

УДК 691.335

Т. В. Булай, М. И. Кузьменков

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Целью работы является анализ отечественного и зарубежного опыта в области создания композиционных материалов на основе технической серы и серосодержащих отходов для производства строительных материалов и изделий. Во введении уделено внимание проблеме образования и утилизации отходов в Республике Беларусь на предприятиях строительной отрасли. Рассмотрена возможность использования серы и серосодержащих отходов для изготовления новых химически стойких и сравнительно недорогих строительных материалов с улучшенными свойствами. В основной части статьи приведена история применения серы в качестве вяжущего материала. Определены основные направления использования серы и серосодержащих отходов. Кратко дано описание технологии производства серного бетона. Приведены категории модифицирующих добавок, которые могут применяться для регулирования свойств серного бетона. Отмечены наиболее рациональные области применения серного бетона, его достоинства и недостатки в сравнении с другими аналогичными материалами. Также показана возможность использования шламов, золы, серного кека, шлам-битумов, содержащих в своем составе серу, для изготовления серного бетона. Особое внимание уделено рассмотрению возможности использования серы для пропитки порового пространства строительных материалов, а также в качестве ультрадисперсной добавки в составе цементных бетонов. Определено, что одним из весомых направлений применения серы является использование ее в дорожном строительстве в качестве добавки к нефтяным битумам для изготовления сероасфальтобетонов. В заключении отмечено, что в Республике Беларусь в ближайшее время прогнозируется ситуация, связанная с увеличением количества серосодержащих отходов на предприятиях нефте- и газопереработки и химической промышленности, которые накапливаются в отвалах и хранятся на открытых площадках. Определено, что специфические свойства серного бетона дают возможность использования серы и серных отходов в строительной и дорожной индустрии.

Ключевые слова: сера, серный бетон, модифицирование, сероасфальтобетон, шлам, серный кек.

Введение. Проблемы утилизации отходов в Республике Беларусь по-прежнему остаются актуальными. На предприятиях строительной индустрии ежегодно образуется огромное количество отходов, которые отрицательно влияют на состояние окружающей среды. Промышленность строительных материалов на сегодняшний день является наиболее развитой и перспективной отраслью по переработке отходов производства и использованию вторичного сырья. Объемы образующихся отходов растут, что влечет за собой увеличение затрат на их утилизацию, хранение и транспортирование. Предприятия строительной отрасли для изготовления бетонных и железобетонных изделий и конструкций по-прежнему применяют цементный бетон, который обладает рядом отрицательных свойств, значительно сужающих область его применения: низкая коррозионная стойкость, высокое водопоглощение, сравнительно невысокая прочность, низкая морозостойкость. Одной из основных задач, возникающих при организации производства новых материалов, является возможность использования промышленных отходов. Производство новых строительных материалов на основе отходов должно способствовать решению следующих проблем: улучшение экологической обстановки за счет их утилизации, удовлетворение потребности регионов в эффективных строительных материалах, снижение себестоимости материалов и изделий, снижение затрат в период эксплуатации за счет повышения качества и долговечности материалов. Исследования последних лет как в нашей стране, так и за рубежом показали, что для получения новых химически стойких и сравнительно недорогих строительных

Булай Татьяна Вячеславовна, ст. преподаватель каф. строительного производства ГрГУ им. Янки Купалы (Беларусь).

Адрес для корреспонденции: ул. Курчатова, 1а, 230009, г. Гродно, Беларусь; e-mail: troman@grsu.by

Кузьменков Михаил Иванович, д-р техн. наук, проф., академик Евразийской академии горных наук, проф. каф. химической технологии вяжущих материалов БГТУ (Беларусь).

Адрес для корреспонденции: ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь; e-mail: kuzmenkov.bgutu@mail.ru

материалов с улучшенными свойствами возможно использование серы либо серосодержащих отходов. В настоящее время сера – один из важнейших видов сырья для многих химических производств. Удивительные особенности, не свойственные большинству других веществ, обусловили постоянный и все возрастающий интерес к этому минеральному вяжущему, причем для него изыскиваются все новые области применения. Одним из перспективных строительных материалов является композиционный материал на основе серосодержащих отходов. Сера, входящая в состав отходов, выступает в качестве вяжущего компонента. При различных сочетаниях серы и разнообразных заполнителей можно получить композиции нового строительного материала, по свойствам не уступающего, а часто и превосходящего традиционные.

Основная часть. Первые попытки использования серы относятся к XVII в. Тогда серное вещество в расплавленном виде применялось для соединения металла и камня. Использование серы в качестве связующего вещества для получения композиционных материалов относится к XIX в. В 1859 г. американский ученый А. Х. Райт получил патент США № 25074 на применение серных растворов для заливки фундаментных болтов. В 1900–1920 гг. серу начали использовать в качестве вяжущего при строительстве тротуаров, а также для заделки стыков канализационных труб, находящихся в агрессивной среде, содержащей кислоты. Это дало толчок для исследования химической стойкости материала.

Активные исследования серных вяжущих начались с 1970-х гг. в Северной Америке и Канаде. Так, в 1977 г. вышел первый патент в Северной Америке «Производство серобетона», который суммировал весь экспериментальный опыт, имевшийся в то время относительно производства бетона на основе серного вяжущего. В 1982 г. патент «Модифицированный серный цемент» описывал не только рекомендуемые модификаторы (олигомеры и дициклопентадиен), но и сформулировал требования ко всем составляющим серного бетона ввиду их влияния на свойства конечного продукта [1–4].

Товарный выпуск серного бетона (и изделий на его основе) первой наладила канадская компания Starcrete (ранее она называлась Sulfurcrete) в 1975 г., которая совместно с Sulfur Innovations Ltd разработала технологию получения бетона на основе модифицированной серы, согласно которой расплав серы и модификатора подается на участок приготовления бетона, где перемешивается с заранее подогретыми заполнителями и наполнителями, образуя серобетонную смесь. В настоящее время в Канаде широкое применение нашел серный бетон с полимерной добавкой под торговой маркой «Sulfurcrete», который используют для устройства непроницаемых и антикоррозионных покрытий, для изготовления трубопроводов, резервуаров, отстойников, покрытий для мостов и коррозионностойких строительных конструкций промышленного и гражданского назначения [5–9].

