указанные пики выражены менее интенсивно, что свидетельствует о меньшем содержании воды. На спектрах нефтяного битума, серобитумного вяжущего с 10 и 30 %-м содержанием серы определяется кислородосодержащая карбонильная функциональная группа (сложная полоса поглощения  $1741\text{--}1745\text{ см}^{-1}$ ), обусловленная колебаниями  $\text{C}=\text{O}$ -групп. Таким образом, сопоставление ИК-спектров нефтяного битума и серобитумного вяжущего с 10 и 30 %-м содержанием серы показывает, что появления новых максимумов не наблюдается и нет существенных различий в расположении основных максимумов.

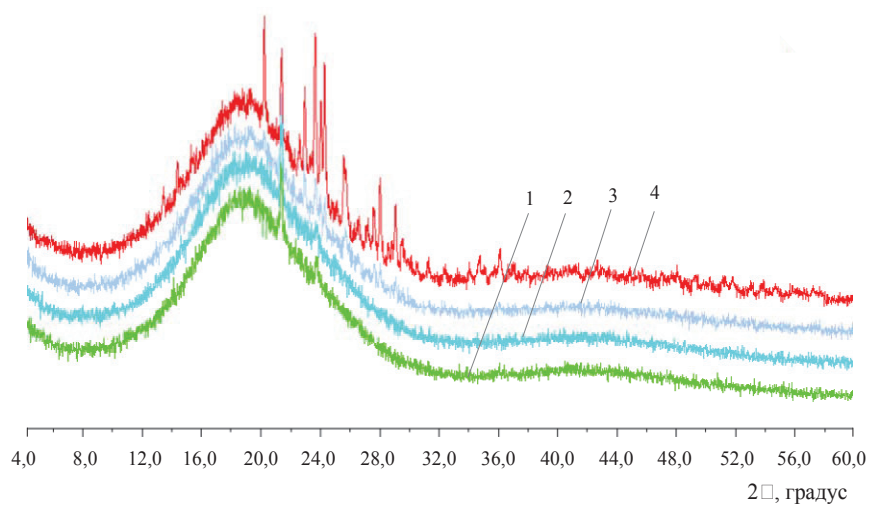
Исследования фазового состава серобитумного вяжущего методом рентгенофазового анализа также показали, что при температуре приготовления менее  $145\text{ }^\circ\text{C}$  не образуется новых соединений. Так, на рентгенограмме нефтяного битума (рис. 2, а), снятой в 1; 2; 5 и 14-е сутки, идентифицируются только два пика, характерные для вещества, имеющего поликристаллическую структуру. Однозначная идентификация указанного кристаллического соединения по двум дифракционным линиям невозможна, но, предположительно, указанные максимумы принадлежат *n*-парафину  $(\text{CH}_2)_n$  (см. рис. 2, а).

Сопоставление рентгенограмм серобитумного вяжущего с 10 %-м содержанием серы (рис. 2, б) после 2-х часов с момента изготовления и нефтяного битума показывает их полную идентичность, то есть на рентгенограмме серобитумного вяжущего полностью отсутствуют характерные пики серы, на 5-е сутки появляются характерные пики серы, а на 14-е сутки с момента изготовления – интенсивность указанных пиков увеличивается (рис. 2, б; 3, б). На рентгенограмме серобитумного вяжущего с 30 %-м содержанием серы, полученной в 1; 2; 5 и 14-е сутки с момента изготовления, наблюдаются характерные пики серы, причем их интенсивность с течением времени увеличивается незначительно (рис. 2, в; 3, в). Отсюда можно сделать вывод о том, что часть серы растворяется в расплаве нефтяного битума и впоследствии в процессе охлаждения выделяется из расплава в самостоятельную фазу, а затем кристаллизуется (в основном в  $\beta$ -модификации серы). При 10 %-м содержании серы отмечается формирование также  $\alpha$ -серы. Это указывает на более медленное выделение серы из нефтяного битума, что обеспечивает формирование устойчивой при обычной температуре  $\alpha$ -модификации серы.