Разработками в области применения серы для создания новых материалов и покрытий активно занимались не только в странах Северной Америки, но и во Франции, Германии, Польше, Арабских Эмиратах, Украине и России. Одними из первых работ по изучению серы как материала для производства серных бетонов являются труды Н. А. Мощанского. Ряд исследований по использованию серного бетона проведен в НИИЖБ в 1970–1980-е гг. в СССР. В. И. Соломатов, А. Н. Волгушев, В. В. Патуроев занимались разработкой составов и технологии изготовления серных бетонов на тяжелых и легких заполнителях, на серосодержащих отходах промышленного производства. Результаты показали, что полученные материалы обладают высокой прочностью, плотностью и морозостойкостью, химической стойкостью и низким водопоглощением.

На сегодняшний день ведущими производителями серного вяжущего в России являются предприятия в Астрахани, Норильске, Оренбурге.

Следует отметить, что в Республике Беларусь добыча природной серы не осуществляется, однако есть предприятия, на которых производится элементарная сера

(ОАО «Нафтан», г. Новополоцк) и предприятия, на которых в процессе производства образуются серосодержащие отходы (Гомельский химический завод, ОАО «ГродноАзот»).

Согласно [10], серный бетон – это искусственный каменный материал, получаемый в результате затвердевания отформованной смеси, состоящей из заполнителей и термопластичного серного вяжущего (ТПСВ). Для производства серного бетона могут быть использованы природная сера, техническая сера, некондиционная сера и серосодержащие отходы. Серные бетоны обладают способностью быстро набирать прочность и быстро затвердевать. Твердение таких смесей происходит в результате остывания, что сопровождается кристаллизацией серы на поверхности заполнителей и впоследствии приводит к образованию монолитной структуры. Процесс отверждения может происходить под водой и при отрицательных температурах. Одним из отрицательных свойств материала является его горючесть и низкая термостойкость. Но данный недостаток можно устранить введением в состав материала антипиренов или нанесением огнезащитных покрытий [11; 12].

Наиболее существенным отличием технологии производства серного бетона от бетона на портландцементном вяжущем является отсутствие воды в процессе изготовления. Кроме того, серные бетоны обладают свойством рециклируемости, так как остатки затвердевшей серобетонной массы и некондиционные элементы можно повторно использовать в производственном цикле после дробления и повторного плавления.

В настоящее время для изготовления серных бетонов чистая сера практически не применяется. Для регулирования свойств и устранения недостатков используют различные модифицирующие добавки, которые вводятся в момент приготовления расплава серы в зависимости от эксплуатационных требований и принятой технологии производства в количестве 1–10 % от общего объема серного концентрата. По функциональному назначению добавки можно разделить на следующие категории: пластифицирующие, стабилизирующие, антисептики и антипирены.

Пластифицирующие добавки вводят в состав серного вяжущего с целью увеличения прочности, снижения хрупкости и замедления кристаллизации серы при ее охлаждении. К ним относят дициклопентадиен, парафин, нафталин, графит, смолу и др.

Стабилизирующие добавки необходимы для повышения стабильности серы и ее устойчивости к атмосферным условиям, колебаниям температуры и попеременному замораживанию и оттаиванию. К ним относятся: йод, фосфор, дициклопентадиен, битум, сажа, нафталин и др.

Антисептики применяют для повышения биологической стойкости серных бетонов. Антипирены используют для снижения горючести серных композиций.

Ряд исследований и патентных разработок посвящен изучению влияния модификаторов на свойства строительных бетонов и растворов, содержащих серу или серосодержащие отходы. Так, для регулирования свойств материалов рекомендуется вводить в состав следующие модификаторы: жидкое стекло (1–3 %), дициклопентадиен (2–4 %), йод (0,005–0,2), пинен (0,05–5 %), Al_2O_3 (1,2–2,2 %), битум (0,2–8 %), гач (0,5–5 %), а также стирол, керосин, мазут, тальк, аэросил, парафин, хлорид алюминия, хлорид титана, хлорид цинка, хлорид железа и др. Также исследователи предложили комплексное модифицирование дисперсных фаз серных композитов (1 % каучука и 1–3 % керосина), что существенно повысило качество серных строительных материалов [13–17].

Регулируя количество добавок в составе серобетонной смеси, можно управлять свойствами серного расплава, получая при твердении материал с широкой гаммой физико-механических показателей.

Наиболее рациональными областями применения серного бетона являются:

- элементы дорог (основания и покрытия дорог, тротуарная плитка, торцевая шашка, бортовой камень, дорожные плиты и др.);
- коррозионностойкие элементы промышленных и сельскохозяйственных зданий (плиты пола, кирпич, футеровочные блоки, сливные лотки, коллекторные кольца, емкости);

- трубы (канализационные, дренажные, пригрузки трубопроводов);
- элементы нулевого цикла (фундаментные блоки, балки, сваи);
- стеновые материалы (кирпич, блоки, плитки, утеплитель);
- кровельные материалы (черепица, теплоизоляционные плиты, легкие навесы);
- декоративно-отделочные материалы (отделочные плиты, художественное литье, малые архитектурные формы);
- конструкции специального назначения (контейнеры для захоронения радиоактивных и химических отходов, экранирующие элементы);
- составы для выполнения ремонтных и реставрационных работ.

Серные бетоны отличаются рядом положительных качеств в сравнении с другими аналогичными материалами. К ним относят:

- период набора прочности, связанный только с периодом остывания и кристаллизацией серы;
- возможность вторичной переработки материалов, что позволяет организовать безотходное производство изделий;
- стойкость к воздействию агрессивных сред, особенно к действию солевой и кислотной агрессии;
- способность твердения смесей при достаточно низких температурах;
- за счет высокой скорости схватывания – быстрая оборачиваемость форм;
- низкая электро- и теплопроводность;
- водонепроницаемость;
- повышенная морозостойкость;
- высокая износостойкость.

Однако, несмотря на такие положительные характеристики, отдельные недостатки серного бетона могут отрицательно сказаться на широком его использовании:

- высокая температура (140 °С) для приготовления смесей;
- высокая цена установки для выпуска изделий;
- высокая токсичность производства (выделение сероводорода);
- низкая термостойкость (+90 °С).

Эти недостатки можно устранить четким соблюдением технологии производства и применением добавок.

На основании литературных и патентных данных по вопросу использования серы природной или восстановленной наметились следующие основные направления:

- производство серного вяжущего и бетонов на его основе;
- пропитка расплавом серы бетонов, растворов, древесины и других материалов;
- добавка серы при производстве асфальтобетона в дорожном строительстве.

Серный бетон – композиционный материал, представляющий отформованную затвердевшую смесь, состоящую из минеральных наполнителей и заполнителей, серного вяжущего и различных модифицирующих добавок.

Большое количество исследований проводилось на составах, приготовленных с применением технической серы, серосодержащих отходов или серных руд.

Исследования отходов в виде шламов и золы, которые образуются на предприятиях по добыче и переработке серы на территории Украины, начались еще в 1987–1990 гг. В составе этих отходов, кроме серы, присутствуют минеральные тонкодисперсные примеси. Изучение свойств серного бетона производилось на опытных образцах, в состав которых, кроме серосодержащих отходов, вводились: техническая сера, чистая сера, модификатор (дициклопентадиен), зола уноса, известняковая мука, кварцевая мука, песок кварцевый и щебень. Исследования показали, что заметное влияние на прочность серного бетона оказывает оптимальное процентное соотношение исходных компонентов и строгое соблюдение технологии производства. Ученые установили, что серосодержащие отходы могут быть использованы для изготовления серного бетона, композиционных материалов и других различных изделий [18].

Многочисленные испытания были проведены для исследования свойств серного бетона на основе серного шлама (СШ), который является серосодержащим отходом (ССО) основного производства ОАО «Волжский Оргсинтез». Серный шлам содержит в своем составе серу – 84–86 %, минеральную часть – 10–13 % (преимущественно оксиды железа) и битум – 4–6 %, который, взаимодействуя с расплавом серы, образует полимерную модификацию, повышающую вязкость расплава и увеличивающую удельную поверхностную энергию. После проведения исследований установлено, что серный шлам имеет прочность на сжатие в 2 раза выше ($R_{сж} = 24,5$ МПа) по сравнению с технической серой ($R_{сж} = 12,5$ МПа), водопоглощение серного бетона на шламе составило 0,85 %, коэффициент теплопроводности – 0,43–0,49 Вт/м °С, модуль упругости серного шлама равен $5900 \cdot 10^2$ МПа (серы – $6600 \cdot 10^2$ МПа). Полученные данные позволяют выбрать рациональное направление использования материала, а именно производство конструкций, подверженных кислотной агрессии (сливные лотки, фундаменты, плитки для пола, кольца коллекторов, дренажные трубы) [19].

Композиционные материалы на основе серного кека – отхода производства серной кислоты ЗАО «Капролактам Кемерово» исследовали на кафедре технологии неорганических веществ и материалов ФГБОУ ВПО «КНИТУ». Исследуемый серный кек представлен преимущественно элементарной серой и некоторым количеством минеральной составляющей. Дополнительно в состав композиционного материала вводили чистую серу (в количестве 10 %) и модифицирующую активирующую добавку, а именно хлорид цинка. После проведения исследований было установлено, что количество модифицированной добавки должно составлять 1 %. Это существенно понижает вязкость серного расплава и повышает прочность (33 МПа) и водостойкость (1–2 %) серного бетона.

В итоге учеными ФГБОУ ВПО «КНИТУ» предложена технология производства композиционных материалов на основе серного кека, которая состоит из следующих стадий: смешение предварительно высушенных исходных компонентов, термообработка при температуре 120–140 °С и перемешивание смеси в течение 20 мин, формирование изделий, прессование, распалубка, окунание в серный расплав, остывание. Материалы на основе серного кека могут использоваться в качестве дорожных материалов для обустройства парковых зон либо в производственных помещениях [20].

Исследование возможности применения серы как полупродукта очистки углеводородного сырья Тенгизского месторождения и различных промышленных отходов было проведено в Актыбинском университете им. С. Баишева. Промышленные отходы использовались в качестве заполнителей и наполнителей (пиритный огарок, сухой борсодержащий шлак, хвосты производств, монокроматный шлам). Полученные материалы в целом обладают высокой прочностью (33–40 МПа) и химической стойкостью, быстрым набором прочности и низким водопоглощением. На основе проведенных исследований автор рекомендует использовать серный бетон в промышленном, сельскохозяйственном и гидротехническом строительстве [21].

В Кузбасском государственном техническом университете предложили способы утилизации отхода – кека серного, или шлам-битума, содержащего элементарную серу, образующегося при плавлении и фильтрации серы. Одним из направлений использования отходов явилось изучение возможности использования кека серного в качестве добавки к бетону. Испытания показали, что образцы бетона, полученные с серосодержащей добавкой 5 и 10 % от массы смеси, имеют прочность соответственно на 8,9 и 8,2 % выше прочности контрольных образцов. Снижение прочности наблюдалось при введении добавки до 17 % [22].

Достаточно широко проводились исследования отходов металлургических и горнодобывающих производств Норильского промышленного региона. Кеки Никелевого завода, «хвосты» и шлаки Надеждинского металлургического завода, отходы технической серы использовались в качестве добавок и вяжущего для изготовления серного бетона. Автором научно доказана возможность получения

серного бетона только на отходах производств региона. Исследования показали, что использование кеков, «хвостов» и модифицированного серного вяжущего до 20 % значительно повышает физико-механические, эксплуатационные свойства серных бетонов в сравнении с традиционными бетонами на цементном вяжущем, дополнительно использование пластифицирующих добавок (битум, хлорпарафин, нафталин) в количестве не более 2 % от массы серы снижает хрупкость материала [23].

Известно, что обработка строительных изделий пропиточными уплотняющими составами позволяет повысить прочность, плотность, морозостойкость и коррозионную устойчивость материала к растворам солей и слабых кислот, тем самым продлевая срок службы конструкций. Одним из основных направлений использования серы является пропитка жидким расплавом серы порового пространства строительных материалов.

Так, на территории Республики Башкортостан в настоящее время актуальной проблемой является разработка новых современных путей использования серы в виде специализированных композиций и материалов, так как на складах трех нефтеперерабатывающих заводов в Уфе находятся тысячи тонн невостребованной серы. В ходе проведения научных работ впервые был предложен способ, который заключается в использовании растворимого в воде вещества на стадии пропитки. В состав вещества входит сера, которая попадает в мельчайшие поры материала и образует на их поверхности водостойкий слой. В этом методе предлагается использовать серу в качестве пропитки изделий, внешней обработки поверхностей фундаментов, стен и других элементов зданий и сооружений, что обеспечит их долговечность при эксплуатации в условиях агрессивных сред [24].

В Московском государственном строительном университете проводились испытания по пропитке цементных бетонов в определенных условиях нагрева в печи. После этого пористость портландцементного бетона на тяжелых заполнителях с 11,9 % снизилась до 7,6 % при использовании портландцементного бетона на тяжелых заполнителях, модифицированных серой [25].