а



б



в

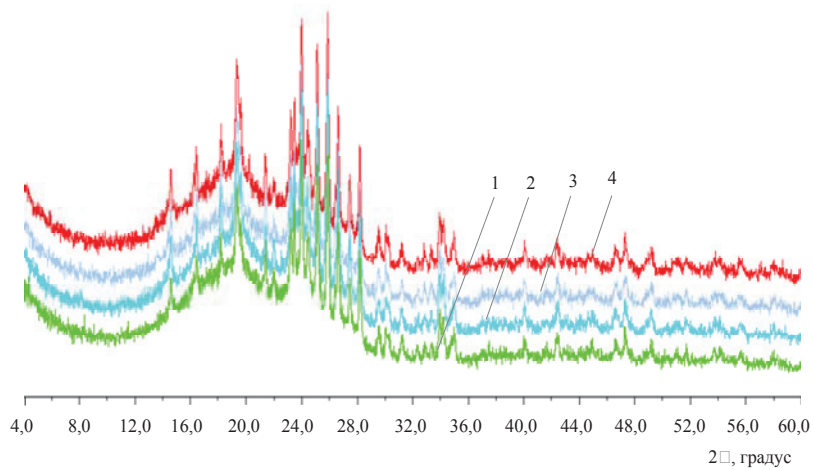
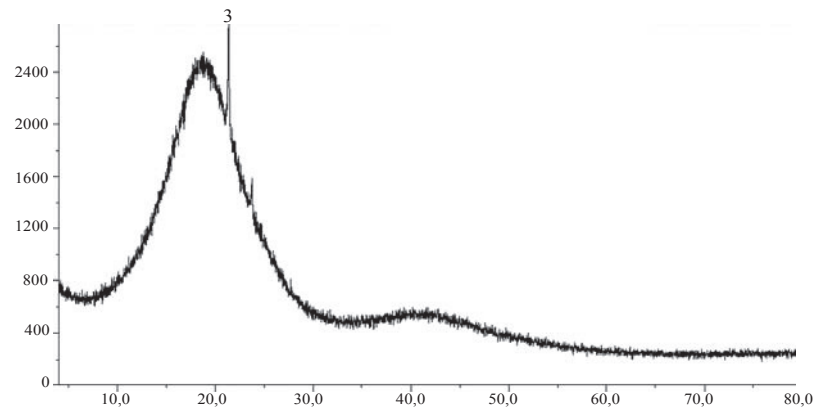
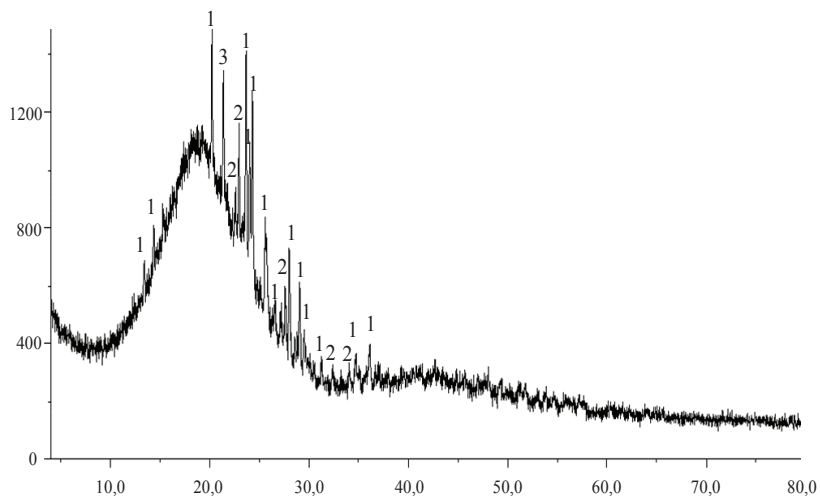


Рис. 2. Рентгенограммы битума и серобитумного вяжущего:  
 а – битума БНД 60/90; б – серобитумного вяжущего с 10 %-м содержанием серы; в – то же  
 с 30 %-м содержанием серы; 1 – первый день; 2 – второй день; 3 – пятый день,  
 4 – четырнадцатый день

а



б



в

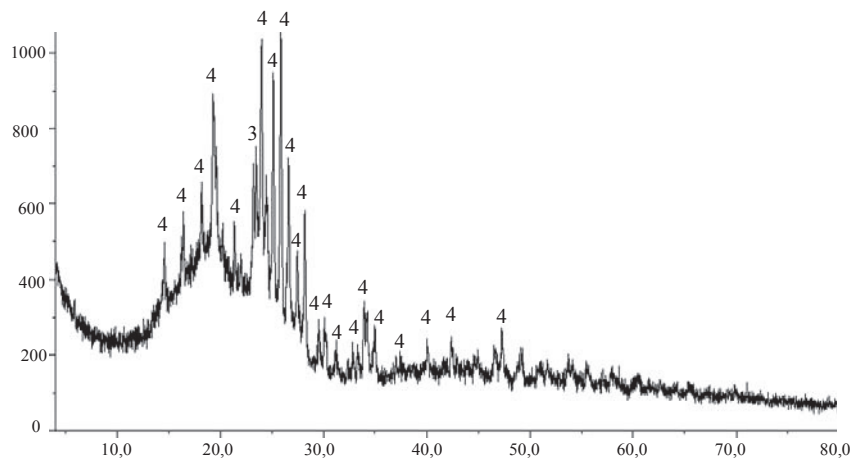


Рис. 3. Рентгенограммы битума и серобитумного вяжущего, снятые на 14-е сутки:  
 а – битума БНД 60/90; б – серобитумного вяжущего с 10 %-м содержанием серы;  
 в – то же с 30 %-м содержанием серы;  
 1 – моноклинная сера ( $d = 4,392; 3,763; 3,701; 3,662; 3,475 \text{ \AA}$ ); 2 – ромбическая сера  
 ( $d = 5,785; 3,932; 3,881; 3,279; 3,233 \text{ \AA}$ ); 3 – дифракционное отражение относится к битуму  
 и, предположительно, в образце может присутствовать  $n$ -парафин  $(\text{CH}_2)_n$  ( $d=4,162 \text{ \AA}$ );  
 4 – моноклинная сера ( $d = 4,579; 3,709; 3,541; 3,448; 3,349 \text{ \AA}$ )

Таким образом, изучение процессов взаимодействия серы с компонентами битума показывает, что при температурах менее 145 °С образования новых соединений не происходит: на ИК-спектрах появления новых максимумов не наблюдается и нет существенных различий в расположении основных максимумов. Исследования фазового состава серобитумного вяжущего методом рентгенофазового анализа также показали, что при температуре приготовления менее 145 °С не образуется новых соединений. Сера частично растворяется в расплаве битума, а затем в зависимости от содержания в расплаве выделяется в отдельную фазу, которая кристаллизуется в  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациях серы. Такая особенность структурообразования серобитумных вяжущих закономерно будет оказывать влияние на процессы структурообразования сероасфальтобетонов, а следовательно, указывает на необходимость установления кинетических зависимостей формирования эксплуатационных свойств таких композитов.