Ученые университета во Вроцлаве Л. Чарнецки (L. Czarniecki) и М. Ксёнжек (M. Książek) исследовали влияние пропитки серой изделий из цементного бетона. Был сделан вывод, что в результате пропитки серным расплавом происходит повышение герметичности изделий или конструкций, снижение абсорбируемости, увеличение прочности в 2–3 раза, уменьшение коэффициента диффузии в 4 раза. Следует отметить, что изделия после пропитки имели высокую химическую стойкость и морозостойкость. Одним из главных условий для достижения максимального эффекта пропитки являлась предварительная сушка бетона для удаления всей влаги или откачка воздуха. Учеными рекомендована не только пропитка цементного бетона, но и окунание изделий в серный расплав [26; 27].

Для защиты в течение длительного времени строительных материалов от атмосферных и химических воздействий учеными НИИЖБ и Башкортостана создана специальная пропиточная композиция «Аквастат», которая представляет собой водный серосодержащий раствор со специальными добавками. Пропитка позволяет повысить стойкость материалов к разрушению, прочность, морозостойкость, снизить водопоглощение. Установлено, что состав не вымывается водой и обладает бактерицидными свойствами. Также пропитка может использоваться в качестве самостоятельного защитного покрытия цементной стяжки перед нанесением битумного покрытия на крыши зданий и сооружений [28; 29].

Одним из весомых направлений применения серы является использование ее в дорожном строительстве. В последние годы в ряде стран сера успешно используется в качестве добавки к нефтяным битумам, что позволяет снизить расход битума (до 40 %), широко использовать золы, шлаки, песчаные грунты и слабые каменные материалы при производстве сероасфальтобетона, значительно повысить свойства асфальтобетонных покрытий на серобитумных вяжущих. Сероасфальтобетон, приготовленный из битума, серы, заполнителей и добавок, позволяет получить дорожное покрытие

с высокими прочностными характеристиками, высокой устойчивостью к воздействию бензина, дизельного топлива и других органических растворителей, гидрофобностью, более высокой теплоустойчивостью без значительного увеличения жесткости при низких температурах, что снижает риск образования в слоях дорожных покрытий трещин в зимнее время и пластических деформаций в летний период. Применение сероасфальтобетона дает возможность укладки смеси круглогодично [10; 30–33].

Лабораторные исследования в Иркутском национальном исследовательском техническом университете показали, что техническую серу (до 10 %) в смеси с полимерно-битумными вяжущими целесообразно добавлять в качестве модификатора нефтяных дорожных битумов, что позволяет понизить температуру нагрева компонентов и их смесей, снизить стоимость вяжущего и уменьшить на 8–10 °С температуру хрупкости, что является особо важным показателем для дорог первой климатической зоны [34].

Исследования в МГСУ показали, что для улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств дорожных покрытий целесообразно применять комплексную добавку на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов. С введением в сероасфальтобетон более 20 % серного модификатора повышается прочность на сжатие и теплоустойчивость материала [35].

Одним из вариантов улучшения свойств асфальтобетонов является введение в состав смеси осадочного щебня, обработанного серой (20 мас. % серы). Это позволяет повысить морозостойкость и усталостную прочность асфальтобетонов [36].

В Казахском дорожном научно-исследовательском институте изучили влияние модифицированной серы различных производителей (Sulstar DA фирмы «Марбет Вил», Республики Польша; «Сульфотекс-АБ» компании ООО «Сульфотекс», Российская Федерация) на свойства сероасфальтобетона. Результаты испытаний показали, что введение модифицированной серы «Сульфотекс-АБ» улучшает и структурирует свойства исходного битумного вяжущего и сероасфальтобетона: увеличивает предел прочности при сжатии при 20 °С на 9 %, при 50 °С – на 18 %, повышает устойчивость к образованию колеи на 84 % и водостойкость на 9,5 % [37].

Также сера природная или восстановленная из газа и нефти может использоваться в качестве ультрадисперсной добавки в составе цементных бетонов.

Так, совместные исследования корейских и американских ученых были направлены на повышение долговечности портландцементного бетона. Модифицированная при плавлении сера в количестве 5 % от массы цемента смешивалась с заполнителем, чтобы покрыть его поверхность. Затем вводился цемент, вода и суперпластификатор. Такой состав позволил улучшить устойчивость бетона к попеременному замораживанию-оттаиванию, повысить стойкость к агрессивной кислоте (H₂SO₄). Следует отметить, что повышение количества серы приводит к понижению предела прочности на сжатие бетона, так как остающаяся после нанесения на заполнитель сера действует в качестве примесей либо мелкого заполнителя в бетоне [38].

Ученые университетов Кракова в Польше исследовали влияние замены части цемента серой либо серосодержащими отходами на физико-механические свойства бетона. В результате эксперимента был сделан вывод, что добавка серы в количестве 30 % уменьшает пористость, поглощающую способность бетона и делает более водонепроницаемым [39].

Учеными ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» предложено использовать кварцсодержащие наполнители (кварц, диабаз, опока) для изготовления серных бетонов, стойких в растворах солей и кислот, а именно кварцевую муку с различной удельной поверхностью, полученную измельчением речного кварцевого песка. Данный наполнитель является доступным и широко распространенным сырьем. Также для этих целей можно использовать сульфаты калия, магния, натрия, марганца и калия. Все вышеперечисленные наполнители инертны по отношению к действию агрессивных сред и серы [40; 41].

Заключение. Выполненный анализ показал, что применение элементарной серы в качестве побочного продукта переработки нефти является перспективным и выгодным направлением в технологии стройиндустрии и дорожном строительстве. Мировой рынок серы в последние годы имеет устойчивую тенденцию превышения производства серы над ее сбытом, что связано с более глубокой очисткой серы от попутных газов, продуктов нефтепереработки, разработкой серосодержащих газовых и нефтяных месторождений и др.

В Республике Беларусь, в частности в Витебской области, в ближайшее время прогнозируется аналогичная ситуация, связанная с увеличением количества серы. Более углубленная переработка нефти, а также планируемое производство кокса приведет к приросту объемов производимого сероводорода. Ввод в эксплуатацию строящейся на промышленном предприятии ОАО «Нафтан» установки замедленного коксования позволит утилизировать сероводород методом «Клауса» и получить новый для региона вид товарной продукции – элементарную серу. План выпуска твердой серы может составить более 68,7 тыс. тонн в год.