### Список литературы

1. Руденская, И.М. Органические вяжущие для дорожного строительства / И.М. Руденская, А.В. Руденский. – М.: Транспорт, 1984. – 229 с.
2. Оценка качества смеси и конструкционной прочности дорожных покрытий при использовании / Д. Тимм [и др.] // ShellThioave: отчет НЦАТ 09-05 / Университет Оберн, 2009.
3. Гладких, В.А. Асфальтобетоны, модифицированные комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов / В.А. Гладких, Е.В. Королев, Д.Л. Хусид // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2015. – №3 (194). – С.30–33.
4. Гладких, В.А. Техничко-экономическая эффективность применения сероасфальтобетонов / В.А. Гладких, Е.В. Королев // Вестник МГСУ. – 2013. – № 4. – С. 76–83.
5. 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.
6. Фомин, А.Ю. Применение серы в производстве дорожно-строительных материалов / А.Ю.Фомин, В.Г.Хозин // Строительные материалы. – М., 2009. – № 11. – С. 20–23.
7. Алехина, М.Н. Сероасфальтобетонные смеси / М.Н. Алехина, Ю.Э. Васильев, Н.В. Мотин, И.Ю. Сарычев // Строительные материалы. – 2011. – №10. – С.12–13.
8. Kennedy, T.W. An engineering evaluation of sulphur-asphalt mixtures / T.W. Kennedy, R. Naas, P. Smith // 56-th Agg. Meeting of T.R.B. Jan. – 1977. – P. 146–170.
9. Alama, K. Mieshanki mineralo-iarkowo-asfaltowe (MSA) / K. Alama, D. Gayer // Pracy Instytutu drog i mostow. – Warszawa, 1981. – № 3. – P. 60–80.
10. ИК-Фурье спектрометр Cary 630. – URL: <http://www.nocnt.ru/oborudovanie/laboratoriya-issledovaniya-fiziko-khimicheskikh-svoystv/377-ik-fure-spektrometr-cary-630> (дата обращения: 30.09.2015).
11. Беллами, Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Дж. Беллами. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 590 с.
12. Шевченко, В.А. Органоминеральные композиции для ремонта покрытий автомобильных дорог: монография / В.А. Шевченко, В.П. Киселев, Л.А. Иванова. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2011.
13. Исследование особенностей взаимодействия битумов с полимерами / Д.А. Аюпов [и др.] // Известия КазГАСУ. – Казань, 2011. – № 1 (15). – С. 140–145.

### References

1. Rudenskaja, I.M. The organic binders for road construction / I.M. Rudenskaja, A.V. Rudenskij. – M.: Transport, 1984. – 229 с.

2. Evaluation of the quality of the mixture and the structural strength of pavements using / D. Timm [etc.] // Shell Thioave Report NZAT 09-05: Auburn University, 2009.
3. Gladkich, V.A. Asphalt-modified complex additive on the basis of technical sulfur and emission of toxic gas neutralizers / V.A. Gladkich, E.V. Korolev, D.L. Husid // Building materials, equipment, technologies of XXI century. – 2015. – №3 (194). – P.30–33.
4. Gladkich, V.A. Technical and economic efficiency of sulfur-extended asphalt / V.A. Gladkich, E.V. Korolev // Messenger of MGSU. – 2013. – № 4. – P. 76–83.
5. Verenko, V.A. Effect of elemental sulfur on the structure of organic binders and concretes / V.A. Verenko, I. K. Yacevich // Management structure formation, structure and properties of concrete road: materials of the III All-Union Conference. Harkov, 1983. – P. 45–46.
6. Fomin, A.Y. The use of sulfur in the production of road-construction materials / A.Y. Fomin, V.G. Hozin // Construction Materials. – M., 2009. – № 11. – P. 20–23.
7. Alekhina, M.N. Sulfur-asphalt mixtures / M.N. Alekhina, Yu.Eh. Vasilev, N.V. Motin, I. Yu. Sarychev // Construction Materials. – 2011. – №10. – C.12–13.
8. Kennedy, T.W. An engineering evaluation of sulphur-asphalt mixtures / T.W. Kennedy, R. Haas, P. Smith // 56-thAgg, Meeting of T.R.B. Jan. – 1977. – P. 146–170.
9. Alama, K. Mieshanki mineralo-iarkowo-aspaltowe (MSA) / K. Alama, D. Gayer // Pracy Instytutu drog i mostow. – Warszawa, 1981. – № 3. – P. 60–80.
10. FT-IR Spectrometer Cary 630. – URL: <http://www.nocnt.ru/oborudovanie/laboratoriya-issledovaniya-fiziko-khimicheskikh-svoystv/377-ik-fure-spektrometr-cary-630> (date of the application: 30.09.2015).
11. Bellami, L.-Dzh. Infrared spectra of complex molecules / L.-Dzh. Bellami. – M.: Foreign Literature Publishing House 1963. – 590 c.
12. Ivanova, L.A. Organic-coating composition for repair of roads: monograph / V.A. Shevchenko, V.P. Kiselev, L. A. Ivanova. – Krasnoyarsk: Siberian Federal University, 2011.
13. A study of the interaction of bitumen with polymers / D.A. Ayupov [etc.] // News KSUAE. – Kazan, 2011. – № 1 (15).– P. 140–145.