Получаемая сера на предприятиях нефте- и газопереработки накапливается в отвалах и хранится, как правило, на открытых полигонах. Известно, что при хранении серы протекают такие процессы, как: микробиологическое окисление серы с образованием серной кислоты, сублимация и выветривание, выброс остаточных H_2S и SO_2 , окисление серы под действием внешних факторов, взаимодействие серы с углеводородами с образованием серосодержащих органических соединений. Производство, хранение и транспортировка больших объемов технической серы сопряжены с высокими текущими и капитальными затратами и представляют серьезную экологическую проблему для населения близлежащих городов.

Сера может использоваться в различных областях: при производстве удобрений, вяжущих для строительства, асфальтобетонов, пигментов, растворителей, клея, спичек, шин, красок, резинотехнических изделий, синтетических изделий. Более 90 % производимой в мире серы перерабатывается в серную кислоту. При этом более 56 % потребляемой в мире серной кислоты находит применение в производстве фосфорной кислоты и фосфорных удобрений. Специфические свойства серных композиций, в том числе низкий естественный радиоактивный фон, защитные свойства от электромагнитного и радиоактивного излучений, создают возможности применения технической серы в строительной и дорожной индустрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manufacture of sulfur concrete : pat. US 641355 / N. Ciak, Harasymiuk. – Publ. 24.05.1977.
2. Sulphur concretes, mortars and the like : pat. US 941732 / E. Jack Jordaan, J. Ian [et al.]. – Publ. 12.02.1980.
3. Modified sulfur cement : pat. US 85450 / C. William Sullivan, A. Thomas. – Publ. 19.01.1982.
4. Pelletized sulfur concrete and method of preparing same : pat. US 409607 / E. Dennis, M. Francis. – Publ. 02.04.1991.
5. Sulphur composites as protective coatings and construction materials / J. E. Paulson [et al.] ; Eds.: M. Simic, R. W. Campbell, J. W. Ankers. – New Orleans : ACS Publications, 1977. – 215 p.
6. *Sneddon, I. N.* The relation between load and penetration in the axisymmetric. Bossiness problem for a punch of arbitrary profile / I. N. Sneddon // Int J. Eng. Sci. – 1965. – P. 47–57.
7. *Thode, H. G.* Sulphur isotope geochemistry / H. G. Thode. – Alberta : The Royal Society of Canada, Special Publications, 1963. – 25 p.
8. *Terrel, R. L.* Housing problems in developing countries / R. L. Terrel, M. Ahmed // Proceedings of IAHS International Conference. – Dhahran, 1978. – P. 232–245.
9. *Сабиров, Р. Ф.* Анализ известных способов переработки серы в серобетон, сероасфальт и другие продукты / Р. Ф. Сабиров, А. Ф. Махоткин // Вестник технологического университета. – 2016. – № 20. – С. 69–72.
10. *Волгушев, А. Н.* Основные физико-механические свойства строительных композитов на основе термопластического серного вяжущего / А. Н. Волгушев // Бетон и железобетон. – 2007. – № 4. – С. 28–31.
11. *Волгушев, А. Н.* Производство и применение серных бетонов. Обзорная информация / А. Н. Волгушев, Н. Ф. Шестеркина. – М. : НИИЖБ, 1991. – С. 3–51.
12. *Волгушев, А. Н.* Серное вяжущее и композиции на его основе / А. Н. Волгушев // Бетон и железобетон. – 1997. – № 5. – С. 46–48.
13. *Скрипунов, Д. А.* Закономерности получения модифицированной серы / Д. А. Скрипунов, Н. В. Мотин // Новые технологии в газовой отрасли: опыт и преемственность. Перспективы и проблемы

импортозамещения : материалы VI Междунар. молодежной науч.-практ. конф., Москва, 17–20 нояб. 2015 г. / Газпром ВНИИГАЗ ; под ред. М. В. Бутова. – М., 2015. – С. 52–53.

14. *Ле Ньят Тхюи Занг*. Высокопрочные бетоны на основе серного вяжущего с применением модификаторов / Ле Ньят Тхюи Занг [и др.] // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. – 2017. – Т. 7, № 4. – С. 155–161.

15. *Киселёв, Д. Г.* Комплексный способ управления структурой и свойствами серных радиационно-защитных строительных материалов / Д. Г. Киселёв [и др.] // Региональная архитектура и строительство. – 2010. – № 1. – С. 4–10.

16. *Зубрев, Н. И.* Использование композитных растворов с добавкой серы в строительстве / Н. И. Зубрев, М. В. Устинова, Т. В. Матвеева // Актуальные проблемы социально-экономической и экологической безопасности Поволжского региона : сб. материалов VII Междунар. науч.-практ. конф., Казань, 2015 г. / Казанский филиал МИИТ ; под ред. Н. Н. Даяновой. – Казань, 2015. – С. 53–56.

17. *Dugarte, M.* Experimental Evaluation of Modified Sulfur Concrete for Achieving Sustainability in Industry Applications Sustainability / M. Dugarte, G. M.-A. Jaime Torres. – New York : Columbia University, 2018. – P. 11–27.

18. *Хоржевский, В. И.* Свойства и технология изготовления серного бетона на основе серосодержащих отходов промышленного производства : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / В. И. Хоржевский ; Украин. науч.-исслед. и проект.-констр. ин-т строит. материалов и изделий. – Одесса, 1995. – 24 с.

19. *Попова, И. А.* Бетоны с повышенными физико-техническими свойствами на основе серосодержащих вторичных отходов : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / И. А. Попова ; НИИЖБ. – М., 2005. – 24 с.

20. *Бараева, Л. Р.* Способ утилизации серного кека – отхода производства серной кислоты ЗАО «Капролактан-Кемерово» / Л. Р. Бараева [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 15. – С. 151–155.

21. *Базарбаева, С. М.* Использование промышленных отходов при производстве серного бетона / С. М. Базарбаева // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13. – С. 504–505.

22. *Галузий, Н. В.* Способы утилизации сернокислотного отхода – кека серного / Н. В. Галузий // VIII Всерос. науч.-практ. конф. молодых ученых с междунар. участием «Россия молодая», Кемерово, 19–22 апр. 2016 г. / Кузбасский гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачёва ; под ред. О. В. Тайлакова. – Кемерово, 2016. – С. 297–298.

23. *Личман, Н. В.* Серные бетоны на основе промышленных отходов Норильского региона : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Н. В. Личман. – СПб., 2002. – 32 с.

24. *Мустафин, А. Г.* Положительный опыт применения инноваций в области переработки серы – создание наноразмерных защитных покрытий для строительных материалов и конструкций / А. Г. Мустафин // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2010. – № 4. – С. 6–10.

25. *Лавренюк, С. В.* Влияние серы на структурно-механические свойства бетонов / С. В. Лавренюк, Г. Т. Томаев // Сборник докладов по итогам научно-исследовательских работ студентов Института фундаментального образования НИУ МГСУ за 2014/2015 учеб. год, Москва, 10–13 марта 2015 г. / Нац. исслед. Моск. гос. строит. ун-т ; под ред. Т. Н. Магеры. – М., 2015. – С. 212–217.

26. *Książek, M.* Use in the building cement composites impregnated with special polymerized sulfur / M. Książek // J. Build. Eng. – 2015. – Vol. 4. – 255 p.

27. *Książek, M.* The research on thermoplastic properties cement composites impregnated with the waste of sulfur / M. Książek // Acta Mech. – 2017. – Vol. 228. – P. 31–48.

28. *Массалимов, И. А.* Упрочнение и увеличение водонепроницаемости бетона покрытиями на основе наноразмерной серы / И. А. Массалимов, А. Г. Мустафин, А. Е. Чуйкин // Нанотехнологии в строительстве: науч. Интернет-журнал: ЦНТ «НаноСтроительство». – 2010. – Т. 2, № 2. – С. 54–61.

29. *Янахметов, М. Р.* Модифицирование поровой структуры цементных бетонов пропиткой серосодержащими растворами / М. Р. Янахметов, А. Е. Чуйкин, И. А. Массалимов // Нанотехнологии в строительстве: науч. Интернет-журнал: ЦНТ «НаноСтроительство». – 2015. – Т. 7, № 1. – С. 63–72.

30. *Василовская, Г. В.* Сероасфальтобетон / Г. В. Василовская, Д. Р. Назиров // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2011. – № 6. – С. 696–703.

31. *Вовко, В. В.* Применение серы в технологии литого асфальтобетона / В. В. Вовко, И. В. Степаненко // Сб. материалов ежегодной науч.-техн. конф. проф.-преподаю состава и студентов ВолгГАСУ, Волгоград, 29–30 апр. 2014 г. / ВолгГАСУ ; под ред. С. Ю. Калашникова [и др.]. – Волгоград, 2014. – С. 8–10.

32. *Еремин, О. Г.* Использование серы в дорожном строительстве для получения сероасфальта и серобетона [Электронный ресурс] / О. Г. Еремин, В. А. Танаянц // Creon conferences. – Режим доступа : http://www.creon-conferences.com/upload/iblock/b5a/Eremin_Inter_Sera.pdf. – Дата доступа : 02.02.2021.

33. Способ получения сероасфальтобетона : пат. RU 2163610 / В. А. Танаянц, Е. А. Тукай, И. И. Зозуля, Ю. А. Махашвили, С. И. Базилевич, О. Г. Еремин. – Оpubл. 27.02.2001.

34. *Дошлов, О. И.* Возможности использования технической серы в дорожном строительстве / О. И. Дошлов, И. А. Калапов // Сб. науч. тр. студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых Института металлургии и химической технологии им. С. Б. Леонова / ИГТУ ; под ред. Т. А. Подгорбунской. – Иркутск : Изд-во ИРНТУ, 2014. – С. 209–214.

35. Гладких, В. А. Асфальтобетоны, модифицированные комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов / В. А. Гладких, Е. В. Королёв, Д. Л. Хусид // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2015. – № 3. – С. 30–33.

36. Николаев, А. Г. Исследование долговечности асфальтобетона на основе малопрочного щебня укрепленного серой / А. Г. Николаев, А. Ю. Фомин, В. Г. Хозин // Известия КГАСУ. – 2015. – № 2. – С. 256–260.

37. Саканов, Д. К. Применение модифицированной серы в составе асфальтобетонов / Д. К. Саканов, Н. М. Борщова, Н. В. Борщов // Вестник КазАТК. – 2018. – № 2. – С. 166–174.

38. Swoo-Heon, Lee. Influence of Aggregate Coated with Modified Sulfur on the Properties of Cement Concrete Materials / Lee Swoo-Heon [et al.]. – Cheongju-si, Chungbuk : Open Access Materials, 2014. – 4739 p.

39. Grabowski, L. Possibilities of use of waste sulfur for the production of technical concrete / L. Grabowski, G. Maciej, D. Polek // Web of Conferences. – 2017. – Vol. 18. – P. 18–20.

40. Назаров, М. А. Влияние аппретированного наполнителя и продолжительности термической выдержки на прочность серных композитов / М. А. Назаров, И. Ю. Шитова // Молодежный научный вестник. Серия: Технические науки. – 2018. – № 3. – С. 107–111.

41. Жуков, А. В. Деформативные свойства серных композиционных материалов на аппретированном кварцевом наполнителе / А. В. Жуков, И. Ю. Шитова, Е. Н. Самошина // Молодой ученый. – 2015. – № 10 (90). – С. 205–207.

42. Шитова, И. Ю. Внутренние напряжения в наномодифицированных серных композиционных материалах / И. Ю. Шитова, Е. Н. Самошина, К. Н. Махамбетова // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1 (1). – С. 8.

Поступила в редакцию 15.02.2021.

“Vesnik of Yanka Kupala State University of Grodno. Series 6. Engineering Science”

Vol. 11, No. 1, 2021, pp. 121–132

© Yanka Kupala State University of Grodno, 2021

Current trends in the production of sulphur-containing materials

T. V. Bulai¹, M. I. Kuzmenkov²

¹ Yanka Kupala State University of Grodno (Belarus)

Kurchatova St., 1a, 230009, Grodno, Belarus; e-mail: troman@grsu.by

² Belarusian State Technological University (Belarus)

Sverdlova St., 13a, 220006, Minsk, Belarus; e-mail: kuzmenkov.bgtu@mail.ru

Abstract. The aim of the work is to analyze domestic and foreign experience in the field of creating composite materials based on technical sulfur and sulfur-containing waste for the production of building materials and products. The introduction focuses on the problem of waste generation and disposal in the Republic of Belarus at the enterprises of the construction industry. The possibility of using sulfur and sulfur-containing waste for the manufacture of new chemically resistant and relatively inexpensive building materials with improved properties is considered. The main part of the article presents the history of the use of sulfur as a binder. The main directions of the use of sulfur and sulfur-containing waste are determined. A brief description of the production technology of sulfur concrete is given. The categories of modifying additives that can be used to regulate the properties of sulfur concrete are given. The authors noted the most rational applications of sulfur concrete, its advantages and disadvantages in comparison with other similar materials. The possibility of using sludge, ash, sulfur cake, sludge-bitumen containing sulfur in its composition for the production of sulfur concrete is also shown. The authors pay special attention to the possibility of using sulfur for impregnation of the pore space of building materials, as well as an ultrafine additive in the composition of cement concretes. It is determined that one of the most significant areas of application of sulfur is its use in road construction as an additive to oil bitumen for the manufacture of sulfur-asphalt concrete. In conclusion, it is noted that in the near future, the situation is predicted in the Republic of Belarus, which is associated with an increase in the amount of sulfur – containing waste at oil and gas processing enterprises and the chemical industry, which accumulates in dumps and is stored in open areas. And it is determined that the specific properties of sulfur concrete make it possible to use sulfur and sulfur waste in the construction and road industry.

Keywords: sulfur, sulfur concrete, modification, sulfur asphalt concrete, sludge, sulfur cake.

References

1. Ciak N., Harasymiuk. Manufacture of sulfur concrete : pat. US 641355. Publ. 24.05.1977.
2. Jack Jordaan E. [et al.]. Sulphur concretes, mortars and the like : pat. US 941732. Publ. 12.02.1980.
3. William Sullivan C., Thomas A. Modified sulfur cement : pat. US 85450. Publ. 19.01.1982.

4. Dennis E., Francis M. Pelletized sulfur concrete and method of preparing same : pat. US 409607. Publ. 02.04.1991.
5. Paulson J. E. [et al.]. Sulphur composites as protective coatings and construction materials; Eds.: M. Simic, R. W. Campbell, J. W. Ankers. New Orleans, 1977, 215 p.
6. Sneddon I. N. The relation between load and penetration in the axisymmetric. Bossiness problem for a punch of arbitrary profile. *Int J. Eng. Sci.*, 1965, pp. 47-57.
7. Thode H. G. Sulphur isotope geochemistry. Alberta, 1963, 25 p.
8. Terrel R. L., Ahmed M. Housing problems in developing countries. *Proceedings of IAHS International Conference*. Dhahran, 1978, pp. 232-245.
9. Sabirov R. F., Makhotkin A. F. Analysis of known methods of processing sulfur into sulfur concrete, sulfur asphalt and other products [*Analiz izvestnykh sposobov pererabotki sery v serobeton, seroasfal't i drugie produkty*]. *Bulletin of the Technological University*, 2016, No. 20, pp. 69-72.
10. Volgushev A. N. Basic physical and mechanical properties of building composites based on thermoplastic sulfur binder [*Osnovnye fiziko-mekhanicheskie svoistva stroitel'nykh kompozitov na osnove termoplasticheskogo sernogo viazhushchego*]. *Concrete and reinforced concrete*, 2007, No. 4, pp. 28-31.
11. Volgushev A. N., Shesterkina N. F. Production and application of sulfur concrete. Review information [*Proizvodstvo i primeneniye sernykh betonov. Obzornaya informatsiya*]. Moscow, 1991, pp. 3-51.
12. Volgushev A. N. Sulfur binder and compositions on its basis [*Sernoje viazhushchee i kompozitsii na ego osnove*]. *Concrete and reinforced concrete*, 1997, No. 5, pp. 46-48.
13. Skripunov D. A., Motin N. V. Regularities of obtaining modified sulfur [*Zakonomernosti polucheniia modifitsirovannoi sery*]. *New technologies in the gas industry: experience and continuity. Prospects and problems of import substitution : materials of the 6th Int. Youth scientific and practical conf.*, Moscow, Nov. 17-20, 2015; Ed. by M. V. Burov. Moscow, 2015, pp. 52-53.
14. Le Nyat Thuy Zang [et al.]. High-strength concrete based on sulfur binder with the use of modifiers [*Vysokoprochnye betony na osnove sernogo viazhushchego s primeneniem modifikatorov*]. *Izvestiya vuzov. Investment. Construction. Realty*, 2017, vol. 7, No. 4, pp. 155-161.
15. Kiselev D. G. [et al.]. Complex method of controlling the structure and properties of sulfur radiation-protective building materials [*Kompleksnyi sposob upravleniia strukturoi i svoistvami sernykh radiatsionno-zashchitnykh stroitel'nykh materialov*]. *Regional architecture and construction*, 2010, No. 1, pp. 4-10.
16. Zubrev N. I., Ustinova M. V., Matveeva T. V. The use of composite solutions with the addition of sulfur in construction [*Ispol'zovanie kompozitnykh rastvorov s dobavkoi sery v stroitel'stve*]. *Actual problems of socio-economic and environmental safety of the Volga region : collection of materials of the 7th Int. scientific and practical conf.*, Kazan, 2015; Ed. by N. N. Dayanova. Kazan, 2015, pp. 53-56.
17. Dugarte M., Jaime Torres G. M.-A. Experimental Evaluation of Modified Sulfur Concrete for Achieving Sustainability in Industry Applications Sustainability. New York, 2018, pp. 11-27.
18. Khorzhevskii V. I. Properties and technology of manufacturing of sulfur concrete on the basis of sulfur-containing industrial waste [*Svoistva i tekhnologiya izgotovleniia sernogo betona na osnove serosoderzhashchikh otkhodov promyshlennogo proizvodstva : avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk*]. Odessa, 1995, 24 p.
19. Popova I. A. Concretes with enhanced physical and technical properties based on sulfur-containing secondary waste [*Betony s povyshennymi fiziko-tekhnicheskimi svoistvami na osnove serosoderzhashchikh vtorichnykh otkhodov : avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk*]. Moscow, 2005, 24 p.
20. Baraeva L. R. [et al.]. Method of utilization of sulfuric cake-waste from the production of sulfuric acid of CJSC "Caprolactam-Kemerovo" [*Sposob utilizatsii sernogo keka - otkhoda proizvodstva sernoi kisloty ZAO "Kaprolaktam-Kemerovo"*]. *Bulletin of the Kazan Technological University*, 2014, vol. 17, No. 15, pp. 151-155.
21. Bazarbaeva S. M. The use of industrial waste in the production of sulfur concrete [*Ispol'zovanie promyshlennykh otkhodov pri proizvodstve sernogo betona*]. *Bulletin of the Bashkir University*, 2008, vol. 13, pp. 504-505.
22. Galuzi N. V. Methods of utilization of sulfuric acid waste-sulfur cake [*Sposoby utilizatsii sernokislotochnogo otkhoda - keka sernogo*]. *VIII All-Russian Scientific and practical conference of young scientists with international participation "Young Russia"*, Kemerovo, Apr. 19-22, 2016; Ed. by O. V. Taylakova. Kemerovo, 2016, pp. 297-298.
23. Lichman N. V. Sulfur concrete based on industrial waste of the Norilsk region [*Sernye betony na osnove promyshlennykh otkhodov Noril'skogo regiona : avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk*]. St. Petersburg, 2002, 32 p.
24. Mustafin A. G. Positive experience of application of innovations in the field of sulfur processing - creation of nanoscale protective coatings for building materials and structures [*Polozhitel'nyi opyt primeneniia innovatsii v oblasti pererabotki sery - sozdanie nanorazmernykh zashchitnykh pokrytii dlia stroitel'nykh materialov i konstruktivnykh*]. *Nanotechnologies in construction: scientific Online journal*, 2010, No. 4, pp. 6-10.
25. Lavreniuk S. V., Tomaev G. T. Effect of sulfur on the structural and mechanical properties of concrete [*Vliianie sery na strukturno-mekhanicheskie svoistva betonov*]. *Collection of reports on the results of research works of students of the Institute of fundamental education, our UNIVERSITY for the 2014/2015 academic year*, Moscow, March 10-13, 2015; Ed. by T. N. Magery. Moscow, 2015, pp. 212-217.
26. Książek M. Use in the building cement composites impregnated with special polymerized sulfur. *J. Build. Eng.*, 2015, vol. 4, 255 p.

27. Książek M. The research on thermoplastic properties cement composites impregnated with the waste of sulfur. *Acta Mech.*, 2017, vol. 228, pp. 31-48.
28. Massalimov I. A., Mustafin A. G., Chuikin A. E. Strengthening and increasing the water permeability of concrete with coatings based on nanoscale sulfur [*Uprochnenie i uvelichenie vodonepronitsaemosti betona pokrytiami na osnove nanorazmernoj sery*]. *Nanotechnologies in construction: scientific Online journal: CST "Nanostroitelstvo"*, 2010, vol. 2, No. 2, pp. 54-61.
29. Yanakhmetov M. R., Chuikin A. E., Massalimov I. A. Modification of the pore structure of cement concretes by impregnation with sulfur-containing solutions [*Modifitsirovanie porovoi struktury tsementnykh betonov propitkoi serosoderzhashchimi rastvorami*]. *Nanotechnologies in construction: scientific Online journal: CST "Nanostroitelstvo"*, 2015, vol. 7, No. 1, pp. 63-72.
30. Vasilovskaya G. V., Nazirov D. R. Sulfur asphalt concrete [*Seroasfal'tobeton*]. *Journal of the Siberian Federal University. Equipment and technologies*, 2011, No. 6, pp. 696-703.
31. Vovka V. V., Stepanenko I. V. The Use of sulfur in the technology of asphalt concrete cast [*Primenenie sery v tekhnologii litogo asfal'tobetona*]. Collection of materials of annual scientific and technical conference of teaching staff and students VolgGASU, Volgograd, Apr. 29-30, 2014; Eds.: S. Yu. Kalashnikova [et al.]. Volgograd, 2014, pp. 8-10.
32. Eremin O. G., Tenayants V. A. The Use of sulfur in road construction for obtaining asphalt and concrete [*Ispol'zovanie sery v dorozhnom stroitel'stve dlia polucheniia seroasfal'ta i serobetona*]. Creon conferences [Electronic resource].
33. Tanayants V. A., Tukai E. A., Zozulya I. I., Makhoshvili Yu. A., Bazilevich S. I., Eremin O. G. Method for producing sulfur-asphalt concrete : pat. EN 2163610. Publ. 27.02.2001.
34. Doshlov O. I., Kalapov I. A. The possibilities of using technical sulfur in road construction [*Vozmozhnosti ispol'zovaniia tekhnicheskoi sery v dorozhnom stroitel'stve*]. *Collection of scientific works of students, undergraduates, postgraduates and young scientists of the Institute of Metallurgy and Chemical Technology named after S. B. Leonov*; Ed. by T. A. Podgorbunskaya. Irkutsk, 2014, pp. 209-214.
35. Gladkikh V. A., Korolev E. V., Khusid D. L. Asphalt concretes modified with a complex additive based on technical sulfur and neutralizers of toxic gas emission [*Asfal'tobeton, modifitsirovannye kompleksnoi dobavkoi na osnove tekhnicheskoi sery i neitralizatorov emissii toksichnykh gazov*]. *Construction materials, equipment, technologies of the XXI century*, 2015, No. 3, pp. 30-33.
36. Nikolaev A. G., Fomin A. Yu., Khozin V. G. Research of durability of asphalt concrete on the basis of low-strength crushed stone reinforced with sulfur [*Issledovanie dolgovechnosti asfal'tobetona na osnove maloprochnogo shchebnia ukreplennogo seroi*]. *Izvestiya KGASU*, 2015, No. 2, pp. 256-260.
37. Sakanov D. K., Borshchova N. M., Borshchov N. V. The use of modified sulfur in the composition of asphalt concrete [*Primenenie modifitsirovannoi sery v sostave asfal'tobetonov*]. *Bulletin of KazATC*, 2018, No. 2, pp. 166-174.
38. Swoo-Heon Lee [et al.]. Influence of Aggregate Coated with Modified Sulfur on the Properties of Cement Concrete Materials. Cheongju-si, Chungbuk, 2014, 4739 p.
39. Grabowski Ł., Maciej G., Polek D. Possibilities of use of waste sulfur for the production of technical concrete. *Web of Conferences*, 2017, vol. 18, pp. 18-20.
40. Nazarov M. A., Shitova I. Yu. The influence of the approved filler and the duration of thermal exposure on the strength of sulfur composites [*Vliianie appretirovannogo napolnitelia i prodolzhitel'nosti termicheskoi vyderzhki na prochnost' sernykh kompozitov*]. *Molodezhny nauchny vestnik. A series of Technical science*, 2018, No. 3, pp. 107-111.
41. Zhukov A. V., Shitova I. Yu., Samoshina E. N. Deformative properties of sulfur composite materials on an appreted quartz filler [*Deformativnye svoistva sernykh kompozitsionnykh materialov na appretirovannom kvartsevom napolnitele*]. *Young scientist*, 2015, No. 10 (90), pp. 205-207.
42. Shitova I. Yu., Samoshina E. N., Makhambetova K. N. Internal stresses in nanomodified sulfur composite materials [*Vnutrennie napriazheniia v nanomodifitsirovannykh sernykh kompozitsionnykh materialakh*]. *Modern problems of science and education*, 2015, No. 1 (1), 8 p.

